

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

Université des frères Mentouri - Constantine.
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre :/..../2022

Série :/...../2022

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de doctorat en sciences
spécialité : chimie

Option : Chimie inorganique

Thème

Synthèse, caractérisation de nouveaux composés hybrides organo-minéraux et complexes organométalliques

Présentée par : *Mme. Fellahi Zineb ép Beldjou*

Devant le jury composé de

Pr. BOUDJADA Ali	Président	U. F. M. Constantine 1
Pr. DJEDOUANI Amel	Rapporteuse	ENS-Constantine 3
Pr. BOUDAREN Chaouki	Examineur	U. F. M. Constantine 1
Pr. ANAK Barkahem	Examinatrice	ENS-Constantine 3

Soutenue le : 19 / 06 / 2022

Dédicaces

A MES PARENTS

Mon père et ma mère. Ils ont trop attendu cet événement, je ne saurais leur exprimer par ces quelques lignes toute ma reconnaissance pour leurs sacrifices consentis, leur grand amour, leurs conseils, leurs soutiens moraux et matériel qu'ils n'ont cessé de me prodiguer. Que Dieu les réserve et leur alloue une bonne santé et une longue vie.

A

Mon mari Djalel qui m'a apporté affection, aide et réconfort tout au long de cette thèse.

A

Mes sœurs

*Loubna, son mari et leurs enfants : Mohamed islam ; Ouissel et Mirale
Hamida, son mari et leurs enfants : Ikram ; Maissoun et Oujidane*

Qu'ils trouvent ce travail en gage de ma grande admiration, de mon attachement et de mon estime la plus sincère. Leur place dans mon cœur est particulière. Je leur souhaite une vie pleine de bonheur.

A

Mes chers enfants, Ibrahim ; Israa, et la petite perle Sadjida, que Dieu les bénisse et leur donne une vie pleine de joie, bonheur et succès.

A

Toute ma famille et à tous ceux qui me sont très chers.

À mon chère amie Souhyla, qui m'a accueilli à bras ouverts. Je vous dédie ce travail en signe de mon grand respect et de ma reconnaissance, pour vos conseils moraux et votre soutien. Je demande à Dieu de vous apporter bonheur et santé.

Finel.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physicochimie Analytique et Cristallochimie des Matériaux Organométalliques et Biomoléculaires du Département de Chimie à l'université Mentouri-Constantine1.

Je souhaite remercier tout particulièrement Pr. Amel DJEDOUANI, Professeur à l'Ecole normale supérieure de Constantine 3. Qu'il me soit permis de la remercier très sincèrement et de lui exprimer toute ma reconnaissance pour son aide précieuse et compétente, ses enseignements et ses conseils avisés. C'est avec une extrême gentillesse, qu'elle a toujours fait preuve d'une grande disponibilité.

Je tiens à grandement remercier Mr. BOUDJADA Ali, Professeur à l'université Mentouri Constantine 1, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury de thèse en qualité de président.

J'exprime toute ma gratitude à Mr. BOUDAREN Chaouki, Professeur à l'université Mentouri Constantine 1, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Je remercie chaleureusement Pr. ANAK Barkahem, Professeur à l'Ecole normale supérieure de Constantine 3, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Mme Hakima Ait Youcef, Mme Amel Marir, Mr Riadh Bourzami pour leur aide amical.

Je n'oublie pas tous ceux qui de près ou le loin, ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail je tiens à les remercier.

Sommaire

Introduction générale	01
Références	03

Partie 1

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux hybrides et les liaisons hydrogène

I. Introduction	04
II. Les matériaux hybrides	04
II.1. Définition des matériaux hybrides.....	04
II.2. Classement des matériaux hybrides	05
II.2.1. Hybrides de classe I	05
II.2.2. Hybrides de classe II	07
III. Applications	07
IV. Généralités sur l'EDTA	08
V. Liaisons Hydrogène.....	09
V.1. Définition.....	09
V.2. Les différents types de liaisons hydrogène.....	12
V. 3. Les différentes configurations de la liaison hydrogène	12
V. 4. Groupements fonctionnels des liaisons hydrogène.....	13
V. 5. Construction des graphes des liaisons hydrogène.....	14
V. 6. Propriétés de la liaison hydrogène	15
Références.....	17

Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation des nouveaux composés hybrides

I- INTRODUCTION	21
II-SYNTHESE DES COMPOSES HYBRIDES	21
II. 1. Synthèse du composé hybride (I)	21
II. 2. Synthèse du composé hybride (II)	22
II. 3. Synthèse du composé hybride (III)	22
III- ETUDE STRUCTURALE DU COMPOSE (I)	22
• Enregistrement des intensités	22
• Résolution et affinement de la structure	23
• Description de la structure	25
• Environnement de cation	26
• Environnement d'anion	27
• Les liaisons hydrogène.....	27
Réseau de liaison hydrogène du composé (I)	28
❖ Liaisons hydrogène de type N-H...O	28
❖ Liaisons hydrogène de type O-H...O	29
a) Liaisons hydrogène de type O-H...O entre cation et anion	29
b) Liaisons hydrogène de type O-H...O entre cation et molécule d'eau.....	30
c) Liaisons hydrogène de type O-H...O entre anion et molécule d'eau	31
❖ Liaisons hydrogène de type C-H...O	33
a) Liaisons hydrogène de type C-H...O entre cation	33
b) Liaisons hydrogène de type C-H...O entre cation-anion et cation-molécule d'eau.....	34
IV- ETUDE SPECTROSCOPIQUE	35
• Spectre UV-Visible.....	35
• La spectroscopie infrarouge IR.....	36
• Études calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	36
Analyse de la surface d' Hirshfeld (HS)	37

**Etude structurale et liaisons hydrogène du composé
di Chlorure d'edta tri hydraté $C_{10}H_{18}N_2O_8^+$, 2 Cl⁻, 3 H₂O**

V- ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE	39
• Enregistrement des intensités	39
• Résolution et affinement de la structure	39
• Description de la structure	41
• Liaisons hydrogène	41
• Environnement de cation	42
• Environnement d'anion	43
Réseau de liaison hydrogène du composé (II)	44
❖ Liaisons hydrogène de type N-H...O	44
❖ Liaisons hydrogène de type O-H...O	45
❖ Liaisons hydrogène de type O-H...Cl	45
❖ Liaisons hydrogène de type C-H...Cl	47
❖ Liaisons hydrogène de type C-H...O	48

**Etude structurale et liaisons hydrogène du composé
Chlorure d'edta monohydraté
 $C_{10}H_{17}N_2O_8^{+2}$, Cl⁻, H₂O**

VI- ÉTUDE STRUCTURALE DU COMPOSE (III)	50
• Enregistrement des intensités	50
• Résolution et affinement de la structure.....	50
• Description de la structure	52
• Liaisons hydrogène	52
• Environnement de cation	53
• Environnement d'anion	54
• Environnement de molécule d'eau	54
Réseau de liaison hydrogène du composé (III).....	54
❖ Liaisons hydrogène de type O-H...O	54
❖ Liaisons hydrogène de type O-H...Cl	56
❖ Liaisons hydrogène de type C-H...Cl	56

❖ Liaisons hydrogène de type N-H...O	57
❖ Liaisons hydrogène de type N-H...Cl	57
❖ Liaisons hydrogène de type C-H...O	58
VII-CONCLUSION	59
References	61

Partie 2

Chapitre 3 : Généralités sur les complexes organométalliques

I. La chimie de coordination	62
I .1. Un peu d'histoire	62
I .2. Métaux de transition	62
I.3. Les ligands	64
I.3.1. Type de liaison	64
a. Liaison bicentrique	64
b. Liaison polycentrique	64
I.3.2. Type des ligands	65
a. Les ligands de type X	65
b. Ligands de type L	66
❖ Les Ligands Monodentés.....	66
❖ Les ligands polydentés (ou chélate).....	66
❖ Les ligands pontants	68
❖ Les ligands ambidentés	68
❖ Les ligands macrocycliques	69
❖ Les ligands de type Z.....	69
I .4. Définition d'un complexe métallique	70
I .5. Quelques exemples dérivés de composés azoïques	71
Références.....	73

Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation des nouveaux complexe métallique

I- Introduction	75
II- Synthèse des complexes	75
II-1. Synthèse du complexe de cuivre	75
II-2. Synthèse du complexe de Palladium.....	76
III- Etude cristallographique du complexe de cuivre.....	77
❖ Enregistrement des intensités.....	77
❖ Résolution et affinement de la structure.....	77
Description de la structure.....	79
➤ Polyèdre de coordination.....	79
Réseau cristallin et liaisons hydrogène.....	81
IV- Analyse de la surface Hirshfeld.....	83
V- Etude Structurale du complexe de [Pd(L)2].....	85
Description de la structure.....	87
Réseaux cristallin et liaisons hydrogène.....	88
VI- Etude spectroscopique.....	91
. Spectroscopie IR du complexe de Cu (II).....	91
. Spectroscopie UV-Visible.....	91
. Spectroscopie IR du complexe de Pd (II).....	92
. Spectroscopie UV-Visible.....	93
Conclusion.....	94
Références.....	95
Conclusion générale	97
Annexes	
Publications	
Résumés	

Liste des figures

<i>Figure I-1. $(H_3O)[CN_3H_6]_5(ZrF_5)_6$</i>	<i>5</i>
<i>Figure I-2. Réseau interpénétré</i>	<i>6</i>
<i>Figure I-3. Nanocomposite particulaire</i>	<i>6</i>
<i>Figure I-4. Structure de MIL-53 : $CrOH(bdc)0,5H_2O$</i>	<i>7</i>
<i>Figure I-5. L'interaction électrostatique entre deux molécules d'eau.</i>	<i>10</i>
<i>Figure I-6. Structure secondaire en feuille plissée bêta.....</i>	<i>10</i>
<i>Figure I-7. Liaison hydrogène intermoléculaire et intramoléculaire</i>	<i>11</i>
<i>Figure I-8. La liaison faible $N-H...π$ et $C-H... π$</i>	<i>12</i>
<i>Figure I-9. Les différentes configurations de liaisons hydrogène</i>	<i>13</i>
<i>Figure I-10. Liaisons hydrogène entre les molécules d'eau</i>	<i>16</i>
<i>Figure II-1. ORTEP de l'unité asymétrique du composé (I)</i>	<i>23</i>
<i>Figure II-2. Empilement de la structure parallèlement au plan (\vec{b}, \vec{c}).....</i>	<i>25</i>
<i>Figure II-3. L'élément de symétrie du D'EDTA diperchlorate tétra hydrate</i>	<i>26</i>
<i>Figure II-4. Environnement du cation EDTA.</i>	<i>26</i>
<i>Figure II-5. Environnement de l'anion perchlorate</i>	<i>27</i>
<i>Figure II-6. Modèle de la liaison $N-H...O$.....</i>	<i>28</i>
<i>Figure II-7. Modèle de la liaison $O-H...O$.....</i>	<i>29</i>
<i>Figure II-8. Enchaînement des liaisons hydrogène de type $N-H...O$ et $O-H...O$ entre cation-anion</i>	<i>29</i>
<i>Figure II-9. Modèle de la liaison $O-H...O$ entre cation-molécule d'eau</i>	<i>30</i>
<i>Figure II-10. Graphes quantitatifs binaire des liaisons hydrogène de type $O-H...O$ entre cation-Molécule d'eau (2)</i>	<i>31</i>
<i>Figure II-11. Graphes quantitatifs binaire des liaisons hydrogène de type $O-H...O$ entre cation-Molécule d'eau (1).....</i>	<i>31</i>
<i>Figure II-12. Modèle de la liaison $O-H...O$ entre anion et molécule d'eau</i>	<i>32</i>
<i>Figure II-13. Graphes quantitatifs des liaisons hydrogène de type $O-H...O$ entre d'anion et molécule d'eau</i>	<i>32</i>

<i>Figure II-14. Réseau de liaisons hydrogène entre les couches cationiques-molécule d'eau(2) et couches anioniques-molécule d'eau(1)</i>	<i>33</i>
<i>Figure II-15. Modèle de la liaison C-H...O entre les cations</i>	<i>34</i>
<i>Figure II-16. Modèle de la liaison C-H...O entre cations-anions et cation-molécule d'eau</i>	<i>34</i>
<i>Figure II-17. Graphe des liaisons C-H...O entre cations et anions.....</i>	<i>35</i>
<i>Figure II-18. Spectre UV-Visible du composé (I).....</i>	<i>35</i>
<i>Figure II-19. Spectre IR du composé (I).....</i>	<i>36</i>
<i>Figure II-20. En bleue L'ATG et en rouge DSC du composé (I).....</i>	<i>37</i>
<i>Figure II-21. SH du composé du titre: (a) surface d_{norm} 3D</i>	<i>37</i>
<i>Figure II-22. Tracés d'empreintes digitales 2D du composé du titre : (a) complet, (b) H...O/O...H, (c) H...H, (d) O...O (e) H...C/C...H (f) C...O/O...C</i>	<i>38</i>
<i>Figure II-23. L'unité asymétrique du composé (II)</i>	<i>39</i>
<i>Figure II-24. Empilement de la structure parallèlement au plan (\vec{b}, \vec{c})</i>	<i>41</i>
<i>Figure II-25. Environnement du cation EDTA.....</i>	<i>43</i>
<i>Figure II-26. Environnement de l'anion chlorure</i>	<i>43</i>
<i>Figure II-27. Modèle de la liaison N-H...O</i>	<i>44</i>
<i>Figure II-28. Graphe des liaisons hydrogène de type N-H...O</i>	<i>44</i>
<i>Figure II-29. Modèle de la liaison O-H...O</i>	<i>45</i>
<i>Figure II-30. Graphe binaire des liaisons hydrogène de type O-H...O</i>	<i>45</i>
<i>Figure II-31. Modèle de la liaison O-H...Cl</i>	<i>46</i>
<i>Figure II-32. Enchaînement des liaisons hydrogène de type O-H...C</i>	<i>46</i>
<i>Figure II-33. Enchaînement des liaisons hydrogène de type O-H...O et O-H</i>	<i>47</i>
<i>Figure II-34. Modèle de la liaison C-H...Cl</i>	<i>47</i>
<i>Figure II-35. Graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H...Cl</i>	<i>48</i>
<i>Figure II-36. Modèle de la liaison C-H...O</i>	<i>48</i>
<i>Figure II-37. Enchaînement des liaisons hydrogène de type C-H...O entre cation.....</i>	<i>49</i>

<i>Figure II-38. L'unité asymétrique du composé (III)</i>	50
<i>Figure II-39. Empilement de la structure parallèlement au plan (\vec{a}, \vec{c})</i>	52
<i>Figure II-40. Environnement du cation (EDTA)</i>	53
<i>Figure II-41. Environnement de l'anion chlorure</i>	54
<i>Figure II-42. Modèle de la liaison O-H...O</i>	55
<i>Figure II-43. Graphe binaire et ternaire des liaisons hydrogène de type O-H...O</i>	55
<i>Figure II-44. Modèle de la liaison O-H...Cl</i>	56
<i>Figure II-45. Modèle de la liaison C-H...Cl</i>	56
<i>Figure II-46. Graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H</i>	57
<i>Figure II-47. Modèle de la liaison N-H...O</i>	57
<i>Figure II-48. Modèle de la liaison N-H...Cl</i>	58
<i>Figure II-49. Graphe binaire des liaisons hydrogène de type N-H...O et N-H...Cl</i>	58
<i>Figure II-50. Enchaînement des liaisons hydrogène de type C-H...O entre cation</i>	59
<i>Figure III-1. Liaison polycentrique</i>	65
<i>Figure III-2. Relation entre le ligand X et le métal</i>	65
<i>Figure III-3. Ligand de type X</i>	65
<i>Figure III-4. Relation entre le ligand L et le métal</i>	66
<i>Figure III-5. Cycle de chélation à cinq membres</i>	67
<i>Figure III-6. Cycle de chélation à six membres</i>	67
<i>Figure III-7. Déferant cycles de chélation des ligands di-amine</i>	67
<i>Figure III-8. ligand pontant X-μ-L</i>	68
<i>Figure III-9. ligand pontant L₂</i>	68
<i>Figure III-10. ligand pontant X</i>	69
<i>Figure III-11. ligands macrocycliques</i>	69
<i>Figure III-12. relation entre le ligand Z et le métal</i>	70

<i>Figure III-13 Structure moléculaire de deux complexes' (E-méthyl 2-((hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoate Palladium(II))'.....</i>	<i>72</i>
<i>Figure III-14. Unité asymétrique des complexes a : ' Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl) diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper (II)'. ; b : Cu₂(C₁₇H₁₃N₂O₂)₄.....</i>	<i>72</i>
<i>Figure IV -1. Unité asymétrique du complexe ' (E)-2-((2-hydroxynaphthalen-1- yl) diazenyl)benzoïque) Cuivre (II).....</i>	<i>77</i>
<i>Figure IV-2. a) : Distances des atomes de Cuivre : Cu-Cu, ;(b): Angle entre les plans.....</i>	<i>79</i>
<i>Figure IV-3. Sphère de coordination de l'atome de Cuivre</i>	<i>80</i>
<i>Figure IV-4. Mode de coordination du ligand, les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté</i>	<i>80</i>
<i>Figure IV-5. Environnement de l'atome de Cuivre : distances de liaisons et angles</i>	<i>81</i>
<i>Figure IV-6. Enchaînement de la structure selon le plan (\vec{a}, \vec{b})</i>	<i>82</i>
<i>Figure IV-7. Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline via les liaisons hydrogène selon le plan (\vec{a}, \vec{c})</i>	<i>82</i>
<i>Figure IV-8. Liaisons hydrogène de type C—H...O1 dans le complexe' (E)-2-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoïque } Cuivre (II)'.....</i>	<i>83</i>
<i>Figure IV-9. (a) d_{norm} et (b) indice de forme, et (c) à l'intérieur/à l'extérieur des parcelles de pourcentage 2-D-FP.....</i>	<i>84</i>
<i>Figure IV-10. Unité asymétrique du complexe (E-méthyl 2-((hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoate Palladium(II))'.....</i>	<i>85</i>
<i>Figure IV-11. Environnement de l'atome de Palladium (II).....</i>	<i>87</i>
<i>Figure IV-12. Angle entre les plans du complexe</i>	<i>88</i>
<i>Figure IV-13. Empilement des molécules dans le cristal de [Pd(L)₂], selon l'axe \vec{a}</i>	<i>88</i>
<i>Figure IV-14. Liaisons hydrogène de type C-H...O dans le complexe (E-méthyl 2-((hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoate Palladium(II))'.....</i>	<i>89</i>
<i>Figure IV-15. Les interactions C-H...O dans le complexe.....</i>	<i>89</i>
<i>Figure IV-16. Réseau de liaisons hydrogène dans la structure du composé C₃₆H₂₆N₄O₆Pd</i>	<i>90</i>
<i>Figure IV -17. Enchaînement des molécules selon le plan (\vec{a}, \vec{c})</i>	<i>90</i>
<i>Figure IV -18. Spectres IR : (a) Le ligand et (b) Le complexe</i>	<i>91</i>

<i>Figure IV-19. Spectre UV-Visible du complexe de Cu (II)</i>	92
<i>Figure IV -20. Spectres IR du complexe de Pd (II)</i>	93
<i>Figure IV-21. Spectre UV-Visible du complexe de Pd (II)</i>	93

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La chimie joue un rôle primordial dans notre compréhension des phénomènes matériels, dans notre capacité d'agir sur eux, les modifier, les contrôler et d'en inventer de nouvelles manifestations. Elle est aussi la science de transfert, nœud de communication et relais entre le simple et le complexe, entre les lois de la physique et celles du vivant, entre le fondamental et l'appliqué (Jean-Marie Lehn, prix Nobel 1987).

La science des matériaux repose sur la relation entre les propriétés structurales et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites, ...etc.). Notre époque est marquée par une explosion de la création de nouvelles molécules, de plus en plus conçus pour répondre à un besoin très précis. La flexibilité des molécules permet de produire pratiquement de nouvelles molécules et de nouveaux édifices moléculaires en variant de manière subtile les paramètres de la synthèse, en la guidant selon les besoins.

Les matériaux hybrides "organique-inorganique" font l'objet d'un intérêt sans cesse croissant ^[1-5] permettant d'allier à la fois certaines propriétés d'un matériau inorganique (ou d'une molécule), et certaines propriétés d'une molécule organique. Cette symbiose peut aussi amener à des propriétés complètement nouvelles, et ouvre un vaste champ d'investigations pour les chimistes.

Les composés hybrides jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire, ils interviennent dans le transfert d'énergie vu leurs richesses en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène et peuvent servir de mimes expliquant certains mécanismes bio inorganiques. Elles peuvent être élastiques et présentent de fortes réponses optiques, elles sont thermiquement fragiles.

D'autre part la chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches dont celles concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques. Ces composés, associant les propriétés d'un métal avec un ligand, présentent un intérêt autant fondamental qu'appliqué du fait de la modularité de leur structure et de leur composition. Ils ouvrent de nouvelles perspectives au niveau des propriétés chimiques (catalyse), physico-chimiques (électrochimie, photochimie, microstructure), et physiques (magnétisme, électronique), etc.) ^[6-8].

Le présent travail fait partie d'une investigation systématique sur les composés hybrides à base d'acides amino polycarboxyliques comme matrice organique et d'acides minéraux. Ces hybrides représentent une nouvelle génération de matériaux possédant des applications prometteuses. Ils peuvent être appliqués à de nombreuses branches de la chimie des matériaux car ils sont simples à traiter et à concevoir à l'échelle moléculaire. La conception de nouveaux matériaux dotés de propriétés physiques ou chimiques utiles, notamment en ce qui concerne le comportement électrique, et catalytique, est un thème majeur de la science des matériaux [9,10].

Le choix des acides minéraux « l'acide perchlorique et chlorhydrique » a été établi sur le fait que les acides forts laissent prévoir la libération complète de son unique proton et par conséquent une mono ou diprotonation de la base organique sur le site susceptible d'accepter un proton va avoir lieu. L'étude s'est portée sur la conception de composés hybrides à structures de l'acide éthylènediamine tétra-acétique (EDTA), de formule brute $C_{10}H_{16}O_8N_2$, qui est un réactif largement utilisé en analyse complexométrique.

Le plan adopté pour la présentation de nos résultats, est organisé comme suit :

Au début de cette thèse, une *Introduction générale* permettant de positionner l'intérêt du sujet. Ce travail est constitué de deux parties:

La première partie comprend deux chapitres, le **premier** chapitre présente des généralités sur les matériaux hybrides (Définition, classement, propriétés et application), les liaisons hydrogène et la théorie des graphes d'après les travaux antérieurs.

Le **deuxième** chapitre, regroupe l'étude structurale de trois nouveaux composés hybrides à base d'EDTA.

La deuxième partie comprend également deux chapitres :

Dans le **premier** chapitre nous présentons des généralités sur les complexes des métaux de transition.

Le **second** chapitre est consacré à la synthèse et caractérisation structurale et spectrale de deux nouveaux complexes.

Et on termine par une conclusion générale.

Références

- [1] A. Mazeaud, Y. Dromzee & R. Thouvenot, *Inorg.Chem.* 39 (2000) 6158.
- [2] V. Soghomonian, Q. Chem, R. C. Haushalter & J. Zubieta, *Angew. Chem.* 107 (1995) 232.
- [3] C. R. Mayer, P.Herson & R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4163.
- [4] R. K. O. Siegel, E. Freisinger, S. Metzger & B. Lippert, *J.Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 12007.
- [5] L.Baker, G. A. Bowmaker, P.C. Healy, B.W. Skelton & A. H. J. White, *Chem. Soc. Dalton tras.* (1992) 998.
- [6] H. Nishihara, *Bull, Chem. Soc.* 77 (2004) 407.
- [7] J. Sahoo, S. Kumar Mekap, P. Sudhir Kumar, J. Taibah, *Univ. Sci.* 9 (2015) 187.
- [8] A. A. Alothman, M. D. Albaqami and R. A. Alshgari, *J. Mol. Struct.* 1223 (2021) 128984.
- [9] C. R. Kagan, D. B. Mitzi & C. D. Dimitrakopoulos, *Science*, 286 (1999) 947.
- [10] C. L. Hill, *Chem. Rev.* 98 (1998) 2.

PARTIE I

Chapitre 1

Généralités sur les matériaux hybrides

I. Introduction :

Depuis quelques années, une classe particulière est intensivement étudiée, il s'agit des matériaux hybrides organiques-inorganiques. Les matériaux hybrides nommées MOF (Metal Organic Frameworks) ^[1], résultent le plus souvent de l'assemblage de deux matériaux : une partie inorganique et une partie organique. L'association des matériaux aussi différents confère généralement aux composites des propriétés nouvelles que chacun des composants ne peut présenter seul. La nature est capable de combiner à l'échelle nanométrique des composants organiques et inorganiques permettant la construction de matériaux naturels astucieux. Les exemples courants de composites organiques-inorganiques naturels sont les carapaces de crustacés ou les coquilles de mollusques ^[2].

Les matériaux hybrides ne constituent pas forcément un simple mélange physique entre les deux matériaux. Les propriétés des matériaux hybrides ne sont pas seulement la somme des contributions des deux composantes. Le type d'interface entre les deux matériaux élémentaires peut également jouer un rôle prédominant dans l'obtention de telles ou telles propriétés. Ces matériaux sont utilisés dans un large domaine d'applications ; en optique ^[3], en électronique ^[4], en mécanique ^[5], en énergie et en développement durable (stockage de dihydrogène) ^[6], en batterie ^[7], en environnement ^[8], en biologie ^[9] et en médecine ^[10].

II. Les matériaux hybrides :

II-1. Définition des matériaux hybrides :

Un matériau hybride désigne un composé qui contient une partie organique et une partie inorganique. Cette dernière comprend un ou plusieurs cations entourés par des atomes donneurs d'électron tel que l'azote, l'oxygène ou le fluor par exemple. Les molécules organiques sont diverses et peuvent contenir des fonctions de types carboxylates, phosphonates ou amines (1,2,4-triazole, 2,2-bipyridie, 3-amino-1,2,4-triazole). Les composés hybrides se divisent en deux groupes: on parle de classe d'hybride.

Les hybrides peuvent être soit des systèmes homogènes de composants organiques et inorganiques miscibles ou ils peuvent être hétérogènes avec des échelles dimensionnelles de l'ordre de quelques angströms à quelques nanomètres. Cependant, le terme matériaux d'hybride ne s'est appliqué à ces matériaux qu'après le développement de la technique de chimie douce telle que la chimie sol-gel dans les années 1980. Actuellement, il y a quatre sujets principaux dans la synthèse de matériaux inorganiques-organiques : leur ingénierie moléculaire, leur nanométrie et organisation micrométrique, la transition des hybrides

fonctionnels aux hybrides multifonctionnels et leur combinaison avec des composants bioactifs [11-36].

"Nous appelons un matériau hybride tout système organo-minéral dans lequel l'une des composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètres. Ce sont donc des nano-composites"

Explique Clément Sanchez, du laboratoire de chimie de la matière condensée, à Jussieu. Il apparait donc que l'hybride de Sanchez est un nano-composite organique-inorganique. En outre, Sanchez distingue deux types d'hybrides en fonction du mode d'arrangement entre les constituants. Néanmoins, l'utilisation du terme "**hybride**" est intrinsèquement plus précise que celle de « nano-composite » et permet d'apprécier le mode d'interaction entre la phase organique et la phase inorganique.

II.2. Classement des matériaux hybrides :

II.2.1. Hybrides de classe I :

La structure des matériaux hybrides peut être divisée en deux classes et cela en fonction des niveaux d'interaction entre la phase organique (O) et la phase inorganique (I). Dans les hybrides « Classe I », les deux parties sont liées entre elles par l'intermédiaire de liaisons faibles de types hydrogène ou Van Der Waals. Dans ce cas-là, les molécules organiques ne sont pas liées directement avec la charpente inorganique. C'est par exemple le cas du fluorozirconate de guanidinium $(\text{H}_3\text{O})[\text{CN}_3\text{H}_6]_5(\text{ZrF}_5)_6$ mis en évidence par Gerasimenko en 1996 (Figure I-1) [37]. Il est bâti à partir de trois types de polyèdres ZrF_8 qui partagent des arêtes. Cet assemblage conduit à des cavités dans lesquelles s'insèrent les cations hydronium $(\text{H}_3\text{O})^+$ et les cations guanidinium $[\text{Hgua}]$.

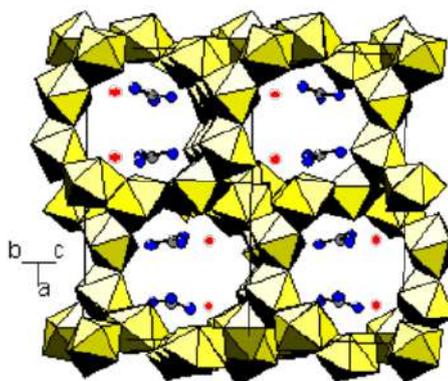


Figure I-1. $(\text{H}_3\text{O})[\text{CN}_3\text{H}_6]_5(\text{ZrF}_5)_6$.

Pour préparer un matériau hybride de classe I, deux méthodes sont utilisées ^[38]: La première méthode consiste en une dispersion d'un réseau minéral à travers un réseau organique. Les réactions de formation de chaque réseau doivent se faire simultanément sans amener d'inhomogénéité. Le résultat est un réseau interpénétré (Figure I-2) sans avoir des fortes interactions.

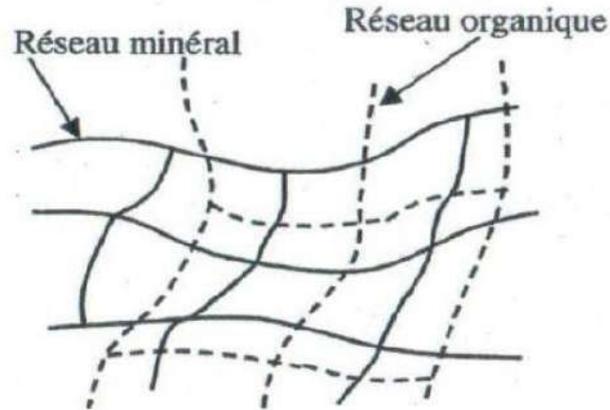


Figure I-2. Réseau interpénétré.

La deuxième possibilité consiste à introduire la partie minérale ou organique sous forme de particules colloïdales (tailles de quelques dizaines de nanomètres). Il y a formation d'un nanocomposite particulière avec une liaison matrice-particule faible. Ce cas est illustré par la (Figure I-3). La synthèse de ce type de matériaux est réalisée à l'état liquide.

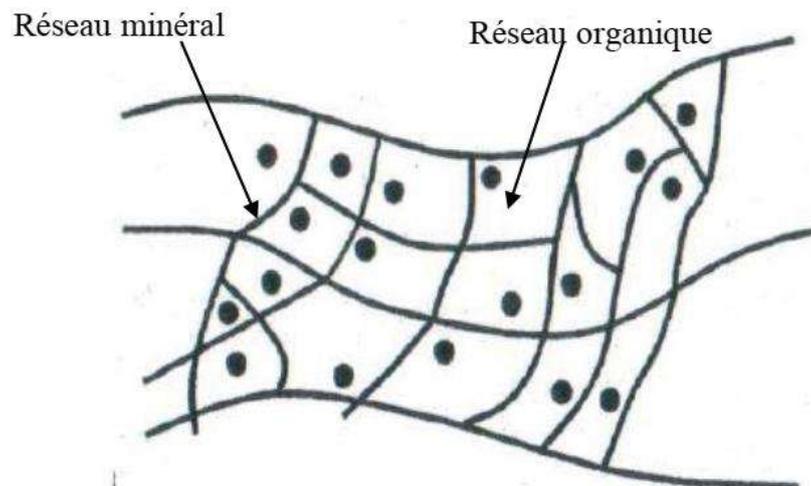


Figure I-3. Nanocomposite particulière.

II.2.2. Hybrides de classe II :

Les hybrides de classe II, connus également sous le nom de polymères de coordination, résultent de la connexion via des liaisons fortes (covalentes, iano-covalentes, ioniques) entre les parties inorganiques et organiques. Ainsi, le composé MIL-53 $\text{CrOH}(\text{bdc})_0,5\text{H}_2\text{O}$, obtenu par M. Latroch et al en 2006, possède une charpente ouverte constituée d'ions métalliques fortement liés aux oxygènes des molécules benzènedicarboxylate ^[39]. (Figure I-4).

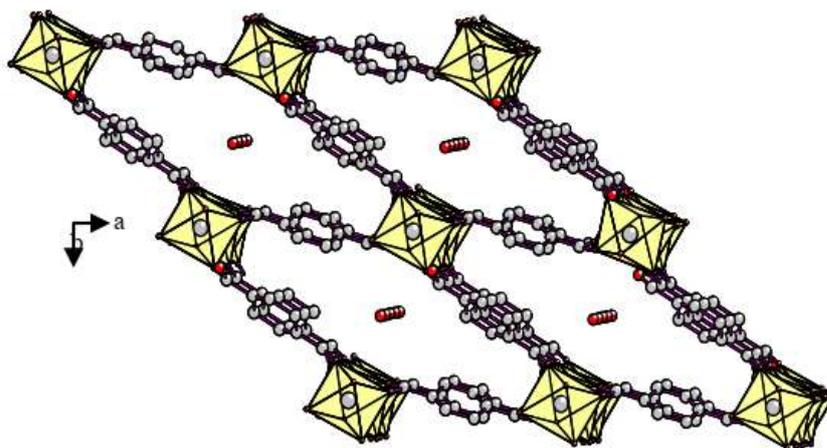


Figure I-4. Structure de MIL-53 : $\text{CrOH}(\text{bdc})_0,5\text{H}_2\text{O}$.

III. Applications :

Les applications de ces matériaux couvrent des champs aussi variés que les propriétés de résistance mécanique, l'optique, l'électronique du solide ^[40,41]. Les composés hybrides jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire, ils interviennent dans le transfert d'énergie vu leurs richesses en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène et peuvent servir de mimes expliquant certains mécanismes bio inorganiques.

A l'origine, le domaine des *matériaux hybrides* était centré sur le développement de phases, moitié verre moitié matière plastique, formées par des chaînes de polymères carbosiliciées (matériaux à base de polysiloxanes) ^[42,43]. Depuis, le concept de matériaux hybrides est appliqué au développement de matériaux fonctionnels, dans lesquels on exploite la réactivité chimique et par extension, les propriétés électrochimiques, magnétiques, optiques ou de transport ^[44].

IV. Généralités sur l'EDTA :

L'EDTA est un composé chimique de formule $C_{10}H_{16}N_2O_8$, utilisé à la fois pour l'industrie et à des fins médicales. Il a été synthétisé pour la première fois en 1935 par Ferdinand Münz [45]. Il a six sites basiques dont quatre correspondants aux bases conjuguées (carboxylates), des fonctions carboxyliques et deux correspondants aux fonctions amine. Ces sites basiques sont aussi des sites de complexation, ce qui rend EDTA un ligand hexadenté (ou parfois tétradenté, lorsque seuls les sites carboxyliques sont utilisés). C'est largement utilisé pour dissoudre le calcaire. Son utilité découle de son rôle de ligand hexadentate et agent chélatant, c'est-à-dire sa capacité à séquestrer les ions métalliques tels que Ca^{2+} et Fe^{3+} .

L'utilisation à grande échelle de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) pose des problèmes environnementaux sur la mobilisation des métaux toxiques et remet en cause les procédés conventionnels de traitement de l'eau. Comme il en est ainsi bon pour déplacer les molécules dans les complexes de coordination, l'EDTA peut être utilisé pour prévenir les métaux à l'état de traces de réagir et d'avoir des effets néfastes sur les produits. Par exemple, en cosmétique, l'EDTA sert à augmenter la résistance du produit cosmétique vis-à-vis des molécules dans l'air. De même, dans les produits de soins personnels et de soins de la peau, l'EDTA se lie aux ions métalliques libres et sert d'agent purifiant et de conservateur [46-57]. Il réduit essentiellement la "dureté" (ou présence de cations métalliques) dans l'eau du robinet afin que d'autres ingrédients dans les shampooings et les savons puissent agir pour nettoyer plus efficacement. En plus de son utilité dans les industries. L'EDTA peut également être utilisé dans la médecine [58-61]. Les médecins prescrivent des traitements à base d'EDTA aux patients souffrant d'empoisonnement au plomb. Un tel traitement est connu sous le nom de thérapie par chélation, dans laquelle l'EDTA rend les ions toxiques présents dans le corps inoffensif. Compte tenu de sa nature hexadentée, l'EDTA a une structure moléculaire semblable à une griffe. En raison de sa structure, l'EDTA attire les métaux lourds toxiques détectés dans le sang vers lui-même et se fixe à ces ions métalliques. Cet attachement forme un composé qui peut être excrété du corps par l'urine, ne leur permettant pas de se lier aux enzymes et aux cytochromes. Pas seulement la thérapie par chélation peut-elle aider à excréter les ions de plomb nocifs du corps, mais elle peut également aider en toute sécurité d'éliminer les ions de mercure, chrome, cobalt, nickel, zinc, arsenic et thallium du sang.

V. Liaisons Hydrogène :

La liaison hydrogène est vue comme une liaison faible la plus importante et dominante dans les processus biologiques, avant de procéder à la représentation de cette liaison, il est évident de mentionner l'importance des liaisons chimiques faibles dans le monde vivant.

L'inventaire des matériaux biochimiques, renseigne sur les molécules organiques dont la structure est établie par le lien d'atomes via des liaisons covalentes.

Les liaisons faibles « hydrogène » régissent l'organisation des membranes biologiques et l'interaction entre les messagers chimiques et les récepteurs membranaires ^[62]. Ces liaisons faibles sont caractérisés par :

- 1-** Une grande vitesse de formation, ce qui rend inutile l'utilisation d'un catalyseur pour les établir ou les rompre.
- 2-** L'énergie (enthalpie) et la multiplicité suffisantes pour former des structures, par exemple, dans l'interaction d'un ligand peptidique avec un site qui lui est complémentaire (tel un récepteur), plusieurs épitopes (site d'organisation moléculaire restreinte dans une structure complexe) moléculaires établissent entre eux des liaisons faibles assurant la cohésion du complexe.
- 3-** L'énergie des liaisons faibles n'est toutefois pas suffisante pour créer des interactions qui amèneraient la cristallisation des composants cellulaires ou la création de réseaux moléculaires rigides interdisant la flexibilité.

V.1. Définition :

La liaison hydrogène est une interaction électrostatique ^[63], entre un atome d'hydrogène et un atome très électronégatif, tel que l'atome de fluor, oxygène ou azote. La liaison physique non covalente, de type dipôle-dipôle est de basse intensité (vingt fois plus faible que liaison covalente classique), et relie des molécules en impliquant un atome d'hydrogène. On pensait à l'origine que le proton de cet atome était partagé entre les molécules liées ^[64], et donc que cette liaison hydrogène était quasi-covalente. On sait aujourd'hui qu'elle est à 90% électrostatique ^[65]. Bien que de la même famille que les forces de van der Waals, les liaisons hydrogène s'en distinguent par leur intensité, et leur énergie de liaison qui est environ dix fois supérieure à celle de la force de van der Waals (Figure I-5)

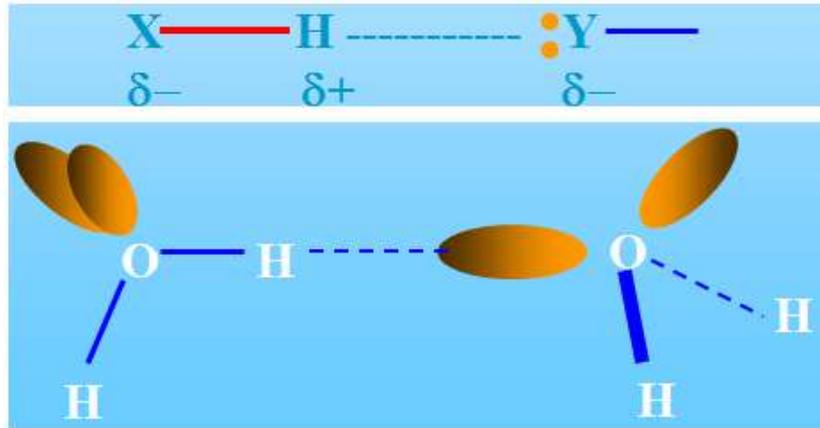


Figure I-5. L'interaction électrostatique entre deux molécules d'eau.

La liaison hydrogène joue un rôle primordial dans de nombreux phénomènes et propriétés physiques, chimiques ^[66,67] et biologiques ^[68] au niveau moléculaire (Figure I-6), ne serait-ce que par son implication dans les propriétés de l'eau qui est le solvant biologique universel. Elle détermine également la structure et les propriétés de beaucoup de molécules et macromolécules biologiques.

La liaison hydrogène retient les différents segments d'une protéine, lui donnant ainsi sa forme et stabilise l'ADN en reliant les deux brins. C'est d'ailleurs lorsque James D. Watson et Francis H. Crick découvrirent que c'est la liaison hydrogène qui couple les bases azotés (couples adénine-thymine et cytosine-guanine), qu'ils se mirent sur la piste de la configuration en double hélice de l'ADN « **Nous avons découvert le secret de la vie** » ^[69]. Tout cela vaut quelquefois à la liaison hydrogène le nom de « **liaison de la vie** », tout comme l'eau est la « **molécule de la vie** » ^[70-72].

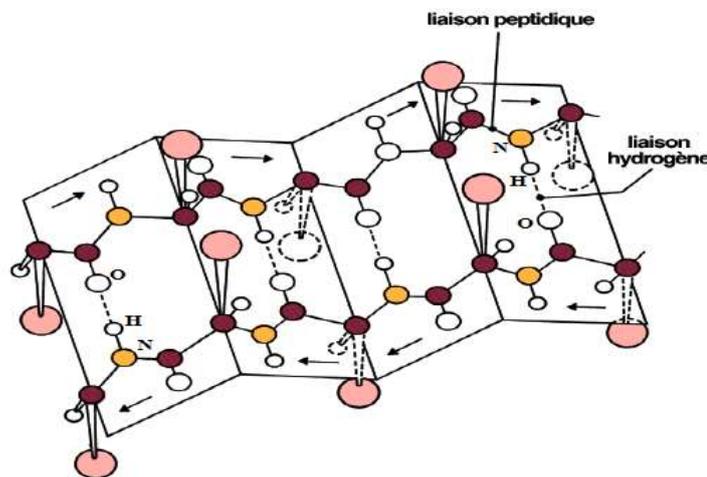


Figure I-6. Structure secondaire en feuille plissée bêta de la chaîne polypeptidique.

La liaison hydrogène est notée **D-H...A** ou **D** est l'atome donneur et **A** est l'atome accepteur. En générale, une liaison hydrogène à une énergie de liaison de 2-60 KJ/mol. L'énergie de la liaison hydrogène est maximal lorsque les trois atomes impliqués **X-H...Y** sont alignés. Les liaisons hydrogène sont souvent intermoléculaires [73,74], elles peuvent être aussi intramoléculaires [75]. Si la nature des atomes et la géométrie de la molécule le permettent (Figure I-7).

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

La valeur de la liaison hydrogène se situe dans un intervalle dont les limites supérieures et inférieures sont définies par les interactions de type **Van Der Waals** et les liaisons covalentes. Une forte liaison d'hydrogène ressemble à une liaison covalente alors qu'une liaison d'hydrogène faible ressemble à une interaction de type **Van Der Waals**. Le tableau 1 représente la variation des trois variables caractéristiques de la liaison hydrogène et les propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles.

Tableau 1: La variation des trois variables caractéristiques de la liaison hydrogène.

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

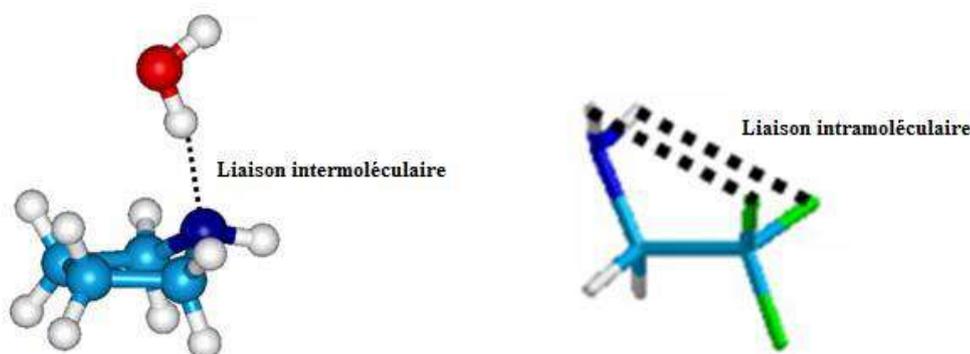


Figure I-7. Liaison hydrogène intermoléculaire et intramoléculaire.

V.2. Les différents types de liaisons hydrogène :

Nous distinguons trois types de liaisons hydrogène

V.2. 1. Liaisons hydrogène faibles avec des enthalpies entre 1 et 4 kJ·mol⁻¹ :

Les liaisons hydrogène ayant cette intensité sont semblable aux forces de van der Waals. Elles sont de catégorie électrostatique. Dans une interaction de ce type, la distance entre les atomes se situe entre 2.2- 3.2Å (H-A) et 3.2-4.0Å (D-A) et l'angle donneur-hydrogène –accepteur (D-H...A) se situe entre 90° et 150°. Les meilleurs exemples de ponts hydrogène faibles sont les dimères en phase gazeuse contenant certains acides faibles et les systèmes dans lesquels on retrouve les liaisons hydrogène de type C-H...O [76,77], C-H...Cl, C-H...F [78-80] et N—H... π et C-H... π [81-83] (Figure I-8).

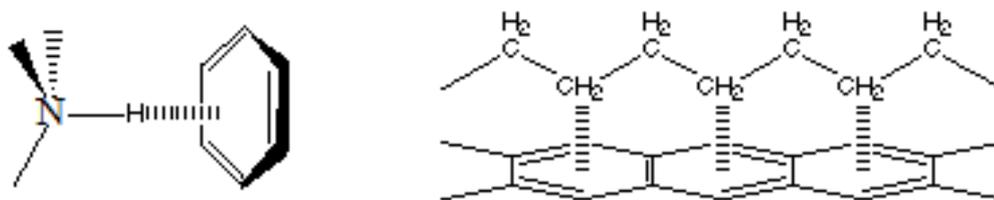


Figure I-8. La liaison faible N—H... π et C-H... π .

V. 2.2. Liaisons hydrogène modérées avec des enthalpies entre 4 et 15 kJ·mol⁻¹ :

Étant donné que ce type de liaisons se situe entre les deux extrêmes, leurs propriétés ont des valeurs médianes: la distance entre atomes est située entre 1.5- 2.2Å (H-A) et 2.5-3.2Å (D-A) et l'angle donneur-hydrogène–accepteur (D-H...A) se situe entre 130° et 180°. Tous les acides carboxyliques, les alcools, les phénols, les acides aminés, les «hydrates» et molécules biologiques comprennent des liaisons hydrogènes modérées de type O-H...O [84].

V. 2.3. Liaisons hydrogène fortes avec des enthalpies entre 15 et 40 kJ·mol⁻¹ :

Semblables aux liaisons covalentes, les ponts hydrogène forts constituent des interactions plus rapprochées, 1.2-1.5Å (H-A) et 2.2-2.5Å (D-A), l'angle donneur-hydrogène –accepteur (D-H...A) se situe entre 175° et 180°.

V. 3. Les différentes configurations de la liaison hydrogène :

Dans les structures cristallines, les liaisons hydrogène fortes sont presque linéaires avec la seule possibilité d'un accepteur (liaison hydrogène à deux centres **I**), alors que les liaisons hydrogène modérées et faibles peuvent impliquer deux accepteurs ou plus avec plusieurs modes de liaisons: liaison hydrogène à trois centres (**II**), quatre centres (**III**), liaison hydrogène chélatée (**IV-a**, **IV-b** et **IV-c**), liaison tandem (**V**), liaison hydrogène bifurquée

(VI et VII). Quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule, la liaison hydrogène est dite intramoléculaire (VIII) et quand ils font partie de deux molécules différentes, la liaison hydrogène est dite intermoléculaire ^[85]. (Figure I-9)

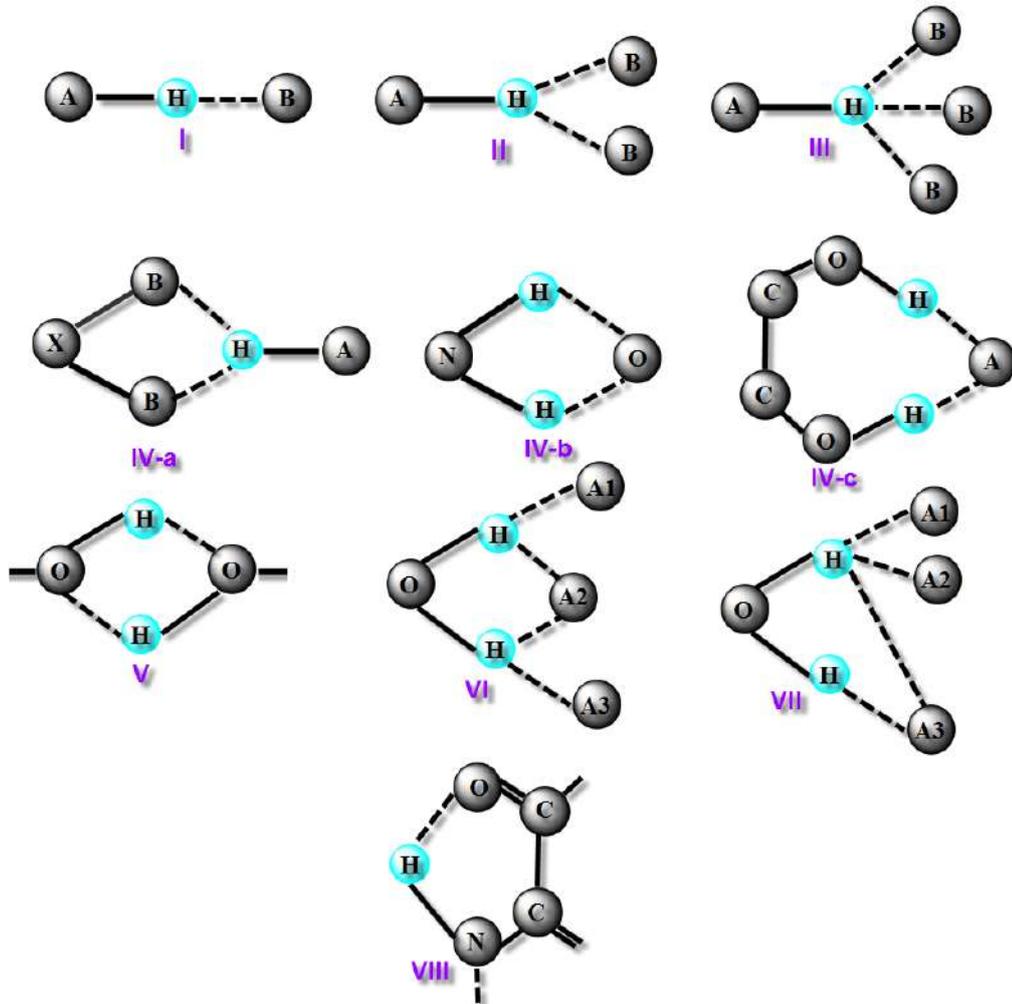
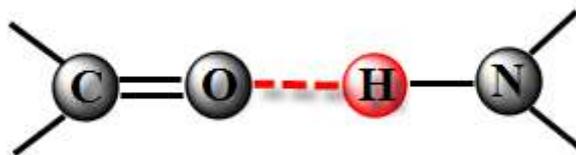


Figure I-9. Les différentes configurations de liaisons hydrogène.

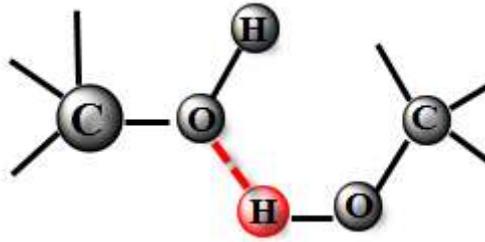
V. 4. Groupements fonctionnels des liaisons hydrogène:

La liaison hydrogène peut se former entre différents groupements :

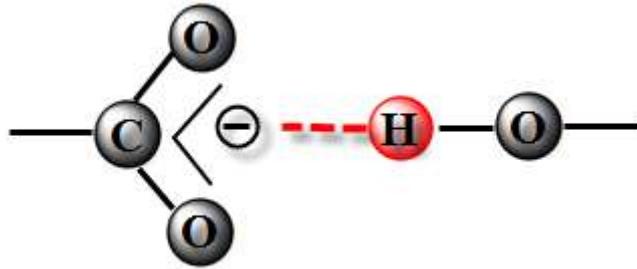
- ✓ Liaison hydrogène entre peptides ou entre acides nucléiques.



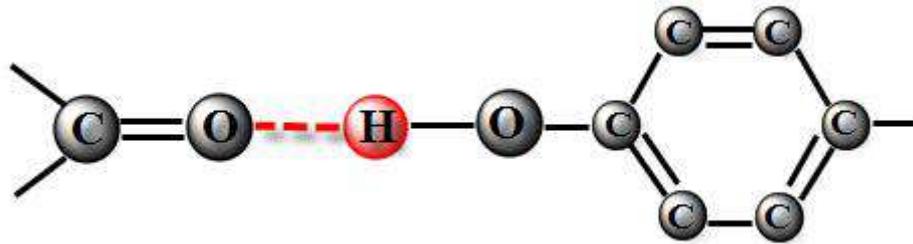
✓ Liaison hydrogène entre groupements neutres.



✓ Liaison hydrogène entre groupements neutres et groupements chargés ion-dipôle.



✓ Liaison hydrogène entre peptides et groupements R dipôle-dipôle.



V. 5. Construction des graphes des liaisons hydrogène (Théorie des Graphes) :

Les liaisons hydrogène jouent un rôle dans l'empilement des motifs des molécules dans les cristaux, il nécessite la compréhension de l'association des systèmes des liaisons hydrogène, c'est –à dire la structure de ces dernières. Une classification des motifs de reconnaissance a été proposée en 1990 ^[86,87], afin de faciliter la description et ainsi de mieux comprendre les phénomènes de reconnaissance impliquée sur les liaisons hydrogène. Dans ce formalisme adapté de la théorie des graphes, chaque motif **G** impliquant une ou plusieurs liaisons hydrogène est décrit par une lettre désignant son type **S** pour une liaison intramoléculaire, **C** chaîne infinie, **R** si la motif forme un cycle intermoléculaire, ou **D** dans le cas de chaîne finie, ainsi que par trois autres descripteurs le nombre des donneurs de liaison

hydrogène **d**, le nombre d'accepteur **a**, et le nombre d'atome **n** constituant le motif et est noté comme suit $G^a_d(n)$. Le tableau 2 représente le glossaire de termes.

Tableau 2 : Glossaire de termes.

Degré (n)	Nombre d'atomes formant le graphe
G	Le graphe des liaisons hydrogène, peut être désigné par C : Chaîne infinie, R : Cycle, D : Chaîne finie, S : liaison intramoléculaire.
$G^a_d(n)$	d : nombre de donneurs, a : nombre d'accepteurs.

V. 6. Propriétés de la liaison hydrogène :

1 - Comme la liaison de valence, la liaison hydrogène est directionnelle: elle s'aligne dans l'axe de la liaison de valence qui lui est associée. Par exemple, dans l'eau, les 3 atomes O, H et O de la liaison O-H...O sont alignés. Cette propriété permet d'avoir des architectures moléculaires très bien définies, comme dans la glace, ou encore dans les molécules biologiques telles que les protéines, l'ADN où les deux brins sont liés entre eux par liaisons hydrogène.

2 - L'énergie de formation de la liaison hydrogène est de l'ordre des énergies mises en jeu dans les fluctuations thermiques à la température ambiante (27° Celsius). Aussi, de telles liaisons peuvent-elles se tordre, se rompre ou se restaurer à cette température. Cette propriété donne aux architectures moléculaires assemblées par liaisons hydrogène, souplesse et possibilité d'évoluer à la température ambiante, ce que ne peuvent faire les liaisons de valence, beaucoup trop énergétiques et donc complètement rigides à cette même température. Or, cette souplesse et ces possibilités d'évolution sont indispensables aux molécules biologiques. C'est aussi cette souplesse de la liaison hydrogène et la grande polarité de la molécule d'eau qui vont, par exemple, permettre à l'eau de construire autour d'un ion un écran de molécules H₂O souple, résistant et couvrant tout l'espace autour de cet ion, l'empêchant de se combiner à nouveau avec des ions de signe opposé et le maintenant "dissous" au sein de l'eau. Beaucoup de molécules constituant d'autres liquides sont aussi polaires. Mais incapables d'établir suffisamment de liaisons hydrogène entre elles dans tout l'espace, pour former un réseau souple et résistant, elles sont incomparablement moins efficaces que l'eau pour dissoudre sels, acides ou bases.

3 - La liaison hydrogène est capable de transférer des ions H⁺ entre les molécules qu'elle lie. Cette propriété est très importante car elle est à l'origine de la réactivité des milieux aqueux,

sans elle, ceux-ci seraient inertes et la vie ne serait pas possible, car les molécules biologiques doivent en permanence réagir pour rester actives. On soupçonne que ce sont les molécules d'eau qui autorisent ces transferts d'ions H^+ en établissant certaines liaisons hydrogène spécifiques, en d'autres termes qu'elles donnent le feu vert pour que des molécules telles que des protéines puissent réagir. C'est peut-être là leur rôle fondamental, et ce serait grâce à cela que la vie est née dans l'eau et s'y poursuit (Figure I-10).

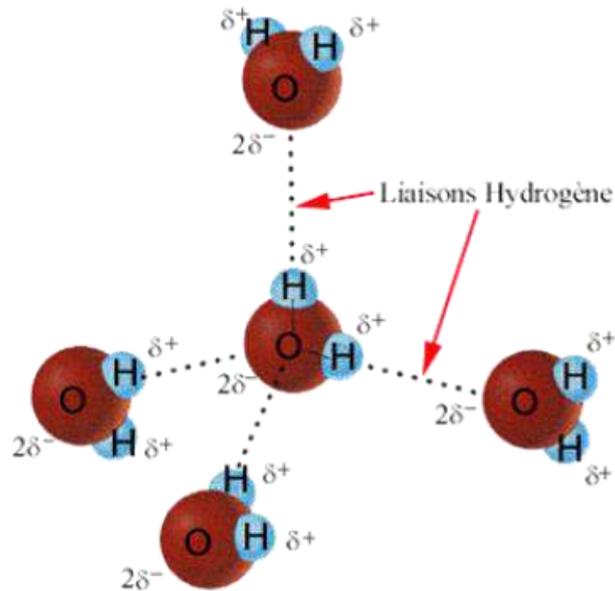


Figure I-10. Liaisons hydrogène entre les molécules d'eau.

Références

- [1] G. Férey, L'actualité chimique, (2007) 304.
- [2] C. Sanchez, J. Mater. Chem, 15 (2005) 3559.
- [3] K.C. Krogman, T. Druffel, M.K. Sunkara, Nanotechnology, 16 (2005) S338.
- [4] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, Chem. Soc. Rev, 40 (2011) 696.
- [5] V.A. Soloukhin, W. Posthumus, J.C.M. Brokken-zijp, J. Loos, G. De With, 43 (2002) 6169.
- [6] D.J. Collins, H.C. Zhou, J. Mater. Chem, 17 (2007) 3154.
- [7] G. Férey, F. Millange, M. Morcrette, C. Serre, M. Doublet, J.M. Grenéche, J.M. Tarascon, Angew. Chem, 46 (2007) 3259.
- [8] S. Takahashi, H.A Goldberg, C.A Feeney, D.P. Kaim, M. Farrell, K. O'Leary, D.R. Paul, Polymer, 47 (2006) 3083.
- [9] G. Schottner, K. Rose, U. Posset, J. Sol-gel Sci. Technol, 27 (2003) 71.
- [10] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, Angew. Chem. Int. Ed, 45 (2006) 5974.
- [11] C. Sanchez, F. Ribot, N. J. Chem. 18 (1994) 1047.
- [12] D. A. Loy, K. J. Shea, Chem. Rev. 95 (1995) 1442.
- [13] C. Morterra, G. Magnacca, Catal. Today. 27 (1996) 532.
- [14] A. E. Langroudi, C. Mai, G. Vigier, and R. Vassoile, J. Appl. Polym. Sci. 65 (1997) 2393.
- [15] M. Lira-Cantu, P. Gomez-Romero, Chem. Mater. 10 (1998) 704.
- [16] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, Science. 286 (1999) 947.
- [17] P. J. Hagrman, D. Hagrman, et J. Zubieta, Angew. Chem. 38 (1999) 2684.
- [18] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, et V. Laukhin, Nature. 408 (2000) 449.
- [19] C. Sanchez, G. J. A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, Chem. Mater. 13 (2001) 3083.
- [20] D. B. Mitzi, Chem. Mater. 13 (2001) 3298.
- [21] E. Cordoncillo, P. Escribano, F. J. Guaita, C. Philippe, B. Viana. 24 (2002) 165.
- [22] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J. P. Boilot, Mater. 15 (2003) 1994.
- [23] Y. Y. Yu, C. Y. Chen, W. C. Chen, Polymer. 44 (2003) 593.
- [24] F. Mammeri, E. L. Bourhis, L. Rozes, C. Sanchez, J. Mater. Chem. 15 (2005) 3811.
- [25] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, J. Mater. Chem. 15 (2005) 3592.
- [26] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, Nature. 442 (2006) 765.
- [27] M.A. Iramain, A.E. Ledesma, S.A. Brandán, J Mol. Struct. 1184 (2019) 156.
- [28] M. Sessolo and H. J. Bolink. Mater. 23 (2011) 1845.
- [29] X. L. Wang, Y. L. Wang, W. K. Miao, M. B. Hu, J. Tang, W. Yu, Z. Y. Hou, P. Zheng, et W. Wang, 29 (2013) 6545.

- [30] R. Bourzami, S. Eyele-Mezui, E. Delahaye, M. Drillon, P. Rabu, N. Parizel, S. Choua, P. Turek et G. Rogez, *Inorg Chem.* 53 (2014) 1194.
- [31] S. Eyele-Mezui, P. Vialat, C. Higly, R. Bourzami, C. Leuvrey, N. Parizel, P. Turek, P. Rabu, G. Rogez and C. Mousty *J. phys chem.* 119 (2015) 13342.
- [32] H. Wang, H. Ohnuki, H. Endo, et M. Izumi, *Bioelectrochemistry.* 101 (2015) 7.
- [33] A. Kaushik, R. Kumar, S. K. Arya, M. Nair, B. D. Malhotra, et S. Bhansali, *Chem. Rev.* 115 (2015) 4606.
- [34] H. AitYoucef, S. Chafaa, R. Doufnoun, T. Douadi, *J. Mol. Struct.* 1123 (2016) 143.
- [35] R. Bourzami, H. C. Ait Youcef, N. Hamdouni, M. Sebais, *Chem. Phys. Lett.* 711 (2018) 226.
- [36] H. C. AitYoucef, R. Bourzami, *J. Mol. Struct.* 1191 (2019) 224.
- [37] A.V. Gerasimenko, B.V. Bukvetskii, V.B. Logvinova, R.L. Davidovich, *Koord.* 22 (1996) 584.
- [38] P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 511.
- [39] M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. Llewellyn, J. Lee, J. Chang, S.H. Jhung, G. Férey, *Angew. Chem.* 45 (2006) 8227.
- [40] Kagan, C. R., Mitzi, D. B. & Dimitrakopoulos, C. D., *Science*, 286 (1999) 947.
- [41] Hill, C. L., *Chem. Rev.* 98 (1998) 2.
- [42] <https://www.techniques-ingenieur.fr>
- [43] R.R McGregor – Ed. Eyrolles, les silicones et leurs emplois, Paris (1955).
- [44] K .Bouchouit, Z. Essaidi, S. Abed, A. Migalska-Zalas, B. Derkowska, *Chemical Physics Letters* 455 (4-6), 270-274
- [45] F. Münz, "Polyamino carboxylic acids" published 20 (1938) 534.
- [46] N. M. Darwish, *Davis* (1963).
- [47] Fujii, Roger. (1978) 11.
- [48] RS. Yeh, YY. Wang, CC. Wan. *Water Res.* 29 (1995) 599.
- [49] B. Nowack, *Sci. Technol.* 36 (2002) 4016.
- [50] E. Repo, J. K. Warchoń, A. Bhatnagar, A. Mudhoo, M. Sillanpää, *Water Res.* 47 (2013) 4832.
- [51] L. Wu, H. Wang, H. Lan, H. Liu, J. Qu, *Sep. Purif. Technol.* 117 (2013) 123.
- [52] X. Ye, J. Zhang, Y. Zhang, Y. Lv, R. Dou, S. Wen, L. Li, Y. Chen, Y. Hu, *Chemosphere.* 164 (2016) 313.
- [53] M. Paolieri, F. Münz. *Chem.* 42 (2017) 140.
- [54] Z. Zhao, W. Dong, H. Wang, G. Chen, J. Tang, Y. Wu, *J. Hazard. Mater.* 350 (2018) 135.
- [55] W. Guan, B. Zhang, S. Tian, X. Zhao, *Appl. Catal. B* 227 (2018) 257.
- [56] R. Cheng, M. Kang, S. Zhuang, L. Shi, X. Zheng, J. Wang, *J. Hazard. Mater.* 364 (2019) 653.
- [57] M. Li, D. Wei, T. Liu, Y. Liu, L. Yan, Q. Wei, B. Du, W. Xu, *Purif. Technol.* 227 (2019) 115696.
- [58] A. Ali, and Sirard M, *Biol. Reprod.* 66 (2002) 905.

- [59] M. Menges, S. Rößner, C. Voigtländer, H. Schindler, N. A. Kukutsch, C. Bogdan, K. Erb, G. Schuler, M. B. Lutz, *J Exp Med.* 195 (2002) 15-22.
- [60] E. Schmelzer, E. Wauthier, L. M Reid, *Stem Cell.* 24 (2006) 1858.
- [61] Y. Song, Z. Huang, Y. Song, Q. Tian, X. Liu, Z. She, J. Jiao, E. Lu, Y. Deng, *Int. J. nanomedicine* 9 (2014) 3621.
- [62] Georges Hennen. *Biochimie.* Dunod, 96 (2001).
- [63] D. Hadzi. *Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding*, Wiley and Son, New- York, (1997).
- [64] A.Gerschel, *Liaisons intermoléculaires*, InterEditions/CNRS Editions. (1995).
- [65] T.W. Martin & Zygmunt S. Derewenda. The name is bond — H bond, *Nature Structural Biology* 6 (1999) 406.
- [66] G. C. Pimentel, A. L. Mc Clellan. *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, (1960).
- [67] S. N. Vinogradov, R. H. Linnell. *Hydrogen Bonding*, M. Dekker, New York, (1974).
- [68] G. A. Jeffrey, W. Saenger. *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer– Verlag, Berlin, (1991).
- [69] J. D. Watson.Crick, F. H. C, *Nature* 171 (1953) 738
- [70] Mc Quarrie, Rock, *Chimie générale*, De Boeck Université, troisième édition (1992).
- [71] A.D.Buckingham, *The hydrogen bond, Theoretical treatments of hydrogen bonding*, D.Hadži Ed. (1997) 12.
- [72] C.K.Mathews ,K.E.Van Holde, K.G.Ahern, Hardcover.*Biochemistry*,troisième edition (2001).
- [73] A.Anthony, G. R .Desiraju, R. K. R. Jetti, S. S.Kuduva, N. N. L .Madhavi,,A. Nangia, R.Thaimattam, et V.R.Thalladi. *Cryst. Engng. 1, Mater. Res. Bull. Suppl. S* (1998) 18.
- [74] G.R. Desiraju. *Chem. Commun.* pp (1997) 1476.
- [75] R. Yamdagni, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3504.
- [76] G.R. Desiraju, and T. Steiner. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology.* Oxford University Press. (1999).
- [77] G.R.Desiraju. *Acc. Chem. Res.* 24 (1991) 276.
- [78] S.Suzuki, P.G.Green, R.E.Bumgarner, S.Dasgupta, W.A.Goddard III, and G.A.Blake. *Science*, 257 (1992) 944.
- [79] D. A.Rodham, S.Suzuki, R.D.Suenram, F.J. Lovas, S.Dasgupta, W.A.Goddard III, et G.A.Blake. *Nature*, 362 (1993) 737.
- [80] V. R.Thalladi, S.Brasselet, H.C.Weiss, D.Blaser, A.K.Katz, H.L.Carrell,R. Boese, J.Zyss, A.Nangia, and G.R.Desiraju. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 2577.
- [81] N. N. L. Madhavi, A. K.Katz, H. L.Carrell, A.Nangia, &G.R. Desiraju. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. (1997) 1954.
- [82] J. F.Malone,C.M.Murray, M.H.Charlton, R.Docherty. & A.Lavery. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 3436.

- [83] M. Nishio, Y. Umezawa, K. Honda, S. Tsuboyama and H. Suezawa, Cryst.Eng. 11 (2009) 1788.
- [84] N. N. L .Madhavi, C.Bilton, J.A.K. Howard,F.H. Allen, A. Nangia. & G.R.Desiraju. New J. Chem. 24 (2000) 4.
- [85] J.Gaultier, and C. Hauw. La liaison hydrogène bifide. Acta cryst B, 25 (1969) 48.
- [86] M.C. Etter. Chem. Res. 23 (1990) 120.
- [87] J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, N.L. Chang. Chem.Int .Ed .Engl. 34 (1995) 1555.

Chapitre 2

Synthèse et caractérisation de nouveaux composés hybrides

- 1- EDTA DIPERCHLORATE TÉTRA HYDRATE*
- 2- DICHLORURE D'EDTA TRI HYDRATÉ*
- 3- CHLORURE D'EDTA MONOHYDRATÉ*

I- INTRODUCTION :

Les matériaux hybrides représentent une nouvelle génération de matériaux possédant des applications prometteuses. La conception de nouveaux matériaux dotés de propriétés physiques ou chimiques utiles, notamment en ce qui concerne le comportement électrique, magnétique et catalytique, est un thème majeur de la science des matériaux [1-12]. De nos jours beaucoup d'attention a été donnée aux cristaux organiques-inorganiques hybrides en raison de leurs grandes hyper-polarisabilité et haute résistance au dommage laser par rapport aux matériaux inorganiques. Leur synthèse a attiré l'attention de plusieurs chercheurs à travers le monde entier, ils peuvent servir de mimes pour expliquer certains comportements des macromolécules biologiques in vivo, vu qu'ils sont très riches en interactions intermoléculaires via des ponts hydrogène.

Dans ce chapitre, Nous nous sommes intéressés à la synthèse de ces composés à matrice organique et anion minéral. Trois nouveaux composés hybrides organique-inorganique ont été obtenu : EDTA diperchlorate tétra hydrate ($C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$) (I), di-chlorure d'EDTA trihydraté : $C_{10}H_{18}N_2O_8^+$, $2Cl^-$, $3H_2O$ (II) et chlorure d'EDTA monohydraté $C_{10}H_{17}N_2O_8^{+2}$, Cl^- , H_2O (III) ont été synthétisé en utilisant l'(EDTA) comme matière première, leurs structures ont été identifié par diffraction des rayons X sur monocristal.

II- SYNTHESE DES COMPOSES HYBRIDES :

Toutes les reactions de synthèses sont réalisées dans un milieu aqueux et en atmosphère non contrôlée.

II. 1. Synthèse du composé hybride (I) :

Les monocristaux sont obtenus après chauffage et par évaporation lente, d'un mélange de l'EDTA et de l'acide perchlorique avec un rapport 1/2. La solution est maintenue sous agitation pendant 20 minutes. Après un mois des cristaux transparents sous forme de plaquettes se sont formés.

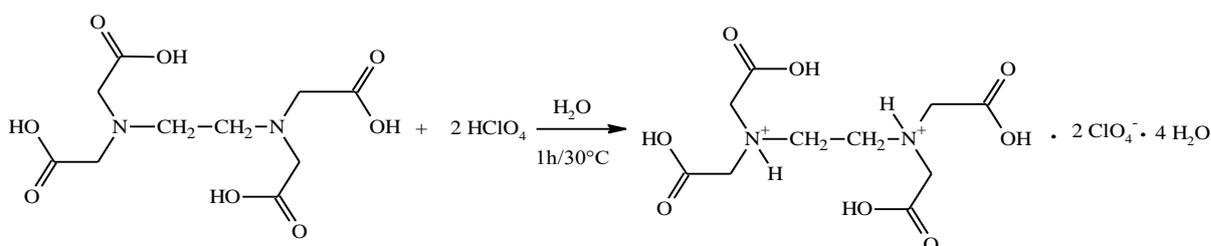


Schéma II-1. Schéma réactionnel du composé (I).

II. 2. Synthèse du composé hybride (II) :

Des cristaux transparents sous forme prismatique correspondant au composé (II) ont été obtenus après évaporation lente d'une solution d'EDTA et l'acide chlorhydrique avec les rapports 1/2, préparée en faisant dissoudre l'EDTA dans un minimum d'eau distillé en ajoutant de l'acide chlorhydrique. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 20mn.

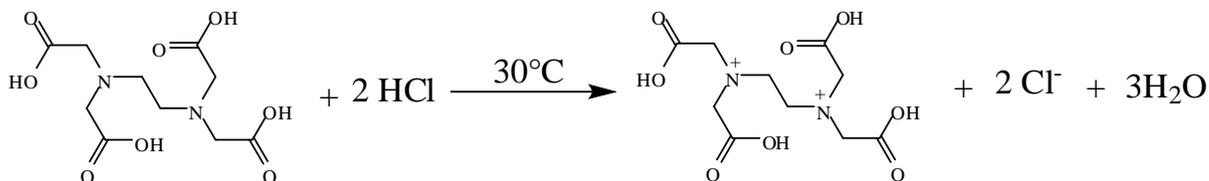


Schéma II -2. Schema réactionnel du composé (II)

II. 3. Synthèse du composé hybride (III) :

Les monocristaux du composé (III) sont obtenus à partir d'une évaporation lente d'une solution aqueuse équimolaire contenant en EDTA et de l'acide chlorhydrique, sous agitation pendant 20 minutes. Après une semaine, des cristaux transparents se sont formés.

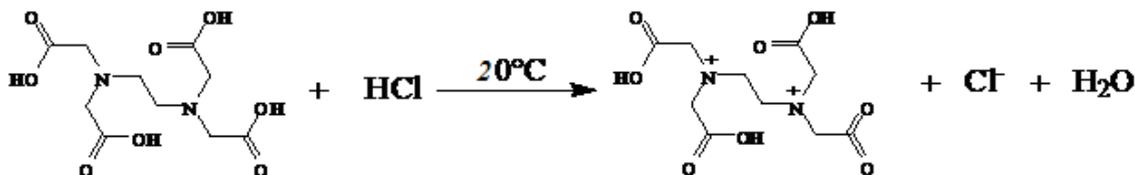


Schéma II -3. Schema réactionnel du composé (III).

III- ETUDE STRUCTURALE DU COMPOSE (I) :

- Enregistrement des intensités :

La collection des données a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à géométrie kappa Gemini (Rigaku OD, 2018) équipé d'un détecteur Atlas de type CCD sur un monocristal de dimension 0.33 x 0.19 x 0.07 mm, en utilisant la radiation K_α de Cu ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les conditions d'enregistrement et les données cristallographiques sont consignées dans le (tableau 1).

• **Résolution et affinement de la structure :**

Les intensités ont été recueillies au moyen du logiciel CrysAlisPro^[13]. Correction de polarisation de Lorentz, indexation de réflexion, cellule unitaire le raffinement des paramètres, l'intégration des pics et la détermination du bruit de fond ont été effectués avec le Logiciel CrysAlisPro^[13]. L'ensemble résultant de (hkl) a été utilisé pour la solution et le raffinement de la structure. Une correction d'absorption analytique a été appliquée en utilisant les faces modélisées du cristal^[14]. Le structure a été résolue avec le programme de solution de structure ShelXT^[15] en utilisant le phasage intrinsèque méthode de résolution et en utilisant Olex2^[16] comme interface graphique. La structure correspondante était affinée avec la version 2018/3 de ShelXT^[17] en utilisant la minimisation des moindres carrés. Le coefficient d'absorption de ce matériau est de 3.640 mm^{-1} à cette longueur d'onde ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) (tableau 1). La valeur de Z est 0.5. Cela signifie que seule la moitié de l'unité de formule est présente dans l'unité asymétrique, l'autre moitié étant constituée d'atomes de symétrie équivalents. Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique, distances inter atomiques et angles de liaisons sont donnés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3, 4 (Annexe I).

La représentation en perspective du composé (I) avec la numérotation des atomes est donnée à la figure II-1.

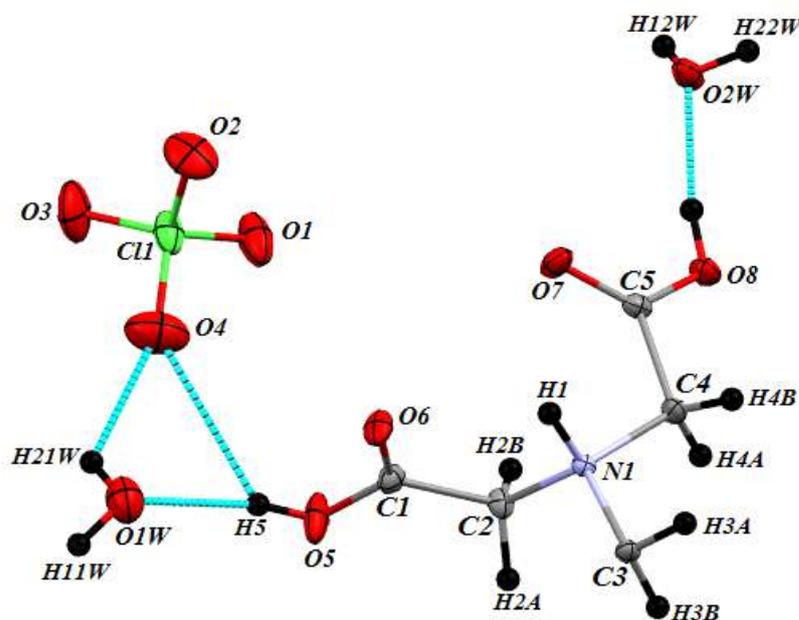


Figure II-1. ORTEP de l'unité asymétrique du composé (I).

Tableau 1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement :

<u><i>Données cristallographique</i></u>	
Formule brute	$C_{10}H_{18}N_2O_8^{+2}, 2ClO_4^-, 4H_2O$
Masse molaire: g.mol ⁻¹	565.23
Système cristalin	monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /n
a ; Å	5.5218(4)
b ; Å	13.9162(12)
c ; Å	14.3739(14)
α ; deg	90
β ; deg	99.535 (8)
γ ; deg	90
V ; Å ³	1089.27(16)
Z	2
Densité calculée; g.cm ⁻³	1.723
Dimensions du cristal ; mm ³	0.33 x 0.19 x 0.07
Coefficient d'absorption (CuKα) ; mm ⁻¹	3.640
<u><i>Conditions d'enregistrement des intensités diffractées</i></u>	
Radiation	CuKα
Diffractomètre	géométrie kappa Gemini (Rigaku OD, 2018)
Mode de balayage	ω scans
Limites des h k l	-6 ≤ h ≤ 6 -16 ≤ k ≤ 16 -15 ≤ l ≤ 17
limites d'enregistrement en θ ; deg	4.452/66.964
<u><i>Condition pour les affinements structuraux</i></u>	
Nombre de réflexions enregistrées	
Avec I > 2σ(I)	1773
Paramètres	163
R	0.0692
Rw	0.1742
Premier pic de densité électronique	
Résiduelle, e ⁻ Å ⁻³	1.819 et -0.813
G.O.F	1.047

• **Description de la structure :**

La détermination structurale du composé (I) a permis d'établir le modèle structural, dont l'unité asymétrique est constituée d'un anion perchlorate et d'un cation organique d'EDTA protonée présente un centre d'inversion au niveau de la liaison C3-C3 aliphatique centrale, en raison de cette propriété géométrique, l'unité asymétrique de l'EDTA diperchlorate tétra l'hydrate contient une moitié de cation organique monoprotoné (H_2EDTA^{2+}) et la seconde moitié peut être générée par symétrie, autre point commun que la molécule d'EDTA protonée dans le cristal conserve les conformations trans, et deux molécules d'eau. La jonction entre ces entités est assurée par des liaisons hydrogène moyennes de type N-H...O et O-H...O, et faibles de type C-H...O (Figure II-1).

La structure cristalline se présente sous forme de couches mixtes cation molécule-d'eau (2), qui s'alternent avec des couches mixtes anion perchlorate molécule-d'eau (1).

Les entités cationiques s'enfilent le long de l'axe \vec{c} à $b = 0$ et $b = 1/2$, formant ainsi des couches orientées inversement aux cations de la couche située à $b = 1/2$, ceci est dû à l'existence d'un plan de glissement de type c qui est perpendiculaire à l'axe \vec{b} (Figure II-2 et II-3).

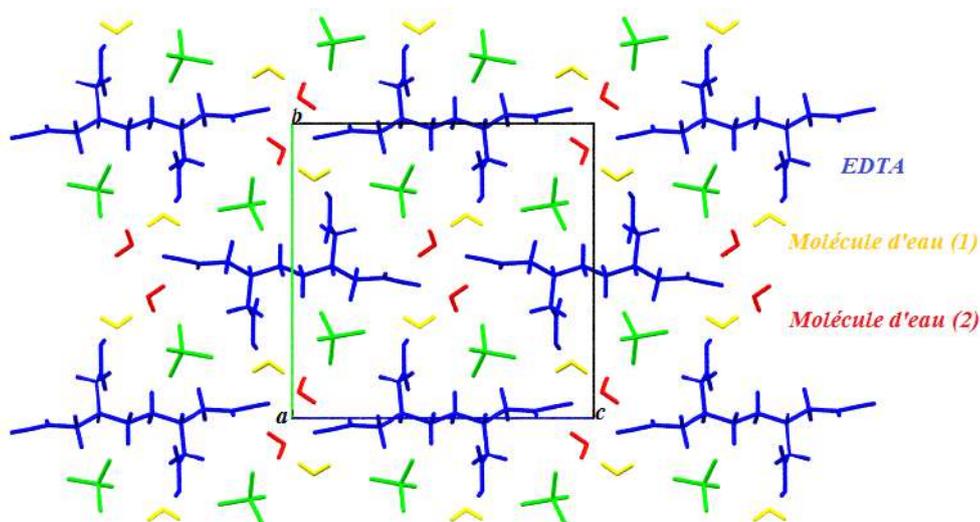


Figure II-2. Empilement de la structure parallèlement au plan (\vec{b} , \vec{c}).

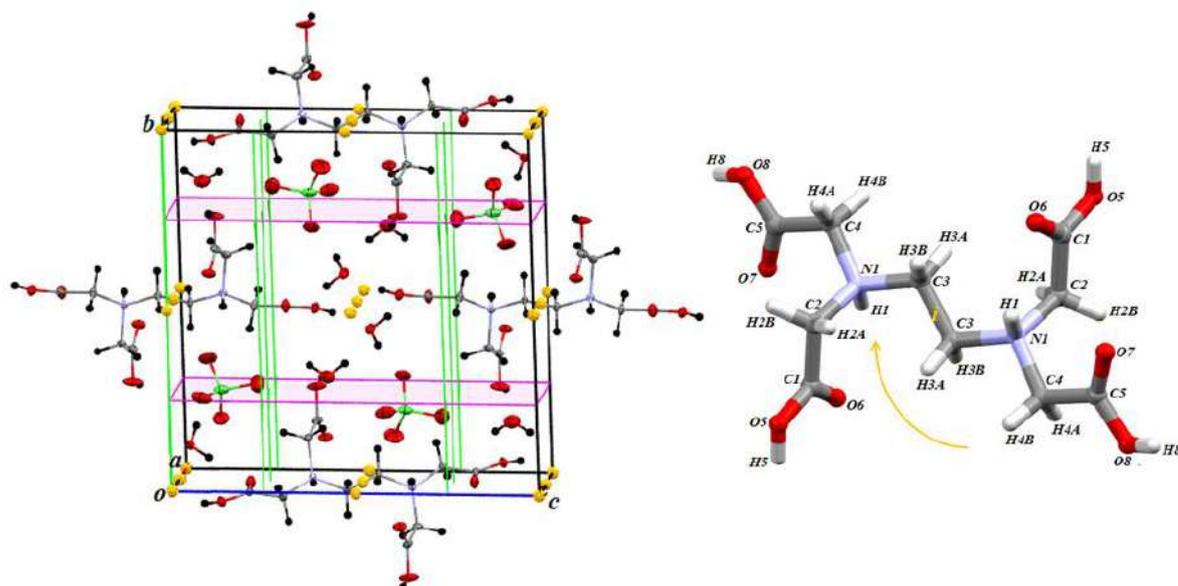


Figure II-3. L'élément de symétrie du D'EDTA diperchlorate tétra hydrate.

- **Environnement du cation :**

L'entité cationique est environnée par un seul cation et cinq anions différents et quatre molécule d'eau, établissant ainsi quatorze liaisons hydrogène, dont six modérées: une de type N-H...O qui est à deux centres, cinq de type O-H...O, et huit liaisons faibles de type C-H...O. Dans ces douze liaisons le cation est donneur de proton, cependant, il est une fois accepteur via son atome d'oxygène O7. L'entité cationique présente quatre liaisons à trois centres via les atomes H4B ; H2B ; H5 ; H3B respectivement du cation avec les atomes d'oxygène de l'anion perchlorate, et une molécule d'eau O1W, et un cation EDTA. On note aussi la présence de deux liaisons chélatée entre l'atome H4B, l'atome H3A du cation, et l'atome O1 de l'anion perchlorate, et entre l'atome H4A, H3B du cation, et l'atome O6 de notre cation (Figure II-4).

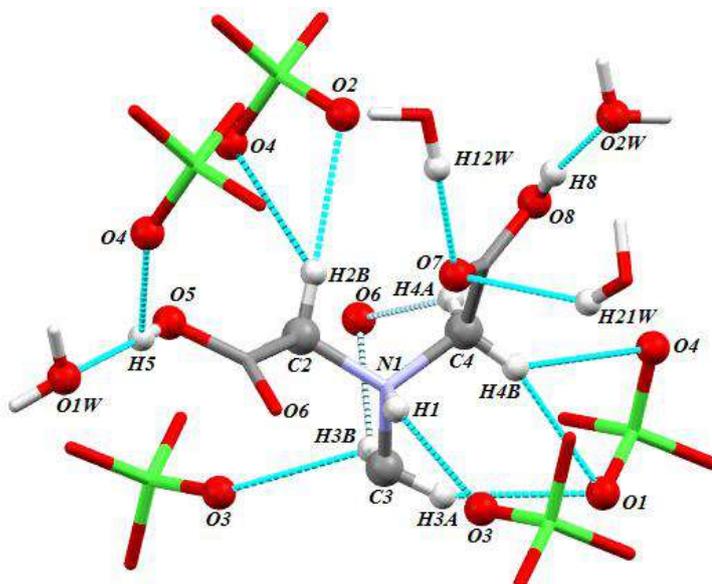


Figure II-4. Environnement du cation EDTA.

- **Environnement de l'anion :**

L'ion perchlorate est entouré de quatre cations, et trois molécules d'eau formant ainsi onze liaisons hydrogène : une de type N-H...O, quatre de type O-H...O et six de type C-H...O. (Figure II-5).

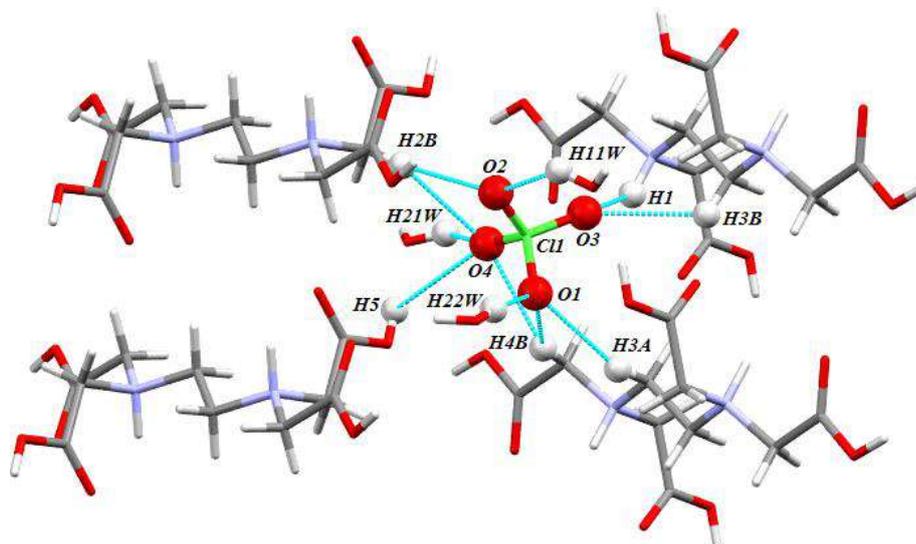


Figure II-5. Environnement de l'anion perchlorate.

- **Les liaisons hydrogène :**

Le composé étudié est engagé dans dix-neuf liaisons hydrogène, dont neuf fortes de type O-H...O, une liaison moyenne de type N-H...O et neuf liaisons faibles de type C-H...O qui renforcent la cohésion de l'édifice cristallin (tableau 2).

Tableau 2: Liaisons hydrogène dans le composé **EDTA diperchlorate tétra hydrate**.

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H.....A</i> (Å)	<i>D.....A</i> (Å)	<i>D-H.....A</i> (°)
N1-H1....O3	0.980	2.090	2.813	129.09
O5-H5....O4	0.820	2.662	3.0133	118.06
O8-H8....O2w	0.820	1.743	2.554	169.39
O1w-H21w ...O7	0.850	2.586	3.335	147.45
O2w-H12wO7	0.851	2.006	2.828	161.95
O5-H5...O1w	0.820	1.811	2.622	169.46
O1w-H11w....O2	0.849	2.340	2.913	125.12
O2w-H22w....O1	0.813	2.055	2.862	171.56

O1w-H21w...O4	0.850	2.090	2.668	124.83
O1w-H11w...O2w	0.849	2.380	3.074	139.24
C3-H3B...O6	0.970	2.369	3.179	140.58
C4-H4A...O6	0.970	2.410	3.191	137.36
C3-H3A...O1	0.970	2.536	3.304	148.97
C3-H3B...O3	0.970	2.623	3.230	120.87
C4-H4B...O1	0.970	2.578	3.479	154.55
C4-H4B...O4	0.970	2.597	3.324	131.88
C2-H2B...O2	0.970	2.438	3.403	173.30
C2-H2B...O4	0.970	2.611	3.311	129.26
C2-H2A...O1w	0.970	2.413	3.208	138.90

Réseau de liaison hydrogène du composé (I) :

- Liaisons hydrogène de type N-H...O :

La structure cristalline du composé EDTA diperchlorate tétra hydrate est assurée par une seule liaison hydrogène de type N-H...O entre cation et anion, elle est mise en jeu entre les atomes H1 du cation (EDTA) et O3 de l'anion perchlorate, suite à l'existence d'un centre d'inversion i . Cette liaison forme de chaîne finie notée **D** (Figure II-6). Le graphe quantitatif s'écrit : $N_1 = D$.

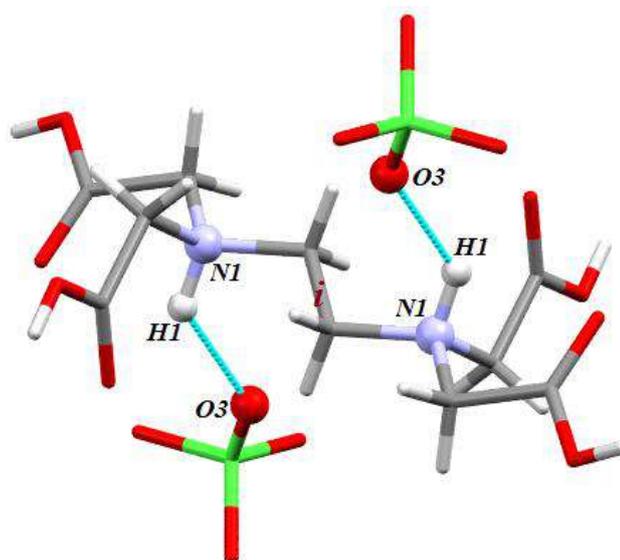


Figure II-6. Modèle de la liaison N-H...O.

Liaisons hydrogène de type O-H...O:

(a) Liaisons hydrogène de type O-H...O entre cation et anion :

La structure étudiée établit une seule liaison hydrogène de type O-H...O entre cation EDTA et anion perchlorate, et forme de chaîne finie notée **D** (Figure II-7). Le graphe quantitatif s'écrit: $N_1 = D$.

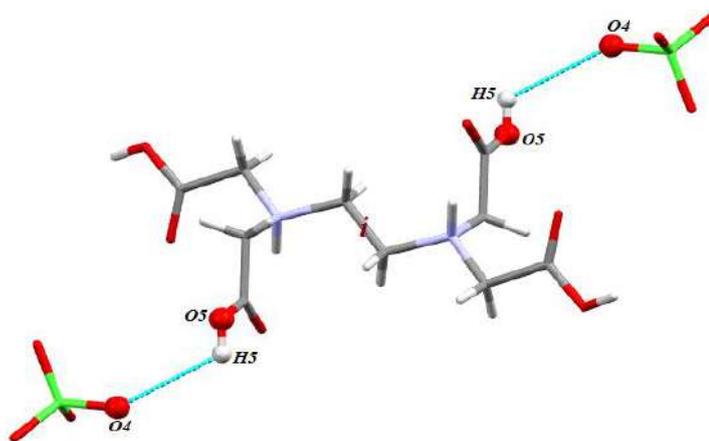


Figure II-7. Modèle de la liaison O-H...O.

La jonction entre les cations et anions est assurée par les liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O via respectivement les atomes d'oxygène O3 et O4 de l'anion perchlorate $Cl(1)O_4^-$, donnant ainsi des chaînes infinies $C_2^2(9)$ qui s'enchaînent en zig-zag le long de la diagonale du plan (\vec{a}, \vec{c}) , et se déploient le long de l'axe \vec{b} , et donne ainsi des cycles de huit atomes donneurs, et huit atomes accepteurs et un degré de 42, ces cycles formant un réseau bidimensionnel de cycles $R_8^4(42)$. (Figure II-8).

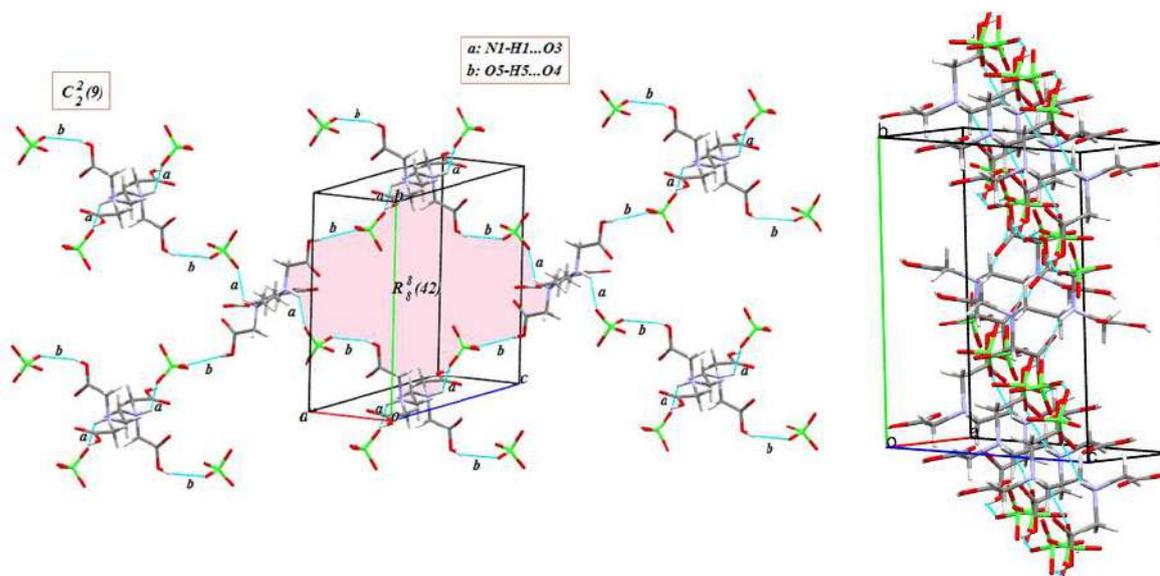


Figure II-8. Enchaînement des liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O entre cation-anion.

(b) Liaisons hydrogène de type O-H...O entre cation et molécule d'eau:

La structure étudiée présente quatre liaisons hydrogène moyennes de type O-H...O, entre cation et molécule d'eau. Ces liaisons hydrogène ont comme un motif **D**. Le graphe unitaire entre les cations s'écrit : $N_1 = \mathbf{DDDD}$ (Figure II-9).

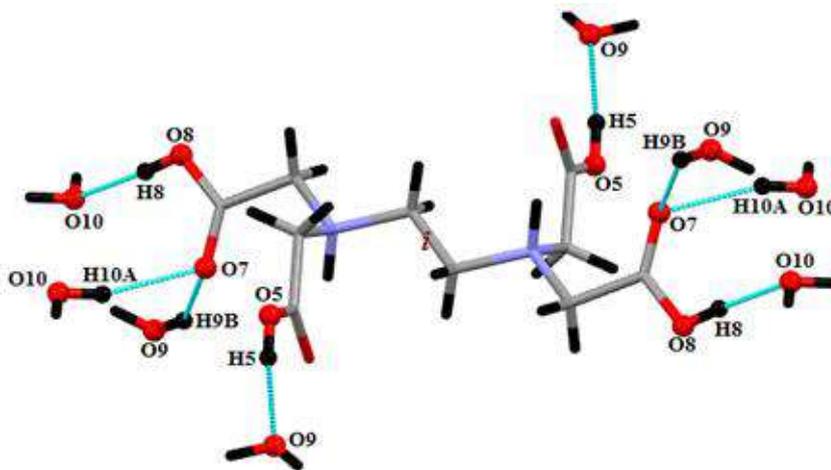


Figure II-9. Modèle de la liaison O-H...O entre cation-molécule d'eau.

La jonction entre les cations et des molécules d'eau est assurée par les liaisons hydrogène de type O-H...O via:

- ✓ Les atomes d'oxygène de la u molécule d'eau (2), appartenant à la même couche (Figure II-10).
- ✓ Les atomes d'oxygène de la molécule d'eau (1), appartenant à l'autre couche (Figure II-11).

La combinaison binaire via la molécule d'eau (2), donne des chaînes infinies $C^2_2(13)$ et des cycles $R^4_4(12)$, ce qui conduit à des couches mixtes cation-molécules d'eau (2) qui se déploient le long de l'axe \vec{c} , et s'alternent le long de l'axe \vec{b} . (Figure II-10).

La combinaison binaire via de la molécule d'eau H_2O (1), donne des chaînes infinies $C^2_2(10)$ et des cycles $R^8_8(45)$, qui se déploie en zigzag le long de la diagonale du plan (\vec{a}, \vec{c}) (Figure II-11a), et formant ainsi un réseau bidimensionnel de cycle noté $R^8_8(45)$ (Figure II-11b).

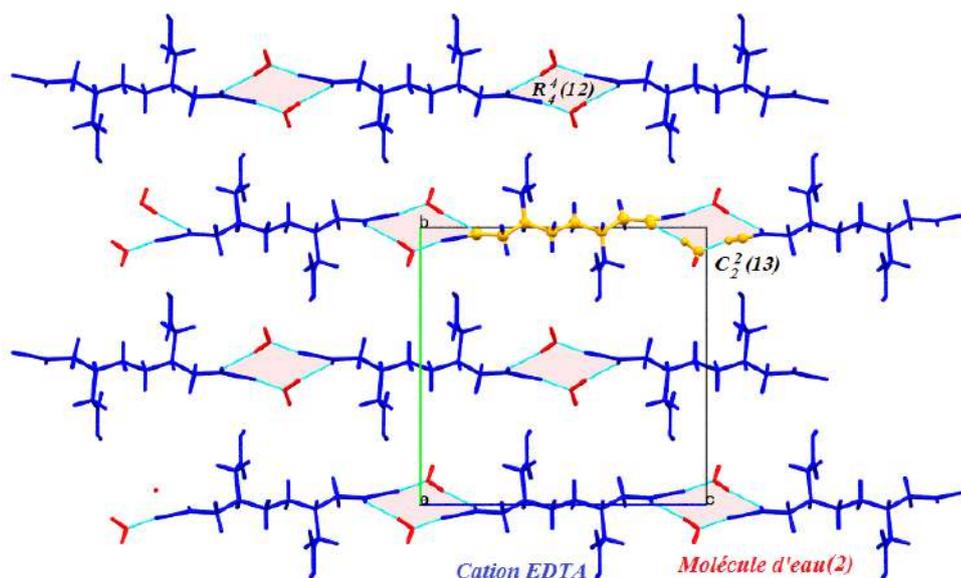


Figure II-10. Graphes quantitatifs binaire des liaisons hydrogène de type O-H...O entre cation-Molécule d'eau (2).

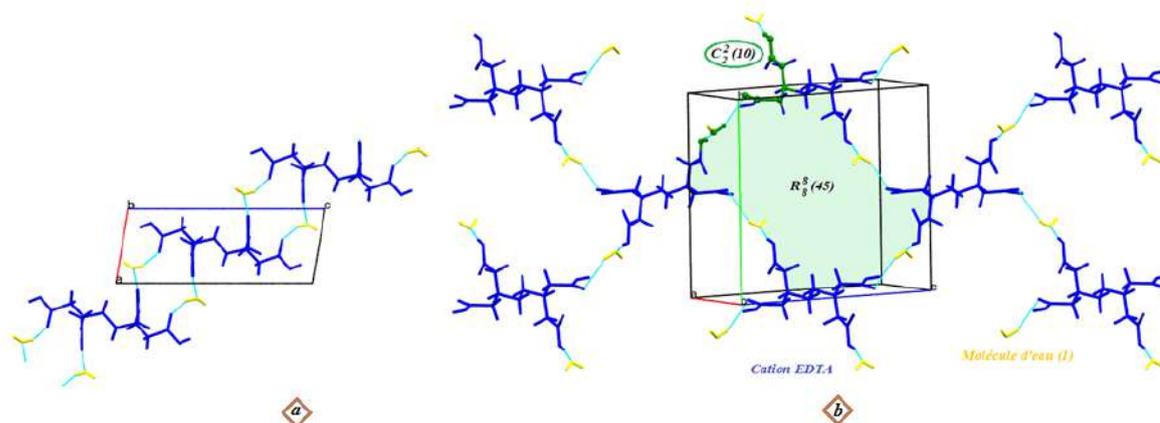


Figure II-11. Graphes quantitatifs binaire des liaisons hydrogène de type O-H...O entre cation-Molécule d'eau (1).

(c) Liaisons hydrogène de type O-H...O entre anion et molécule d'eau :

La cohésion de la structure du composé EDTA diperchlorate tétra hydrate est assurée par quatre liaisons hydrogène modérées de type O-H...O, qui sont établies entre les molécules d'eau et l'anion. Ces liaisons forment des chaînes finies notées **D**. Le graphe unitaire des liaisons hydrogène de type O-H...O s'écrit: $N_1 = \mathbf{DDDD}$. (Figure II-12).

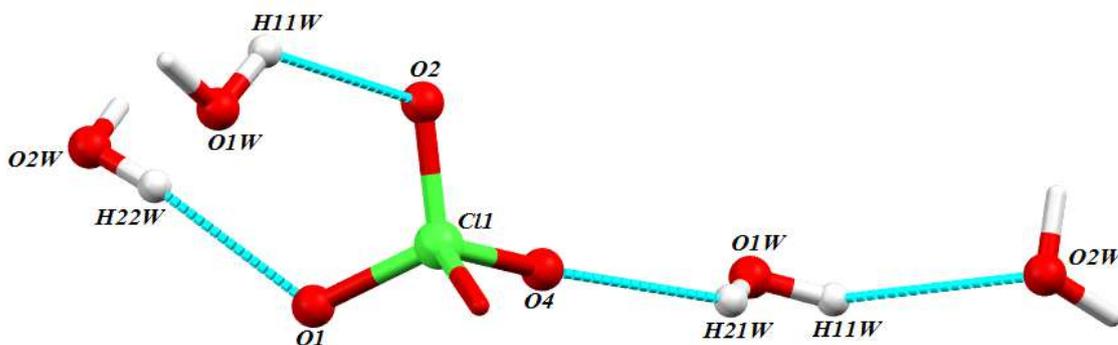


Figure II-12. Modèle de la liaison O-H...O entre anion et molécule d'eau.

La combinaison binaire via des molécules d'eau (1) conduit à des chaînes infinies $C_2^1(6)$, ce qui conduit à des couches mixtes anion perchlorate-molécules d'eau (1) qui se déploient en zigzag le long de l'axe \vec{c} , (Figure II-13a). Les molécules d'eau (2) conduisent à des cycles $R_7^8(20)$ qui assurent la jonction entre ces couches mixtes anion-molécule d'eau (1) qui se déploient en zigzag le long de l'axe \vec{a} . (Figure II-13b).

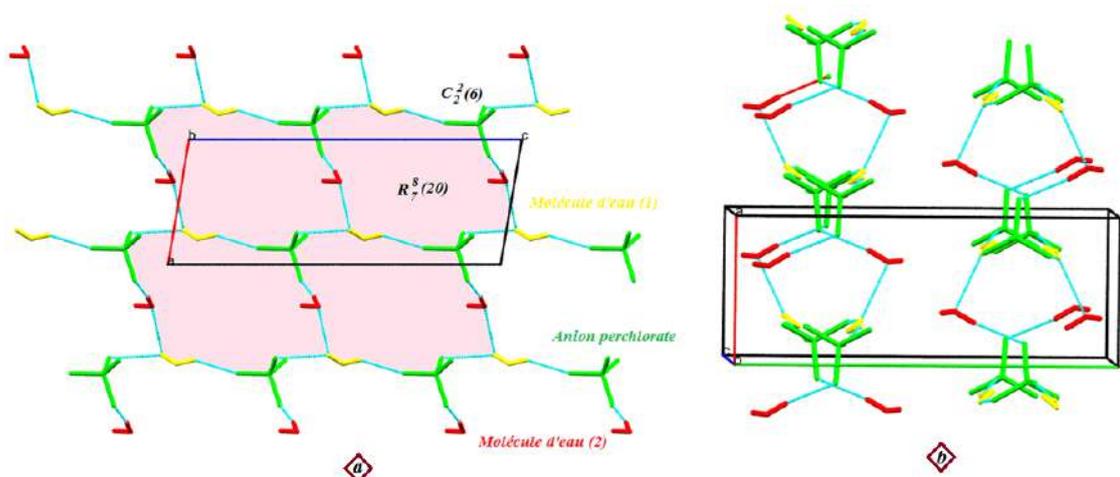


Figure II-13. Graphes quantitatifs des liaisons hydrogène de type O-H...O entre d'anion et molécule d'eau.

Les molécules d'eau dans cette structure jouent le rôle de donneurs et le rôle d'accepteurs en même temps.

◆ Molécules d'eau (2) assurent La jonction entre :

- Les entités cationiques qui se déploient et s'alternent le long de l'axe \vec{c} à $b = 0$ et $1/2$ suite à la combinaison binaire des liaisons O-H...O (Figure II-10).
- Les couches mixtes anion molécule d'eau (1), qui se déploient et s'alternent le long de l'axe \vec{a} à $b = 1/4$ et $3/4$ suite à la combinaison binaire des liaisons O-H...O. (Figure II -13b).

◆ Molécules d'eau (1) assurent La jonction entre :

- Les entités cationiques via des molécules d'eau (1), qui se déploient en zigzag le long de la diagonale du plan (\vec{a} , \vec{c}). (Figure II-11a).
- Les entités anioniques qui se déploient en zigzag le long de l'axe \vec{c} à $a = 1/3$ et $2/3$. (Figure II-13b).

Donc la jonction entre des couches mixtes cationique-molécule d'eau(2) et entre des couches anionique-molécule d'eau (1) est assurée principalement via des cycles avec différents degrés de liaisons hydrogène de type O-H...O, N-H...O et via les atomes accepteurs et les atomes donneur du cation EDTA, d'anion perchlorate, et des molécules d'eau. (Figure II-14).

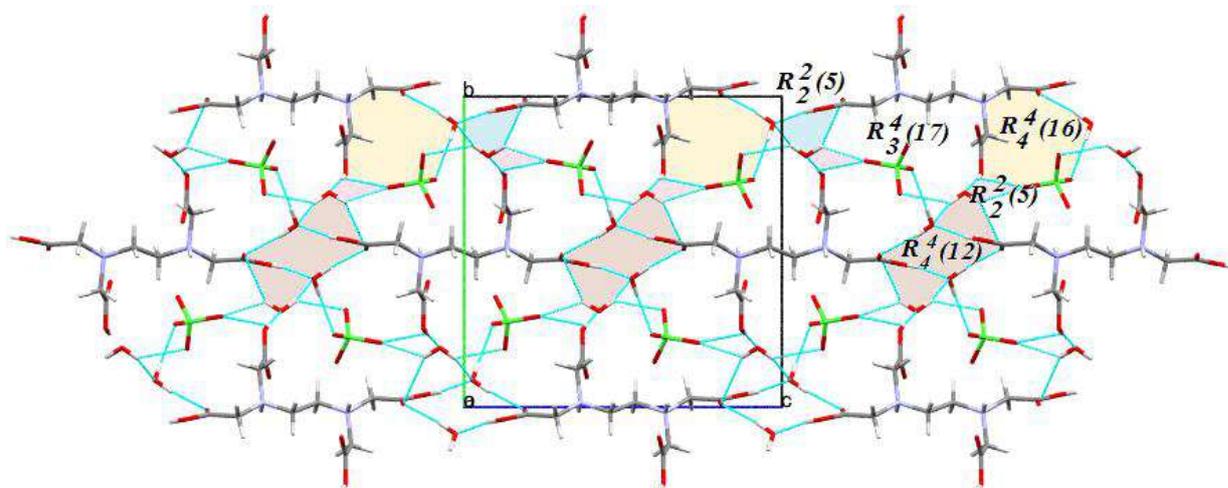


Figure II-14. Réseau de liaisons hydrogène entre les couches cationiques-molécule d'eau(2) et couches anioniques-molécule d'eau(1).

Liaisons hydrogène de type C-H...O:

(a) Liaisons hydrogène de type C-H...O entre cation:

Le composé étudié présente deux liaisons faible de type C-H...O entre cations, qui sont mises en jeu entre l'atome H4A et O6 ; H3B et O6 assurent la jonction entre les cations appartenant à la même couche (Figure II-15b). Ces liaisons sont des chaînes infinies C(6) (Figure II-15a). L'étude des graphes binaires du modèle des deux liaisons hydrogène de type C-H...O établies entre les cations met en évidence :

1- une chaîne infinie $C_2^2(12)$ qui assurent respectivement la jonction entre les entités cationiques appartenant à la même couche (Figure II-15a).

2- Un cycle possédant un atome donneur, deux atomes accepteurs et un degré de 6 qui se déploie en zigzag le long de l'axe \vec{a} , suite à l'existence d'un centre d'inversion (i) et forme un

cycle $R^2_2(14)$. Cette liaison forme des dimères cationiques, qui se développent le long de l'axe \vec{a} à $b = 0$ et $1/2$ (Figure II-15b).

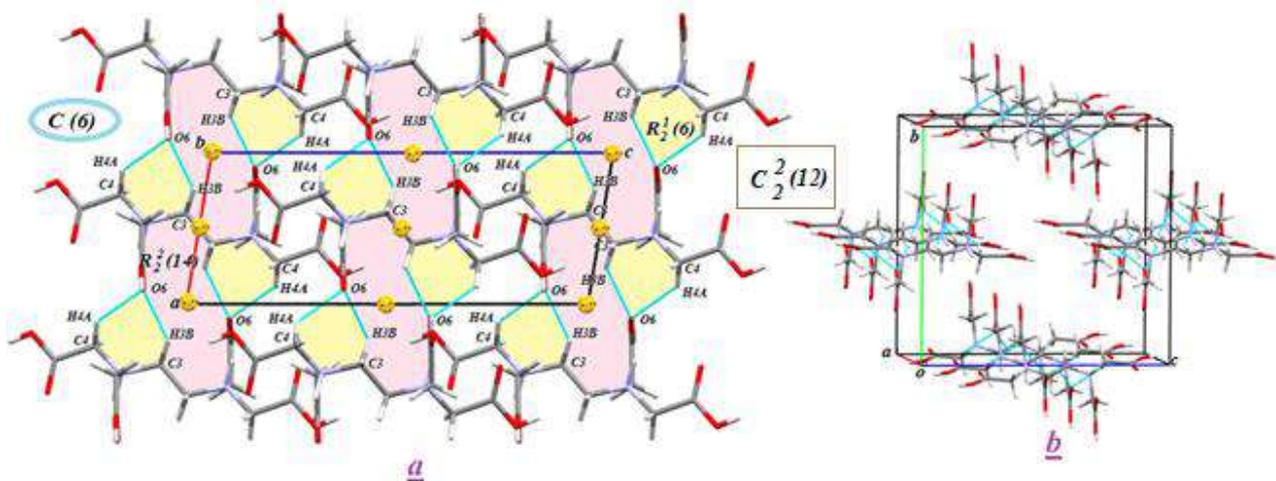


Figure II-15. Modèle de la liaison C-H...O entre les cations.

(b) Liaisons hydrogène de type C-H...O entre cation-anion et cation-molécule d'eau:

Le composé (I), présente sept liaisons hydrogène de type C-H...O, dont six liaisons établies entre l'entité cationique et l'entité anionique, et une liaison entre cation- molécule d'eau(1). Chaque liaison forme une chaîne finie et donne le modèle **D**. (Figure II-16).

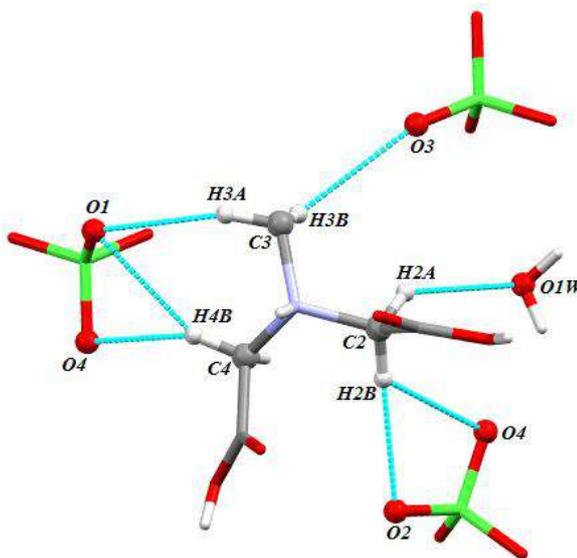


Figure II-16. Modèle de la liaison C-H...O entre cations-anions et cation-molécule d'eau.

La combinaison binaire des liaisons hydrogène de type C-H...O entre cations-anion donne des cycles avec différents degrés de liaisons hydrogène qui se développent en zigzag le long de la diagonale du plan (\vec{a}, \vec{c}) , formant ainsi un réseau bidimensionnel de cycle et de chaînes infinies (Figure II-17).

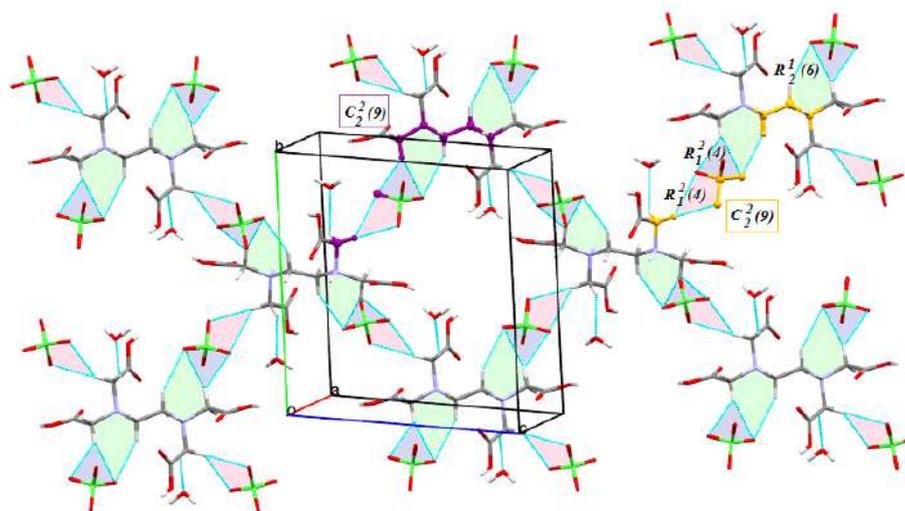


Figure II-17. Graphe des liaisons C-H...O entre cations et anions.

L'association des trois réseaux de liaisons hydrogène à savoir : N-H...O, O-H...O, et C-H...O conduit à un réseau tridimensionnel qui assure la jonction entre les différentes entités et maintient la stabilité de la structure.

IV- ETUDE SPECTROSCOPIQUE :

- Spectre UV-Visible :

Etude le spectre d'absorption du composé (I) fait dans l'eau distillée (Figure II-18), montre que le cristal est transparent dans le visible, cependant il montre deux bandes d'absorption dans le domaine UV, la première bande située à 205 nm et la seconde bande à 234 nm, ces bandes peuvent être attribuées aux transitions électroniques de type $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ respectivement.

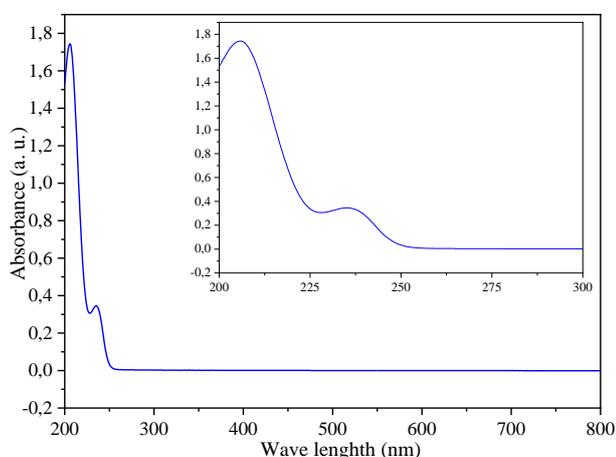


Figure II-18. Spectre UV-Visible du composé (I).

- **La spectroscopie infrarouge (IR) :**

Les bandes observées dans le spectre infrarouge (IR) du composé (I) (Figure II-19), proviennent des vibrations internes du cation de l'EDTA diprotoné, des anions perchlorate, des vibrations des molécules d'eau et des vibrations des liaisons hydrogène.

Le spectre montre également l'apparition de bandes larges et intenses situées entre 3638 cm^{-1} et 2989 cm^{-1} qui sont dus aux vibrations des molécules d'eau, les vibrations des OH dans les groupes carboxyliques acides, les liaisons hydrogène et CH aliphatiques. Alors que les nouvelles bandes observées à 1113 cm^{-1} et 1087 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique de ClO_4^- .

Une faible bande, apparaît aux alentours de 2318 cm^{-1} est due aux vibrations des liaisons hydrogène formée par les molécules d'eau.

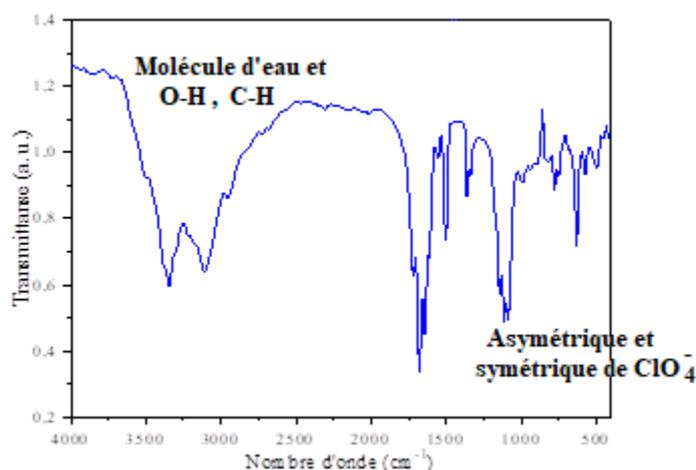


Figure II-19. Spectre IR du composé (I).

- **Études calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :**

Le thermogramme DSC du composé (I) (Figure II-20) présente un phénomène exothermique à 142°C avant de fondre à 273°C . De plus, un effet exothermique à 412°C , ces pics sont en accord avec les résultats d'analyse ATG. Notant que, le composé est thermiquement stable après déshydratation jusqu'à 237°C .

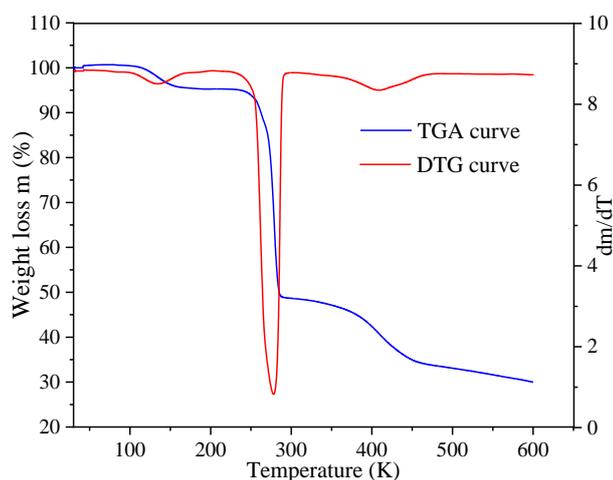


Figure II-20. En bleue L'ATG et en rouge DSC du composé (I).

Analyse de la surface d' Hirshfeld (HS) :

L'analyse SH est un outil efficace pour l'étude des interactions intermoléculaires. La taille et la forme de la HS permettent des investigations qualitatives et quantitatives dans les cristaux moléculaires [18]. En outre, la distinction des régions de particularité l'intérêt pour les interactions intermoléculaires est obtenu par la cartographie du contact de la distance normalisé (d_{norm}), ou la distance de tout point SH au noyau le plus proche extérieur (d_e) ou intérieur (d_i) à la surface en tenant compte des rayons de van der Waals (vdW) des atomes [19] sont simulées et tracé avec le logiciel Crystal Explorer. La surface d_{norm} 3D a été utilisée pour identifier les interactions intermoléculaires étroites. (Figure II-21)

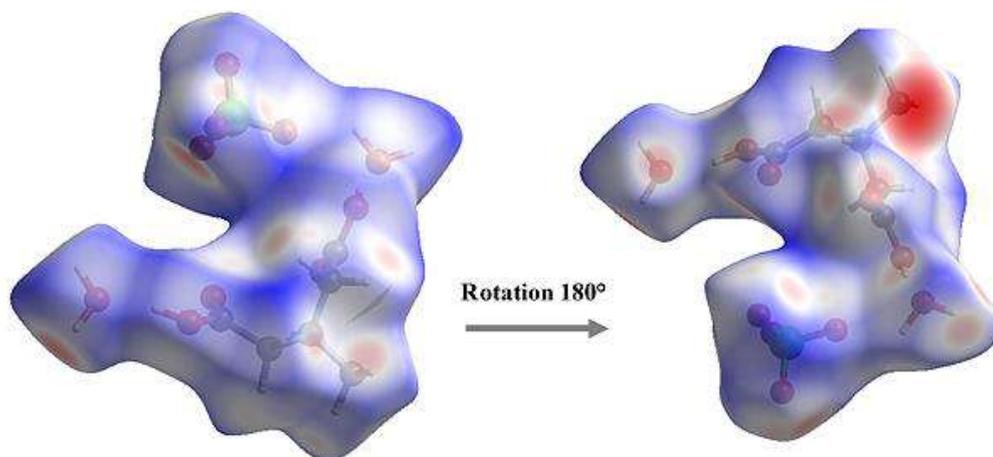


Figure II-21. SH du composé du titre: surface d_{norm} 3D.

L'analyse HS de la molécule a montré $H\cdots O/O\cdots H$, $H\cdots H$, $O\cdots O$, contacts $H\cdots C/C\cdots H$ et $C\cdots O/O\cdots C$ de 78,3, 13,2, 6,8, 0,2 et 1,5 % respectivement, ce qui révèle que les principales interactions intermoléculaires sont les interactions $H\cdots O/O\cdots H$, notant qu'il existe d'autres

contacts qui représentent moins de 0,5 % au total. Ce résultat est en bon accord avec la DRX Analyse. Le contact H...H est représenté par une zone dans les régions médianes et le contact O...O est représenté par une zone en bas, tandis que les contacts C...H/H...C sont représentés par un petit en bas et à droite, enfin les interactions C...O/O...C sont représentées par une petite zone linéaire du milieu vers le haut (Figure II-22).

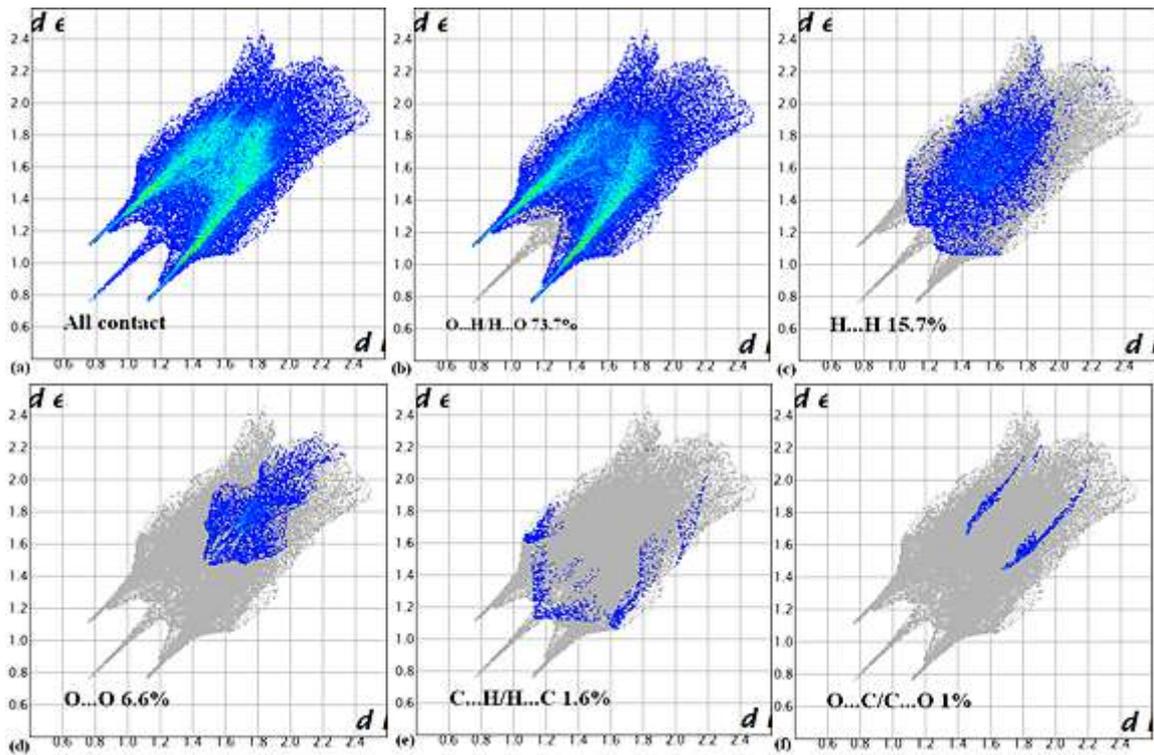


Figure II-22. Tracés d'empreintes digitales 2D du composé du titre : (a) complet, (b) H...O/O...H, (c) H...H, (d) O...O (e) H...C/C...H (f) C...O/O...C.

**Etude structurale et liaisons hydrogène du composé
di Chlorure d'edta tri hydraté
 $C_{10}H_{18}N_2O_8^+, 2Cl^-, 3H_2O$**

V- ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE :

- **Enregistrement des intensités:**

La collection des données a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre D8 VENTURE, Bruker AXS à 150°K, en utilisant la radiation $K\alpha$ de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les conditions d'enregistrement et les données cristallographiques sont consignées dans le tableau 3.

- **Résolution et affinement de la structure:**

La structure a été résolue par un algorithme à double espace à l'aide du programme SHELXT^[15], puis affinée avec des méthodes de moindres carrés à matrice complète basées sur F2(SHELXL)^[17]. Tous les atomes non hydrogène ont été affinés avec des paramètres de déplacement atomique anisotropes. À l'exception des atomes d'hydrogène liés à l'oxygène et des molécules d'eau qui ont été introduits dans le modèle structural par l'analyse des cartes de différence de Fourier. Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique, distances inter atomiques et angles de liaisons sont données respectivement dans les tableaux 1, 2, 3, 4 (Annexe II).

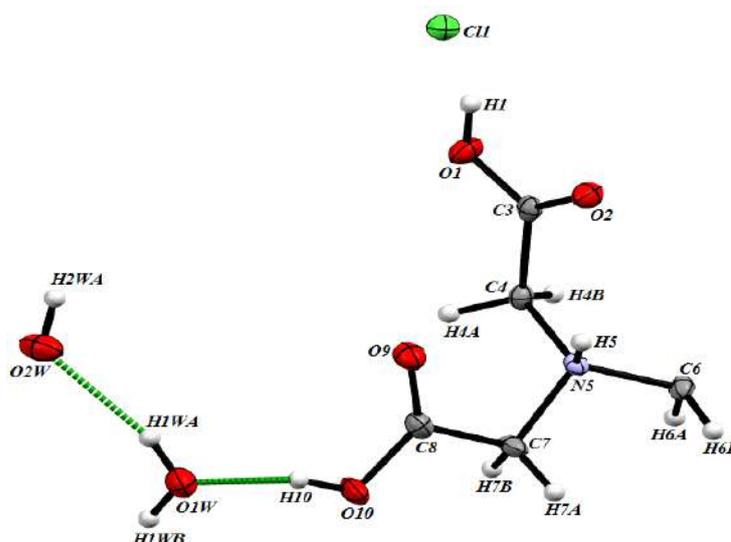


Figure II-23. L'unité asymétrique du composé (II).

Tableau 3 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement :

<u><i>Données cristallographique</i></u>	
Formule brute	$C_{10}H_{18}N_2O_8^{+2}, 2Cl^-, 3H_2O$
Masse molaire: g.mol ⁻¹	419.21
Système cristalin	monoclinique
Groupe d'espace	P 2/n
a ; Å	11.705(2)
b ; Å	5.5920(11)
c ; Å	14.250(3)
α ; deg	90
β ; deg	101.747(7)
γ ; deg	90
V ; Å ³	913.2(3)
Z	2
Densité calculée; g.cm ⁻³	1.525
Dimensions du cristal ; mm ³	0.390 x 0.180 x 0.150
Coefficient d'absorption (MoKα) ; mm ⁻¹	0.412
<u><i>Conditions d'enregistrement des intensités diffractées</i></u>	
Radiation	MoKα
Diffractomètre	D8 VENTURE Bruker AXS
Mode de balayage	ω scans
Limites des h k l	-15 ≤ h ≤ 15 -6 ≤ k ≤ 7 -18 ≤ l ≤ 18
limites d'enregistrement en θ ; deg	2.519/27.526
<u><i>Condition pour les affinements structuraux</i></u>	
Nombre de réflexions enregistrées	
Avec I > 2σ(I)	1890
Paramètres	133
R	0,0286
Rw	0,0778
Premier pic de densité électronique	
Résiduelle, e ⁻ Å ⁻³	0.345 et -0.288
G.O.F	0.985

• **Description de la structure**

L'unité asymétrique du composé dichlorure d'EDTA trihydraté de formule $C_{10}H_{18}N_2O_8^+, 2Cl^-, 3H_2O$ est constituée d'un cation organique monoproté généré par un axe 2 au centre de la liaison C6-C6, et deux anions chlorure, et trois molécules d'eau, dont la molécule d'eau (2) est générée aussi par un axe 2. La cohésion de la structure est assurée par des liaisons hydrogène moyennes et faibles reliant les anions, les cations et les molécules d'eau. (Figure II-23).

L'empilement cristallin de la molécule est constitué par une succession de couches mixtes cationiques-molécules d'eau (2) et de doubles couches anionique-molécules d'eau (1), qui s'alternent le long de l'axe \vec{b} et parallèlement au plan (\vec{b}, \vec{c}) (Figure II-24).

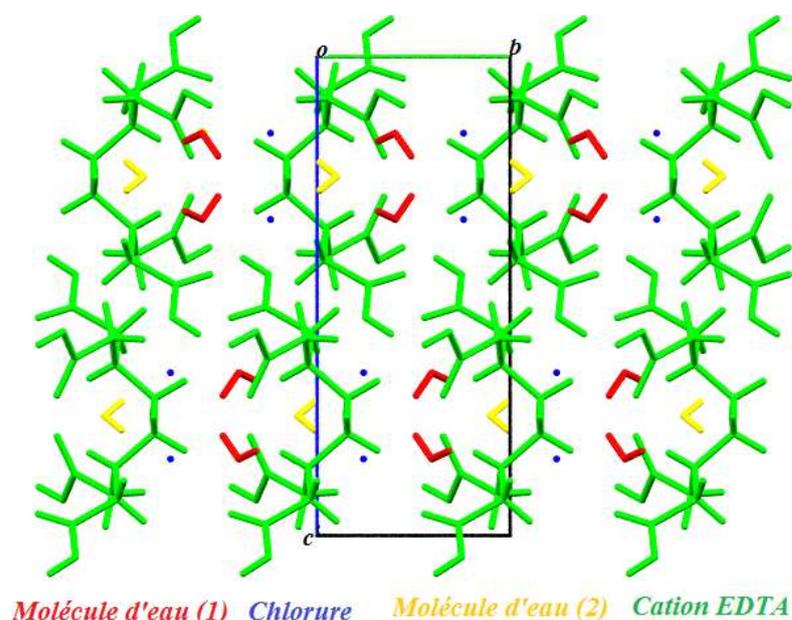


Figure II-24. Empilement de la structure parallèlement au plan (\vec{b}, \vec{c}) .

• **Les liaisons hydrogène**

La structure étudiée est assurée par treize liaisons hydrogène (tableau 4) de types :

- N-H...O entre cations.
- O-H...O entre cations-molécules d'eau et entre les molécules d'eau.
- O-H...Cl entre cations-anions et entre anions-molécules d'eau.
- C-H...Cl entre cations-anions
- C-H...O entre les cations

Tableau 4: Liaisons hydrogène dans le composé (II)

<i>D-H...A</i>	<i>D-H (Å)</i>	<i>H.....A (Å)</i>	<i>D.....A (Å)</i>	<i>D-H.....A (°)</i>
N1-H5....O2	0.848	2.094	2.833	145.20
O10-H10....O1w	0.874	1.688	2.545	165.82
O1w-H1wA....O2w	0.798	1.967	2.746	165.26
O1-H1 ...Cl1	0.866	2.091	2.974	174.06
O2w-H2wACl1	0.826	2.287	3.107	172.19
O1w-H1wB...Cl1	0.850	1.393	3.218	163.65
C4-H4A....Cl1	0.990	2.622	3.593	166.51
C4-H4B....Cl1	0.990	2.805	3.570	134.53
C6-H6B....Cl1	0.990	2.709	3.680	167.01
C4-H4B....O1	0.990	2.656	3.232	117.27
C6-H6A....O9	0.990	2.395	3.297	151.06
C7-H7B....O9	0.990	2.589	3.358	134.48
C7-H6A....O10	0.990	2.669	3.309	122.64

• **Environnement du cation :**

L'entité cationique EDTA est environnée par trois anions, établissant quatre liaisons d'hydrogène, dont une de type O-H...Cl à deux centres, et trois liaisons hydrogène faibles de type C-H...Cl dont une liaison à deux centres, et une liaison chélatée mettant en jeu entre les atomes d'hydrogène H4B, H6B et l'atome chlorure Cl1. On note la présence d'une liaison intramoléculaire de type N-H...O, d'une liaison de type O-H...O entre cation-molécule d'eau à deux centres. On note la présence d'une liaison chélatée mise en jeu entre les atomes d'hydrogène H7B, H6A du cation EDTA et l'atome d'oxygène O9 du cation EDTA, et deux liaisons hydrogène de type C-H...O entre cations (Figure II-25).

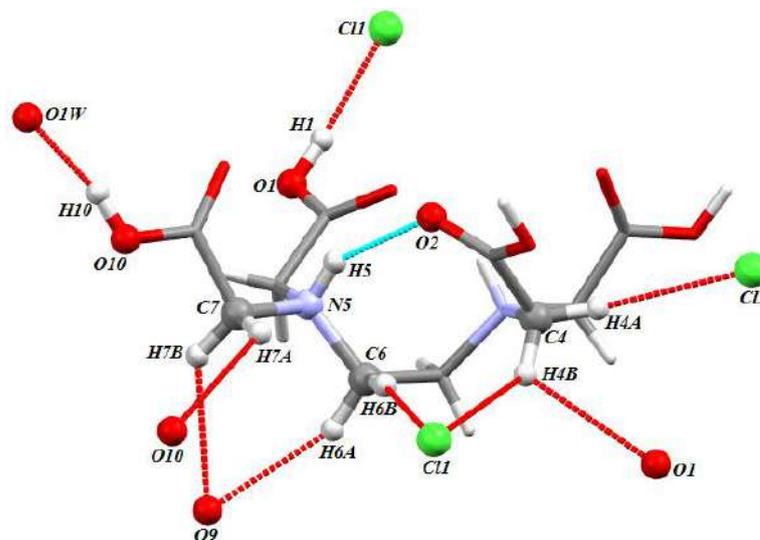


Figure II-25. Environnement du cation EDTA.

- **Environnement de l'anion :**

L'ion chlorure Cl^- est engagé dans six liaisons hydrogène, dont trois de type C-H ...Cl avec deux cations différents, et trois de type O-H...Cl dont deux via des molécules d'eau, et une via le groupement hydroxyle d'un autre cation (Figure II-26).

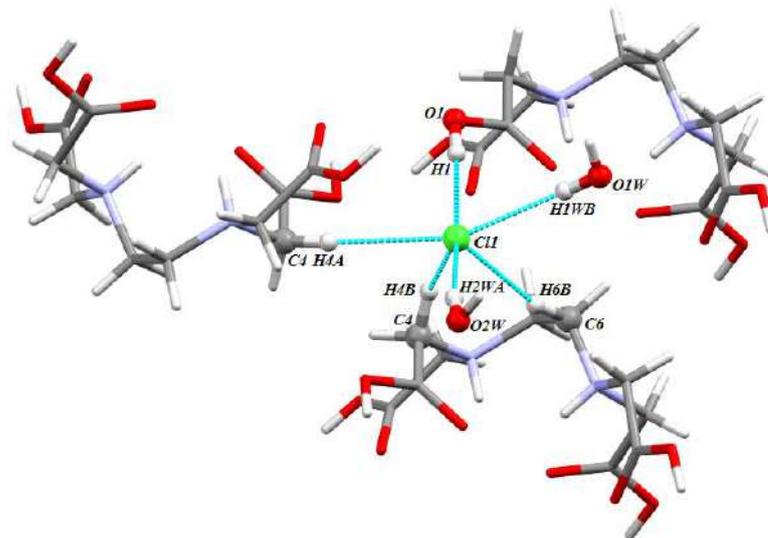


Figure II-26. Environnement de l'anion chlorure.

Réseau de liaison hydrogène du composé (II) :

- Liaisons hydrogène de type N-H...O :

La structure cristalline du composé (II) présente une liaison hydrogène intramoléculaire de type N-H...O, mise en jeu entre H(5) et O(2) du même cation (Figure II-27a). Le motif de cette liaison est noté S(8). Suite à l'application d'un axe 2 au centre de la liaison C6-C6 on retrouve ainsi la même liaison hydrogène de type N-H...O. (Figure II-27b).

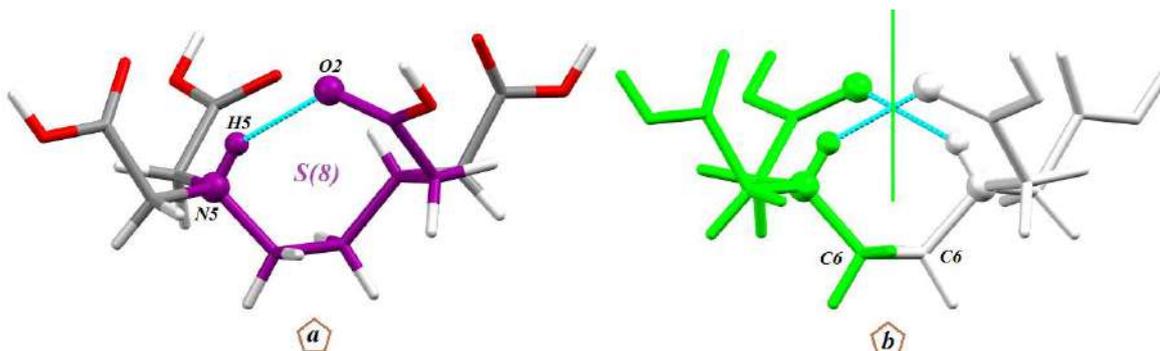


Figure II-27. Modèle de la liaison N-H...O.

Cette liaison forme un cycle $R^2_2(10)$, (Figure II-28a), et donne naissance à des dimères cationiques, qui s'alternent en zigzag suivant les deux axes cristallographique \vec{a} et \vec{c} . (Figure II-28b).

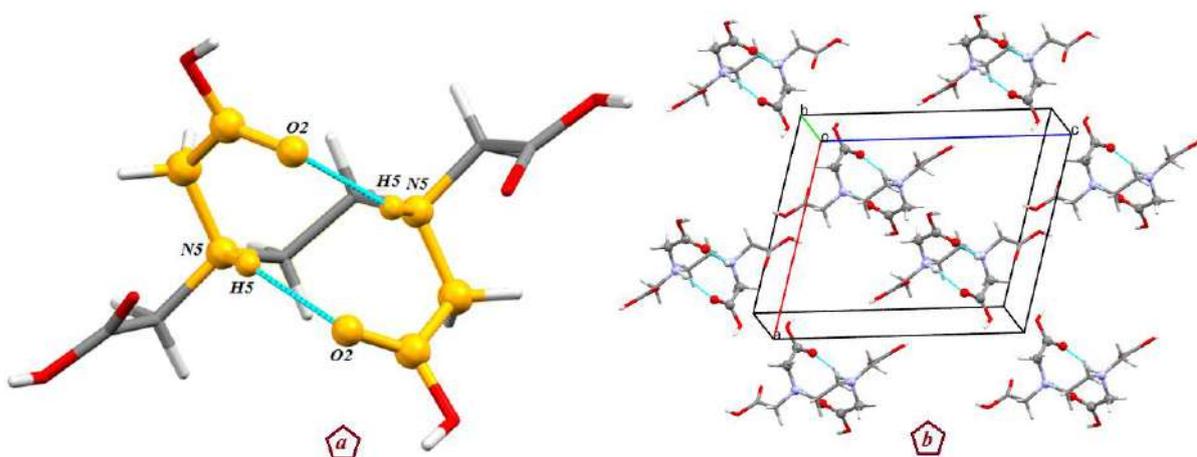


Figure II-28. Graphe des liaisons hydrogène de type N-H...O.

II-5-2- Liaisons hydrogène de type O-H...O :

La structure étudiée établit une seule liaison hydrogène de type O-H...O entre le cation et les molécules d'eau, chaque liaison forme une chaîne finie et a comme modèle **D** (Figure II-29).

Le graphe quantitatif s'écrit : $N_1 = DD$.

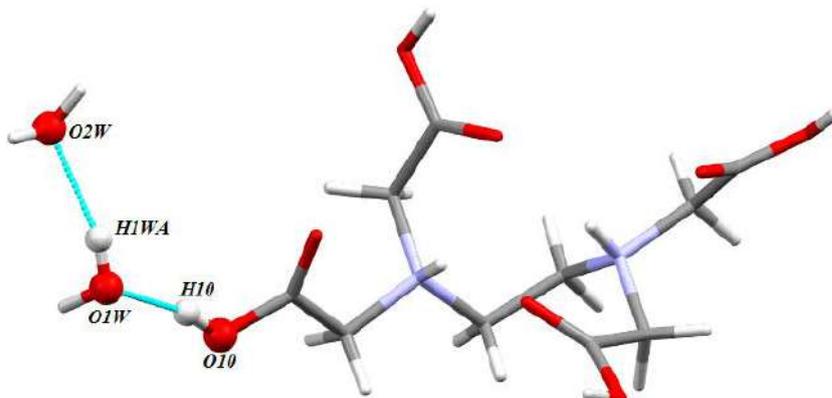


Figure II-29. Modèle de la liaison O-H...O.

La combinaison binaire des liaisons hydrogène de type O-H...O entre les deux liaisons (O10-H10...O1W et O1W-H1WA...O2W), donne des chaînes infinies $C_2^2(5)$, qui se déploient en zigzag le long de l'axe \vec{c} à $a=1/3$ et $2/3$. (Figure II-30).

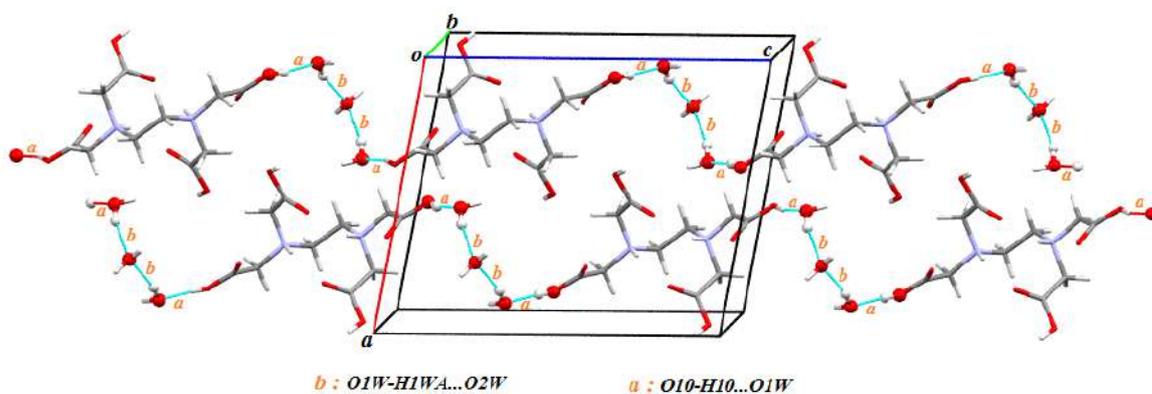


Figure II-30. Graphe binaire des liaisons hydrogène de type O-H...O.

II-6-3- Liaisons hydrogène de type O-H...Cl

Le composé étudié présente trois liaisons hydrogène de type O-H...Cl, dont une entre cation-anion et deux liaisons entre anion-molécules d'eau. Les motifs de ces trois liaisons sont notés **D** (Figure II-31). Le graphe unitaire quantitatif s'écrit $N_1 = DDD$.

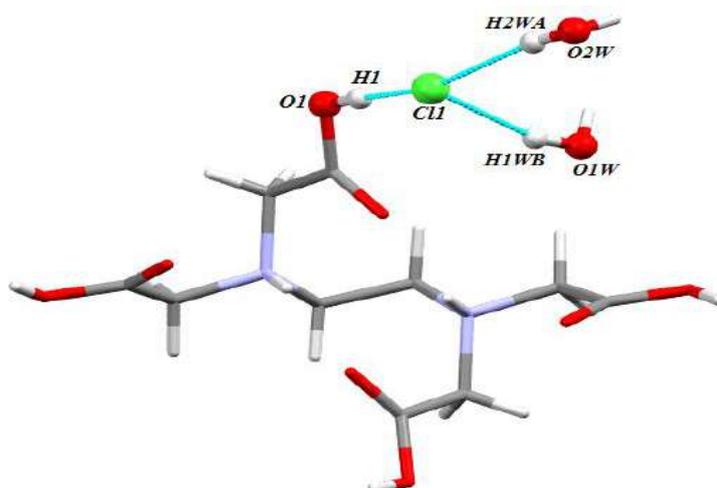


Figure II-31. Modèle de la liaison O-H...Cl.

La combinaison binaire via les deux molécules d'eau conduit respectivement à une chaîne infinies $C^2_2(6)$ via les molécules d'eau H₂O(2), une chaîne finies $D^1_2(5)$ via les molécules d'eau H₂O(1), qui se déploient en zigzag le long de l'axe \vec{a} à $c=1/4$ et $3/4$. (Figure II-32).

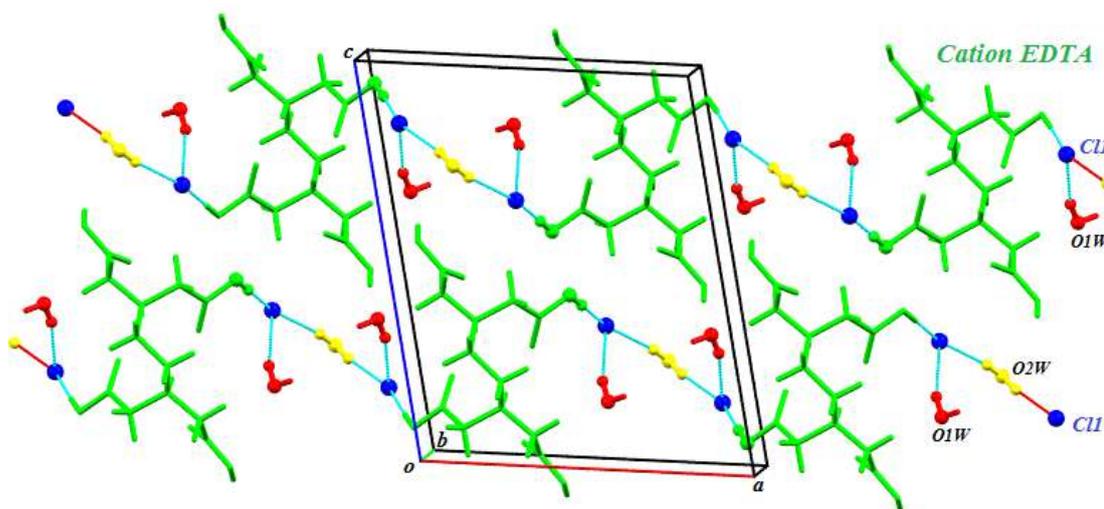


Figure II-32. Enchaînement des liaisons hydrogène de type O-H...Cl.

La jonction entre les entités anioniques et les molécules d'eau est assurée par trois liaisons hydrogène de type O-H...O et O-H...Cl, donnant naissance à des cycles $R^3_6(12)$, suite à la combinaison ternaire. Ces cycles se déploient le long de l'axe \vec{b} , formant ainsi un réseau bidimensionnel de cycles $R^3_6(12)$ (Figure II-33).

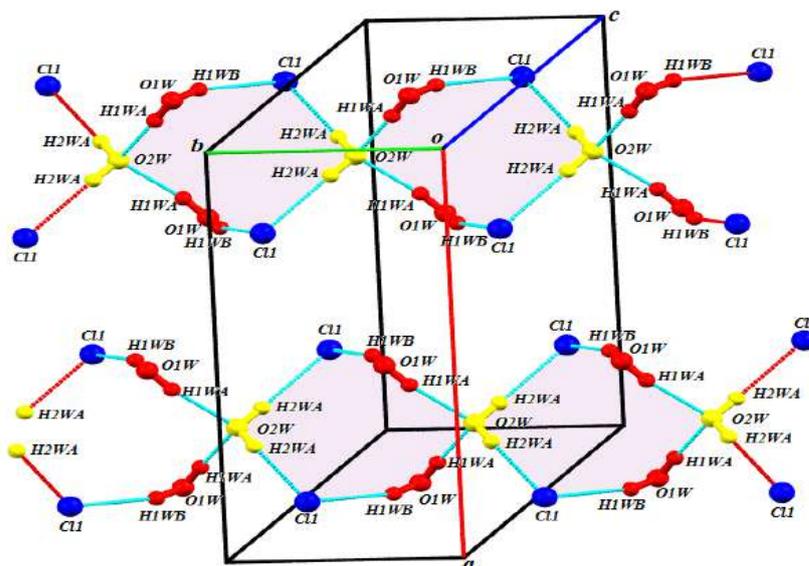


Figure II-33. Enchaînement des liaisons hydrogène de type O-H...O et O-H...Cl.

Liaisons hydrogène de type C-H...Cl :

La jonction entre les cations et anions est assurée par trois liaisons hydrogène de type C-H...Cl. Le graphe unitaire des liaisons hydrogène de type C-H...Cl s'écrit: $N_1 = \text{DDD}$. (Figure II-34).

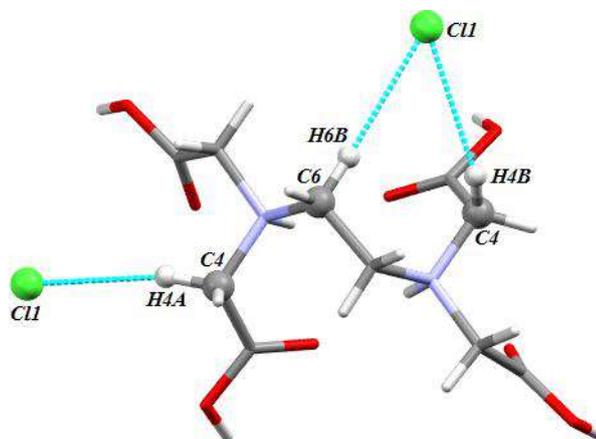


Figure II-34. Modèle de la liaison C-H...Cl.

La combinaison binaire des liaisons hydrogène de type C-H...Cl établies entre cations- anions, conduit à des cycles : $R^1_2(7)$, $R^2_4(8)$. Ces cycles se déploient le long de la diagonale du plan (\vec{a}, \vec{c}) , suivant la rangée [101]. (Figure II-35).

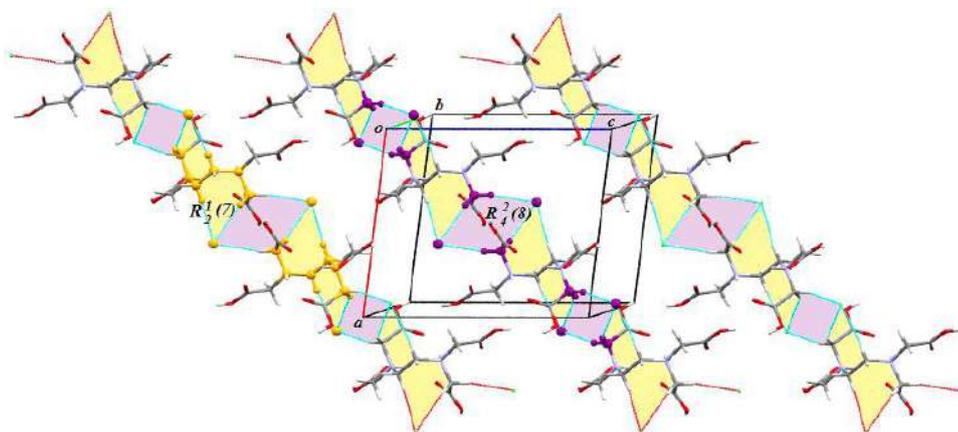


Figure II-35. Graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H...Cl.

Liaisons hydrogène de type C-H...O

Les quatre liaisons hydrogène de type C-H...O renforcent l'édifice cristallin.

- Deux liaisons qui sont mises en jeu entre l'atome H(7B) et O(9) H(6B) et O(9) (Figure II-36a) assurent respectivement la jonction entre les cations appartenant à la même couches. Ces liaisons forment des chaînes infinies C(4) et C(6).
- Deux liaisons entre les cations, elles sont mises en jeu entre les atomes H7A et O10, H4B et O1, qui forme un cycle $R_2^2(8)$ (Figure II-36b).

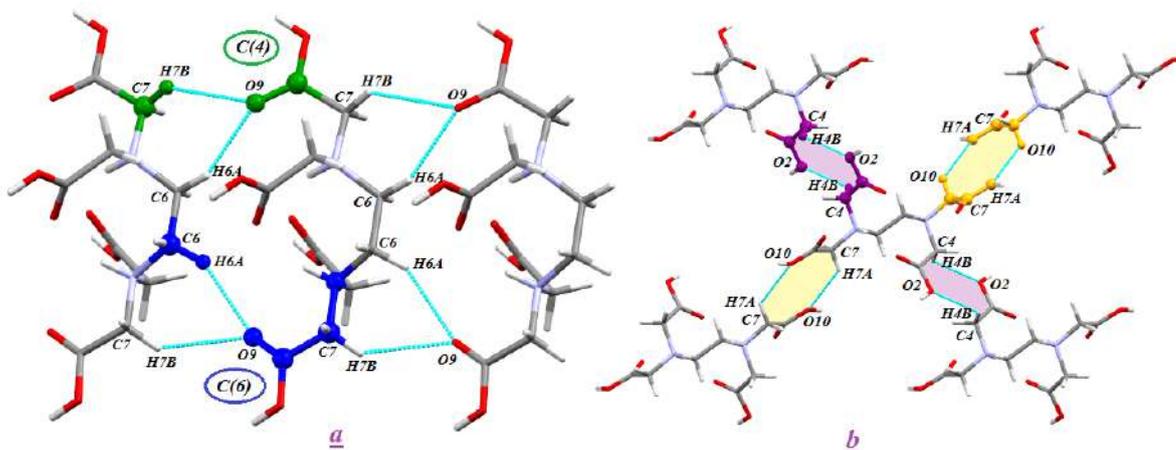


Figure II-36. Modèle de la liaison C-H...O.

La combinaison binaire de ces liaisons hydrogène donne :

- Des cycles $R_2^1(6)$ et des chaînes infinies $C_2^2(10)$, qui assurent la jonction entre les entités cationiques et forment des dimères cationiques, qui se déploient le long de l'axe \vec{b} à $c=1/3$ et $2/3$. (Figure II-37a).

- Des chaînes infinies $C^2_2(18)$, $C^2_2(12)$, qui se développent respectivement en zigzag le long des deux axes \vec{c} et \vec{a} $a = 0$ et $1/2$ et à $c = 0$ et $1/2$. Ces chaînes infinies assurent la jonction entre les entités cationiques appartenant à différente couche (Figure II-37b).
- Un cycle de quatre atomes donneurs, quatre atomes accepteurs et un degré de 30 qui se déploie suivant les deux axes cristallographique \vec{c} et \vec{a} formant ainsi un réseau bidimensionnel de cycle noté $R^4_4(30)$. (Figure II-37b).

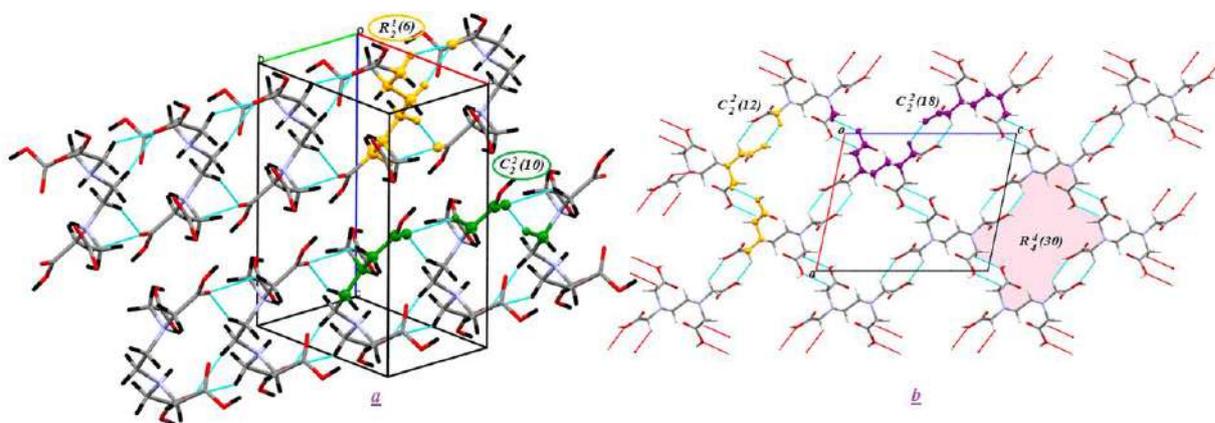


Figure II-37. Enchaînement des liaisons hydrogène de type C-H...O entre cation.

La jonction entre les différentes couches mixtes cations-anions-molécule d'eau est assurée par un réseau tridimensionnel très complexe de liaisons hydrogène.

**Etude structurale et liaisons hydrogène du composé
Chlorure d'EDTA monohydraté
 $C_{10}H_{17}N_2O_8^{+2}$, Cl^- , H_2O (III)**

VI- ÉTUDE STRUCTURALE DU COMPOSE (III) :

- **Enregistrement des intensités :**

La collection des données a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type XCalibur Saphir 2. Les conditions d'enregistrement et les données cristallographiques sont consignées dans le tableau 3.

- **Résolution et affinement de la structure :**

La résolution de la structure a été effectuée en utilisant l'ensemble des programmes disponibles dans le logiciel WinGX^[20]. Le modèle structural a été proposé par les méthodes directes à l'aide du programme Sir92^[21]. Les représentations graphiques et les études cristallographiques ont été réalisées à l'aide des logiciels ORTEP^[22], Mercury^[23]. L'affinement final du modèle structural effectué par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL^[15], en considérant les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes, conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré $R = 5.25\%$ et pondéré $R_w = 12.41\%$ avec une estimée de la variance de 1.045 (tableau 5). Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique, distances inter atomiques et angles de liaisons sont données respectivement dans les tableaux 1, 2, 3, 4 (Annexe III).

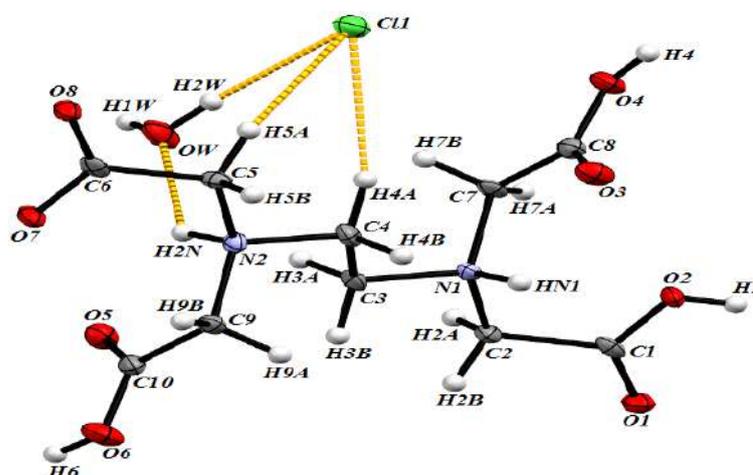


Figure II-38. L'unité asymétrique du composé (III).

Tableau 5 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement :

<u>Données cristallographique</u>	
Formule brute	$C_{10}H_{17}N_2O_8^+, Cl^-, H_2O$
Masse molaire: g.mol ⁻¹	346.72
Système cristalin	triclinique
Groupe d'espace	P ₁
a ; Å	5.3616(8)
b ; Å	6.6477(9)
c ; Å	10.4282(11)
α ; deg	101.115(10) ^o
β ; deg	103.346(11) ^o
γ ; deg	100.986(12) ^o
V ; Å ³	343.94(8)
Z	1
Densité calculée; g.cm ⁻³	1.674 g
Coefficient d'absorption (MoKα) ; mm ⁻¹	0.330
<u>Conditions d'enregistrement des intensités diffractées</u>	
Radiation	MoKα
Diffractomètre	XCalibur Sapphir 2 Kappa CCD
Mode de balayage	ω scans
Limites des h k l	-6 ≤ h ≤ 6 -7 ≤ k ≤ 7 -12 ≤ l ≤ 12
limites d'enregistrement en θ ; deg	3.222/25.026
<u>Condition pour les affinements structuraux</u>	
Nombre de réflexions enregistrées	
Avec I > 2σ(I)	2244
Paramètres	209
R	0.0525
Rw	0.1241
G.O.F	1.045

• **Description de la structure:**

La structure étudiée est constituée d'une entité cationique diprotonée qui est l'EDTA, une entité anionique qui est l'anion chlorure, et une molécule d'eau. La jonction entre ces entités est assurée par des liaisons hydrogène moyennes de type O-H...O, N-H...O, N-H...Cl, O-H...Cl, et faibles de type C-H...O, C-H...Cl. (Figure II-38).

L'empilement cristallin du composé (III) est constitué par une succession des couches mixtes cations-anions, et molécule d'eau qui se déploient le long de l'axe \vec{c} et s'alternent le long de l'axe \vec{a} (Figure II-39).

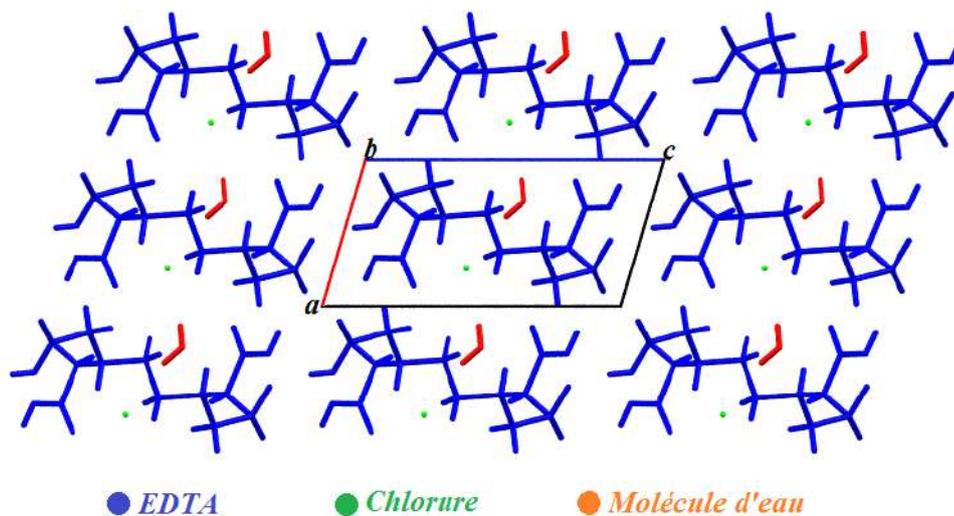


Figure II-39. Empilement de la structure parallèlement au plan (\vec{a}, \vec{c}) .

• **Les liaisons hydrogène:**

La structure étudiée est assurée par dix-huit liaisons hydrogène moyennes et faibles de types O-H...Cl, N-H...Cl, N-H...O, O-H...O et C-H...O, C-H...Cl qui assurent la cohésion de l'édifice cristallin (tableau 6).

Tableau 6: Liaisons hydrogène dans le composé (II) :

$D-H...A$	$D-H$ (Å)	$H...A$ (Å)	$D...A$ (Å)	$D-H...A$ (°)
O6-H6...O8	0.820	1.784	2.681	163.89
O2-H2...O7	0.820	1.634	2.444	169.10
O4-H4...O1	0.842	1.765	2.602	172.56
Ow-H1w ...Cl1	0.850	2.455	3.298	172.01
Ow-H2wCl1	0.850	2.294	3.127	166.71

C2-H2B...Cl1	0.970	2.868	3.497	123.84
C4-H4A...Cl1	0.970	2.593	3.534	163.41
C4-H4B...Cl1	0.970	2.918	3.603	128.48
C5-H5A...Cl1	0.970	2.737	3.655	158.15
N2-HN2...Ow	0.980	2.091	2.836	131.40
N1-HN1...Cl1	0.980	2.832	3.133	132.90
C5-H5B...O5	0.970	2.545	3.280	132.66
C4-H4B...O5	0.970	2.428	3.200	136.23
C9-H9B...O1	0.970	2.691	3.632	163.66
C3-H3A...O3	0.970	2.378	3.172	138.71
C2-H2A...O3	0.970	2.649	3.355	129.94
C7-H7B...O3	0.970	2.587	3.078	111.49
C7-H2A...O8	0.970	2.708	3.646	162.80

• **Environnement du cation**

L'entité cationique est environnée par trois anions établissant cinq liaisons hydrogène, dont quatre liaisons de type C-H...Cl et une liaison de type N-H...Cl. On note aussi la présence de trois liaisons de type O-H...O et sept liaisons de type C-H...O entre cations, d'une liaison N-H...O entre cation-molécule d'eau. (Figure II-40).

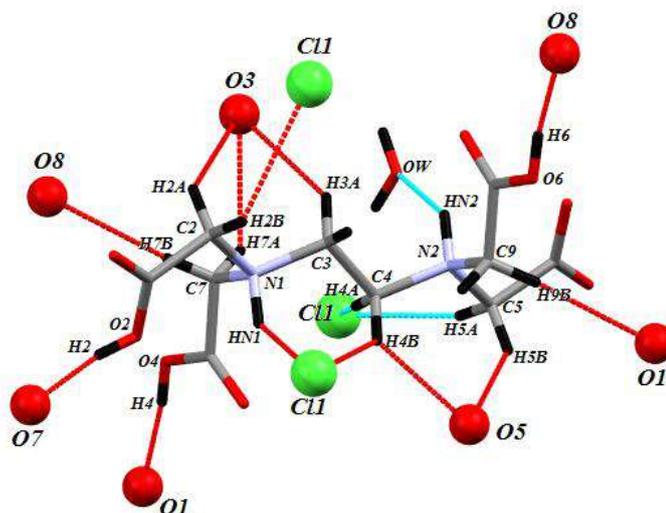


Figure II-40. Environnement du cation (EDTA).

- **Environnement de l'anion:**

L'ion chlorure Cl^- est entouré de trois entités d'EDTA et deux molécules d'eau, on note l'existence de sept interactions intermoléculaires, dont trois modérées : une liaison de type N-H...Cl, deux de type O-H...Cl, et quatre liaisons faible de type C-H...Cl. (Figure II-41).

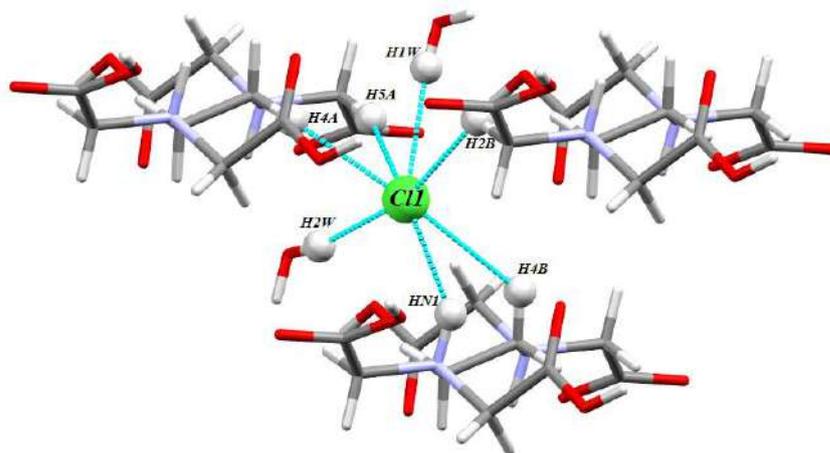


Figure II-41. Environnement de l'anion chlorure.

- **Environnement de la molécule d'eau :**

La molécule d'eau est entourée par un cation et deux anions chlorure via les liaisons hydrogène de type O-H...Cl1 et N-H...O. On note que cette molécule joue un double rôle, donneur via les atomes d'hydrogène et accepteur via l'atome d'oxygène.

Réseau de liaison hydrogène du composé (III) :

- **Liaisons hydrogène de type O-H...O :**

La structure (III) présente trois liaisons hydrogène de type O-H...O établie entre les cations, chaque liaison forme une chaîne infinie. Le graphe unitaire quantitatif s'écrit : $N_1 = \text{C}(11)\text{C}(8)\text{C}(8)$.

Ces liaisons assurent la jonction entre les cations appartenant à la même couche et entre les couches cationiques (Figure II-42).

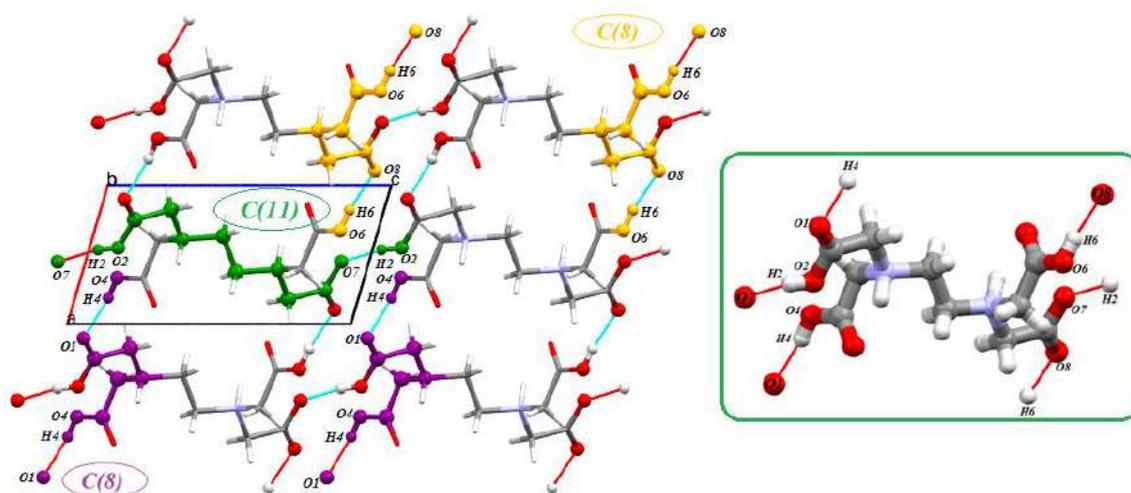


Figure II-42. Modèle de la liaison O-H...O.

L'étude des graphes binaires du modèle des trois liaisons hydrogène de type O-H...O établies entre les cations met en évidence :

- 1- Deux chaînes infinies $C_2^2(15)$, $C_2^2(19)$ qui assurent respectivement la jonction entre les entités cationiques appartenant à différentes couches (Figure II-43).
- 2- Un cycle de deux atomes donneurs, deux atomes accepteurs et un degré de 22 qui se déploie suivant l'axe cristallographique \vec{a} formant ainsi un réseau bidimensionnel de cycle noté $R_2^2(22)$.

La combinaison des trois liaisons hydrogène de type O-H...O, entre les cations donne des cycles $R_4^4(24)$ qui se développent suivant l'axe \vec{a} . (Figure II-43). Ces deux cycles $R_2^2(22)$, $R_4^4(24)$ donne naissance à des dimères cationiques, qui se déploient parallèlement au plan (\vec{b}, \vec{c}) .

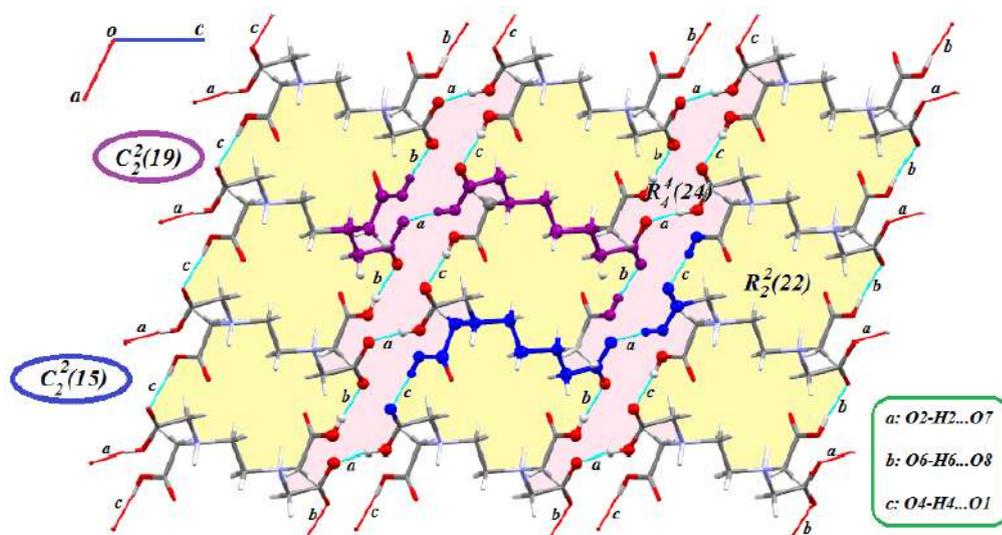


Figure II-43. Graphe binaire et ternaire des liaisons hydrogène de type O-H...O.

- **Liaisons hydrogène de type O-H...Cl :**

Les molécules d'eau s'engagent dans deux liaisons hydrogène moyennes, en jouant le rôle de donneur. Chaque liaison a comme modèle **D** (Figure II-44). Le graphe unitaire quantitatif s'écrit **N1=DD**.

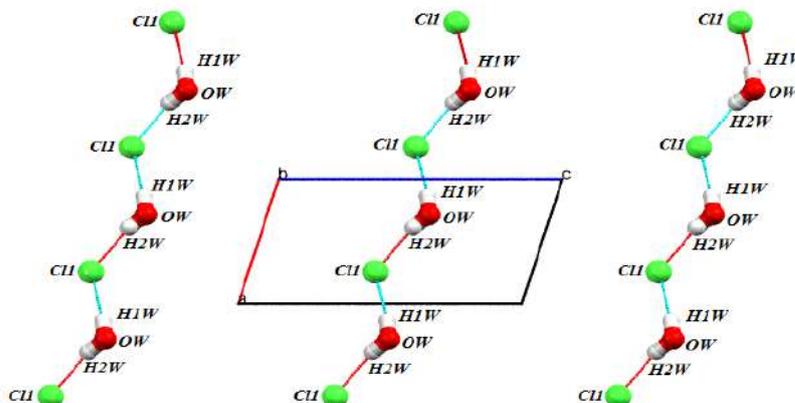


Figure II-44. Modèle de la liaison O-H...Cl.

La combinaison binaire des deux liaisons entre molécules d'eau et anions, donne naissance à des chaînes infinies **C¹₂(4)** qui se déploient en zig-zag le long de l'axe \vec{a} à $c = 1/2$, formant ainsi un réseau bidimensionnel.

- **Liaisons hydrogène de type C-H...Cl**

La stabilité de la structure est assurée aussi par quatre liaisons hydrogène de type C-H...Cl, qui sont établies entre les cations et les anions appartenant à la même couche.

Toutes ces liaisons forment des chaînes finies avec un atome donneur et un atome accepteur, les motifs de ces différentes liaisons sont sous la forme **D** (Figure II-45).

Le graphe unitaire des liaisons hydrogène de type C-H...Cl s'écrit: **N₁= DDDD**.

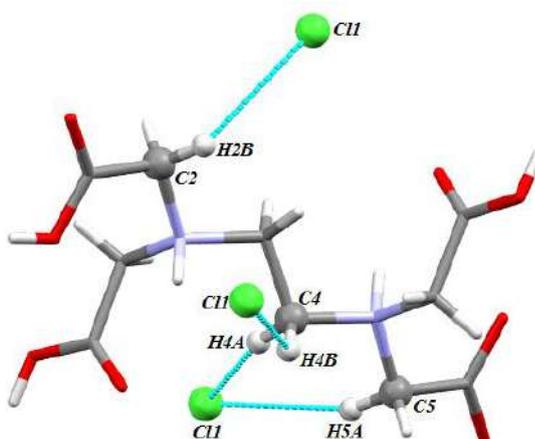


Figure II-45. Modèle de la liaison C-H...Cl.

La combinaison binaire de ces liaisons hydrogène donne :

- Des cycles $R^1_2(6)$ (f,g), et des chaînes infinies $C^1_2(7)$ (e,d), qui se développent le long de l'axe \vec{a} . (Figure II-46).

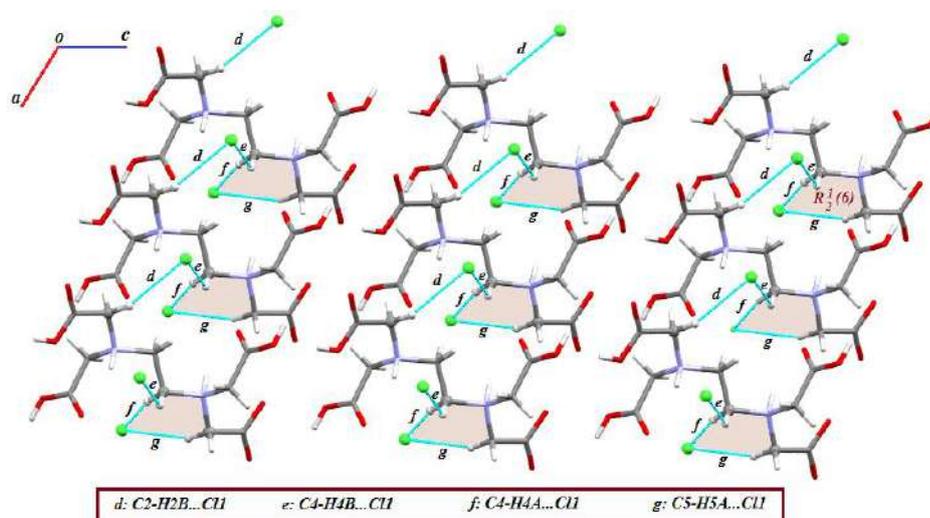


Figure II-46. Graphe binaire des liaisons hydrogène de type C-H...Cl.

- **Liaisons hydrogène de type N-H...O**

La cohésion de la structure cristalline du composé (III) est assurée par une seule liaison hydrogène de type N-H...O entre cation et molécule d'eau et forme de chaîne finie, avec un modèle **D**. (Figure II-47).

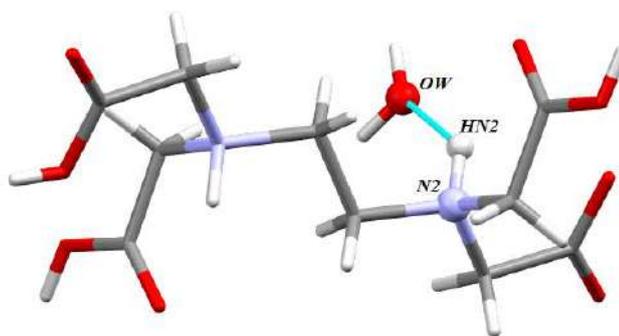


Figure II-47. Modèle de la liaison N-H...O.

- **Liaisons hydrogène de type N-H...Cl**

Une seule liaison hydrogène de type N-H...Cl entre cations et anions, cette liaison forme une chaîne finie, elle a comme modèle **D**. (Figure II-48).

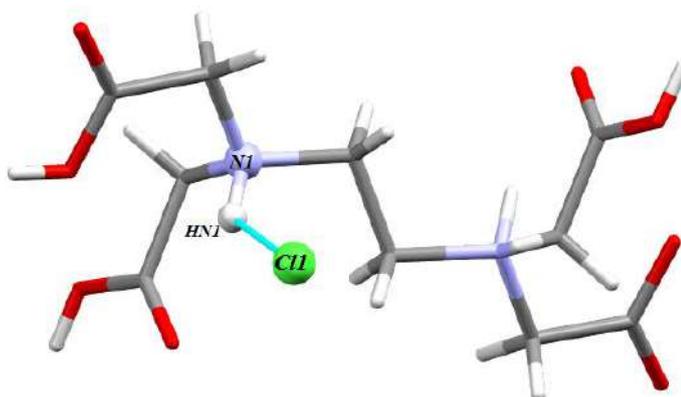


Figure II-48. Modèle de la liaison N-H...Cl.

La combinaison binaire de ces deux dernières liaisons donne naissance à une chaîne finie $D^2_2(8)$, et donne des couches mixtes cations-anions et molécules d'eau. (Figure II-49).

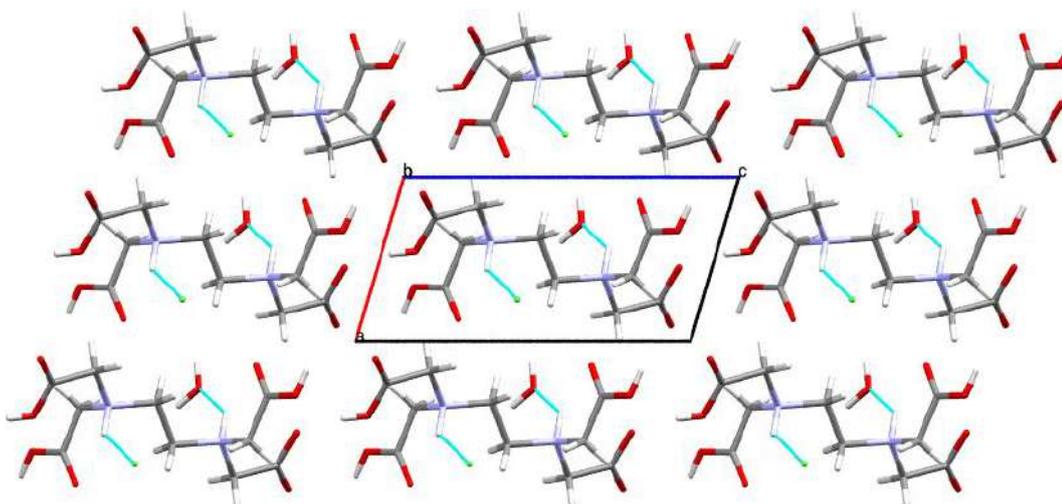


Figure II-49. Graphe binaire des liaisons hydrogène de type N-H...O et N-H...Cl.

- **Liaisons hydrogène de type C-H...O:**

On trouve également sept liaisons hydrogène faible de type C-H...O, qui sont établies entre les cations appartenant à la même couches et entre les couches cationiques. Ces liaisons forment des chaînes infinies C(4),C(6),C(9).

La combinaison binaire de ces liaisons, donne des cycles avec différents nombres de donneurs et d'accepteurs et différents degrés. Ces cycles déploient le long de la diagonale du plan (\vec{b}, \vec{c}) , formant un réseau bidimensionnel. (Figure II-50).

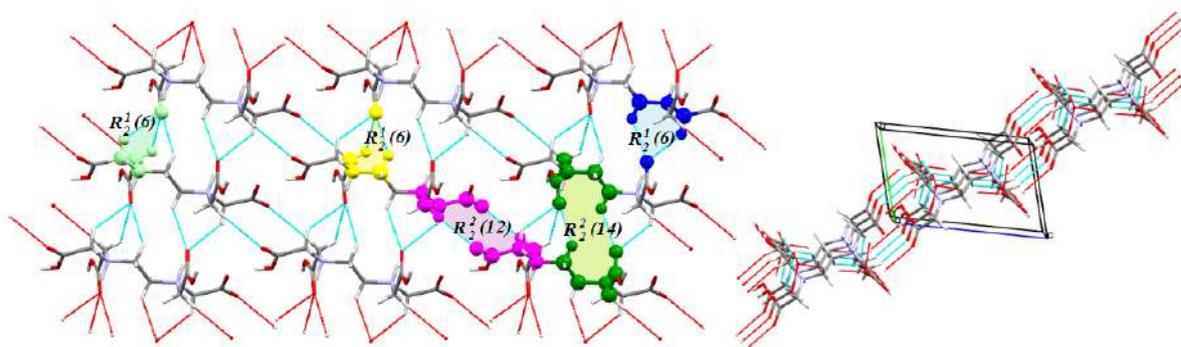


Figure II-50. Enchaînement des liaisons hydrogène de type C-H...O entre cation.

L'association des six réseaux de liaisons hydrogène à savoir : N-H...O, N-H...Cl, O-H...O, O-H...Cl, C-H...Cl et C-H...O conduit à un réseau tridimensionnel qui assure la jonction entre les différentes entités et maintient la stabilité de la structure.

VII- CONCLUSION :

Dans ce chapitre on a synthétisé et caractérisé trois nouveaux composés hybrides riches en liaisons hydrogène, à base d'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA). L'étude structurale de ces composés a mis en évidence un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène assurant la cohésion de l'édifice cristallin entre les différentes entités anioniques et cationiques.

- Le premier composé hybride EDTA diperchlorate tétra hydrate de formule $C_{10}H_{18}N_2O_8^{+2}$, $2ClO_4^-$, $2H_2O$, ayant comme cation organique le EDTA et anion minéral le perchlorate.

L'étude structurale a mis en évidence la présence de couches mixtes cation molécule-d'eau(2), qui s'alternent avec des couches mixtes anion perchlorate molécule-d'eau(1) qui se déploient le long de l'axe \vec{c} .

L'étude détaillée des interactions intermoléculaires montre d'une part, qu'il existe des liaisons hydrogène moyennes et faibles respectivement de type O-H...O et C-H...O, entre cation-cation, cation-anion et entre cation-molécule d'eau et anion-molécule d'eau, et une liaison de type N-H...O, entre cation- anion.

La combinaison binaire de ces liaisons conduit à des chaînes infinies et des cycles avec des degrés variables des liaisons hydrogène de type O-H...O, N-H...O et C-H...O.

➤ Le deuxième composé dichlorure d'EDTA trihydrate de formule $C_{10}H_{18}N_2O_8^{+2}$, $2Cl^-$, $3H_2O$. Son édifice cristallin est principalement basé sur des liaisons hydrogène non-classiques faibles de type C—H...Cl, qui permettent une jonction bidimensionnelle des entités. Le cation organique de ce composé présente des liaisons hydrogène à deux centres, vu sa richesse en atomes accepteurs.

La construction du graphe unitaire des liaisons hydrogène de type N-H...O, O-H...O, O-H...Cl, et C-H...Cl, C-H...O du composé étudié en appliquant «la théorie de Bernstein» et leurs combinaisons binaires conduisent à des enchaînements de chaînes finies et infinies, ou cycliques avec des degrés variables.

➤ Le troisième composé hybride le chlorure d'EDTA monohydrate de formule $C_{10}H_{17}N_2O_8^+$, Cl^- , H_2O , est formé d'une entité cationique, d'une entité anionique et d'une molécule d'eau.

La structure est formée par une succession de couches mixtes cations (EDTA)-anions chlorure, et molécule d'eau qui se déploient le long de l'axe \vec{c} et s'alternent le long de l'axe \vec{a} . L'étude détaillée des liaisons hydrogène a mis en évidence la présence de six types de liaisons hydrogène moyennes et faible, entre les cations, cations-anions, cations-molécules d'eau, et entre les anions-molécules d'eau qui assure la cohésion de la structure.

Nous avons appliqué la théorie des graphes de liaisons hydrogène (théorie de Bernstein), pour bien comprendre et décrire l'empilement cristallin de la structure. Le graphe unitaire de trois structures est:

Le premier composé : **N1=17DC(6)C(6)**

Le deuxième composé : **N1=DDDDDDDS(8)R₂²(8)R₂²(8)C(4)C(6)**

Le troisième composé :

N1=DDDDDDDC(11)C(8)C(8)C(4)C(6)C(6)C(6)C(6)C(9)C(9)

References

- [1] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M. A. Novak, *Nature*. 365 (1993) 143.
- [2] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, and C. D. Dimitrakopoulos, *Science*. 286 (1999) 947.
- [3] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, and V. Laukhin, *Nature*. 408 (2000) 449.
- [4] D. B. Mitzi, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3298.
- [5] A. J. Waddon and E. B. Coughlin, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4561.
- [6] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature*. 442 (2006) 765.
- [7] Y. Chen, L. Chen, G. Qi, H. Wu, Y. Zhang, L. Xue, P. Zhu, P. Ma, and X. Li, *Langmuir*. 26 (2010) 12478.
- [8] X. L. Wang, Y. L. Wang, W. K. Miao, M. B. Hu, J. Tang, W. Yu, Z. Y. Hou, P. Zheng, and W. Wang, *Langmuir*. 29 (2013) 654.
- [9] P. J. Hagerman, D. Hagerman, and J. Zubieta, *Organic-inorganic hybrid materials*. 38 (1999) 2684.
- [10] H. Wang, H. Ohnuki, H. Endo, and M. Izumi, *Bioelectrochemistry*. 101 (2015) 7.
- [11] A. Kaushik, R. Kumar, S. K. Arya, M. Nair, B. D. Malhotra, and S. Bhansali, *Chem.* 115 (2015) 4606.
- [12] M. Sessolo and H. J. Bolink, *Mater.* 23 (2011) 1845.
- [13] Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlis Pro Software System, 39.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK, 1 (2018) 171.
- [14] R. C. Clark, J.S. Reid, *Acta Crystallogr.* A51 (1995) 887-897.
- [15] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* A71 (2015) 3-8.
- [16] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* 42 (2009) 339-341.
- [17] G. M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr.* C27 (2015) 3-8.
- [18] J. J. McKinnon, A. S. Mitchell, M. A. Spackman, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 2141.
- [19] W. Śmiszek-Lindert, A. Michta, A. Tyl, G. Małcki, E. Chełmecka, S. Maślanka, X-Ray, Hirshfeld surface analysis, *J. Serb. Chem. Soc.* 80 (2015) 1504.
- [20] L. J. Farrugia, *J. Appl. Acta Cryst.* 32 (1999) 838.
- [21] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi *J. Appl. Acta Cryst.* 26 (1993) 350.
- [22] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 30 (1997) 565.
- [23] C. F. Macrae, P. R. Edgington, et J. J. al, *Appl. Cryst.* 39 (2006) 453.

PARTIE 2

Chapitre 3

Généralités sur les complexes métalliques

I. La chimie de coordination :

La chimie de coordination moderne a vu le jour et s'est établie comme un important domaine de recherche qui apporte des solutions pratiques nécessaires pour répondre aux plus grands défis de l'humanité : l'énergie, l'eau, l'alimentation, l'environnement et les maladies...ect.

Les complexes de coordination sont idéalement placés du point de vue de leurs propriétés biologique [1-4], luminescente [5], catalytique [6,7], électrochimiques [8] et magnétiques [9,10] pour être utilisés dans des applications comme : des colorants et des pigments des extractants pour l'industrie de l'extraction et l'hydrométallurgie, des catalyseurs dans des procédés catalytiques homogènes d'importance industrielle des médicaments pour la thérapie anticancer, la thérapie le traitement de la polyarthrite rhumatoïde et des agents de diagnostique en médecine [11,12].

I.1. Un peu d'histoire : [13]

Les **métaux** en chimie, sont des matériaux dont les atomes sont unis par des liaisons métalliques. Il s'agit de corps simples ou d'alliages le plus souvent brillants. Durs, opaques, bons conducteurs de l'électricité et de la chaleur, Ils sont généralement malléables.

Les métaux jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours. Ces éléments occupent 90% de la classification périodique. Leur particularité est leurs orbitales d qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité

Le père de la chimie de coordination moderne est **Alfred Werner**, né en 1866, à cette époque, on savait que l'oxydation des sels de cobalt (II) (cobalteux) rendus alcalins par l'ammoniac aqueux menait à la formation de sels de cobalt (III) (cobaltiques), contenant jusqu'à six molécules d'ammoniac par atome de cobalt. Ces molécules d'ammoniac étaient fortement liées car des conditions extrêmes de l'acide sulfurique bouillant, par exemple étaient nécessaires pour les séparer du cobalt :

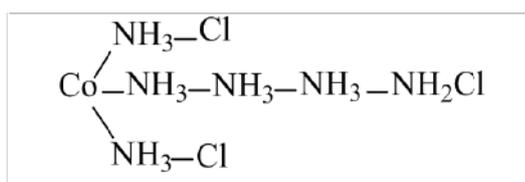


Schéma III-1. La liaison cobalt- ammoniaque.

Ont été proposées pour le sel de cobalt (III) $\text{CoN}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_3$ (que nous écrivons maintenant $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$). Elles semblent aujourd'hui un peu ridicules, bien qu'elles soient fondées sur

l'hypothèse, raisonnable, que l'azote, comme le carbone, peut former des chaînes linéaires. La contribution majeure de **Werner** à la chimie de coordination est venue d'un éclair d'inspiration (en 1893) quand il s'est aperçu que le nombre de groupement fixés à un atome (quelque chose qu'il a appelé sa valence secondaire) n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation (qu'il a nommé sa valence primaire). Il a de plus fait l'hypothèse que, quel que soit l'élément, ses valences primaires et secondaires pouvaient varier indépendamment. On pouvait alors rationaliser la chimie des adduits cobalt(III)-ammoniac si le cobalt avait une valence primaire de trois, comme pour CoCl_3 , mais une valence secondaire de six, comme pour $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Par la suite, **Werner** et ses étudiants ont obtenu de nombreuses preuves expérimentales, appuyant toutes son idée de base. Ils ont montré en outre que, dans les complexes qu'ils étudiaient, les six ligands coordonnés étaient disposés de façon octaédrique autour de l'atome central. **Werner** a reçu le prix Nobel de chimie pour son œuvre en 1913.

I .2. Métaux de transition : ^[14]

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblaient assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux. Dans le tableau périodique, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments ^[15,11]. Les 30 éléments chimiques de numéro atomique de 21 à 30, de 39 à 48 et de 71 à 80 constituent les métaux de transition, ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale d des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période. Les métaux de transition sont chimiquement définis comme « les éléments qui forment au moins un ion avec une sous-couche d partiellement remplie ».

Les éléments de transition ont en général une forte densité, une température de fusion et de vaporisation élevée. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la couche *d* de se délocaliser dans le réseau métallique.

Il y a quatre caractéristiques communes des métaux de transition : ils forment des composés colorés, ils possèdent de nombreux états d'oxydation, ce sont de bons catalyseurs, ils peuvent former des complexes. L'existence de plusieurs états d'oxydation est une caractéristique des éléments de transition. L'élément vanadium (colonne 5) a cinq électrons de valence, et le degré d'oxydation maximal est cinq ($\text{V}^{(\text{V})}$), par exemple dans V_2O_5 . Le même degré d'oxydation maximum est caractéristique des éléments niobium et tantale. Le rayon ionique du cation diminue et le champ électrique augmente avec le degré d'oxydation. Le pouvoir polarisant du cation augmente donc avec l'augmentation du degré d'oxydation et la conséquence est la formation de liaisons de plus en plus covalentes.

I.3. Les ligands :

Les molécules ou les atomes qui entourent l'atome central sont les ligands (coordinats), connectés au centre métallique par une liaison chimique. Les ligands peuvent être :

- des ions constitués d'un seul atome (les ions halogénures : Cl^- , Br^- , I^-).
- des ions moléculaires neutres (l'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3).
- des ions moléculaires organiques (l'acétate CH_3COO^-) ou minéraux: (le phosphate PO_4^{3-}).

Les ligands jouent un rôle très important dans la chimie organométallique, depuis qu'ils peuvent provoquer des changements dans les propriétés chimiques et physiques des complexes des métaux de transitions [16,17].

Ils interagissent avec le métal par leurs OM frontières. Ils peuvent être divisés en deux catégories selon le type de liaison formée [18].

I.3.1. Type de liaison :

a. Liaison bicentrique :

Certains ligands peuvent établir une liaison bicentrique M-L de type σ , provenant essentiellement de l'interaction entre le métal et une paire libre du ligand, ces ligands sont des bases de lewis. Lorsque cette interaction est seule présente, ces ligands sont purement σ donneurs : (NR_3 , PR_3 , OR_2). Les liaisons M-H et M-R, R= alkyle) peuvent être décrites selon M^+H^- et M^+R^- , ce qui revient à attribuer les deux électrons de la liaison à l'élément le plus électronégatif.

Les ligands tel que H_2O , H_2S , OH^- , SR^- , Cl^- , Br^- et I^- ont une ou deux orbitales de symétrie π occupées, ce sont des paires d'électrons libres d'atomes électronégatifs, qui présentent avec les orbitales d des différences d'énergie assez grandes, donc un recouvrement latéral assez faible. Ces ligands sont σ donneurs et π donneurs.

Enfin, certains ligands présentent des orbitales de symétrie p vacantes à basse énergie, tel CH_2 (carbène), CO , CN^- et NO (ou NO^+ , isoélectronique de CO et CN^-).

Ces trois derniers possèdent également des orbitales p occupées à basse énergie, ces ligands sont σ donneurs et π accepteurs.

b. Liaison polycentrique :

Il existe des ligands qui interagissent par des électrons (souvent π) délocalisées sur deux ou plusieurs atomes. Dans ce cas la liaison métal-ligand est dite polycentrique, plusieurs atomes

du ligand étant liés au métal (figure 1). Le nombre d'atomes impliqués par une liaison avec le métal est désigné par l'hapticité (η n).

Le système allylique, (Figure III-1), peut former une liaison σ avec un seul carbone (η 1) ou former un complexe π avec les orbitales p des trois atomes de carbone (η 3). Si le complexe π est fait à partir d'un cation allyle, le ligand a deux électrons (η 2), quatre s'il est fait à partir d'un anion allyle (η 4) [19].

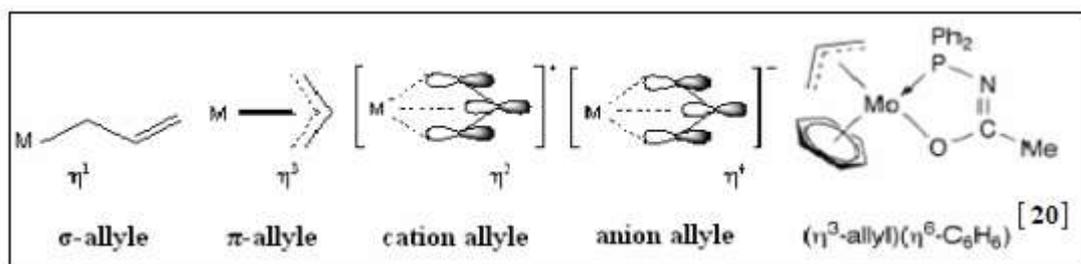


Figure III-1. Liaison polycentrique.

I.3.2. Type des ligands : [21]

Pour mettre en évidence de façon simple les analogies et les différences entre les complexes neutres ou chargés, nous utilisons le formalisme de M.L.H.Green qui ramène tous les ligands à seulement trois types, qui sera principalement utile pour analyser réactions fondamentales dans la sphère de coordination des métaux de transition.

Selon le caractère des liaisons formé entre les atomes donneurs des ligands et le centre métallique, il est possible de classer les ligands en trois types.

a. Les ligands de type X :

Ils apportent un électron au métal et exige un autre pour former une liaison covalente (figure III-2). C'est pour cela qu'ils modifient le nombre de valence du métal d'une unité. Ils existent des ligands X monofonctionnel tel que l'hydrogène, les halogènes. Si les ligands établissent deux liaisons M–X ils sont des ligands X₂, exemple les carbènes (Figure III-3).

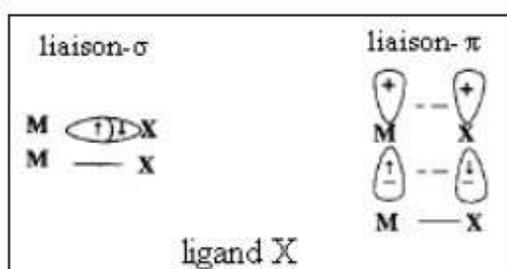


Figure III-2. Relation entre le ligand X et le métal

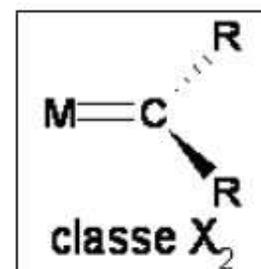


Figure III-3. Ligand de type X

Habituellement les ligands X produisent des liaisons- σ . Cependant, les liaisons- π sont trouvées dans le ligand linéaire NR et η -cyclopentadienyl.

b. Ligands de type L:

C'est des ligands à nombre pair d'électrons qui apportent deux électrons à la fois à l'orbitale vide du métal (Figure III-4).

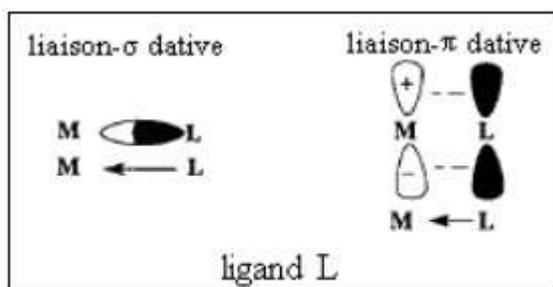


Figure III-4. Relation entre le ligand L et le métal.

Selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal, nous distinguons :

➤ Les Ligands Monodentés :

Ils possèdent un seul site de fixation à l'atome métallique, Ils donnent au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison. La majorité des ligands ce sont des anions ou des molécules neutres qu'on peut considérer comme monodenté, sont : NH_3 , H_2O , CH_3OH et OH^- .

➤ Les ligands polydentés (ou chélate) :

Les molécules portant plusieurs fonctions chimiques pouvant jouer le rôle de ligands polydentés. Ces ligands possèdent plusieurs sites de fixation, arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul centre métallique on dit que le ligand est chélate, le mot chélate vient du mot grec $\chi\eta\lambda\acute{\eta}$ veut dire «pince». Dans l'exemple ci-dessous [22] (Figure III-5), les deux azotes du ligand 1,2-diaminoéthane se lient au métal et forment un cycle chélatant à cinq membres qui comprend l'atome métallique.

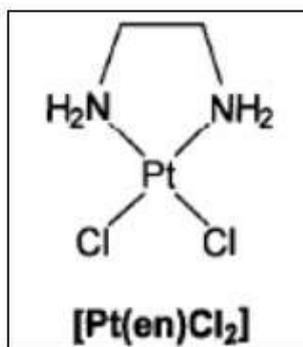


Figure III-5. Cycle de chélation à cinq membres.

Nous pouvons citer d'autre ligand chélate tel que le complexe de palladium avec un ligand chiral mixte phosphine-oxazoline (Figure III-6) [23].

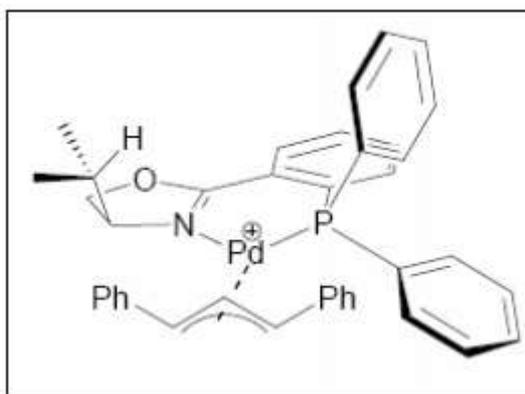


Figure III-6. Cycle de chélation à six membres.

La complexation d'un ligand polydenté produit un effet de stabilisation entropique, par rapport à la complexation d'un nombre de ligands monodentés correspondant au nombre d'atomes donneurs du ligand polydenté. L'exemple ci-dessous montre les différentes formes des cycles avec un ligand diamine et le Ni(II). L'effet chélate est associé à deux effets importants, la taille du cycle chélate formé, ainsi que la neutralisation de la charge. Généralement l'ordre de stabilité est le suivant: 5 membres > 6 membres > 7, 8 membres (Figure III-7).

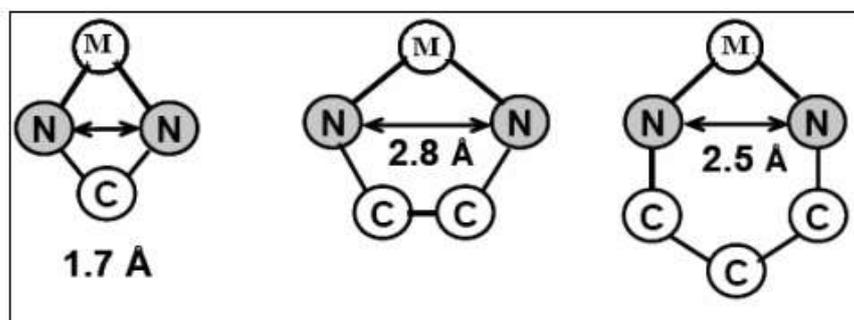


Figure III-7. Déferant cycles de chélation des ligands Di-amine.

De nombreux ligands bidentés qui forment des cycles à cinq membres ont été étudiés [24]. Certains ligands bidentés de caractère bifonctionnel et chélaté, présentent un intérêt potentiel en catalyse [25].

➤ **Les ligands pontants :** [26]

Un ligand pontant fait un pont entre un ou plusieurs cations. Dans le di- μ -hydroxo-bis(tétraaquofer(III)), aussi appelé octoaquo-di- μ -hydroxo-difé(III) (Figure III-8), deux ligands hydroxyles font le pont entre deux cations métalliques. Au niveau de la nomenclature, la convention adoptée veut qu'un tel ligand soit précédé de la lettre « μ ». Selon le formalisme de M.L.H.Green est de type X- μ -L.

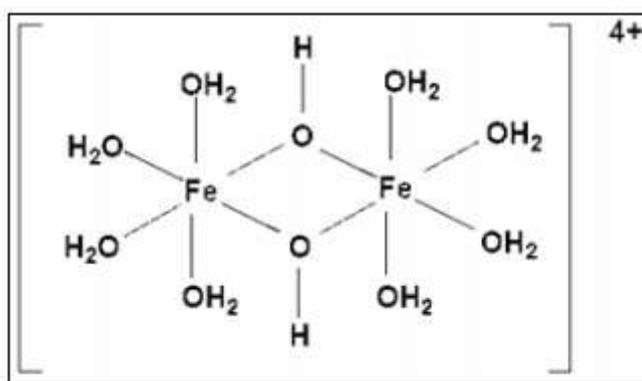


Figure III-8. Ligand pontant X- μ -L.

Un autre type de ligands pontant dans la (Figure III-9), qui est considéré de type L₂ [25].

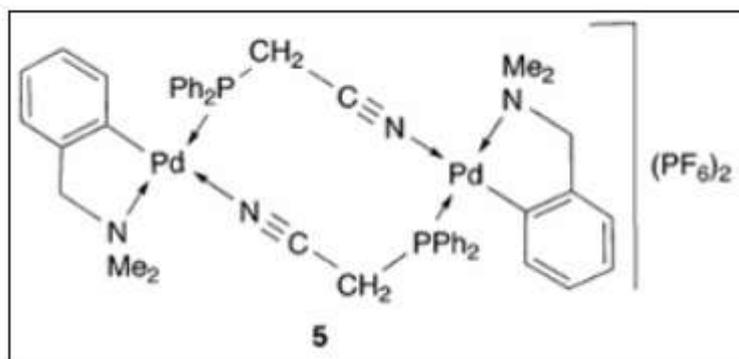


Figure III-9. Ligand pontant L₂.

Habituellement les halogènes sont un bon exemple pour le caractère pontant [27, 28].

➤ **Les ligands ambidentés :**

Les ligands ambidentés possèdent plusieurs sites donneurs d'électrons sur lesquels un métal de transition peut se coordonner. Par exemple, le ligand thiocyanato SCN peut coordonner un

métal par l'atome de soufre ou l'atome d'azote. L'isomérisation d'enchaînement consiste, pour un métal donné, sous l'effet d'un stimulus (variation de température, pression, etc....) [29], à basculer d'un site de coordination à un autre sur un même ligand ambidenté.

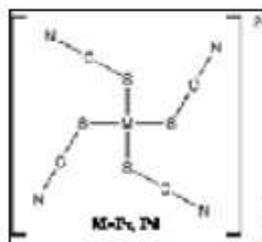


Figure III-10. Ligand pontant X.

A notre connaissance, le processus d'isomérisation d'enchaînement n'a été observé, dans le cas de complexes mononucléaires, qu'avec les cinq ligands ambidentés suivants : nitrosyle NO, nitro NO₂, diméthylsulfoxyde Me₂SO, sulfoxo SO₂ et thiocyanato SCN [30]. Il est important de relever que ce processus d'isomérisation d'enchaînement n'a été décrit qu'en chimie de coordination des métaux de transition.

➤ **Les ligands macrocycliques :**

Un macrocycle est constitué d'un atome central et d'un ligand possédant plusieurs atomes donneurs en son cycle, pouvant ainsi former des liaisons avec l'atome central. Le ligand peut être constitué d'un ou plusieurs cycles, on parle dans le deuxième cas de macropolycycles. [31, 32] (Figure III-11).

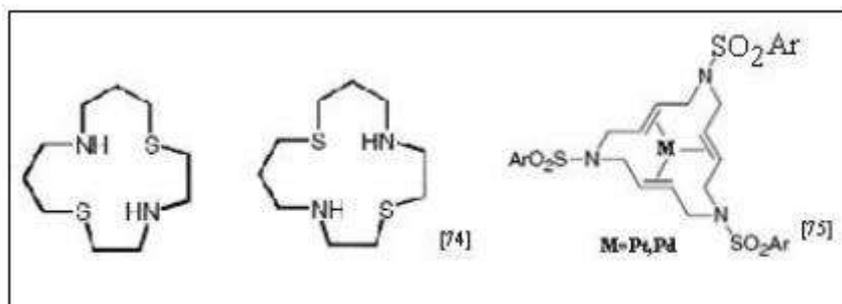


Figure III-11. Ligands macrocycliques.

c. Les ligands de type Z:

Ce sont des acides de Lewis qui acceptent la donation d'une paire de l'électron du métal (Figure III-12). Ils modifient le nombre de valence de deux unités. Par exemples : BH₃, BF₃, BCl₃, BR₃, B(C₆F₅)₃, AlMe₃, SiF₄.

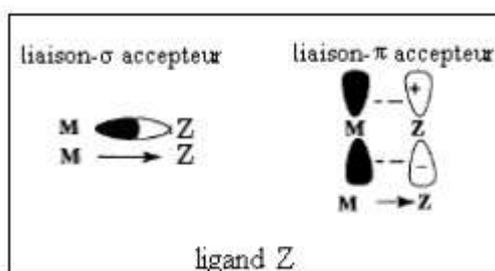


Figure III-12. Relation entre le ligand Z et le métal.

Tous les complexes sont formellement des complexes $MZ_zX_xL_l$ si z , x et l sont respectivement les nombres des ligands Z , X et L . On peut mettre en évidence les caractéristiques d'un composé de coordination par le formalisme de MLH Green :

- ✓ Nombre d'électrons d'un complexe (NE) : c'est le nombre d'électrons dans la couche de valence du complexe.

$NE = m + x + 2l$; m : le nombre d'électrons du métal (0).

- ✓ Nombre de valence d'un complexe (NV) : c'est le nombre d'électrons du métal partagés avec les ligands.

$NV = x + 2z$

- ✓ Nombre de coordination (CN)
- ✓ Complexes dn : n (NEVI) est le nombre d'électrons du métal qui ne participent pas directement aux liaisons. Il donne une idée sur la géométrie du complexe.

$N = m - (x + 2z)$

I.4. Définition d'un complexe métallique :

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés ligands. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands. Lorsqu'un ion s'entoure de ligands pour former un complexe, on parle de réaction de complexation. Ces réactions provoquent souvent des changements de couleur, démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ.

I.5. Quelques exemples dérivés de composés azoïques :

Les complexes de coordinance 1, 2 ou 3 sont rares et il existe jusqu'à la coordinance 12. Les Schéma III-2 et III-3 montrent des exemples de complexes pré-métallisés.

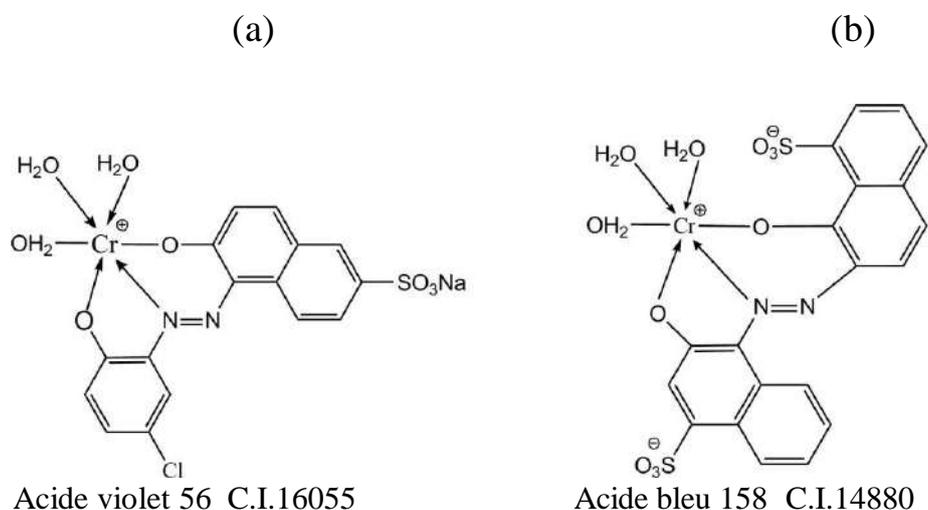


Schéma III-2. Structures moléculaires de complexes métallifères.

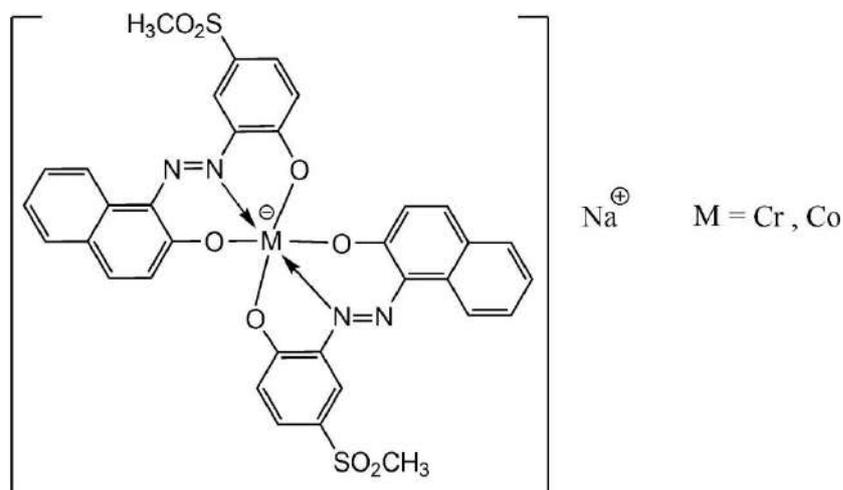


Schéma III-3. Structures moléculaires de complexes métallifères.

Les colorants à complexes métallifères présentent d'excellentes caractéristiques de teinture d'unisson et de pénétration et possèdent la capacité de couvrir les irrégularités du support. Ils ont de bonnes propriétés de solidité à la lumière et au lavage même pour les nuances foncées. Ils sont particulièrement adaptés pour la teinture de fils et de pièces de laine carbonisée.

Parmi les chercheurs intéressés par la complexation de molécules azoïques S. Chetioui et coll [33, 34]. Ils ont préparés et caractérisés par RX et UV-Vis deux complexes de palladium (II) dérivés de (1phenylazo)2 naphthol [35] et d'autres complexes caractérisés seulement par RX [36] (Figure III-13 et III-14).

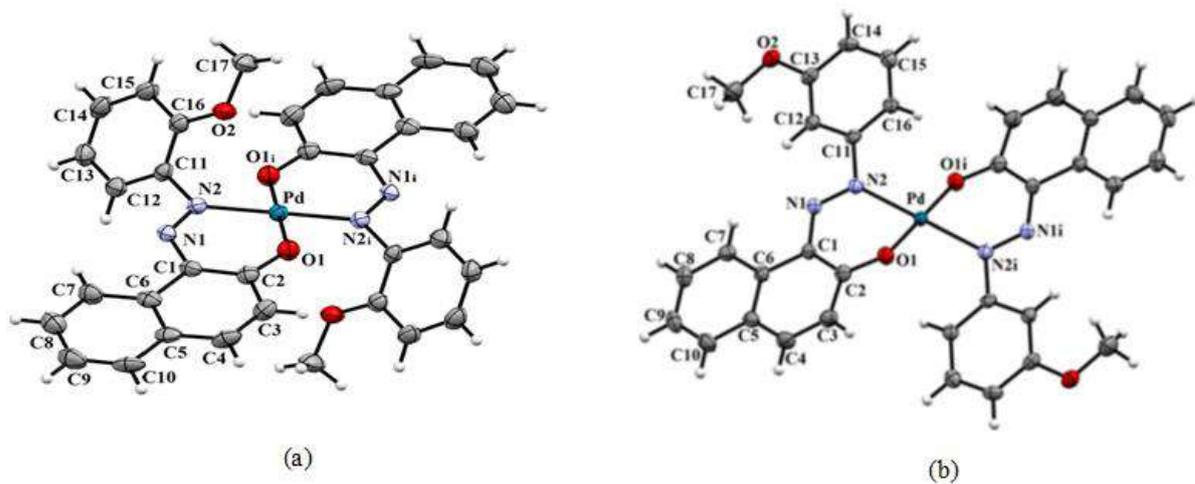


Figure III-13. Structure moléculaire de deux complexes '*(E-methyl 2-((hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoate Palladium(II))*'.

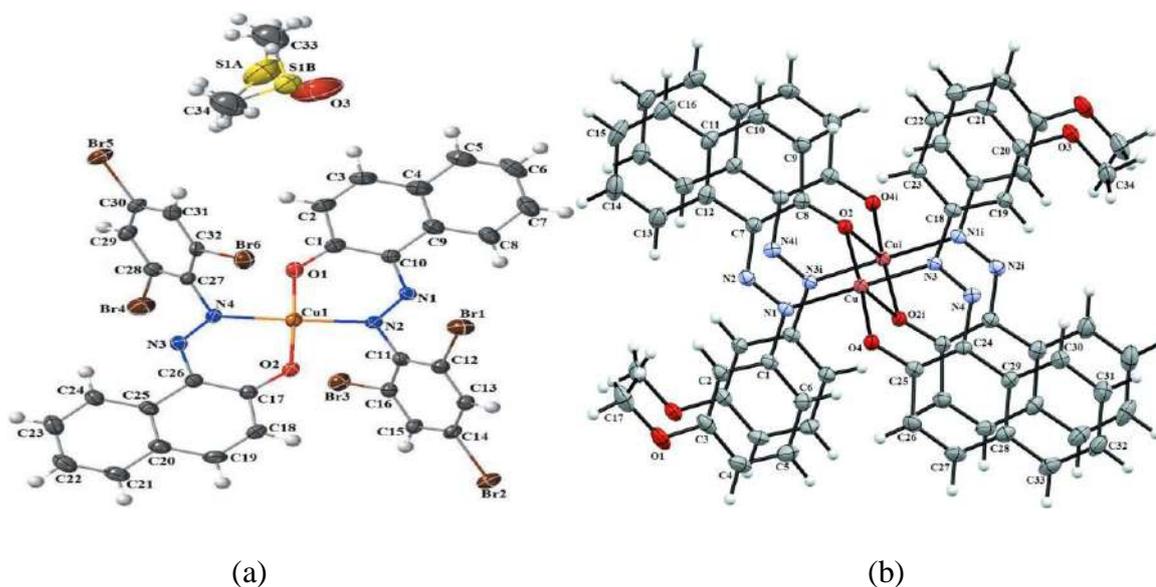


Figure III-14. Unité asymétrique des complexes
a : '*Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper (II)*'
b : $Cu_2(C_{17}H_{13}N_2O_2)_4$

Références

- [1] H. Keypour, A. Shooshtari, M. Rezaeivala, F.O. Kup, H.A. Rudbari, *Polyhedron* 97
- [2] K.S.O. Ferraz, N.F. Silva, J.G. da Silva, L.F. de Miranda, C.F.D. Romeiro, E.M. Souza- Fagundes, I.C. Mendes, H. Beraldo, *Eur. J. Med. Chem.* 53 (2012) 106.
- [3] H. Yu, Y. Tan, D. Kuang, F. Zhang, W. Jiang, *Inorg. Chim. Acta* 496 (2019) 119044.
- [4] D. Laziz, C. Beghidja, N. Baali, B. Zouchoune, A. Beghidja, *Inorg. Chim. Acta* 497 (2019) 119085.
- [5] A.E. Vaughn, D.B. Bassil, C.L. Barnes, S.A. Tucker, P.B. Duval, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 10657.
- [6] K.C. Gupta, A.K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 1450.
- [7] R. Drozdak, B. Allaert, N. Ledoux, I. Dragutan, V. Dragutan, F. Verpoort, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 3074.
- [8] B. Sarkar, S. Konar, C.J. Gómez-García, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* 47 (2008)
- [9] D.-Y. Wu, O. Sato, Y. Einaga, C.-Y. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 1478.
- [10] R. Ruamps, L.J. Batchelor, R. Maurice, N. Gogoi, P. Jiménez-Lozano, N. Guihéry, C. de Graaf, A.-L. Barra, J.-P. Sutter, T. Mallah, *Chem. – A Eur. J.* 19 (2013) 956.
- [11] M. Gerloch, E.C. Constable, *Transition metal chemistry*. Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo, (2000) 211.
- [12] C. Deby et G. Deby-Dupont. Chapitre VIII : Métaux de transition et activation de l'oxygène Université de Liège - Centre de l'Oxygène, Recherche et Développement (CORD) L'oxygène et la vie.
- [13] S. F. A. Kettle, *Physico-chimie inorganique*, De Boeck Université, Paris (1999).
- [14] M. Bernard, *Cours de chimie minérale*, 2e Edition, Dundo, Paris (1994).
- [15] H. Takeshita, R. Kikuchi, Y. Shoji, *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 46 (1973).
- [16] G.W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, John Wiley, New York., (1992).
- [17] A. Dedieu(ed); *Transition metal hydrides* VCH, Newyork., (1992).
- [18] P. Chaquin, *Manuel De Chimie Théorique.*, 94 (2000).
- [19] S.Ouis; *These De Magistère De L'université De Mentouri-Constantine.*
- [20] N. G.Jones, M. L. H.Green, I.Vei, A.Cowley, X.Morise, P.Braunstein; *J.Chem. Soc., Dalton trans.*, (2002) 1487.
- [21] P. R. Mitchell, R. V. Parisch, *J. Chem. Ed.*, 46 (1969) 811.
- [22] J.A. Mello, S.Acharya, R.Fishe1, J.M. Essigmann; *Chemistry & Biology.*, 3 (1996) 579-589.
- [23] P. Vonmatt, A. Pfaltz, *Angew; Chem.-Int. Edit. Engl.*, 32 (1993) 566-568.
- [24] P.Braunstein, F. Naud; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40 (2001) 680.
- [25] a- J. Wolf, A. Labande, J-C. Daran, R. Poli; *J. Organomet. Chem.*, 691 (2006) 433.
b- S. Gischig, A. Togni; *Organometallics.*, 23 (2004) 2479.
- [26] S.Benmebarek; *Thèse de Magistère de L'université Mentouri-Constantine.*, (2005).

- [27] P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusausoy, J. Fischer, A. Mitschler, L. Ricard; *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5115.
- [28] P. Braunstein, M. Knorr, C. Stern; *Coord. Chem. Rev.*, 903 (1998) 178- 180.
- [29] J. E.Huheey, E. A.Keiter, R. L. Keiter ; *Chimie Inorganique*, Deboeck Université., (1993).
- [30] a- P. Coppens, I. Novozhilova, A. Kovalevsky; *Chem. Rev.*, 102, 2002, 861.
b- M. Calligaris, *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004) 351.
- [31] E. Lanthier, C. Reber, T. Carrington; *J. Chem. Phys.*, 329 (2006) 90-98.
- [32] J.D. Chartres, M.S. Davies, L.F. Lindoy, G.V. Meehan, G. Wei; *Inorg. Chem. Comm.*, 9, (2006) 751–754.
- [33] S.Chetioui, D.A.Rouag, Jean-Pierre Djukic, Christian G. Bochet, R. Touzani, C.Bailly, A. Crochet and K. M. Fromm, *Acta cryst E.72* (2016) 1098.
- [34] A. Mili, S. Chetioui, D. A. Rouag, J-P. Djukic and C. Bailly, *IUCrData 1* (2016) 160691.
- [35] S. Chetioui, B. Zouchoune, H. Merazig, S.-E Bouaoud. D. A.Rouag, Jean-Pierre Djukic. *Transition Metal Chemistry* <https://doi.org/10.1007/s11243-020-00425-5>.
- [36] S. Chetioui, N. Hamdouni, D. A. Rouag, S.Bouaoud and H. Merazig, *Acta cryst E. 71*(2015). 208.

Chapitre 4

Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes métalliques

1. ((E)-2-((2-HYDROXYNAPHTHALEN-1-YL)
DIAZENYL)BENZOIQUE) CUIVRE(II)
2. (E)-METHYL2-((HYDROXYNAPHTHALEN-1-YL)
DIAZENYL)BENZOATE} PALLADIUM(II)

I-Introduction :

En raison de leurs caractéristiques électroniques et géométriques intéressantes, les complexes métalliques dérivés de ligands azoïques ont attiré une attention croissante [1-3]. Ils sont utilisés comme colorants et des pigments pour une longue période et ont été largement utilisés dans de nombreuses applications pratiques telles que les fibres de coloration [4,5], les applications photo-électroniques [6], les systèmes d'impression [7,8], les technologies de stockage optique [9,10], ainsi que dans de nombreuses réactions biologiques [11-13] et en chimie analytique [14,15].

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons la résolution structurale de deux nouveaux complexes ayant donnés des monocristaux dérivés de deux ligands azoïques, l'étude des liaisons hydrogène qui s'appuie sur la théorie de Bernstein, nous a permis de bien comprendre la cohésion des molécules dans le cristal. En effet, ces composés n'ont pratiquement pas été décrits dans la littérature.

II-Synthèse des complexes :

D'une manière générale, les complexes métalliques des composés azoïques sont synthétisés par contact du sel métallique, le plus souvent un acétate dans divers solvants avec le ligand.

II-1. Synthèse du complexe de cuivre :

((E)-2-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoïque) Cuivre(II)

Ce complexe est préparé en ajoutant une solution méthanolique (20 mL) du ligand (E)-2-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoïque acide, dans une solution d'acétate de cuivre (II) dans le mélange THF/MeOH, dans un rapport molaire sel métallique/ligand de 1/2. Le mélange est porté à une agitation vigoureuse pendant 48h, à température ambiante. Le complexe précipite, Il est filtré et lavé avec une solution d'hexane puis séché pour donner un produit sous forme de poudre rouge foncé. Qui a été recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/hexane (1:5) pour donner des monocristaux. Une analyse élémentaire a été effectuée pour confirmer la formule du complexe. Anal. Calculé. Pour C₁₇H₁₀CuN₂O₃, C, 57,71 %, N, 7,92 %, et H, 2,85 %, trouvé C, 57,02 %, N, 7,671 %, et H, 2,95 %. Rdt : 86%.

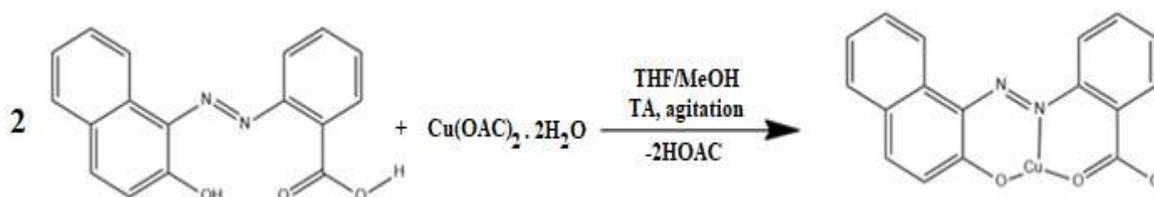


Schéma IV-1 : Synthèse du complexe de cuivre.

II-2. Synthèse du complexe de Palladium :

Ce complexe est obtenu par l'addition de deux équivalents du ligand méthyl 2-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazényl)benzoate et un équivalent d'une solution d'acétate de palladium hydraté dans un mélange de THF / MeOH, sous agitation vigoureuse pendant 24 h, à température ambiante. Le produit obtenu a été isolé sous forme de poudre rouge-brune, Le produit à été recristallisé dans un mélange CH₂Cl₂/hexane (1: 5) pour donner :

Bis méthyl-2-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazényl)benzoate palladium(II).

Une analyse élémentaire a été effectuée pour confirmer la formule du complexe. Anal. Calculé. Pour C₁₇H₁₀CuN₂O₃, C, 57,71 %, N, 7,92 %, et H, 2,85 %, trouvé C, 57,02 %, N, 7,671 %, et H, 2,95 %. Rdt : 82%.

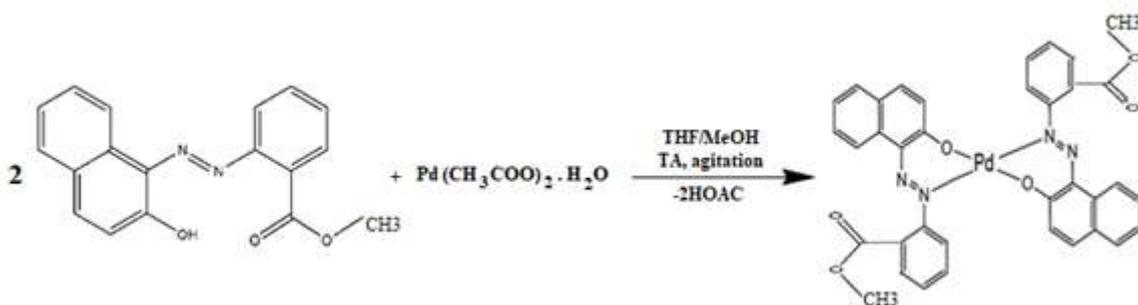


Schéma IV-2 : Synthèse du complexe de Palladium.

III-Etude cristallographique du complexe de cuivre :

➤ Enregistrement des intensités :

Les intensités diffractées ont été collectées à 293(2) K° à l'aide d'un diffractomètre Nonius Kappa CCD, utilisant la radiation monochromatique K α de Mo. ($\lambda = 0.71073$ Å). Les mesures ont été effectuées dans un domaine de θ allant de 2.699° à 27.423° à détecteur bidimensionnel sur un monocristal de dimensions (0.045× 0.050× 0.040) mm³. Les résultats de l'affinement ainsi que les données cristallographiques et physiques sont rassemblés dans le (tableau IV-1).

➤ Résolution et affinement de la structure :

La structure du nouveau complexe a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide du logiciel WinGX [16] où nous avons utilisé le programme SIR97 [17] pour déterminer le modèle structural, ainsi que les positions des atomes. Tous les atomes d'hydrogène ont été inclus dans des positions calculées et traités avec une distance C-H = 0,93Å et Uiso (H) = 1.2Ueq (C), puis affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97 [18].

L'affinement final du modèle cristallin par le programme SHELXL nous a conduit aux facteurs de reliabilité R = 4.71% et Rw = 7.12 % avec une estimée de la variance GOF = 0.831.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés dans les tableaux de (Annexe IV). La Figure IV-1 montre la structure cristalline en perspective avec la numérotation des atomes.

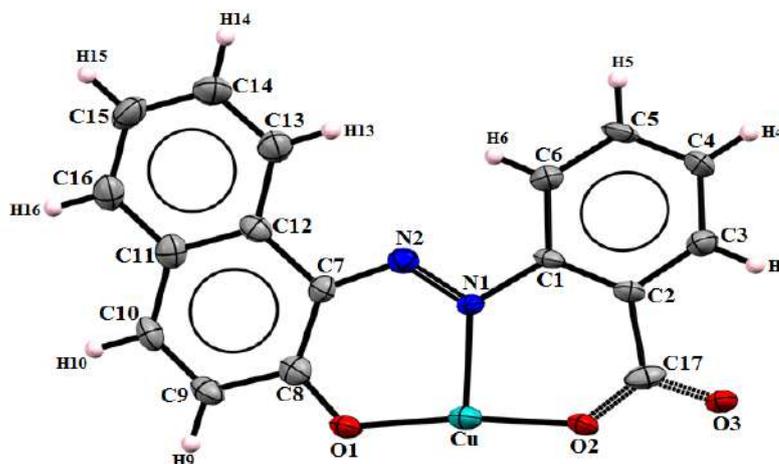


Figure IV -1. Unité asymétrique du complexe '(E)-2-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazényl)benzoïque) Cuivre (II).

Tableau IV-1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₁₇ H ₁₀ CuN ₂ O ₃
Masse molaire (g/mole)	707.62
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
a (Å)	13.3284 (13)
b (Å)	5.4998(3)
c (Å)	18.5250(19)
α(°)	90
β(°)	90.971 (4)°
γ(°)	90
V(Å ³)	1357.8(2)
Z	2
d cal (g/cm ³)	2
Radiation	1.731
Longueur d'onde (Å)	Mo Kα
F(000)	716
Facteur d'adsorption (mm ⁻¹)	1.626
Température (K)	293(2)
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.045× 0.050× 0.240
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Nonius KappaCCD
Limites en θ (°)	0.998- 27.423
Limites h, k, l	-17: 17 ; -7: 7 ; 0: 20
Réflexions mesurées	4875
Réflexions indépendantes	2881
Réflexions I ≥ 2σ(I)	1414
Affinement: Affinement en F²	
R	0.0471
Rw	0.0712
GOF	0.831
Nombre de parameters	208

Description de la structure :

Le complexe de (Cu_2L_2) cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/n$ avec quatre motifs par maille, le complexe est un dimère. La structure est centrosymétrique et constituée de molécules neutres, le ligand est doublement déprotoné (Figure IV-1).

Dans le dimère, les distances Cu-Cu sont de 4,085 (3)Å (Figure IV-2a), ce qui est similaire à des distances trouvées dans le complexe bis (salicylaldéhydato) Cu (II) (4,05 Å) ^[19,20]. En effet, cette distance Cu-Cu est plus courte que celle trouvée dans de nombreux complexes pontés par un atome d'oxygène et dinucléaires ^[21-24]. L'angle dièdre entre le plan du système cyclique naphthalène C7 – C13 et le cycle benzénique est de 14,15° (2) (Figure IV-2b).

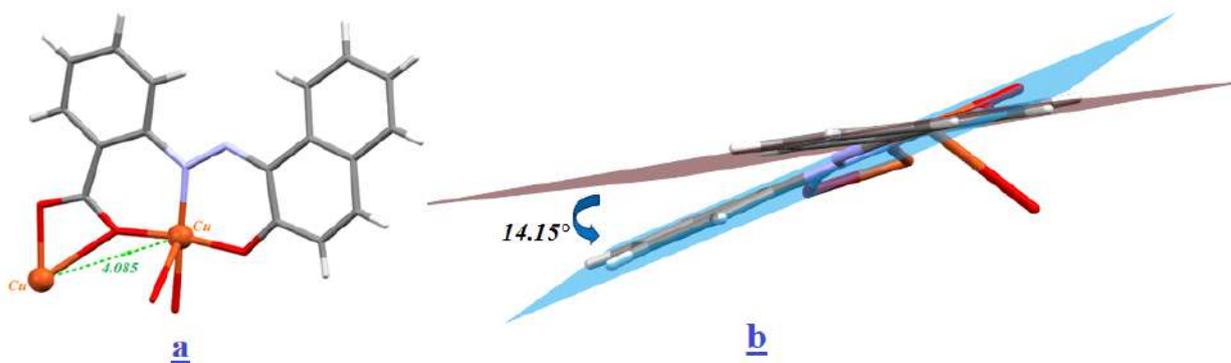


Figure IV-2. (a) : Distances des atomes de Cuivre : Cu-Cu, (b) : Angle entre les plans.

➤ **Polyèdre de coordination :**

L'unité asymétrique du complexe est constituée d'un cation métallique de Cu(II) (situé dans une position générale), coordonné par un atome d'azote en α du cycle benzénique et par un atome d'oxygène O1 du naphtol, et un autre atome d'oxygène O2 du cycle benzoïque. La sphère de coordination est complétée par deux atomes d'oxygène O2 et O3 de la fonction benzoïque d'un autre ligand, avec O2 occupe la position axiale, les autres atomes forment le plan équatorial, donnant ainsi une géométrie tétragonale pyramidale déformée avec (4+1) coordination (Figure IV-3).

En effet, l'atome d'oxygène O2 (en position axiale), agit comme un atome ponteur entre les deux centres Cu(II), formant ainsi une structure dimérique sous la forme de deux cycles à quatre et six membres fusionnés par les bords. La propagation de ce motif génère une chaîne polymérique parallèle à la direction [010]. (Figure IV-4).

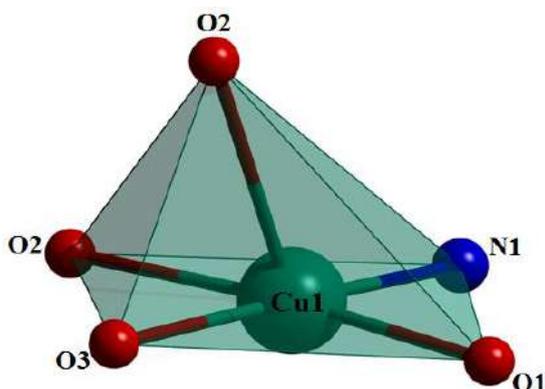


Figure IV-3. Sphère de coordination de l'atome de Cuivre.

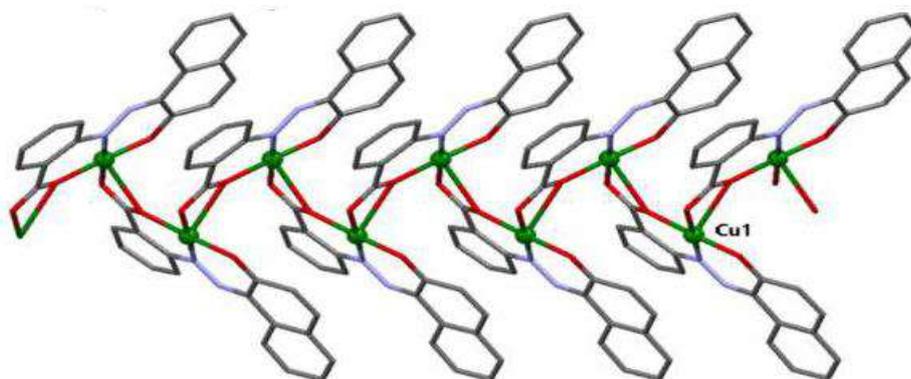


Figure IV-4. Mode de coordination du ligand, les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Deux molécules du dimère forment un angle dièdre de $79,48^\circ(3)$. Les trois liaisons équatoriales Cu1-O1, Cu1-O2 et Cu1-O3 sont de longueurs significativement différentes, la longueur de la liaison Cu1-O3 ($2,045(2) \text{ \AA}$) est plus longue que les autres distances de ($1,878(2)$ et $1,882(2) \text{ \AA}$) respectivement, cette différence est due à la distorsion de Jahn-Teller pour Cu(II) (Figure IV-5). La distance entre l'azote et le centre du métal est similaire à la valeur trouvée dans le composé Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophényl)diazenyl) naphtalén-2olate} Cuivre(II) ^[25], mais plus courte que celle observée à $[\text{Cu}_2(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_4]$ ^[26].

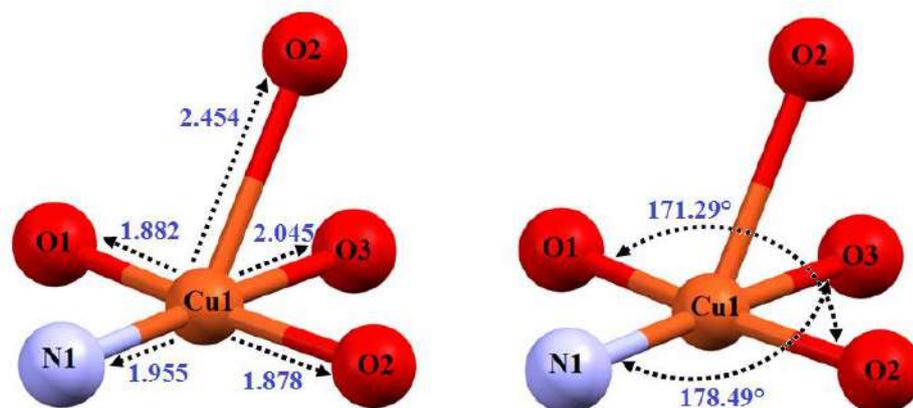


Figure IV-5. Environnement de l'atome de Cuivre : distances de liaisons et angles.

Tableau IV-2 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques du Complexe de cuivre.

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles(°)
Cu1-O1	1.8825(2)	O2-Cu1-O1	171.29(11)
Cu1-O2	1.878(2)	O2-Cu1-N1	94.17(12)
Cu1-O3	2.045(2)	O1-Cu1-N1	94.34(12)
Cu1-O2	2.454(26)	O2-Cu1-O3	85.45(11)
Cu1- N1	1.955(3)	O1-Cu1-O3	85.99(10)
		N1-Cu1-O3	178.45(12)

Réseau cristallin et liaisons hydrogène :

Le réseau cristallin se présente sous la forme de couches infinies qui se déploient en zig-zag parallèlement au plan (\vec{b} , \vec{c}). (Figure IV- 6).

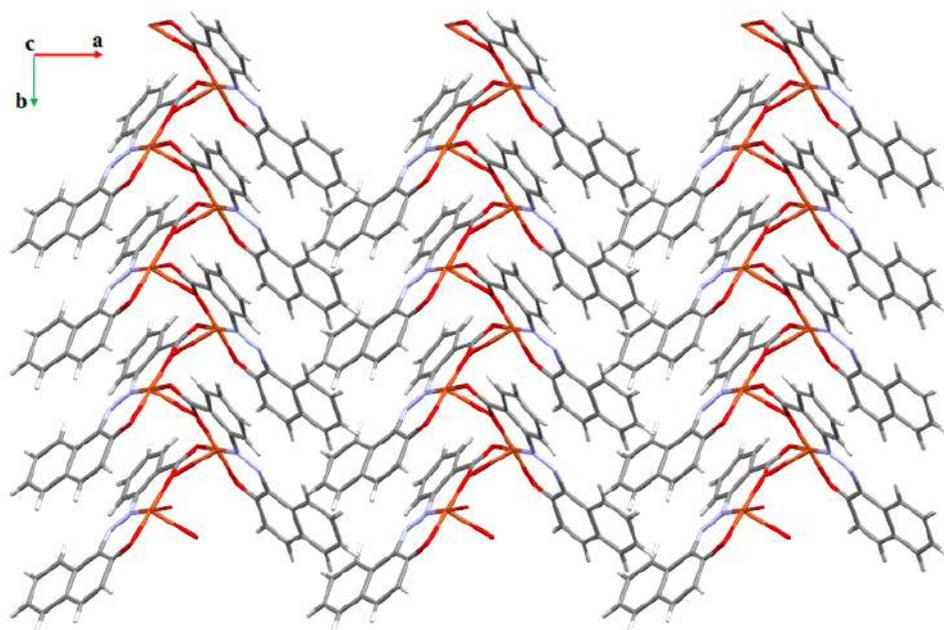


Figure IV-6: Enchainement de la structure selon le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

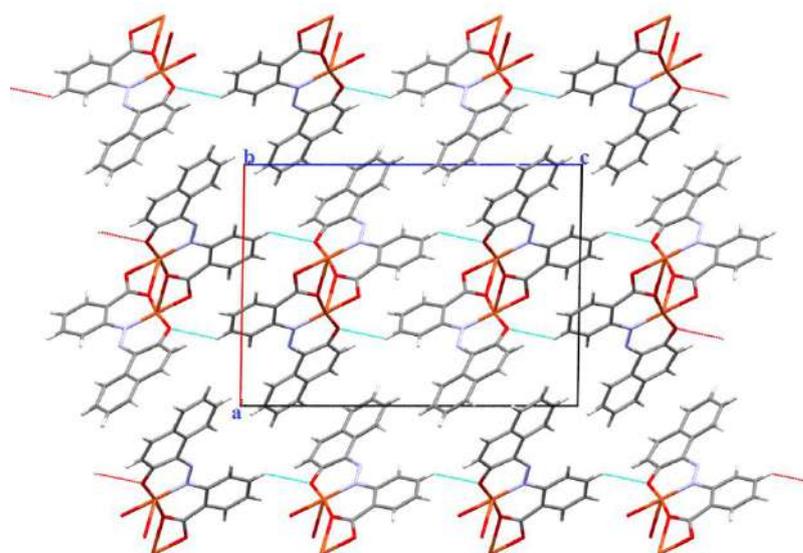


Figure IV-7. Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline via les liaisons hydrogène selon le plan (\vec{a}, \vec{c}) .

Une seule liaison hydrogène de type C-H... O (Tableau 3) sert de lien entre les chaînes polymériques et conduit à la formation d'un cycle $R^2_2(18)$ [27], en plus des interactions de type $\pi \dots \pi$, entre les cycles benzéniques qui contribue à stabiliser la structure cristalline (Figure IV-8).

Tableau IV-3 : Liaison hydrogène dans le complexe de cuivre.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C5—H5...O1	0.95	2.76	3.564 (15)	143

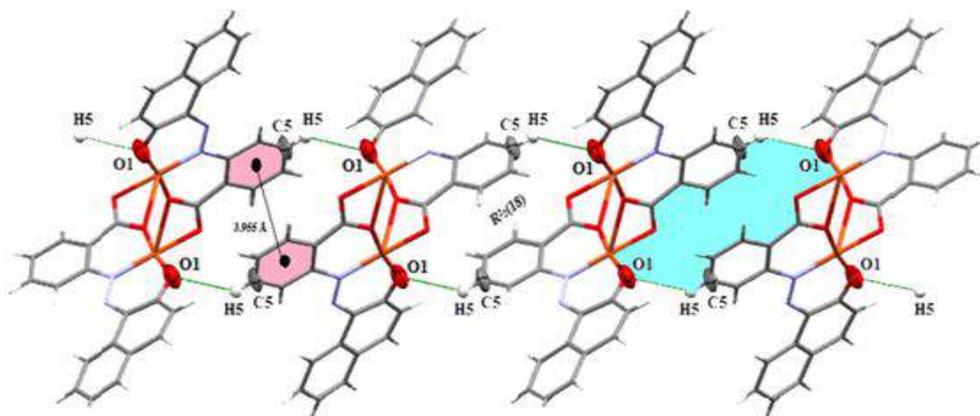


Figure IV-8. Liaisons hydrogène de type C—H...O1 dans le complexe '(E)-2-((2hydroxynaphthalen-1-yl)diazényl)benzoïque } Cuivre (II)'.
'(E)-2-((2hydroxynaphthalen-1-yl)diazényl)benzoïque } Cuivre (II)'.

IV- Analyse de la surface Hirshfeld :

Pour plus d'informations sur les interactions dans le réseau du cristallin de la structure, l'analyse HSA est effectuée à l'aide du fichier CIF d'origine. La carte 3D-Hirshfeld d_{norm} et l'indice de forme ont été réalisés dans la plage de -0,654 à 1,464 a. u. Étant donné que le complexe contient de nombreux hétéroatomes qui ont des paires d'électrons libres comme les atomes d'azote et d'oxygènes, qui agissent comme des accepteurs de protons, par conséquent, plusieurs contacts courts seront établis entre la molécule calculée et les molécules de son voisin [28-30]. La d_{norm} du complexe calculé reflète la surface avec 6 trous rouges (Figure IV-9), certains de ces points sont grands, ce qui reflète la liaison la plus forte et la plus courte comme les liaisons hydrogène O...H ou N...H et d'autres points plus petits reflètent les interactions faibles et longues comme les forces de Van der Waal. On remarque également la présence de points rouges dans deux directions différentes avec un angle droit de 180° compatible avec la chaîne de liaisons hydrogène dans le réseau du complexe la (Figure IV-9a).

L'indice de forme du complexe a révélé la présence de proton polaire électrophile (bleu) et de plusieurs groupements fonctionnels nucléophiles rouges sur la surface du complexe (Figure IV-9b). De plus, le pourcentage de l'empreinte digitale (FP) des interactions de H à chaque atome a été représentée comme dans la (Figure IV-9c). Le résultat met en évidence

des interactions H•••H est le plus grand pourcentage de participation et la surface du complexe avec 47,7 %, tandis que la contribution de H...N et H...Cu 0,1 % est la plus petite. Les rapports sont de l'ordre [H•••H>C•••H>O•••H>N•••H = Cu•••H].

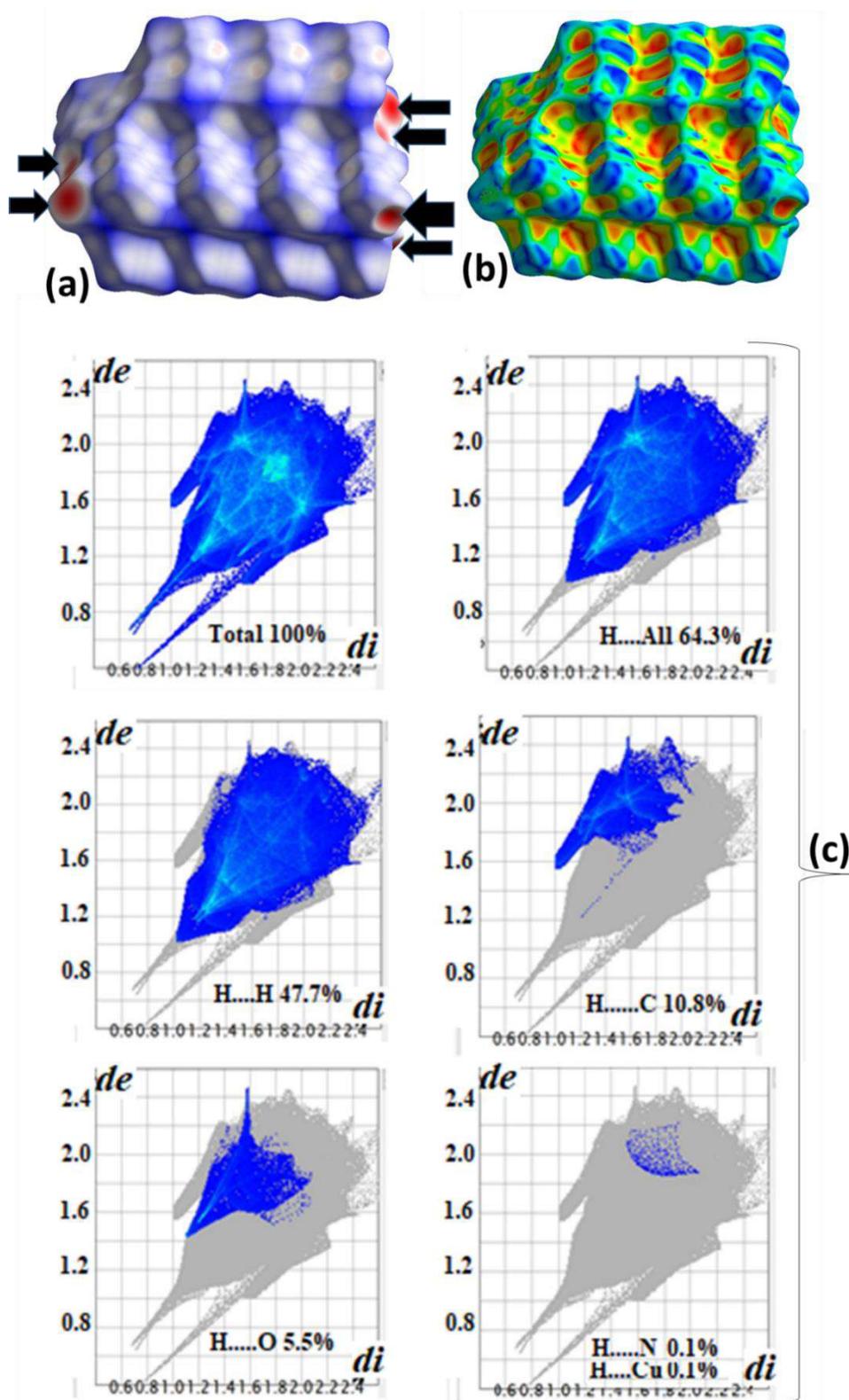


Figure IV-9. (a) d_{norm} et (b) indice de forme, et (c) à l'intérieur/à l'extérieur des parcelles de pourcentage 2-D-FP.

V-Etude Structurale du complexe de [Pd(L)₂]

(E)-methyl 2-((hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoate }Palladium(II) :

De beaux cristaux sous forme de plaques carrées rouge foncée ont été utilisés pour la détermination structurale. Cette étude nous a révélé que notre produit est de formule générale C₃₆H₂₆PdN₄O₆.

Le (tableau IV-4) regroupe les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement et d'affinement. Les atomes non hydrogène sont affinés d'une façon anisotrope. Les positions des atomes d'hydrogène ont été placées par calcul géométrique, et ils sont affinés d'une façon isotrope. Les positions atomiques avec leurs coefficients d'agitation thermique, les facteurs d'agitation thermique anisotropes, les distances interatomiques, et les angles de liaisons sont regroupés dans les tableaux (Annexe V).

La structure cristalline en perspective avec la numérotation des atomes est présentée par la (Figure IV-10).

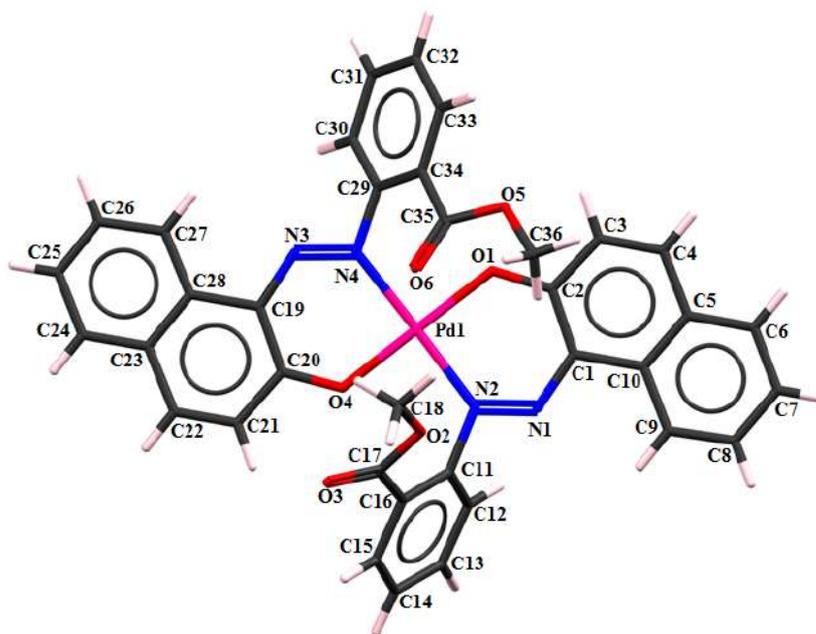


Figure IV-10. Unité asymétrique du complexe '*(E)-methyl 2-((hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoate Palladium(II)*'.

Tableau IV-4 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₃₆ H ₂₆ N ₄ O ₆ Pd
Masse molaire (g/mole)	717.01
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	11.1530(3)
b (Å)	11.9670(5)
c (Å)	12.7500(5)
α(°)	94.860(2)
β(°)	106.019(2)
γ(°)	110.393(2)
V(Å ³)	1501.91(10)
Z	2
d cal (g/cm ³)	1.585
Radiation	MoK α
Longueur d'onde (Å)	0.71073
F(000)	728
Facteur d'adsorption (mm ⁻¹)	0.674
Température (K)	173(2)
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.10 × 0.20 × 0.25
Forme	Block
Couleur	rouge
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Nonius KappaCCD
Limites en θ (°)	2.937- 27.549
Limites h, k, l	-14: 14 ; -15: 15 ; -16: 16
Réflexions mesurées	28406
Réflexions indépendantes	6892
Réflexions $I \geq 2\sigma(I)$	4518
Affinement: Affinement en F²	
R	0.0741
Rw	0.1862
GOF	1.070
Nombre de parameters	189

Description de la structure :

Le complexe de Pd(II) cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace P-1 et deux motifs par maille, le complexe est mononucléaire, le palladium est localisé dans une position générale. La structure est centrosymétrique et constituée de molécules neutres, le ligand est déprotoné (Figure IV-11).

Les angles et les longueurs de liaison du benzène et du naphhtol sont comparables avec ceux de composés similaires [31,32]. Le plan principal est défini par deux ligands coordonnés chacun au métal par l'oxygène du naphhtol et l'atome d'azote du cycle benzénique [33], les atomes d'azote sont en position trans par rapport à la double liaison [32]. La coordination conduit à un plan carré légèrement déformé (O4-Pd1-O1 177.29(13), O4-Pd1-N2 88.68(17), O1-Pd1-N2 90.86(17), O4-Pd1-N4 90.38(17), O1-Pd1-N4 90,22(16), N2-Pd1-N4 176,81(15)) tableau 2n (Figure IV-11). Le ligand s'engage d'une manière bidentée et déprotonée et conserve sa configuration initiale.

L'angle entre le cycle du naphhtol et le cycle benzénique du ligand est de 69.41° (Figure IV-12).

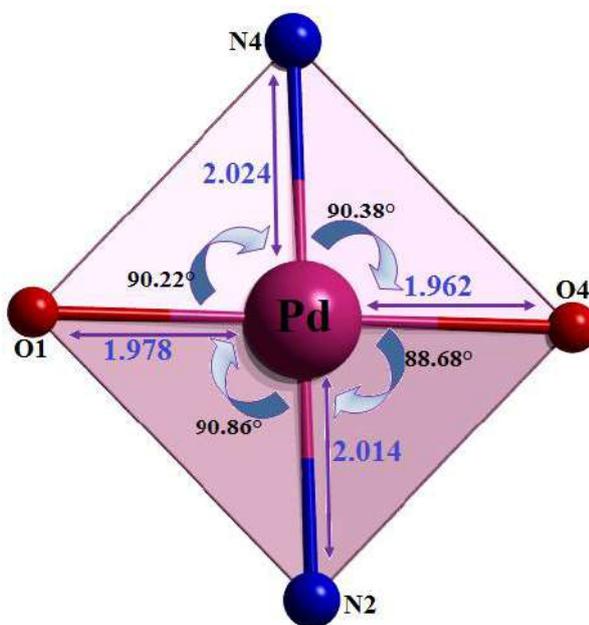


Figure IV-11. Environnement de l'atome de Palladium (II).

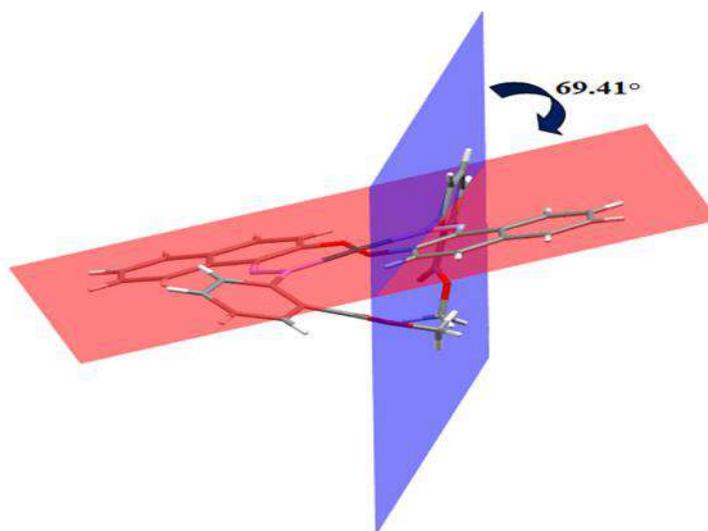


Figure IV-12. Angle entre les plans du complexe.

Réseaux cristallin et liaisons hydrogène :

Dans le réseau cristallin, les molécules forment des chaînes le long de l'axe [100] comme le montre la (Figure IV-13). Donnant lieu à des plans parallèles au plan (\vec{b}, \vec{c}) . Ces chaînes sont liées par trois liaisons hydrogènes de type C–H...O via les trois atomes d'oxygène du complexe (Figure IV-14), donnant naissance à des cycles fusionnés par les bords $R^2_2(24)$ et $R^2_2(12)$ et des chaînes parallèles à l'axe \vec{c} (Figure IV-15), formant ainsi un réseau tridimensionnel (Figure IV-16). Ces interactions faibles ont déjà été observées et décrites pour des composés similaires [32-34].

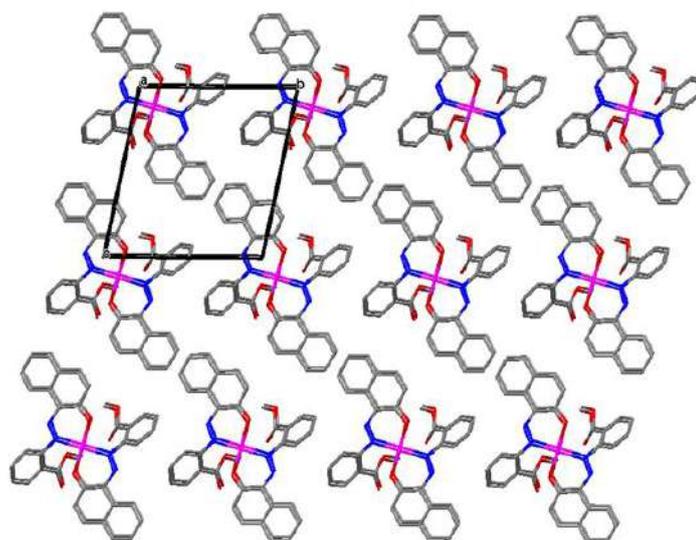


Figure IV-13. Empilement des molécules dans le cristal de $[Pd(L)_2]$, selon l'axe \vec{a} .

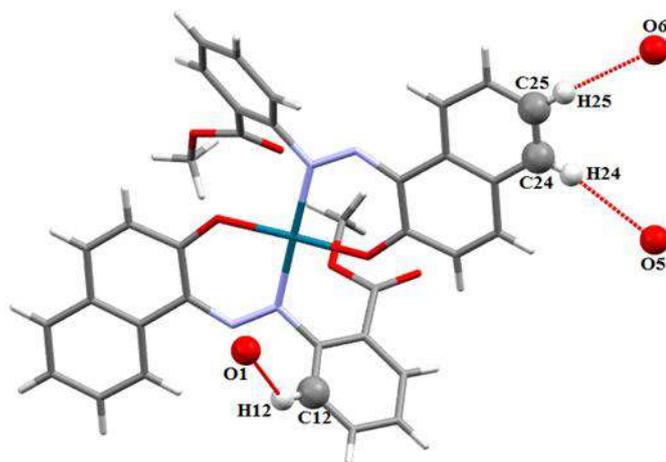


Figure IV-14. Liaisons hydrogène de type C-H...O dans le complexe (*E*-methyl 2-((hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoate Palladium(II)).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (\vec{b}, \vec{c}) , montre que les molécules s'enchainent parallèlement le long de l'axe \vec{b} , et s'alternent le long de l'axe \vec{c} (Figure IV-15).

Tableau IV-5 : Distances (Å) et angles (°) de la liaison hydrogène pour le complexe du palladium.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C12—H12...O1	0.9300	2.4500	3.267 (3)	146.00
C24—H24...O5	0.9300	2.5800	2.962 (3)	105.00
C25—H25...O6	0.9300	2.4800	2.788 (3)	100.00

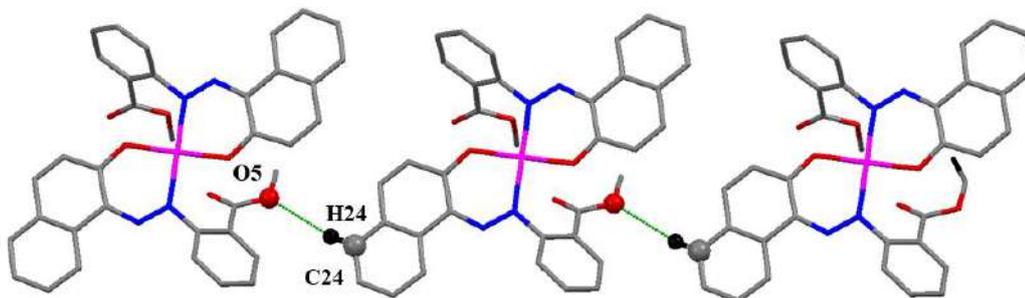


Figure IV-15. Les interactions C-H...O dans le complexe
(Les liaisons hydrogène sont omises pour plus de claret)

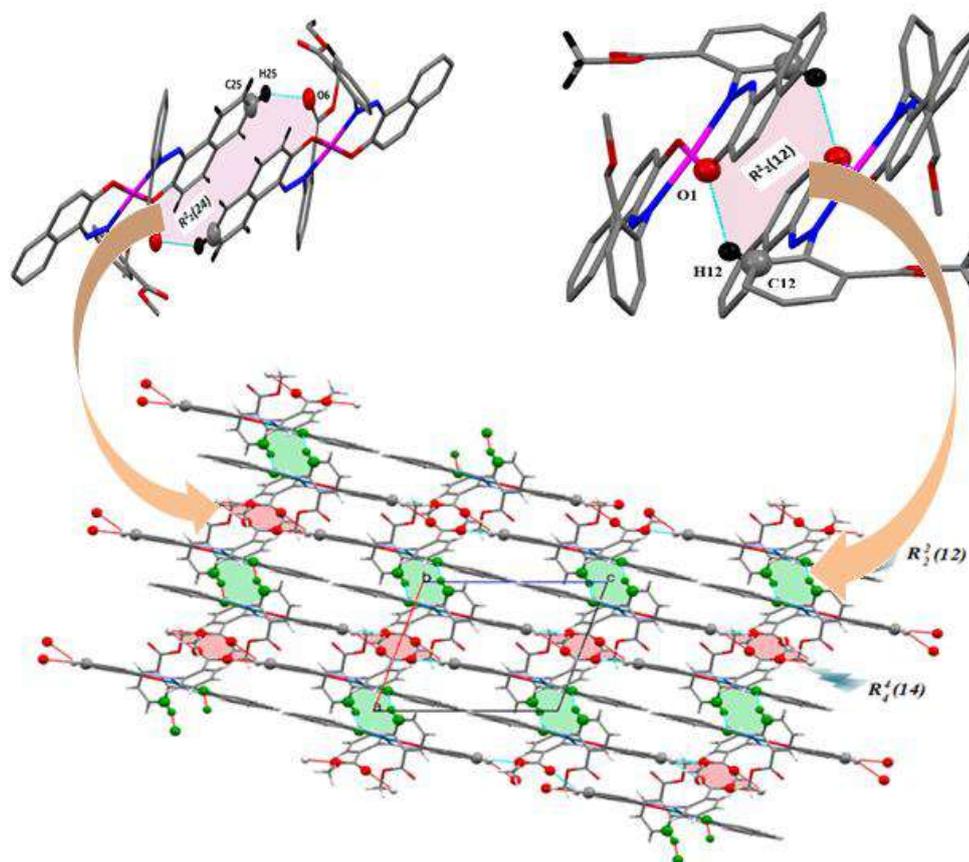


Figure IV-16. Réseau de liaisons hydrogène dans la structure du composé $C_{36}H_{26}N_4O_6Pd$

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (\vec{a}, \vec{c}) , montre que les molécules s'enchainent en zigzag le long de l'axe \vec{a} formant des rubans qui se propagent en parallèle le long de l'axe \vec{c} (Figure IV-17).

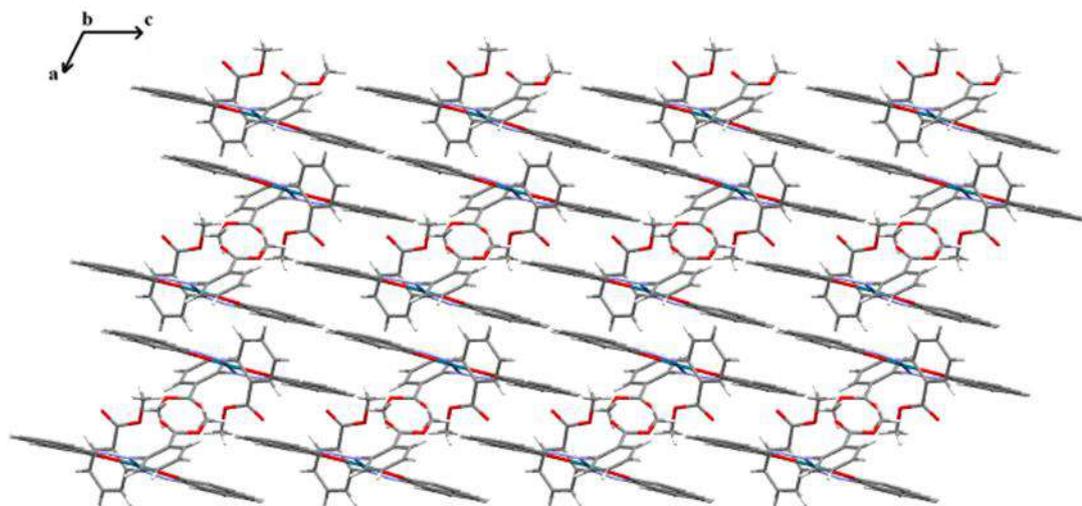


Figure IV -17. Enchainement des molécules selon le plan (\vec{a}, \vec{c}) .

VI- Etude spectroscopique :

Spectroscopie IR du complexe de Cu (II) :

Les spectres IR du complexe de Cu (II) ainsi que son ligand sont représentés dans la (Figure IV-18). On remarque l'absence de la vibration de la liaison O—H dans le ligand libre qui apparaît vers 3500 cm^{-1} cela est due à l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire O-H...N^[35]. Ce pendant cette même liaison apparaît à 1750 cm^{-1} . Les vibrations d'élongation C_{Ph}-H dans le ligand et le complexe des groupes phényle sont apparues aux environ de 3100 cm^{-1} . Les principales changements quand distingues entre les deux spectres, du complexe et celui du ligand sont les suivants :

- la disparition totale du pic de O-H à 1700 cm^{-1} ,
- le déplacement de la vibration du groupement carbonyle qui apparaît dans le ligand à 1660 cm^{-1} à 1615 cm^{-1} dans le complexe.
- l'apparition de nouveaux pics aux alentours de 550 en raison des nouvelles liaisons Cu-O dans le complexe.

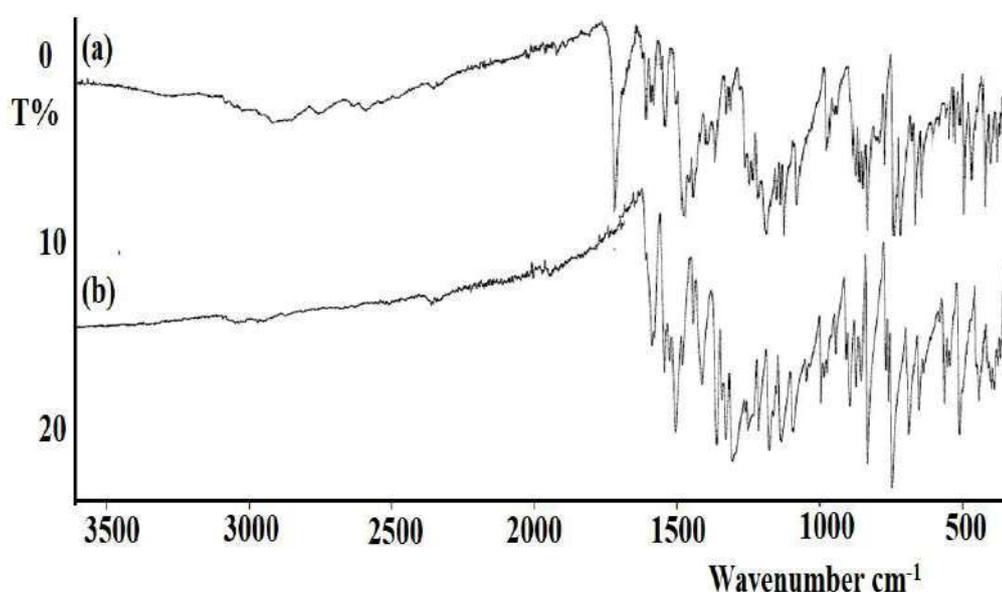


Figure IV -18. Spectres IR : (a) Le ligand et (b) Le complexe.

Spectroscopie UV-Visible :

Les spectres UV-Visible sont fait en solution de CH₂Cl₂, montre pour le complexe de cuivre (II) posse de plusieurs bandes d'absorptions, la bande observée à 236 nm est attribué à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, Les bandes qui apparaissent aux alentours de 300 nm sont habituellement attribuée à la transition $\pi \rightarrow n$. Une autre bande est observée vers 477 nm est associée au transfert de charge du complexe métal-ligand^[36]. (Figure IV-19).

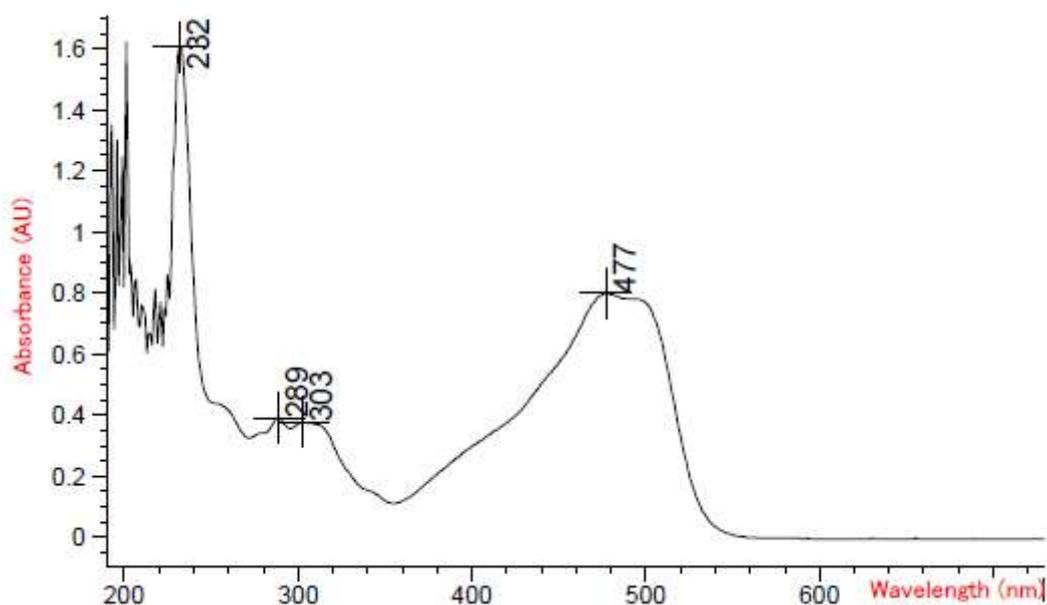


Figure IV-19. Spectre UV-Visible du complexe de Cu (II).

Spectroscopie IR du complexe de Pd (II) :

Le spectre IR du complexe de Pd (II) montre l'apparition de nouveaux pics à 414 et 525 cm^{-1} attribué aux nouvelles liaisons Pd-N et Pd-O dans le complexe (Figure IV-20). Les bandes aux alentours de 1140 cm^{-1} peuvent être attribuées à l'élongation N-C [37]. La bande large à 1249 cm^{-1} dans le spectre a été attribuée à la vibration ν (C-O aromatique), tandis que celle attribuée à $\nu(\text{N}=\text{N})$ apparaît à 1365 cm^{-1} . Les bandes à 1502 cm^{-1} et 2365 cm^{-1} sont dues à la présence de $\nu(\text{C}=\text{C})$ et $\nu(\text{C}-\text{H})$ (aromatique), respectivement. On remarque l'absence de vibration d'élongation de la liaison O—H dans les spectres, ceci est dû à la création d'une liaison entre le métal et l'atome d'oxygène.

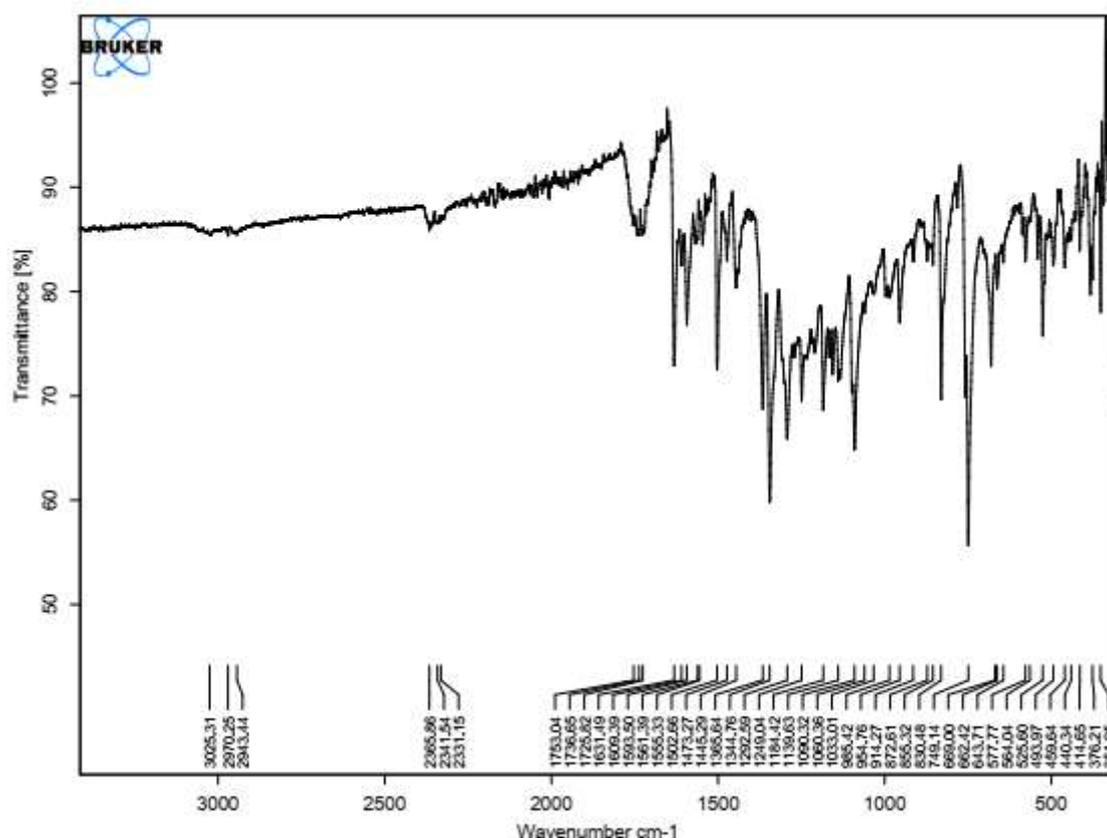


Figure IV -20. Spectres IR du complexe de Pd (II).

Spectroscopie UV-Visible

Le spectre électronique du complexe de palladium a été enregistré dans une solution de CH₂Cl₂ à température ambiante, a présenté deux bandes d'absorption autour de 266 nm affectées au transfert de la charge intra-ligand, une autre bande à 381 nm en conséquence de la forme trans azobenzène, la dernière est observée vers 537 nm associée au transfert de charge du métal-ligand dans le complexe.

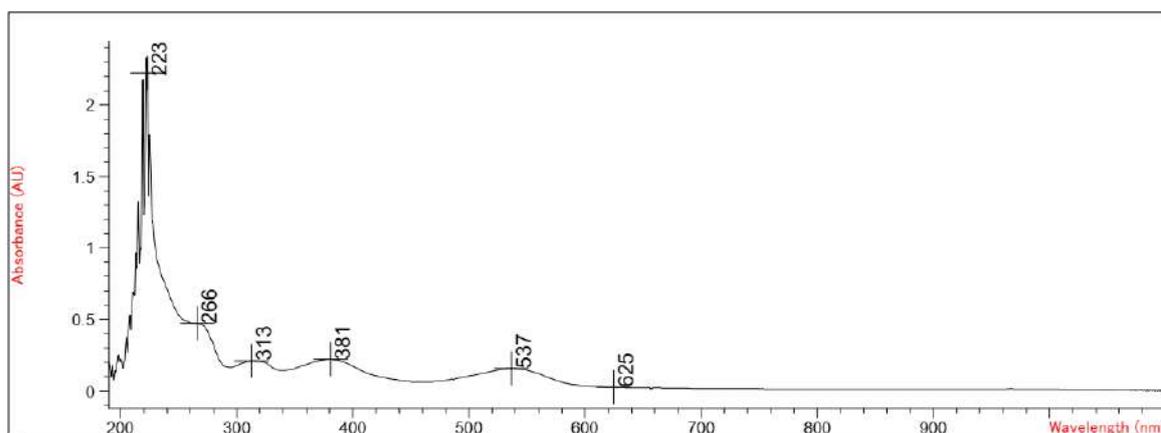


Figure IV-21. Spectre UV-Visible du complexe de Pd (II).

Conclusion :

Dans ce dernier chapitre nous avons présenté la synthèse des complexes dérivés de composés azoïques. Leurs structures ont été déterminées par diffraction des rayons X. Le complexe de cuivre est un imère et doublement déprotoné se présente sous forme polymérique de formule générale $(Cu_2L_2)_n$, avec une géométrie tétragonale pyramidale déformée et une coordination (4+1).

L'empilement de la structure se présente sous forme de couches infinies formées de chaînes liées par une liaison hydrogène C-H...O, qui se déploient en zig-zag parallèlement au plan (\vec{a}, \vec{c}) .

Pour le complexe de palladium le ligand s'engage d'une façon bidentate et déprotoné au niveau de l'oxygène de la fonction hydroxyle. Le complexe présente une géométrie plan carrée autour du métal. La structure est stabilisée par des interactions moléculaires.

Référence :

- [1] T. Abe, S. Mano, Y. Yamada, A. Tomotake. *J Imag Sci Technol* 43(1999) 339.
- [2] S. Wang, S. Shen, H. Xu *Dyes Pigments* 44 (2000) 195.
- [3] S. Wu, W. Qian, Z. Xia, Y. Zou, S. Wang, S. Shen, et al. *Chem Phys Lett* 330 (2000) 535.
- [4] J. Koh, A.J. Greaves. *Dyes Pigments*. 50 (2001) 13.
- [5] N. Sekar, *Colourage*. 46 (1999) 63.
- [6] H.E. Katz, K.D. Singer, J.E. Sohn, C.W. Dirk, L.A. King, H.M. Gordon. *J Am Chem Soc.* 109 (1987) 6561.
- [7] T. Abe, S. Mano, Y. Yamada, A. Tomotake. *J. Imag. Sci. Technol.* 43 (1999) 339.
- [8] T. Chino, M. Yamada *JP* 220519 (2002).
- [9] S. Wang, S. Shen, H. Xu *Dyes Pigments* 44 (2000) 195.
- [10] K. Maho, T. Shintaro, K. Yutaka, W. Kazuo, N. Toshiyuki, T. Mosahiko. *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) 1068.
- [11] S.S. Kondil. *Transition. Met. Chem.* 23 (1998) 461.
- [12] J.W. Daniel. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 4 (1962) 572.
- [13] O.E. Woisetscla, K. Su, W. Weigand, W. J. Beck, *Organomet Chem.* 584 (1999) 122.
- [14] J.A.C. Broekaert. *Anal Chim Acta.* 124 (1981) 421.
- [15] A.S. Amin, T.Y. Mohammed. *Talanta* 54 (2001) 611.
- [16] L. J. Farrujia, *J. Appl. ActaCryst.* 32 (1999) 838.
- [17] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori & R. Spagna. *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 119.
- [18] G. M. Sheldrick. *SHELXL97 and SHELXS97.* University of Gottingen, Germany. (1997).
- [19] D. Hall, A.J. McKinnon, T.N. Waters, *J. Chem. Soc.* 0 (1965) 430.
- [20] P.D.W. Boyd, A.D. Toy, T.D. Smith, J.R. Pilbrow, *J. Chem. Soc.* 12 (1973) 1563.
- [21] W.B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 237.
- [22] A. Neves, L.M. Rossi, A.J. Bortoluzzi, B. Szpoganicz, C. Wiezbicki, E. Schwingel, W. Haase, S. Ostrovsky, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 1794.
- [23] A. Neves, L.M. Rossi, I. Vencato, V. Drago, W. Haase, R. Werner, *Inorg. Chim. Acta* 281(1998) 115.
- [24] R.A. Peralta, A. Neves, A.J. Bortoluzzi, A. dos Anjos, F.R. Xavier, B. Szpoganicz, H. Terenzi, M.C.B. de Oliveira, E. Castellano, G.R. Friedermann, A.S. Mangrich, M.A. Nova *J. Inorg. Biochem.* 100 (2006) 1004.
- [25] S. Chetoui, D. A. Rouag, J. P. Djukic, C. G. Bochet, R. Touzani, C. Bailly, A. Crochet and K. M. Fromm, *Acta Cryst.* E72 (2016) 1098.
- [26] S. Rahmouni, A. Djedouani, B. Anak, S. Tabti, A. Bendaas, M. Bencharif, M. François, S. Fleutot, F. Rabilloud, *J. Mol. Struct.* 1148 (2017) 246.

- [27] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N. L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1573.
- [28] K. Hema, I. Warad, S. Karthik, A. Zarrouk, K. Kumara, J. Pampa, P. Mallu, K. Lokanath, *J Mol Struct* 1210 (2020) 128000-128010.
- [29] I. Warad, F. F. Awwadi, B. Abd Al-Ghani, A. Sawafta, N. Shivalingegowda, N. K. Lokanath, M.S. Mubarak, T. Ben Hadda, A. Zarrouk, F. Al-Rimawi, A. B. Odeh, S. A. Barghouthi, *Ultrasonics Sonochem.* 48 (2018) 1-14.
- [30] I. Warad, S. Musameh, A. Sawafta, P. Brandão, C. J. Tavares, A. Zarrouk, S. Amereih, A. Al Ali, R. Shariah. *Ultrasonics Sonochem.* 52 (2019) 428-432.
- [31] S.Chetioui , A.Djedouani , Z.Fellahi, J-Pierre Djukic , Christian G. Bochet , A.Zarrouk, I. Warad, 229 (2021) 129610.
- [32] S. Chetioui, B. Zouchoune, H. Merazig, S.-E Bouaoud. D. A.Rouag, Jean-Pierre Djukic. *Transition Metal Chemistry.*
- [33] A. A. Alothman, M. D. Albaqami and R. A. Alshgari, *j. mol. Struct.*
- [34] S. Chetioui, H. Bouguerria, O. Brihi, M. Boutebdja, N. Bouroumane, H. Meraziga and R.Touzani. *Acta Cryst. E*76 (2020) 386.
- [35] Y. Zhang, C. Huang and L. Mi, *Dalton Trans.* (2020) DOI: 10.1039/D0DT03025B.
- [36] L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1248-1256.
- [37] S. Chetioui, B. Zouchoune, H. Merazig, S.-E Bouaoud. D. A.Rouag, J-P. Djukic, *Transit. Met. Chem.* 46 (2020) 91-101.
-

***CONCLUSION
GÉNÉRALE***

Conclusion générale

L'axe de recherche sur les composés dits hybrides à matrice organique, nous a permis de synthétiser et de caractériser par diffraction des RX de nouveaux composés très riches en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène entre entités cationiques et anioniques qui peuvent servir de mimes pour expliquer certains mécanismes biologiques.

La première partie de notre travail a été consacrée à la synthèse de trois nouveaux composés hybrides. Ces matériaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal. Ces composés cristallisent dans différents systèmes cristallins et présentent des arrangements moléculaires différents dont la cohésion et la stabilité sont assurées par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

Le premier composé étudié est l'*EDTA diperchlorate tétra hydrate* de formule $C_{10}H_{18}N_2O_8^{+2}, 2ClO_4^-, 4H_2O$ (**I**), ce composé est formé d'une entité anionique et d'une entité cationique monoproté et deux molécules d'eau. L'étude structurale a mis en évidence la présence de couches mixtes cation molécule-d'eau (2), qui s'alternent avec des couches mixtes anion perchlorate molécule-d'eau (1) qui se déploient le long de l'axe \vec{c} .

La cohésion cristalline est assurée par dix-neuf liaisons hydrogène : neuf moyenne de type O-H...O établit entre : cation-anion, cation-molécule d'eau, et entre anion-molécule d'eau, une liaison moyenne de type N-H...O établies entre cation-anion, et neuf liaisons faibles de type C-H...O qui renforcent la cohésion de l'édifice cristallin. Le réseau cristallin est construit principalement par des chaînes infinies suite à la combinaison binaire et de liaisons hydrogène, ce qui forme un réseau tridimensionnel complexe.

Le deuxième composé est le dichlorure d'EDTA trihydraté de formule $C_{10}H_{18}N_2O_8^+, 2Cl^-, 3H_2O$ (**II**). Ce composé cristallise dans le système monoclinique, l'unité asymétrique est constituée d'un cation organique monoproté généré par un axe 2 au centre de la liaison C6-C6, et un anion chlorure et deux molécules d'eau. L'empilement cristallin de cette structure est constitué par une succession de couches mixtes cationiques-molécules d'eau (2), et de doubles couches anionique-molécules d'eau (1), qui s'alternent le long de l'axe \vec{b} et sont parallèles au plan (\vec{b}, \vec{c}) . L'étude détaillée des interactions intermoléculaire a mis en évidence la présence de cinq types de liaisons hydrogène à savoir : O-H...Cl, O-H...O, N-H...O et des liaisons hydrogène faibles de type C-H...Cl et C-H...O, via tous les groupements donneurs et

accepteurs de la molécule, la construction des graphes binaires de ces liaisons et leurs combinaisons conduit à des chaînes finies et infinies, et aussi à un enchaînement cyclique de liaisons hydrogène.

Le troisième composé synthétisé est le chlorure d'EDTA monohydrate (III). La structure étudiée est constituée d'une entité cationique diprotonée qui est l'EDTA, une entité anionique qui est l'anion chlorure, et une molécule d'eau. La structure de ce composé est formée par une alternance d'anions et de cations et de molécule d'eau, donnant naissance à des couches mixtes qui se déploient le long de l'axe \vec{c} et s'alternent le long de l'axe \vec{a} .

La jonction entre ces entités est assurée par des liaisons hydrogène de type O-H...O, N-H...O, N-H...Cl, O-H...Cl, et de faibles liaisons de type C-H...Cl, C-H...O. La cohésion de la structure est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène qui relie les cations organiques (EDTA) et les anions chlorure.

Une étude comparative entre les composées (II) et (III) a été établie et nous avons remarqué les points suivants :

Les entités anioniques présentent presque le même environnement, dont trois cations et deux molécules d'eau, avec des liaisons hydrogéné différentes. On note la présence d'une liaison hydrogène de type N-H...Cl dans le composé (III) qui est diprotoné, qui n'existe pas dans le composé (II) qui est monoproté.

Les interactions intermoléculaires sont plus importantes dans la structure du composé (III), elles sont donneurs via les atomes d'hydrogène et accepteurs via les atomes d'oxygène, ce qui explique la richesse de ces structures en liaisons hydrogène.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons synthétisé deux nouveaux complexes dérivés de composés azoïques et caractérisés par diffraction des RX, spectroscopie FT-IR, UV-Vis et l'analyse élémentaire :

- ❖ (E)-methyl 2-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazényl)benzoate Cuivre (II) (**Cu₂L₂**)
- ❖ (E)-methyl 2-((hydroxynaphthalen-1-yl)diazényl)benzoate } Palladium(II) **Pd(L)₂**

Le complexe de cuivre est un dimère et doublement déprotoné, se présente sous forme polymérique de formule générale (Cu₂L₂), avec une géométrie tétragonale pyramidale déformée et une coordination (4+1).

L'empilement de la structure se présente sous forme de couches infinies formées de chaînes liées par une seule liaison hydrogène C-H...O, qui se déploient en zig-zag parallèlement au plan (\vec{a} , \vec{c}).

Pour le complexe de palladium le ligand s'engage d'une façon bidentate et déprotoné au niveau de l'oxygène de la fonction hydroxyle. Le complexe présente une géométrie plan carrée autour du métal. La structure est stabilisée par des interactions moléculaires.

GÉNÉRALITÉS EXPÉRIMENTALES

MATÉRIELS ET MÉTHODES

ANALYSE PAR DIFFRECTION DES RAYONS X

Au cours de ce travail, les études par diffraction X sur monocristaux ont été réalisées par différents diffractomètres Kappa CCD. La radiation utilisée est la raie $K\alpha$ du molybdène ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$). Le rayonnement est filtré par un monochromateur en graphite.

➤ **Recherche et calcul des paramètres de la maille élémentaire**

La recherche de la maille élémentaire, se fait par la détermination des directions de 25 réflexions de Bragg. Les positions angulaires relevées pour ces réflexions permettent de disposer exactement dans l'espace réciproque, les 25 nœuds correspondant aux réflexions observées. Les paramètres de la maille sont alors déterminés et affinés.

➤ **Enregistrement des raies de diffraction**

Lorsque la détermination et le calcul des paramètres de la maille élémentaire sont faits, l'ordinateur du diffractomètre dispose de tous les éléments nécessaires au calcul des positions angulaire pour enregistrer l'intensité diffractée de chaque réflexion (h k l). Ces intensités correspondent à l'espace indépendant défini en fonction de la symétrie cristalline de l'échantillon étudié.

➤ **La résolution et l'affinement de la structure**

Après enregistrement des intensités diffractées par le monocristal, celles-ci sont traitées par une série de programme permettant d'obtenir les données nécessaires à la détermination structurale:

- Les indices de Miller et les intensités de chaque plan diffractant ;
- Les écarts types $\sigma(I)$.

Seules les réflexions les mieux mesurées sont sélectionnées pour la détermination structurale. Les intensités I mesurées sont directement liées aux facteurs de structures F .

Les affinements des variables ont été réalisés par la méthode des moindres carrés, en minimisant l'expression $\sum w(|F_0| - |F_c|)^2$ où w est la pondération de chaque intensité observée. Le schéma de pondération est le suivant :

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

Enfin, l'accord entre les facteurs de structures calculés (F_c) et observés (F_0) est contrôlé par les facteurs de reliabilité R et R_w ainsi que l'estimation de la variance G.O.F (Goodness of Fit) :

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w (|F_0| - |F_c|)^2}{\sum w |F_0|^2}}$$

ANALYSE ELEMENTAIRE

Appareil "Vario EL III" de Elementar pour l'analyse simultanée des éléments C, H et N sur environ 2 mg (prise typique) d'échantillons solides ou liquides. Précision absolue des analyses : 0.5 %

SPECTRE INFRAROUGE

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer (Spectrum One Ft –IR) entre 4000 -450 cm^{-1} . ils ont été enregistrés en pastille de KBr, (Les fréquences d'absorptions ν sont données en cm^{-1} .

SPECTRE UV/Vis

Les spectres ultraviolet et UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-300 Unicom dans le dichloromethane à température ambiante, avec une cellule en quartz de 1 cm d'épaisseur.

ABREVIATIONS

δH_i :	Déplacement chimique du proton i
σ :	Ecart type
L.H :	La liaison hydrogen
Me :	Méthyle
Rdt :	Rendement
T[°]_f :	Température de fusion.
(f) :	Faible
(F) :	Forte
G.O.F :	Estimé de la variance (Goodness of Fit)
Dx :	Densité calculée
Φ :	Mode de balayage
R :	Facteur de reliabilité
Rw :	Facteur de reliabilité
ATG :	Analyse thermogravimétrique différentiel
ATD :	Analyse thermodifférentiel
DSC :	Calorimétrie différentielle à balayage
s :	Symétrie
U_{eqv} :	Facteur d'agitation thermique
HS :	surface d' Hirshfeld
d_{norm} :	La distance normalisée
NE :	Nombre d' é d'un complexe
NV :	Nombre de valence d'un complexe
CN :	Nombre de coordination

ANNEXES

Annexe I

Coordonnées atomiques et Facteurs d'agitation thermique isotropes (\AA^2)
Du composé EDTA diperchlorate tétra hydrate

Atome	x	y	z	U(eq) [\AA^2]
C11	-0.12500(15)	0.77502(6)	0.36220(7)	0.0227(4)
O8	0.8094(4)	0.46085(18)	0.37328(16)	0.0163(6)
H8	0.752633	0.451949	0.421805	0.024
O6	0.0971(4)	0.59705(18)	0.11379(18)	0.0173(6)
O10	0.6637(5)	0.41347(19)	0.52653(17)	0.0195(6)
H10A	0.670408	0.447950	0.575768	0.029
H10B	0.736641	0.364041	0.543178	0.029
O7	0.4170(4)	0.48995(19)	0.30825(16)	0.0182(6)
N1	0.5429(5)	0.51538(19)	0.13369(18)	0.0085(6)
H1	0.380812	0.489293	0.138931	0.010
O5	0.2453(5)	0.74761(19)	0.1279(2)	0.0280(7)
H5	0.099715	0.762613	0.117127	0.042
O9	-0.2058(5)	0.8089(2)	0.0760(2)	0.0313(7)
H9A	-0.275092	0.842260	0.029657	0.047
H9B	-0.237641	0.838299	0.124387	0.047
O1	0.1261(5)	0.7673(2)	0.4085(3)	0.0362(8)
O2	-0.2516(6)	0.6878(2)	0.3712(2)	0.0364(8)
O3	-0.2339(7)	0.8541(2)	0.4007(3)	0.0437(9)
C3	0.6018(6)	0.4846(2)	0.0394(2)	0.0098(7)
H3A	0.620320	0.415320	0.038341	H 0.012
H3B	0.755775	0.513386	0.029804	0.012
O4	-0.1298(7)	0.7924(3)	0.2635(2)	0.0458(9)
C5	0.6320(6)	0.4763(2)	0.3039(2)	0.0111(7)
C4	0.7246(6)	0.4710(2)	0.2104(2)	0.0125(7)
H4A	0.880261	0.504493	0.215466	0.015
H4B	0.751133	0.404373	0.195016	0.015
C2	0.5299(6)	0.6227(2)	0.1446(2)	0.0118(7)
H2A	0.618388	0.653947	0.100063	0.014
H2B	0.605834	0.641077	0.207801	0.014
C1	0.2652(6)	0.6543(2)	0.1268(2)	0.0134(7)

Facteurs d'agitation thermiques anisotropes (\AA^2)
Du composé EDTA diperchlorate tétra hydrate

<i>Atome</i>	<i>U(1,1)</i>	<i>U(2,2)</i>	<i>U(3,3)</i>	<i>U(2,3)</i>	<i>U(1,3)</i>	<i>U(1,2)</i>
C11	0.0183(5)	0.0108(5)	0.0378(6)	-0.0012(3)	0.0015(4)	-0.0002(3)
O8	0.0184(12)	0.0189(13)	0.0110(12)	0.0027(9)	0.0011(9)	0.0030(10)
O6	0.0100(11)	0.0129(12)	0.0294(14)	-0.0012(10)	0.0040(10)	-0.0026(10)
O10	0.0313(15)	0.0157(13)	0.0122(12)	0.0017(9)	0.0053(10)	0.0076(11)
O7	0.0152(12)	0.0275(14)	0.0130(12)	-0.0011(10)	0.0053(9)	0.0024(10)
N1	0.0090(13)	0.0084(13)	0.0081(13)	0.0001(10)	0.0013(10)	-0.0003(10)
O5	0.0148(13)	0.0102(13)	0.059(2)	-0.0034(13)	0.0068(13)	0.0018(10)
O9	0.0260(15)	0.0269(16)	0.0395(17)	0.0021(13)	0.0014(13)	0.0039(12)
O1	0.0182(15)	0.0239(16)	0.064(2)	0.0089(14)	-0.0018(14)	0.0004(12)
O2	0.0412(18)	0.0223(16)	0.0432(19)	-0.0004(13)	-0.0004(14)	-0.0149(13)
O3	0.049(2)	0.0260(17)	0.055(2)	-0.0073(15)	0.0060(16)	0.0201(15)
C3	0.0106(15)	0.0122(16)	0.0069(15)	-0.0001(12)	0.0021(13)	0.0009(12)
O4	0.063(2)	0.045(2)	0.0298(17)	0.0005(14)	0.0085(16)	-0.0143(18)
C5	0.0167(16)	0.0083(15)	0.0083(15)	-0.0008(12)	0.0021(12)	-0.0016(12)
C4	0.0117(15)	0.0161(17)	0.0093(16)	0.0019(12)	0.0008(12)	0.0033(13)
C2	0.0119(16)	0.0079(16)	0.0152(16)	-0.0015(12)	0.0007(12)	-0.0011(12)
C1	0.0140(16)	0.0114(17)	0.0157(16)	-0.0023(13)	0.0048(13)	0.0005(13)

Distances [\AA] inter atomiques
Du composé EDTA diperchlorate tétra hydrate

<i>Atome 1</i>	<i>Atome 2</i>	<i>Distance</i>
C11	O1	1.439(3)
C11	O2	1.418(3)
C11	O3	1.411(3)
C11	O4	1.435(3)
O8	C5	1.295(4)
O6	C1	1.214(4)
O7	C5	1.214(4)
N1	C3	1.507(4)
N1	C4	1.496(4)
N1	C2	1.505(4)
O5	C1	1.304(4)
C3	C3	1.519(6)
C5	C4	1.516(4)
C2	C1	1.507(4)

Angles [°] de liaisons
Du composé EDTA diperchlorate tétra hydrate

<i>Atome1</i>	<i>Atome 2</i>	<i>Atome 3</i>	<i>Angle</i>
O2	Cl1	O1	110.22(18)
O2	Cl1	O4	107.8(2)
O3	Cl1	O1	108.5(2)
O3	Cl1	O2	112.6(2)
O3	Cl1	O4	108.5(2)
O4	Cl1	O1	109.2(2)
C4	N1	C3	109.1(2)
C4	N1	C2	111.8(2)
C2	N1	C3	113.4(2)
N1	C3	C3	110.3(3)
O8	C5	C4	110.6(3)
O7	C5	O8	127.4(3)
O7	C5	C4	122.0(3)
N1	C4	C5	110.5(3)
N1	C2	C1	109.5(3)
O6	C1	O5	126.3(3)
O6	C1	C2	122.0(3)
O5	C1	C2	111.7(3)

Annexe II

Coordonnées atomiques et Facteurs d'agitation thermiques isotropes (\AA^2)
Du composé de Chlorure d'edta tri hydraté

Atome	x	y	z	U(eq) [\AA^2]
O1	0.48121(8)	0.68463(18)	0.57410(6)	0.0163(2)
H1	0.4556(14)	0.559(3)	0.6016(12)	0.020
O2	0.62114(8)	0.65358(17)	0.70692(6)	0.0150(2)
C3	0.58043(11)	0.7445(2)	0.62974(9)	0.0108(2)
C4	0.64315(10)	0.9396(2)	0.58705(8)	0.0109(2)
H4A	0.642196	0.903765	0.518853	0.013
H4B	0.603293	1.094539	0.590447	0.013
N5	0.76716(8)	0.95450(18)	0.64212(7)	0.0089(2)
H5	0.7808(13)	0.823(3)	0.6720(11)	0.011
C6	0.78896(10)	1.1580(2)	0.71346(8)	0.0115(2)
H6A	0.777966	1.310995	0.677804	0.014
H6B	0.871310	1.150961	0.748055	0.014
C7	0.85230(11)	0.9673(2)	0.57646(9)	0.0134(3)
H7A	0.931659	0.999144	0.614155	0.016
H7B	0.830553	1.099455	0.530042	0.016
C8	0.85114(11)	0.7319(2)	0.52329(9)	0.0122(3)
O9	0.80160(8)	0.55579(16)	0.54512(6)	0.0158(2)
O10	0.91022(9)	0.74890(17)	0.45496(7)	0.0181(2)
H10	0.9075(15)	0.618(3)	0.4210(13)	0.022
Cl1	0.40673(3)	0.24097(5)	0.65989(2)	0.01596(13)
O1W	0.92233(9)	0.40553(19)	0.34021(7)	0.0194(2)
H1WA	0.8686(16)	0.317(4)	0.3232(13)	0.023
H1WB	0.9323(15)	0.487(3)	0.2922(13)	0.023
O2W	0.750000	0.1022(3)	0.250000	0.0216(3)
H2WA	0.7126(15)	0.014(3)	0.2792(13)	0.026

Facteurs d'agitation thermiques anisotropes (\AA^2)
Du composé di Chlorure d'edta tri hydraté

<i>Atome</i>	$U(1,1)$	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(2,3)$	$U(1,3)$	$U(1,2)$
O1	0.0154(4)	0.0162(5)	0.0151(4)	0.0022(4)	-0.0024(3)	-0.0047(4)
O2	0.0162(4)	0.0157(5)	0.0120(4)	0.0030(3)	0.0003(3)	-0.0037(3)
C3	0.0119(6)	0.0098(6)	0.0111(5)	-0.0020(4)	0.0031(4)	0.0012(4)
C4	0.0111(5)	0.0119(6)	0.0090(5)	0.0005(4)	0.0005(4)	0.0007(4)
N5	0.0113(5)	0.0074(5)	0.0085(4)	0.0011(4)	0.0033(4)	0.0003(4)
C6	0.0158(6)	0.0086(5)	0.0103(5)	-0.0010(4)	0.0031(4)	-0.0025(4)
C7	0.0160(6)	0.0119(6)	0.0151(6)	-0.0005(4)	0.0097(5)	-0.0023(4)
C8	0.0124(6)	0.0138(6)	0.0110(5)	0.0007(4)	0.0037(4)	0.0021(4)
O9	0.0208(5)	0.0119(4)	0.0160(4)	0.0009(3)	0.0070(4)	-0.0006(3)
O10	0.0241(5)	0.0173(5)	0.0165(5)	-0.0044(3)	0.0128(4)	-0.0033(4)
C11	0.01628(19)	0.01660(19)	0.01603(18)	-0.00144(10)	0.00569(12)	-0.00394(10)
O1W	0.0236(5)	0.0211(5)	0.0149(5)	-0.0028(4)	0.0072(4)	-0.0033(4)
O2W	0.0222(7)	0.0158(7)	0.0309(8)	0.000	0.0149(6)	0.000

Distances [\AA] inter atomiques
Du composé di Chlorure d'edta tri hydraté

<i>Atome 1</i>	<i>Atome 2</i>	<i>Distance</i>
O1	C3	1.3095(15)
O1	H1	0.887(18)
O2	C3	1.2172(15)
C3	C4	1.5103(17)
C4	N5	1.5054(15)
C4	H4A	0.9900
C4	H4B	0.9900
N5	C7	1.5011(14)
N5	C6	1.5126(15)
N5	H5	0.846(18)
C6	C6	1.518(2)
C6	H6A	0.9900
C6	H6B	0.9900
C7	C8	1.5174(17)
C7	H7A	0.9900
C7	H7B	0.9900
C8	O9	1.2151(16)
C8	O10	1.3075(15)
O10	H10	0.876(19)
O1W	H1WA	0.80(2)
O1W	H1WB	0.85(2)
O2W	H2WA	0.828(18)
O2W	H2WB	0.828(18)

Angles [°] de liaisons
Du composé di Chlorure d'edta tri hydraté

<i>Atome1</i>	<i>Atome2</i>	<i>Atome3</i>	<i>Angle</i>
C3	O1	H1	105.9(11)
O2	C3	O1	125.18(11)
O2	C3	C4	122.18(11)
O1	C3	C4	112.62(10)
N5	C4	C3	109.04(9)
N5	C4	H4A	109.9
C3	C4	H4A	109.9
N5	C4	H4B	109.9
C3	C4	H4B	109.9
H4A	C4	H4B	108.3
C7	N5	C4	111.69(9)
C7	N5	C6	109.91(9)
C4	N5	C6	113.89(9)
C7	N5	H5	105.9(11)
C4	N5	H5	106.1(11)
C6	N5	H5	109.0(11)
N5	C6	C6	114.73(8)
N5	C6	H6A	108.6
C6	C6	H6A	108.6
N5	C6	H6B	108.6
C6	C6	H6B	108.6
H6A	C6	H6B	107.6
N5	C7	C8	109.30(10)
N5	C7	H7A	109.8
C8	C7	H7A	109.8
N5	C7	H7B	109.8
C8	C7	H7B	109.8
H7A	C7	H7B	108.3
O9	C8	O10	127.01(12)
O9	C8	C7	122.09(11)
O10	C8	C7	110.89(10)
C8	O10	H10	112.7(12)
H1WA	O1W	H1WB	108.5(18)
H2WA	O2W	H2WA	106(3)

Annexe III

Coordonnées atomiques et Facteurs d'agitation thermique isotropes (\AA^2)
Du composé Chlorure d'edta monohydraté

Atome	x	y	z	U(eq) [\AA^2]
C11	0.7423(3)	1.0589(2)	0.44625(16)	0.0210(4)
O1	0.1039(8)	-0.1743(6)	0.0726(4)	0.0174(10)
O5	0.1455(7)	0.4927(6)	0.7258(4)	0.0174(9)
O2	0.4507(7)	0.0956(6)	0.1008(4)	0.0144(9)
H2	0.4651	0.0225	0.0313	0.022
O7	0.5517(7)	0.9042(6)	0.9020(4)	0.0155(9)
O6	0.3267(9)	0.3081(7)	0.8654(4)	0.0216(10)
H6	0.1798	0.2815	0.8780	0.032
O4	0.6677(8)	0.6758(7)	0.1286(4)	0.0186(10)
O8	0.8977(7)	1.1719(6)	0.9280(4)	0.0158(9)
O3	0.8614(7)	0.5242(6)	0.2863(4)	0.0191(10)
N2	0.6068(8)	0.6634(7)	0.6841(4)	0.0119(10)
HN2	0.4373	0.7025	0.6734	0.014
OW	0.2833(8)	0.9131(7)	0.5719(4)	0.0246(11)
HW2	0.3881	0.9576	0.5278	0.037
HW1	0.1365	0.9438	0.5446	0.037
N1	0.3899(9)	0.3344(7)	0.3177(4)	0.0112(10)
HN1	0.5589	0.2943	0.3291	0.013
C3	0.3682(11)	0.4200(9)	0.4596(5)	0.0134(12)
H3A	0.2241	0.4897	0.4543	0.016
H3B	0.3318	0.3048	0.5025	0.016
C6	0.7541(10)	0.9932(9)	0.8715(5)	0.0130(12)
C10	0.3312(10)	0.4355(8)	0.7840(5)	0.0148(12)
C2	0.1774(10)	0.1365(9)	0.2468(5)	0.0126(12)
H2A	0.0130	0.1735	0.2115	0.015
H2B	0.1506	0.0534	0.3116	0.015
C9	0.6037(10)	0.5021(8)	0.7670(5)	0.0128(11)
H9B	0.7310	0.5620	0.8556	0.015
H9A	0.6526	0.3800	0.7218	0.015
C8	0.6713(11)	0.5654(9)	0.2199(5)	0.0149(12)
C7	0.3983(10)	0.4980(9)	0.2349(5)	0.0126(11)
H7A	0.2729	0.4389	0.1458	0.015
H7B	0.3483	0.6198	0.2797	0.015
C1	0.2485(10)	0.0045(9)	0.1303(5)	0.0127(12)
C5	0.8196(10)	0.8621(8)	0.7535(5)	0.0122(11)
H5A	0.8419	0.9454	0.6882	0.015
H5B	0.9855	0.8258	0.7867	0.015
C4	0.6262(10)	0.5758(9)	0.5428(5)	0.0138(12)
H4B	0.7698	0.5057	0.5483	0.017
H4A	0.6630	0.6903	0.4993	0.017
H4	0.813(15)	0.732(12)	0.117(7)	0.03(2)

Facteurs d'agitation thermiques anisotropes (\AA^2)

Du composé Chlorure d'edta monohydraté

Atome	$U(1,1)$	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(2,3)$	$U(1,3)$	$U(1,2)$
C11	0.0218(7)	0.0206(7)	0.0269(8)	0.0130(5)	0.0112(5)	0.0077(5)
O1	0.021(2)	0.013(2)	0.017(2)	0.0039(17)	0.0070(18)	-0.0001(18)
O5	0.013(2)	0.022(2)	0.019(2)	0.0081(18)	0.0045(17)	0.0059(17)
O2	0.018(2)	0.014(2)	0.0126(19)	0.0027(15)	0.0094(16)	0.0024(17)
O7	0.0147(19)	0.015(2)	0.017(2)	0.0029(17)	0.0086(17)	-0.0003(16)
O6	0.018(2)	0.026(2)	0.026(2)	0.0156(19)	0.0084(18)	0.0030(19)
O4	0.018(2)	0.022(2)	0.020(2)	0.0125(19)	0.0086(19)	0.0036(18)
O8	0.018(2)	0.013(2)	0.015(2)	0.0014(16)	0.0079(17)	-0.0010(17)
O3	0.015(2)	0.024(2)	0.021(2)	0.0116(19)	0.0039(18)	0.0046(18)
N2	0.014(2)	0.012(2)	0.009(2)	0.0002(19)	0.0046(19)	0.0020(19)
OW	0.018(2)	0.035(3)	0.032(3)	0.020(2)	0.015(2)	0.012(2)
N1	0.014(2)	0.012(2)	0.011(2)	0.0058(19)	0.0067(19)	0.0052(19)
C3	0.017(3)	0.016(3)	0.009(3)	0.005(2)	0.007(2)	0.005(2)
C6	0.015(3)	0.019(3)	0.008(3)	0.008(2)	0.003(2)	0.006(2)
C10	0.018(3)	0.012(3)	0.014(3)	0.002(2)	0.008(2)	0.002(2)
C2	0.013(3)	0.012(3)	0.014(3)	0.003(2)	0.007(2)	0.002(2)
C9	0.016(3)	0.013(3)	0.011(3)	0.006(2)	0.004(2)	0.004(2)
C8	0.019(3)	0.013(3)	0.013(3)	0.003(2)	0.006(2)	0.003(2)
C7	0.015(3)	0.014(3)	0.011(3)	0.009(2)	0.004(2)	0.005(2)
C1	0.011(3)	0.018(3)	0.010(3)	0.008(2)	0.003(2)	0.003(2)
C5	0.013(3)	0.009(3)	0.012(3)	0.003(2)	0.002(2)	-0.001(2)
C4	0.013(3)	0.018(3)	0.013(3)	0.005(2)	0.007(2)	0.004(2)

Distances [\AA] inter atomiques

Du composé Chlorure d'edta monohydraté

Atome 1	Atome 2	Distance
O1	C1	1.238(7)
O5	C10	1.208(6)
O2	C1	1.270(6)
O7	C6	1.272(6)
O6	C10	1.311(7)
O4	C8	1.308(7)
O8	C6	1.234(7)
O3	C8	1.203(6)
N2	C5	1.499(6)
N2	C9	1.502(6)
N2	C4	1.511(7)
N1	C2	1.496(7)
N1	C7	1.514(6)
N1	C3	1.519(7)
C3	C4	1.514(6)
C6	C5	1.517(7)
C10	C9	1.504(7)
C2	C1	1.524(7)
C8	C7	1.500(7)

Angles [°] de liaisons
Du composé Chlorure d'edta monohydraté.

<i>Atome 1</i>	<i>Atome 2</i>	<i>Atome 3</i>	<i>Angle</i>
C5	N2	C9	112.7(4)
C5	N2	C4	110.4(4)
C9	N2	C4	112.5(4)
C2	N1	C7	112.8(4)
C2	N1	C3	110.3(4)
C7	N1	C3	113.0(4)
C4	C3	N1	108.9(4)
O8	C6	O7	126.5(5)
O8	C6	C5	118.4(5)
O7	C6	C5	115.1(5)
O5	C10	O6	126.5(5)
O5	C10	C9	122.4(5)
O6	C10	C9	111.1(4)
N1	C2	C1	111.5(4)
N2	C9	C10	109.5(4)
O3	C8	O4	126.9(5)
O3	C8	C7	123.1(5)
O4	C8	C7	110.0(5)
C8	C7	N1	110.1(4)
O1	C1	O2	126.9(5)
O1	C1	C2	118.2(5)
O2	C1	C2	114.9(5)
N2	C5	C6	111.7(4)
N2	C4	C3	109.5(4)

Annexe IV

Coordonnées atomiques et Facteurs d'agitation thermiques isotropes (\AA^2)
Du (E)-methyl 2-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazényl)benzoate Copper (II)'.

Atome	x	y	z	U(eq) [\AA^2]
Cu1	0.61320(3)	0.23760(9)	0.24740(3)	0.02567(18)
O1	0.6788(2)	0.5119(4)	0.28638(14)	0.0274(7)
O3	0.45403(19)	-0.2917(4)	0.15455(14)	0.0258(7)
N2	0.7529(2)	0.4058(5)	0.14095(18)	0.0215(8)
N1	0.6799(2)	0.2585(5)	0.15441(16)	0.0192(7)
O2	0.54162(19)	-0.0455(4)	0.22292(16)	0.0250(7)
C10	0.8491(3)	1.0045(7)	0.2612(2)	0.0267(11)
H10	0.8670	1.1484	0.2845	0.032
C11	0.8983(3)	0.9402(7)	0.1962(2)	0.0269(11)
C3	0.5738(3)	-0.2387(7)	0.0384(2)	0.0273(10)
H3	0.5282	-0.3661	0.0416	0.033
C6	0.7067(3)	0.1388(7)	0.0280(2)	0.0276(11)
H6	0.7517	0.2670	0.0238	0.033
C5	0.6886(3)	-0.0107(7)	-0.0303(2)	0.0322(11)
H5	0.7208	0.0192	-0.0735	0.039
C16	0.9776(3)	1.0815(7)	0.1694(2)	0.0317(11)
H16	0.9962	1.2244	0.1929	0.038
C7	0.7849(3)	0.5818(6)	0.1862(2)	0.0212(10)
C4	0.6231(3)	-0.2054(7)	-0.0254(2)	0.0309(11)
H4	0.6127	-0.3104	-0.0642	0.037
C2	0.5892(3)	-0.0893(6)	0.0985(2)	0.0197(10)
C15	1.0279(3)	1.0100(7)	0.1087(3)	0.0359(12)
H15	1.0810	1.1026	0.0918	0.043
C17	0.5251(3)	-0.1438(7)	0.1619(3)	0.0263(11)
C9	0.7775(3)	0.8630(7)	0.2902(2)	0.0277(11)
H9	0.7487	0.9085	0.3335	0.033
C14	0.9992(3)	0.8001(7)	0.0731(2)	0.0341(12)
H14	1.0337	0.7514	0.0323	0.041
C12	0.8677(3)	0.7315(7)	0.1588(2)	0.0231(10)
C8	0.7448(3)	0.6425(7)	0.2549(2)	0.0249(11)
C1	0.6583(3)	0.1011(6)	0.0939(2)	0.0194(10)
C13	0.9204(3)	0.6617(7)	0.0969(2)	0.0312(12)
H13	0.9018	0.5215	0.0720	0.037

Facteurs d'agitation thermiques anisotropes (\AA^2)
Du (E)-methyl 2-((2-hydroxynaphthalen- 1-yl)diazenyl)benzoate Copper (II)'.

<i>Atome</i>	$U_{(1,1)}$	$U_{(2,2)}$	$U_{(3,3)}$	$U_{(2,3)}$	$U_{(1,3)}$	$U_{(1,2)}$
Cu1	0.0276(3)	0.0307(3)	0.0190(3)	-0.0011(3)	0.0073(2)	0.0001(3)
O1	0.0343(18)	0.0276(15)	0.020(2)	-0.0050(13)	0.0107(15)	-0.0044(13)
O3	0.0287(16)	0.0286(17)	0.0206(18)	-0.0006(13)	0.0108(13)	-0.0061(13)
N2	0.023(2)	0.0251(19)	0.017(2)	-0.0035(16)	0.0001(17)	-0.0001(15)
N1	0.0186(17)	0.0213(16)	0.018(2)	-0.0013(18)	0.0067(15)	-0.0020(16)
O2	0.0317(18)	0.0273(15)	0.0162(19)	-0.0054(14)	0.0079(14)	-0.0043(12)
C10	0.032(3)	0.021(2)	0.027(3)	-0.007(2)	-0.004(2)	0.0007(18)
C11	0.031(3)	0.022(2)	0.028(3)	0.003(2)	-0.004(2)	-0.0004(19)
C3	0.030(2)	0.026(2)	0.027(3)	-0.002(2)	0.010(2)	-0.006(2)
C6	0.026(3)	0.033(2)	0.024(3)	-0.002(2)	0.007(2)	-0.006(18)
C5	0.032(3)	0.051(3)	0.014(3)	-0.009(2)	0.009(2)	0.000(2)
C16	0.038(3)	0.028(2)	0.028(3)	0.001(2)	-0.006(2)	-0.006(2)
C7	0.019(2)	0.022(2)	0.023(3)	0.001(2)	-0.001(2)	-0.0009(18)
C4	0.034(3)	0.041(3)	0.018(3)	-0.010(2)	0.005(2)	-0.011(2)
C2	0.023(2)	0.023(2)	0.014(3)	0.0016(19)	0.004(2)	0.0011(17)
C15	0.031(3)	0.041(3)	0.036(3)	0.007(2)	0.005(3)	-0.013(2)
C17	0.024(3)	0.025(2)	0.030(3)	0.008(2)	0.011(2)	0.0088(19)
C9	0.028(3)	0.031(2)	0.024(3)	-0.008(2)	0.002(2)	0.0066(19)
C14	0.038(3)	0.041(3)	0.024(3)	0.003(2)	0.006(2)	-0.004(2)
C12	0.025(2)	0.022(2)	0.022(3)	-0.002(2)	0.0000(19)	0.0054(19)
C8	0.022(3)	0.027(2)	0.025(3)	0.000(2)	-0.002(2)	0.0048(18)
C1	0.019(2)	0.026(2)	0.013(3)	-0.0029(19)	0.005(2)	0.0046(17)
C13	0.035(3)	0.031(2)	0.028(3)	0.002(2)	0.001(2)	-0.0041(19)

Distances [Å] inter atomiques
Du (E)-methyl 2-((2-hydroxynaphthalen- 1-yl)diazenyl)benzoate Copper (II)'.

<i>Atome 1</i>	<i>Atome 2</i>	<i>Distance</i>
Cu1	O2	1.878(2)
Cu1	O1	1.881(2)
Cu1	N1	1.955(3)
Cu1	O3	2.045(2)
O1	C8	1.284(4)
O3	C17	1.255(4)
O3	Cu1	2.045(2)
N2	N1	1.294(4)
N2	C7	1.345(5)
N1	C1	1.442(5)
O2	C17	1.269(5)
C10	C9	1.350(5)
C10	C11	1.426(5)
C10	H10	0.9300
C11	C12	1.397(5)
C11	C16	1.410(5)
C3	C4	1.374(5)
C3	C2	1.397(5)
C3	H3	0.9300
C6	C5	1.375(5)
C6	C1	1.405(5)
C6	H6	0.9300
C5	C4	1.386(5)
C5	H5	0.9300
C16	C15	1.375(5)
C16	H16	0.9300
C7	C8	1.428(5)
C7	C12	1.474(5)
C4	H4	0.9300
C2	C1	1.397(5)
C2	C17	1.495(5)
C15	C14	1.381(5)
C15	H15	0.9300
C9	C8	1.442(5)
C9	H9	0.9300
C14	C13	1.376(5)
C14	H14	0.9300
C12	C13	1.409(5)
C13	H13	0.9300

Angles [°] de liaisons
Du (E)-methyl 2-((2-hydroxynaphthalen- 1-yl)diazényl)benzoate Copper (II)'

<i>Atome 1</i>	<i>Atome 2</i>	<i>Atome 3</i>	<i>Angle</i>
O2	Cu1	O1	171.29(11)
O2	Cu1	N1	94.17(12)
O1	Cu1	N1	94.34(12)
O2	Cu1	O3	85.45(11)
O1	Cu1	O3	85.99(10)
N1	Cu1	O3	178.45(12)
C8	O1	Cu1	126.3(3)
C17	O3	Cu1	101.2(3)
N1	N2	C7	124.2(3)
N2	N1	C1	111.6(3)
N2	N1	Cu1	124.1(2)
C1	N1	Cu1	124.2(2)
C17	O2	Cu1	130.4(3)
C9	C10	C11	122.1(4)
C9	C10	H10	119.0
C11	C10	H10	119.0
C12	C11	C16	119.5(4)
C12	C11	C10	119.2(3)
C16	C11	C10	121.3(4)
C4	C3	C2	122.8(4)
C4	C3	H3	118.6
C2	C3	H3	118.6
C5	C6	C1	121.1(4)
C5	C6	H6	119.4
C1	C6	H6	119.4
C6	C5	C4	120.9(4)
C6	C5	H5	119.6
C4	C5	H5	119.6
C15	C16	C11	120.6(4)
C15	C16	H16	119.7
C11	C16	H16	119.7
N2	C7	C8	127.1(3)
N2	C7	C12	114.8(4)
C8	C7	C12	118.0(4)
C3	C4	C5	118.0(4)
C3	C4	H4	121.0
C5	C4	H4	121.0
C3	C2	C1	118.7(4)
C3	C2	C17	115.5(3)
C1	C2	C17	125.7(4)
C16	C15	C14	119.6(4)
C16	C15	H15	120.2
C14	C15	H15	120.2
O3	C17	O2	119.5(4)
O3	C17	C2	119.0(4)
O2	C17	C2	121.5(4)
C10	C9	C8	121.0(4)
C10	C9	H9	119.5
C8	C9	H9	119.5

C13	C14	C15	121.1(4)
C13	C14	H14	119.5
C15	C14	H14	119.5
C11	C12	C13	118.8(3)
C11	C12	C7	120.2(3)
C13	C12	C7	121.0(4)
O1	C8	C7	123.0(4)
O1	C8	C9	117.9(4)
C7	C8	C9	119.1(4)
C2	C1	C6	118.4(4)
C2	C1	N1	121.7(4)
C6	C1	N1	119.9(3)
C14	C13	C12	120.3(4)
C14	C13	H13	119.9
C12	C13	H13	119.9

Annexe V

*Coordonnées atomiques et Facteurs d'agitation thermique isotropes (\AA^2)
Du (E)-methyl 2-((hydroxynaphthalen-1-yl)diazényl)benzoate } Palladium(II) :*

Atome	x	y	z	U(eq) [\AA^2]
Pd1	0.21255(4)	0.11491(4)	0.12317(3)	0.02774(18)
O5	0.4000(4)	0.2790(4)	-0.0990(3)	0.0391(10)
C1	0.1185(5)	-0.0788(5)	-0.1117(4)	0.0253(11)
O6	0.4630(3)	0.2759(3)	0.0833(3)	0.0329(9)
N3	0.2819(4)	0.3517(4)	0.2683(4)	0.0284(10)
O2	0.4593(4)	0.0199(4)	0.1791(3)	0.0389(10)
O1	0.1559(3)	0.1266(3)	-0.0354(3)	0.0288(8)
C19	0.2911(5)	0.3009(5)	0.3593(5)	0.0287(12)
O4	0.2598(4)	0.0997(4)	0.2799(3)	0.0373(9)
C5	0.0613(5)	-0.1297(5)	-0.3186(5)	0.0307(12)
N1	0.1411(4)	-0.1251(4)	-0.0181(4)	0.0260(10)
C35	0.4010(5)	0.3058(5)	0.0050(5)	0.0292(12)
C34	0.3189(5)	0.3793(5)	0.0116(4)	0.0265(11)
C10	0.0817(5)	-0.1657(5)	-0.2153(5)	0.0269(11)
C9	0.0748(5)	-0.2859(5)	-0.2131(5)	0.0323(13)
H9	0.0896	-0.3132	-0.1446	0.039
C3	0.1035(5)	0.0728(5)	-0.2268(5)	0.0340(13)
H3	0.1103	0.1534	-0.2319	0.041
C32	0.2480(5)	0.5380(5)	-0.0509(5)	0.0355(13)
H32	0.2459	0.5935	-0.0998	0.043
C16	0.3073(5)	-0.1092(5)	0.2548(5)	0.0340(13)
C4	0.0720(5)	-0.0069(5)	-0.3213(5)	0.0338(13)
H4	0.0568	0.0187	-0.3906	0.041
N2	0.1803(4)	-0.0616(4)	0.0802(4)	0.0277(10)
C2	0.1269(5)	0.0414(5)	-0.1191(5)	0.0271(12)
C12	0.0701(5)	-0.2338(5)	0.1557(5)	0.0320(12)
H12	-0.0097	-0.2526	0.0942	0.038
N4	0.2562(4)	0.2944(4)	0.1695(4)	0.0246(9)
O3	0.5230(5)	0.0371(5)	0.3615(5)	0.0675(14)
C28	0.3195(5)	0.3849(5)	0.4624(5)	0.0340(13)
C29	0.2543(5)	0.3754(5)	0.0925(4)	0.0252(11)
C14	0.1830(6)	-0.2751(6)	0.3274(6)	0.0425(15)
H14	0.1804	-0.3217	0.3840	0.051
C30	0.1916(5)	0.4528(5)	0.1025(5)	0.0322(12)
H30	0.1512	0.4520	0.1592	0.039
C6	0.0330(6)	-0.2109(5)	-0.4171(5)	0.0368(14)
H6	0.0189	-0.1849	-0.4862	0.044
C17	0.4399(6)	-0.0103(6)	0.2730(6)	0.0423(15)
C27	0.3281(6)	0.5054(5)	0.4625(5)	0.0375(14)
H27	0.3169	0.5346	0.3949	0.045
C33	0.3132(5)	0.4601(5)	-0.0594(5)	0.0344(13)
H33	0.3551	0.4620	-0.1151	0.041
C20	0.2838(5)	0.1805(5)	0.3657(5)	0.0339(13)
C15	0.3010(6)	-0.1799(6)	0.3360(5)	0.0411(14)
H15	0.3795	-0.1620	0.3985	0.049

C22	0.3288(6)	0.2212(6)	0.5638(6)	0.0503(17)
H22	0.3401	0.1931	0.6319	0.060
C11	0.1882(5)	-0.1368(5)	0.1636(5)	0.0278(12)
C25	0.3698(7)	0.5419(7)	0.6593(7)	0.0583(19)
H25	0.3862	0.5947	0.7262	0.070
C31	0.1858(6)	0.5348(5)	0.0293(5)	0.0392(14)
H31	0.1395	0.5870	0.0352	0.047
C8	0.0460(6)	-0.3638(6)	0.3127(5)	0.0421(15)
H8	0.0403	-0.4446	-0.3107	0.051
C7	0.0255(6)	-0.3276(6)	-0.4141(6)	0.0447(16)
H7	0.0066	-0.3824	-0.4805	0.054
C13	0.0688(6)	-0.3027(6)	0.2370(5)	0.0412(14)
H13	-0.0116	-0.3699	0.2305	0.049
C21	0.3065(6)	0.1459(6)	0.4702(5)	0.0429(15)
H21	0.3058	0.0668	0.4743	0.051
C23	0.3362(6)	0.3449(6)	0.5634(6)	0.0454(16)
C26	0.3530(6)	0.5813(6)	0.5616(6)	0.0478(16)
H26	0.3583	0.6622	0.5609	0.057
C36	0.4715(7)	0.2009(6)	-0.1152(6)	0.0501(17)
H36A	0.4654	0.1863	-0.1936	0.075
H36B	0.5668	0.2409	-0.0686	0.075
H36C	0.4303	0.1232	-0.0942	0.075
C24	0.3630(7)	0.4242(7)	0.6608(7)	0.0578(19)
H24	0.3768	0.3973	0.7295	0.069
C18	0.5929(6)	0.1135(6)	0.1977(6)	0.0522(17)
H18A	0.6018	0.1322	0.1262	0.078
H18B	0.6041	0.1872	0.2460	0.078
H18C	0.6626	0.0840	0.2336	0.078

Distances [Å] inter atomiques
Du (E)-methyl 2-((hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoate }Palladium(II)

<i>Atome 1</i>	<i>Atome 2</i>	<i>Distance</i>
Pd1	O4	1.962(4)
Pd1	O1	1.977(4)
Pd1	N2	2.014(4)
Pd1	N4	2.024(4)
O5	C35	1.334(6)
O5	C36	1.458(7)
C1	N1	1.356(7)
C1	C2	1.421(7)
C1	C10	1.472(7)
O6	C35	1.206(6)
N3	N4	1.288(6)
N3	C19	1.349(7)
O2	C17	1.331(7)
O2	C18	1.459(7)
O1	C2	1.297(6)
C19	C20	1.426(8)
C19	C28	1.471(8)
O4	C20	1.296(7)
C5	C10	1.404(8)
C5	C6	1.409(8)
C5	C4	1.437(8)
N1	N2	1.282(6)
C35	C34	1.487(7)
C34	C33	1.385(7)
C34	C29	1.407(7)
C10	C9	1.416(7)
C9	C8	1.397(8)
C9	H9	0.9500
C3	C4	1.351(8)
C3	C2	1.432(8)
C3	H3	0.9500
C32	C31	1.380(8)
C32	C33	1.382(8)
C32	H32	0.9500
C16	C15	1.393(8)
C16	C11	1.414(8)
C16	C17	1.479(8)
C4	H4	0.9500
N2	C11	1.454(7)
C12	C13	1.378(8)
C12	C11	1.391(7)
C12	H12	0.9500
N4	C29	1.438(7)
O3	C17	1.184(8)
C28	C23	1.398(9)
C28	C27	1.411(8)
C29	C30	1.358(7)
C14	C13	1.375(8)
C14	C15	1.377(8)
C14	H14	0.9500

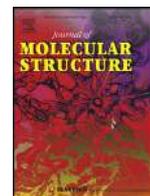
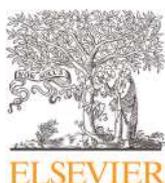
C30	C31	1.416(8)
C30	H30	0.9500
C6	C7	1.373(8)
C6	H6	0.9500
C27	C26	1.391(9)
C27	H27	0.9500
C33	H33	0.9500
C20	C21	1.411(9)
C15	H15	0.9500
C22	C21	1.340(9)
C22	C23	1.455(9)
C22	H22	0.9500
C25	C26	1.356(10)
C25	C24	1.387(10)
C25	H25	0.9500
C31	H31	0.9500
C8	C7	1.383(9)
C8	H8	0.9500
C7	H7	0.9500
C13	H13	0.9500
C21	H21	0.9500
C23	C24	1.390(10)
C26	H26	0.9500
C36	H36A	0.9800
C36	H36B	0.9800
C36	H36C	0.9800
C24	H24	0.9500
C18	H18A	0.9800
C18	H18B	0.9800
C18	H18C	0.9800

Angles [°] de liaisons
Du (E)-methyl 2-((hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoate }Palladium(II).

<i>Atome1</i>	<i>Atome2</i>	<i>Atome3</i>	<i>Angle</i>
O4	Pd1	O1	177.29(13)
O4	Pd1	N2	88.68(17)
O1	Pd1	N2	90.86(17)
O4	Pd1	N4	90.38(17)
O1	Pd1	N4	90.22(16)
N2	Pd1	N4	176.81(15)
C35	O5	C36	115.3(5)
N1	C1	C2	127.4(5)
N1	C1	C10	114.3(5)
C2	C1	C10	118.4(5)
N4	N3	C19	124.4(5)
C17	O2	C18	112.9(5)
C2	O1	Pd1	125.3(3)
N3	C19	C20	127.3(5)
N3	C19	C28	114.0(5)
C20	C19	C28	118.6(5)
C20	O4	Pd1	127.2(4)
C10	C5	C6	121.1(5)
C10	C5	C4	118.4(5)
C6	C5	C4	120.5(5)
N2	N1	C1	123.2(5)
O6	C35	O5	123.9(5)
O6	C35	C34	124.8(5)
O5	C35	C34	111.2(5)
C33	C34	C29	118.9(5)
C33	C34	C35	118.8(5)
C29	C34	C35	122.1(5)
C5	C10	C9	117.9(5)
C5	C10	C1	121.0(5)
C9	C10	C1	121.0(5)
C8	C9	C10	119.2(6)
C8	C9	H9	120.4
C10	C9	H9	120.4
C4	C3	C2	123.0(5)
C4	C3	H3	118.5
C2	C3	H3	118.5
C31	C32	C33	119.5(6)
C31	C32	H32	120.3
C33	C32	H32	120.3
C15	C16	C11	118.1(5)
C15	C16	C17	116.1(5)
C11	C16	C17	125.8(5)
C3	C4	C5	121.0(6)
C3	C4	H4	119.5
C5	C4	H4	119.5
N1	N2	C11	111.1(4)
N1	N2	Pd1	127.8(4)
C11	N2	Pd1	120.9(3)
O1	C2	C1	125.1(5)
O1	C2	C3	116.6(5)

C1	C2	C3	118.3(5)
C13	C12	C11	120.0(5)
C13	C12	H12	120.0
C11	C12	H12	120.0
N3	N4	C29	109.9(4)
N3	N4	Pd1	126.4(4)
C29	N4	Pd1	123.6(3)
C23	C28	C27	118.5(6)
C23	C28	C19	119.8(5)
C27	C28	C19	121.8(5)
C30	C29	C34	120.1(5)
C30	C29	N4	117.7(5)
C34	C29	N4	122.2(5)
C13	C14	C15	120.1(6)
C13	C14	H14	119.9
C15	C14	H14	119.9
C29	C30	C31	120.6(5)
C29	C30	H30	119.7
C31	C30	H30	119.7
C7	C6	C5	120.5(6)
C7	C6	H6	119.8
C5	C6	H6	119.8
O3	C17	O2	122.3(6)
O3	C17	C16	124.2(6)
O2	C17	C16	113.4(5)
C26	C27	C28	120.0(6)
C26	C27	H27	120.0
C28	C27	H27	120.0
C32	C33	C34	121.4(5)
C32	C33	H33	119.3
C34	C33	H33	119.3
O4	C20	C21	117.1(5)
O4	C20	C19	123.4(5)
C21	C20	C19	119.5(6)
C14	C15	C16	121.2(6)
C14	C15	H15	119.4
C16	C15	H15	119.4
C21	C22	C23	121.5(7)
C21	C22	H22	119.3
C23	C22	H22	119.3
C12	C11	C16	120.0(5)
C12	C11	N2	117.4(5)
C16	C11	N2	122.5(5)
C26	C25	C24	119.6(8)
C26	C25	H25	120.2
C24	C25	H25	120.2
C32	C31	C30	119.5(6)
C32	C31	H31	120.3
C30	C31	H31	120.3
C7	C8	C9	122.4(6)
C7	C8	H8	118.8
C9	C8	H8	118.8
C6	C7	C8	118.9(6)
C6	C7	H7	120.6
C8	C7	H7	120.6
C14	C13	C12	120.5(6)
C14	C13	H13	119.7

C12	C13	H13	119.7
C22	C21	C20	122.0(6)
C22	C21	H21	119.0
C20	C21	H21	119.0
C24	C23	C28	119.8(6)
C24	C23	C22	121.6(7)
C28	C23	C22	118.6(6)
C25	C26	C27	121.2(7)
C25	C26	H26	119.4
C27	C26	H26	119.4
O5	C36	H36A	109.5
O5	C36	H36B	109.5
H36A	C36	H36B	109.5
O5	C36	H36C	109.5
H36A	C36	H36C	109.5
H36B	C36	H36C	109.5
C25	C24	C23	121.0(8)
C25	C24	H24	119.5
C23	C24	H24	119.5
O2	C18	H18A	109.5
O2	C18	H18B	109.5
H18A	C18	H18B	109.5
O2	C18	H18C	109.5
H18A	C18	H18C	109.5
H18B	C18	H18C	109.5



Synthesis, X-ray crystallography, Hirshfeld surface analysis, thermal properties and DFT/TD-DFT calculations of a new material hybrid ionic ($C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$)



Zineb Fellahi^a, Hakima Chenaf-Ait youcef^b, Douniazed Hannachi^{b,c}, Amel Djedouani^{a,d,*}, Louiza Ouksel^e, Michel François^f, Solenne Fleutot^f, Riadh Bourzami^{g,*}

^a Laboratoire de Physicochimie Analytique et Cristallographie des Matériaux Organométalliques et Biomoléculaires, Université Constantine 1, 25000, Algérie

^b Laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR) Département Enseignement de Base en Technologie, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas, Sétif-1, Algeria

^c Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Setif-1, El Bez, Setif, Algeria.

^d Ecole Normale Supérieure de Constantine, Université Constantine 3, 25000, Algérie

^e Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM), Département de génie des procédés, Faculté de, Technologie Université Ferhat Abbas, Sétif-1,19000. Algeria

^f Institut Jean Lamour UMR 7198, Parc de Saurupt, CS 14234 F 54042 Nancy, France

^g Research unit of emergent materials, Ferhat Abbas university, Sétif-1, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 April 2021

Revised 5 June 2021

Accepted 20 June 2021

Available online 23 June 2021

Keywords:

EDTA

hybrid material

crystal structure

thermal stability

Hirshfeld surface analysis, DFT, Fukui

functions, dual descriptor, TD-DFT

ABSTRACT

A new hybrid material hybrid ionic ethylenediamin-1,2-iumtetraacetic acid bisperchlorate tetrahydrate ($C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$) as a single crystal was synthesized by the simple reaction of Ethylene-DiamineTetraAcetic acid (EDTA) with perchloric acid in distilled water taken in the 1:2 molar ratio. Its structure was identified by single-crystal X-ray diffraction, studied by UV-Vis, and FT-IR. The title crystal belongs to monoclinic system with space group $P2_1/n$ symmetry and $Z = 2$, $a = 5.5218(4)$ Å, $b = 13.9162(12)$ Å, $c = 14.3739(14)$ Å and $\beta = 99.535(8)^\circ$. The supramolecular 3D-network was discussed through the XRD data and the Hirshfeld surface analyses, those last determine qualitatively and quantitatively the intermolecular interactions present in the solid state. The vibrational spectroscopic FT-IR analysis of the hybrid material was carried out and the experimental vibrational frequencies were in the good agreement with theoretical values and with the structure of the title compound. The UV-Vis absorption spectrum shows that the crystal has a good optical transmittance in the entire visible region. The study of the thermal decomposition of $C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$ was also studied using TGA/DTG and DSC techniques and reveals that the material has a good thermal stability with melting point about 273°C.

DFT computations were carried out using B3LYP/6-311G(d, p) method to compute the optimized structures of ($C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$), ($C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+}$) and ($C_{10}H_{16}N_2O_8^2$) and their reactivity parameters (chemical potential (μ), hardness (η), the fractions of electrons transferred (ΔN), Fukui functions and dual descriptor). The experimental absorption properties were compared with the theoretical data obtained by TD-DFT method. The computational results are well in line with the experimental data.

© 2021 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

In recent years, the organic-inorganic hybrid materials have wide range of applications owing to their interesting chemical and physical properties. They are defined the composition of two parts at the molecular level, commonly, one of these parts is organic and the other is inorganic. These materials do not represent only a cre-

ative alternative to design new materials and compounds for academic research, but their improved or unusual features allow the development of innovative industrial applications. Nowadays, most of the hybrid materials that have already entered the market are synthesized and processed by using conventional soft chemistry based routes developed in the eighties.

Hybrids can either be homogeneous systems of miscible organic and inorganic components or they can be heterogeneous with dimension scales of the order of a few angstroms to a few nanometers. At such scales, the properties of the resultant material are not just the result of the individual properties of the materials, but the

* Corresponding author.

E-mail address: riadh_bourzami@hotmail.com (R. Bourzami).

scale of the interaction between the two components contributes significantly to the properties of the resultant material. However, the term of hybrid materials has come to apply to these materials only after the development of soft chemistry techniques such as sol-gel chemistry in the 1980s. Currently there are four major topics in the synthesis of inorganic-organic materials: their molecular engineering, their nanometer and micrometer-sized organization, the transition from functional to multifunctional hybrids, and their combination with bioactive components [1-26]. In continuation of our interest in hybrid materials, this article was interested in the synthesis of novel material based on Ethylene-Diamine-Tetra-Acetic Acid EDTA.

EDTA is a chemical compound having the chemical $C_{10}H_{16}N_2O_8$ used for both industrial and medical purposes. It was synthesized for the first time in 1935 by Ferdinand Münz [27]. It has six basic sites, four corresponding to the conjugated bases (carboxylates) of the carboxylic functions and two corresponding to the amine functions. These basic sites are also complexation sites, making EDTA a hexadentate ligand (or sometimes tetradentate, when only the carboxylic sites are used). It is widely used to dissolve lime scale. Its usefulness arises because of its role as a hexadentate ligand and chelating agent, i.e., its ability to sequester metal ions such as Ca^{2+} and Fe^{3+} .

The widely usage of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) arises environmental concerns on toxic metal mobilization and challenges the conventional processes in water treatment. As it is so good at displacing molecules in coordination complexes, EDTA can be used to prevent undesired metals in trace amounts from reacting and having detrimental effects on products. For instance, in regards to cosmetics, EDTA serves to increase the cosmetic product's resistance towards molecules in the air. Similarly, in personal care and skin care products, EDTA binds to free metal ions and serves as a purifying agent and preservative [28-39]. It basically reduces the "hardness" (or presence of metal cations) in tap water so that other ingredients in shampoos and soaps can work to cleanse more efficiently. In addition to its usefulness in industries, EDTA can also be utilized in medicine [40-43]. Doctors prescribe EDTA treatments for patients suffering from lead poisoning. Such a treatment is known as chelation therapy, in which EDTA renders the toxic ions present in the body harmless. Given its hexadentate nature, EDTA has a molecular structure much like a claw. Because of the structure, the EDTA pulls toxic heavy metals detected in the bloodstream towards itself and attaches itself to these metal ions. This attachment forms a compound that can be excreted from the body through urine, not allowing them to bind to enzymes and cytochromes. A chelation therapy may take many sittings and may last anywhere from one to three hours per sitting. Not only can chelation therapy aid in excreting harmful lead ions from the body, but it can also aid in safely getting rid of mercury, chromium, cobalt, nickel, zinc, arsenic and thallium ions from the bloodstream.

In this work, new organic-inorganic hybrid ionic material ethylenediamin-1,2-iumtetraacetic acid bis perchlorate tetrahydrate ($C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$) crystal was firstly synthesized using Ethylene-Diamine-Tetraacetic Acid (EDTA) as starting material, its structure was identified by single crystal X-ray diffraction analysis in comparison with DFT optimization, the supramolecular 3D-network will be discussed through hydrogen bonds and Hirshfeld surface analysis, the optical properties of the hybrid material was investigated by UV-Vis spectroscopy and the FT-IR spectroscopy identifies the several vibrational modes present within the crystal. Further the thermal behavior was studied by TGA/DTG and DSC techniques.

On the other hand, in this paper the calculations of global reactivity indices of the compounds $C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+}$ and $C_{10}H_{18}N_2O_8$ such as chemical potential (μ), hardness (η), the fractions of elec-

trons transferred (ΔN) and local reactivity (Fukui functions and dual descriptor) were used to explain the interaction between the title molecules and the transition metal atoms (Al, Sc, Ti, V, Fe, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Sr, Nb, Mo, Pd, Sn, Ta, W, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Pb, La, Nd, Sm, Lu and U)

2. Experimental

2.1. Synthesis

The starting compounds EDTA (Aldrich, 98 %) and perchloric acid (Aldrich, 70 %) were used as supplied. The acid was added to the aqueous solution of EDTA with the help of a dropper, in the 1:2 molar ratio. Then the reaction mixture was brought under magnetic stirring and heating at 30°C. After 1 hour, the solution was allowed to cool to the room temperature, any precipitant was observed, the mixture was allowed to evaporate slowly at room temperature. After one week duration, colorless transparent platelets single crystals of $C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$ were collected and dried in air. The reaction scheme is shown in Scheme 1.

2.2. Crystallographic study

Colorless single-crystal X-ray diffraction experiments for $C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$ were performed at 150 K on a Gemini kappa-geometry diffractometer (Rigaku OD, 2018) equipped with an Atlas CCD detector and using Cu radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Intensities were collected by means of the CrysAlisPro software [44]. Lorentz-polarization correction, reflection indexing, unit-cell parameters refinement, peak integration and background determination were carried out with the CrysAlisPro software [44]. The resulting set of (hkl) was used for structure solution and refinement. An analytical absorption correction was applied using the modeled faces of the crystal [45]. The structure was solved with the ShelXT [46] structure solution program using the Intrinsic Phasing solution method and using Olex2 [47] as the graphical interface. The corresponding structure was refined with version 2018/3 of ShelXT [48] using Least Squares minimization. The X-ray crystallographic data for the structure reported in this paper have been deposited at the "Cambridge Crystallographic Data Centre" (CCDC) according to the reference number 2015487. The photo of the crystal is shown the Fig. 1.

2.3. Spectroscopic analysis

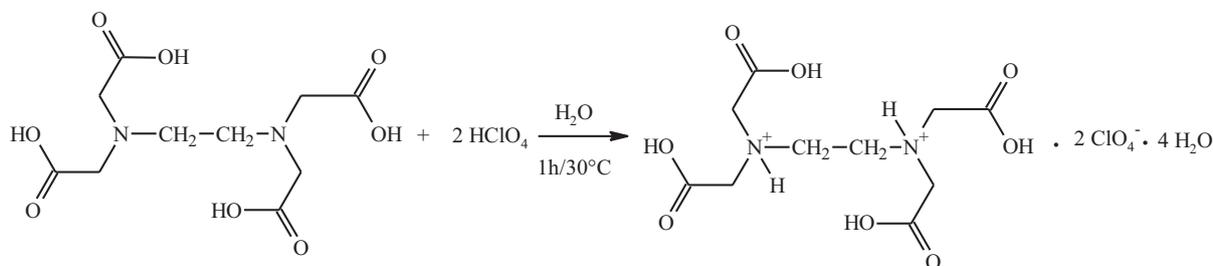
The vibrational measurements were performed at room temperature. The UV-Vis spectral analysis of the title compound was scanned in the range of 200-800 nm in distilled water using a JASCO V-650 spectrophotometer with quartz cells of 1 cm path length. While, FT-IR Spectrum of crystal was recorded on a Perkin Elmer Spectrum one FT-IR spectrometer in the region 4000-400 cm^{-1} with KBr pellet technique.

2.4. Thermal analysis

Thermal behavior of the crystal was studied from the room temperature to 600°C utilizing a simultaneous: Thermogravimetric analysis and Differential Thermal Analysis (TGA-DTG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) techniques, using a Perkin Elmer TGA 4000 apparatus, under nitrogen atmosphere, with a heating rate of 20°C/min.

2. 5. Hirshfeld surfaces analysis

The 3-Dimensional Hirshfeld Surfaces (HS) are mapped for the affined molecule with d_{norm} , shape-index, curvedness and



Scheme 1. Reaction scheme of $C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$.

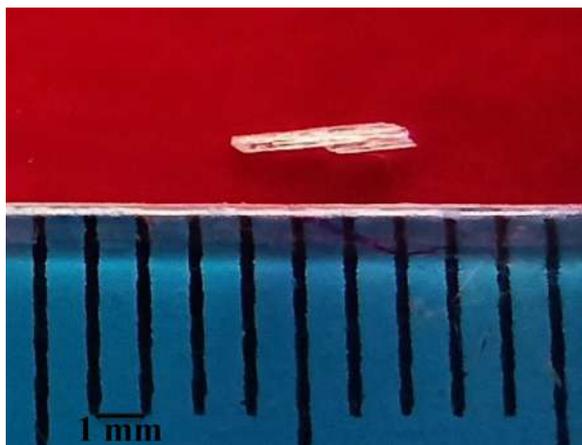


Fig. 1. Photo of the crystal.

2-Dimensional fingerprint plots, which were generated using CrystalExplorer-17.5 [49].

2. 6. Computational details

In this work, Density Functional Theory (DFT) calculations were performed out with the Gaussian 09 program package developed by Frisch and co-workers [50]. The theoretical calculations were carried out starting from the X-ray crystallographic molecular structures of $(C_{10}H_{18}N_2O_8)^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$. The geometry has been optimized at B3LYP level, i.e., the Becke three-parameter exchange functional in combination with the LYP correlation functional of Lee, Yang and Parr [51]. The 6-311g (d, p) basis set was employed for the calculation [52-53]. No symmetry constraints were applied and all frequencies of ground states were obtained real at the same level. The IR frequencies were calculated at the B3LYP/6-311G(d, p) methodology in vacuum and scaled by the factor 0.967. The electronic absorption spectrum of the title compounds was calculated with the TD-DFT method.

Conceptual DFT supplies many reactivity indices to chemist researchers, which can successfully be used for describing and predicting chemical reactivity [54-55]. Global descriptors such as chemical potential (μ) and chemical hardness (η) [56] are now widely used.

The electronic chemical potential refers of an atom or molecule to the escaping tendency of electrons from equilibrium, which is approximated by:

$$\mu = \frac{1}{2} \quad (1)$$

The hardness (η) expresses the resistance of a molecular system to change its number of electrons.

$$\eta = \varepsilon_L - \varepsilon_H \quad (2)$$

In these equations, ε_H at ε_L are the energies of the highest occupied and the lowest unoccupied molecular orbitals (HOMO and LUMO), respectively.

The fraction of the transferred electron (ΔN) from the nucleophile (Nu) to electrophile (E) can be estimated according to Pearson and co-workers [56-57].

$$\Delta N = \frac{\mu_{Nu} - \mu_E}{2(\eta_{Nu} + \eta_E)} \quad (3)$$

The Fukui function $f(r)$ reflects the ability of a molecular site to donate or accept electrons. Gázquez and Méndez demonstrated that sites in chemical species with the high values of $f(r)$ are related to a high reactivity at point r [58-59]. The condensed form of the Fukui function for an atom k in a molecule can be expressed as:

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \Rightarrow \text{for electrophilic attack} \quad (4)$$

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \Rightarrow \text{for nucleophilic attack} \quad (5)$$

In these equations, q_k is the atomic charge at the k atomic site in the neutral (N), anionic (N+1) or cationic (N-1) chemical species (where N is the number of electrons).

Another interesting local reactivity descriptor is the dual descriptor $\Delta f(r)$ (DD) proposed by Morell et al. [60-61] and it can be approximated by:

$$\Delta f(r) \approx \rho_{N+1}(r) - \rho_{N-1}(r) - 2\rho_N(r) \quad (6)$$

$$\Delta f(r) \approx \rho^{LUMO}(r) - \rho^{HOMO}(r) \quad (7)$$

The sign of dual descriptor $\Delta f(r)$ is an important criterion of reactivity site within a molecule. As already shown, molecular sites with $\Delta f(r) > 0$ are expected to be electrophilic, whereas molecular centers with $\Delta f(r) < 0$ are expected to be nucleophilic.

3. Results and Discussion

The synthesized compound was subjected of various studies: crystal studies and 3D-network using single crystal X-ray diffraction in comparison with DFT optimization, optical properties using UV-Vis spectroscopy, the various vibrational modes within the crystal were analyzed by FT-IR spectroscopy and the thermal properties were studied employing TGA/DTG and DSC analysis.

3.1. Crystallographic study

The crystal structure has been determined from single crystal data collected at 150 K, the ORTEP presentation of the asymmetric unit provided by the atomic numbers and thermal anisotropy ellipsoid is shown in the Fig. 2 and the details of crystal data and the data collection parameters are reported in the Table 1, the Tables

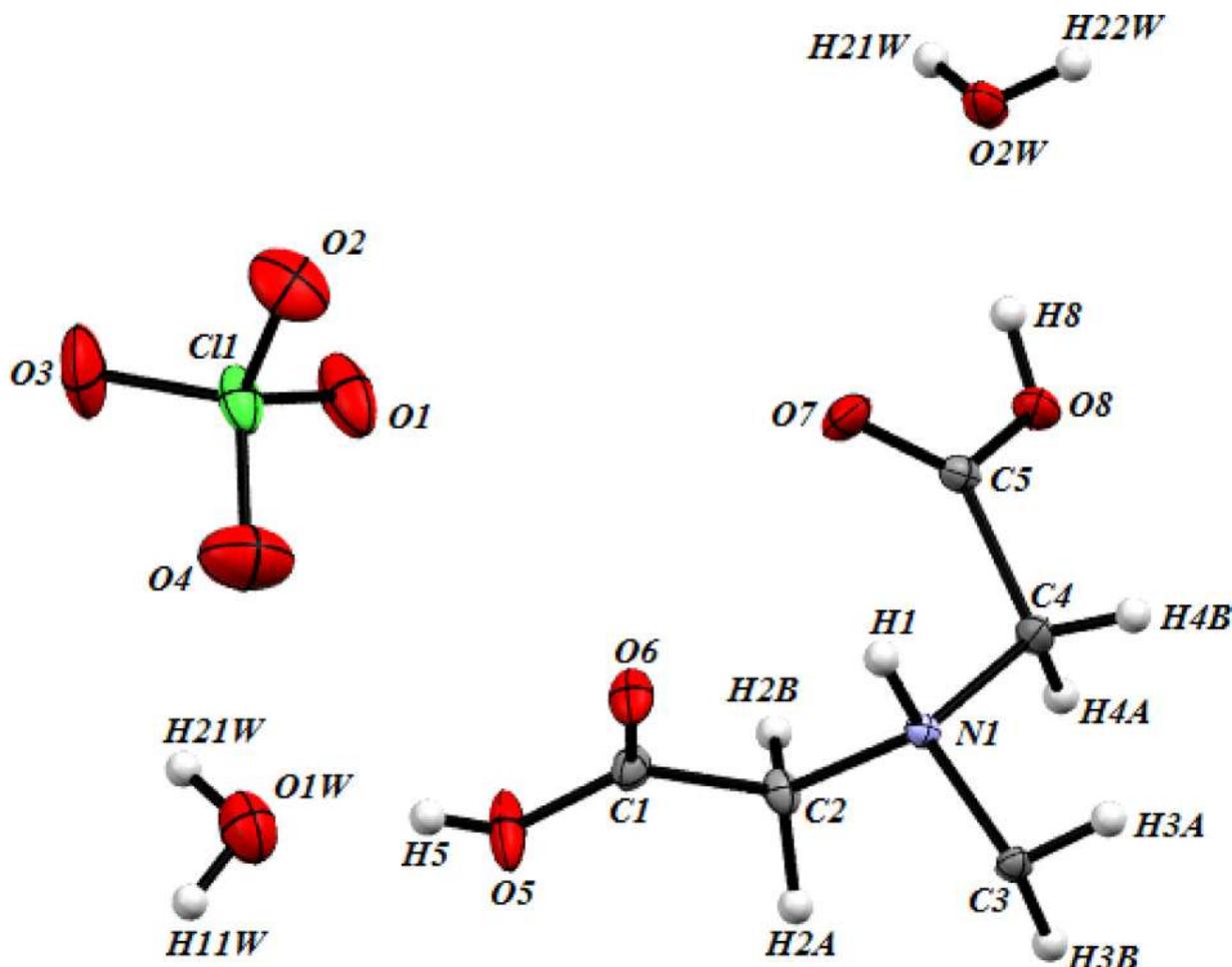


Fig. 2. Asymmetric unit of the EDTA diperchlorate tetra-hydrate compound provided with atomic numbering and ellipsoid of thermal anisotropy.

2 summarizes some selected experimental bond lengths and angle measurements.

The title compound crystallizes in monoclinic system with $P2_1/c$ space group, two asymmetric unit fill the unit cell ($Z = 2$) that having the parameters $a = 5.5218$ (4) Å, $b = 13.9162$ (12) Å, $c = 14.3739$ (14) Å and $\beta = 99.535$ (8)°, in addition, the unit cell is characterized by 2-fold screw axis along b-direction at (0, y, ¼) with screw component (0, ½, 0), an inversion center at the origin (0, 0, 0) and also, a glide plane perpendicular to b-direction with glide component [0, 0, ½].

Protonated EDTA molecule exhibit an inversion center at the central aliphatic C3-C3 bond (Fig. 2 and 3), owing to this geometrical property, the asymmetric unit of EDTA diperchlorate tetra hydrate contains one half of monoprotinated organic cation (H_2EDTA^{2+}) and the second half can be generated by symmetry, another common point that the protonated EDTA molecule in the crystal conserves the trans conformations, any specific bond length and angle measurement of the title compound is remarked, all are in general order [62–65]. In addition, the atoms O5, O6, C1 and C2 belong to the same plane as well as the atoms C4, C5, O7 and O8 considering the slightly deformed sp^2 hybridization of the carbon atoms C1 and C5. Finally, all the carboxylic acid groups remain protonated and have the same typical environment of slightly deformed sp^2 hybridization (Table 2).

Furthermore, the junction between the organic and the inorganic parts is ensured by different hydrogen bonds (Fig. 4), it is counted about nineteen hydrogen bonds for one asymmet-

ric unit, all of the types O-H...O, N-H...O and C-H...O, this richness of hydrogen bonds strengthens the cohesion of the crystal structure and it can find interesting applications in supramolecular field, the Table 3 summarizes their characteristic acceptor and donor bond lengths and angle measurements. On another side, the combination of the different H-bonds leads to edge-fused rings $R_3^2(8) - R_4^4(12) - R_4^4(16) - R_5^6(20)$ graph-set motifs (Fig. 5), the (Fig. 5) reveals also that the hydrogen-bonding system occupies two- and three-dimensional supramolecular structure within the crystal structure.

The 3D-network of EDTA diperchlorate tetra hydrate can be described within the liaisons between the different moieties, the molecules of the cations and the molecules of anions are deployed in zigzag chains along the b-axis and c-axis respectively, giving rise to an infinite chain (Fig. 3), the junction between the cations and between the anions is ensured by O-H...O bonds with two type of geometry of water molecules (1 or 2), those last can act as proton acceptors and proton donors (Fig. 3), the water molecules (2) are aligned head to tail along the b-axis joining the cations and the water molecules (1) aligned head to tail along the c-axis joining the anions.

Futhermore, the cations and the anions are connected one to another via N-H...O and O-H...O bonds, which are linked in zigzag along the diagonal of (ac) plan and form alternating cation-anion layer-like configurations, by concluding, the weak contact through the hydrogen bonds between the organic and the inorganic attributes to the title compound an hybrid type II character.

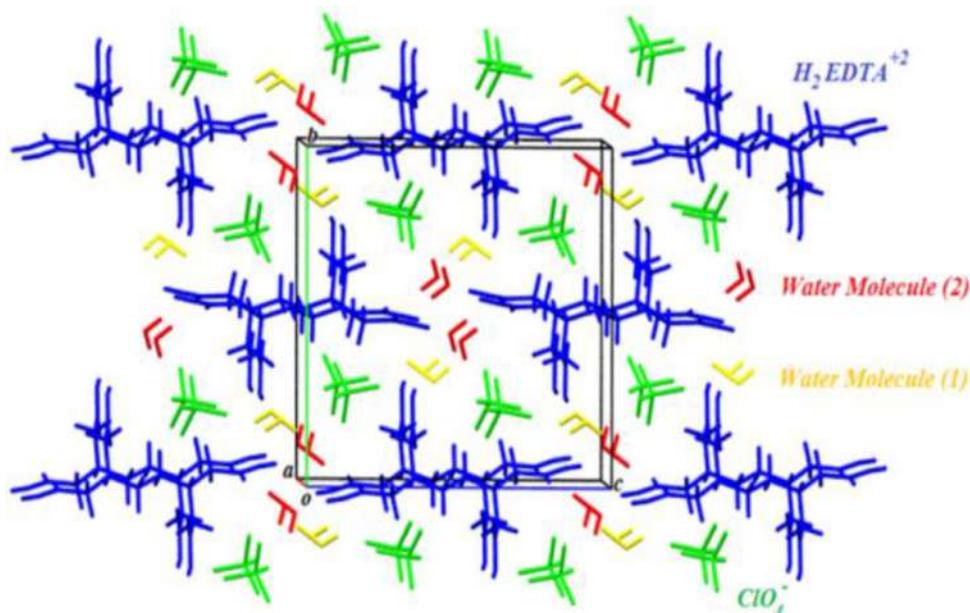


Fig. 3. View along the *a*-axis of the crystal packing.

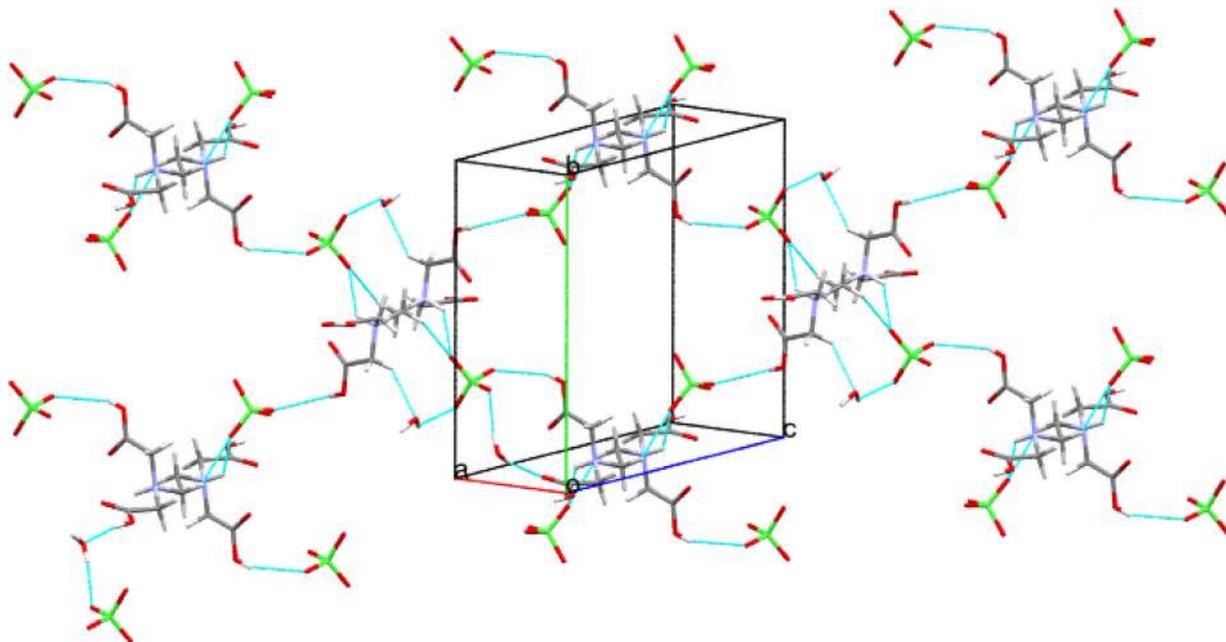


Fig. 4. Hydrogen bonds (blue dashed lines) in the 3D-network.

3.2. Spectroscopy results

3.2.1. UV-Visible spectroscopy

The electronic absorption spectrum of $C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$ in distilled water (Fig. 6) proves that the crystal is transparent in the visible, while it shows two absorption bands in the UV region, the first is maximized at 205 nm and the second at 234 nm, those bands can be assigned respectively to $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ electronic transition.

3.2.2. FT-IR spectroscopy

The bands observed on experimental and theoretical infrared spectra curves of $C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$ crystal and theoretical model are given in the Fig. 7, arise from internal vibrations of double protonated EDTA cation, perchlorate anions, the vibrations of water molecules and the vibrations of hydrogen bonds. The sig-

nificant experimental infrared frequencies, their assignments and their comparison with theoretical values are given in the Table 4. All this assignment bands agree well with XRD results.

The experimental FT-IR spectrum shows the appearance of large and intense bands located between 3638 cm^{-1} and 2989 cm^{-1} are due to the fact that there are representative modes of vibrations of water molecules, the vibrations of OH in acidic carboxylic groups, the hydrogen bonds and CH aliphatic. Whereas, the new bands observed at 1113 cm^{-1} and 1087 cm^{-1} are assigned to asymmetric and symmetric stretching vibration of ClO_4^- respectively. The theoretical frequencies of the chosen model are of the same order as the experimental frequencies, apart the intense at the unscaled frequency 2707 cm^{-1} , which is due to the vibrations of hydrogen bonds formed by water molecules; the comparable experimental band is weak and observed at the frequency 2318 cm^{-1} .

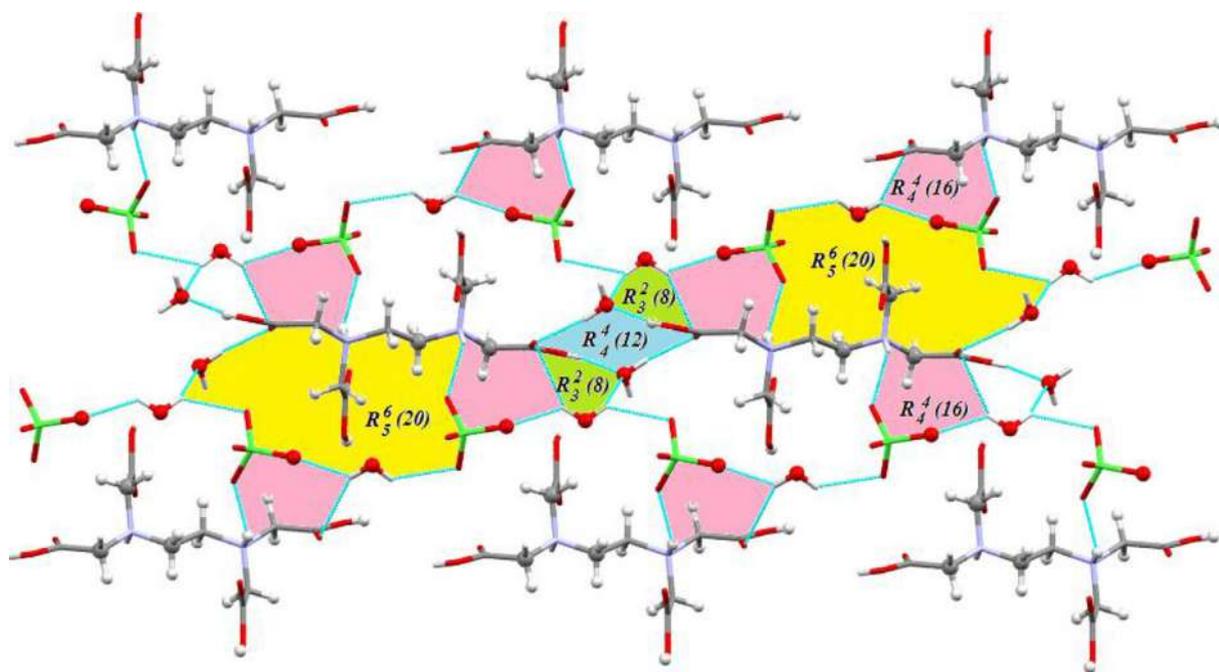


Fig. 5. $R_3^2(8)$ - $R_4^4(12)$ - $R_4^4(16)$ - $R_5^6(20)$ edge-fused rings in the title compound.

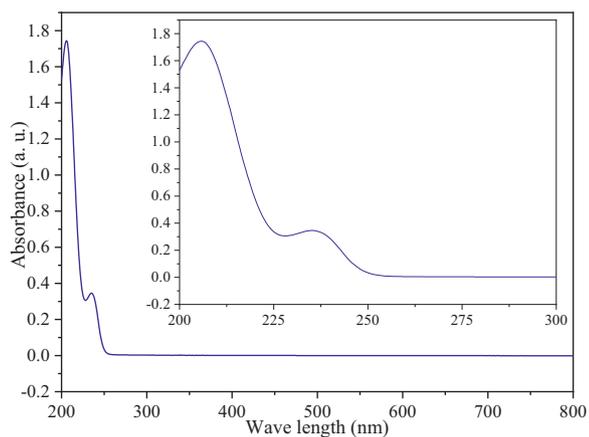


Fig. 6. UV-Vis. spectrum of $C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$ in distilled water.

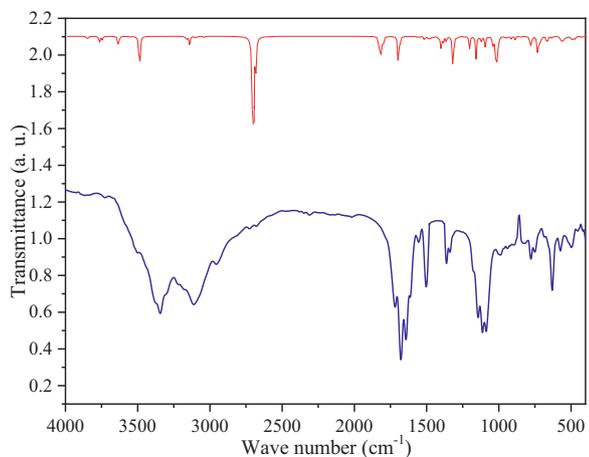


Fig. 7. Theoretical (red line) and experimental (blue line) FT-IR spectra.

Table 1

Crystal data, data structure and refinement details of $C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$.

Empirical formula	$2ClO_4 \cdot C_{10}H_{18}N_2O_8 \cdot 4H_2O$
Molecular weight g/mol	565.23
Crystal size (mm ³)	0.33 × 0.19 × 0.07
Color	colourless
Shape	Plate
Space group	$P2_1/c$
Crystal system	Monoclinic
F(000)	588
a (Å)	5.5218 (4)
b (Å)	13.9162 (12)
c (Å)	14.3739 (14)
β (°)	99.535 (8)
V(Å ³)	1089.27 (16)
Z	2
T (K)	150
θ range for data collection (°)	4.45–66.96
Radiation	Cu K α 1 ($\lambda = 1.54184$)
D _{calc.} (g/cm ⁻³)	1.723
Range/indices (h, k, l)	-6 → 6, -16 → 16, -15 → 17
Nmb. of reflections measured	11722
Independent reflections	1943
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	1773
Number of parameters	163
Goodness-of-fit (GOF)	1.05
wR(F2)	0.174
R _{int}	0.074
$\delta\rho_{Max/min}$ (e/Å ³)	0.819 → -0.81

Table 2Selected bond lengths (Å) and angle measurements (°) for $C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$.

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles (°)
C11-O1	1.439(3)	O2-C11-O1	110.22(18)
C11-O2	1.418(3)	O2-C11-O4	107.8(2)
C11-O3	1.411(3)	O3-C11-O1	108.5(2)
C11-O4	1.435(3)	O3-C11-O2	112.6(2)
O8-C5	1.295(4)	O3-C11-O4	108.5(2)
O6-C1	1.214(4)	O4-C11-O1	109.2(2)
O7-C5	1.214(4)	C4-N1-C3	109.1(2)
N1-C3	1.507(4)	C4-N1-C2	111.8(2)
N1-C4	1.496(4)	C2-N1-C3	113.4(2)
N1-C2	1.505(4)	O8-C5-C4	110.6(3)
O5-C1	1.304(4)	O7-C5-O8	127.4(3)
C5-C4	1.516(4)	O7-C5-C4	122.0(3)
C2-C1	1.507(4)	N1-C4-C5	110.5(3)
C3-C3	1.519(3)	N1-C2-C1	109.5(3)
		O6-C1-O5	126.3(3)
		O6-C1-C2	122.0(3)
		O5-C1-C2	111.7(3)

Table 3Selected bond lengths (Å) and angle measurements (°) of hydrogen bond in $C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$ crystal.

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N1-H1...O3	0.980	2.090	2.813	129.09
O5-H5...O4	0.820	2.662	3.0133	118.06
O8-H8...O2W	0.820	1.743	2.554	169.39
O1w-H21w...O7	0.850	2.586	3.335	147.45
O2w-H12w...O7	0.851	2.006	2.828	161.95
O5-H5...O1W	0.820	1.811	2.622	169.46
O1W-H11W...O2	0.849	2.340	2.913	125.12
O2W-H22W...O1	0.813	2.055	2.862	171.56
O1W-H21W...O4	0.850	2.090	2.668	124.83
O1W-H11W...O2W	0.849	2.380	3.074	139.24
C3-H3B...O6	0.970	2.369	3.179	140.58
C4-H4A...O6	0.970	2.410	3.191	137.36
C3-H3A...O1	0.970	2.536	3.304	148.97
C3-H3B...O3	0.970	2.623	3.230	120.87
C4-H4B...O1	0.970	2.578	3.479	154.55
C4-H4B...O4	0.970	2.597	3.324	131.88
C2-H2B...O2	0.970	2.438	3.403	173.30
C2-H2B...O4	0.970	2.611	3.311	129.26
C2-H2A...O1W	0.970	2.413	3.208	138.90

3.3. Thermal behavior

3.3.1. Thermogravimetric studies

TGA/DTG curves recorded for the synthesized $C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$ crystal are illustrated in the Fig. 8.

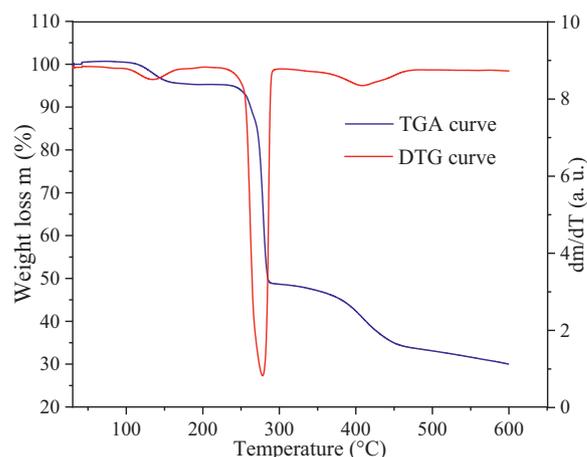
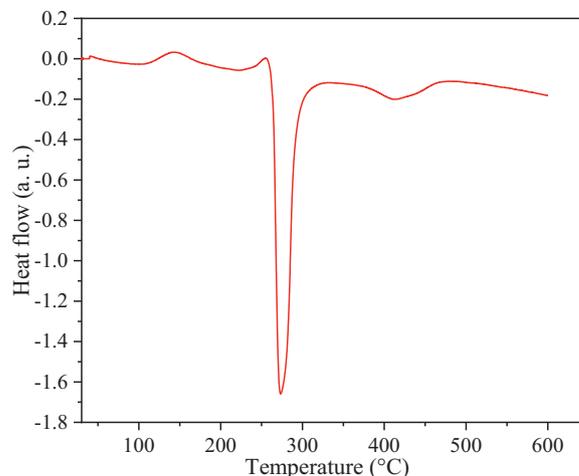
The TGA curve shows that the decomposition until 28 % of $C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$ occurs in three stages involving dehydration and decomposition. In the first stage, which takes place in the temperature range from 103°C to 170°C with a weight loss of 5.40 %, suggesting that hydrated water of the structure is eliminated ($4H_2O$) and the corresponding DTG peak is observed at 134°C. A rapid weight loss starts at 237°C and continues up to 292°C with a weight loss of 46.95 % occurs during the second stage which is due to the elimination of ethylenediamin-1,2-iumtetraacetic acid anion ($C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+}$), corresponding to a single peak at 278°C on DTG curve. Whereas, the third stage of decomposition in the temperature range 289–600°C with a significant weight loss of 19.65 % accompanied by a DTG peak at 408°C is due to the elimination of perchlorate anions ($2ClO_4^-$). Noting that, the compound is thermally stable after dehydration until 237°C.

3.3.2. Differential Scanning Calorimetry (DSC) studies

The Thermograms DSC of the title crystal (Fig. 9) exhibits one exothermic phenomenon at 142°C before melting at 273°C. In ad-

Table 4Experimental and theoretical FT-IR vibrational wavenumbers (cm^{-1}) and assignments.

Experimental frequencies	Theoretical frequencies		Assignments
	unscaled	Scaled	
3505	3636	3526.92	O–H stretching of water
3378	3490	3385.30	O–H stretch of carboxylic acid
3110	/	/	O–H...O stretch
2952	3145	3050.65	C–H stretch
2723	3553	3446.41	–N ⁺ –H
2673	3553	3446.41	–N ⁺ –H
2318	2707	2625.79	Vibrations of hydrogen bonds formed by water molecules
1725	1835	1779.95	C=O stretch
1676	1704	1652.88	H ₂ O in plane bend
1642	1691	1640.27	Bending of O–H
1504	1523	1477.31	C–N stretch
1359	1460	1416.2	Bending of C–H
1340	1419	1376.43	Bending of C–H
1145	1166	1131.02	C–O stretch
1113	1049	1017.53	ClO ₄ ⁻ asymmetric stretching vibration
1087	1031	1000.07	ClO ₄ ⁻ symmetric stretching vibration
627	846	820.62	ClO ₄ ⁻ asymmetric bending type of vibration
577	539	522.83	C–N bending vibration
495	424	411.28	ClO ₄ ⁻ torsion mode of vibration

**Fig. 8.** TGA curve (blue) and DTG curve (red) of $C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$.**Fig. 9.** DCS Thermogram of $C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$.

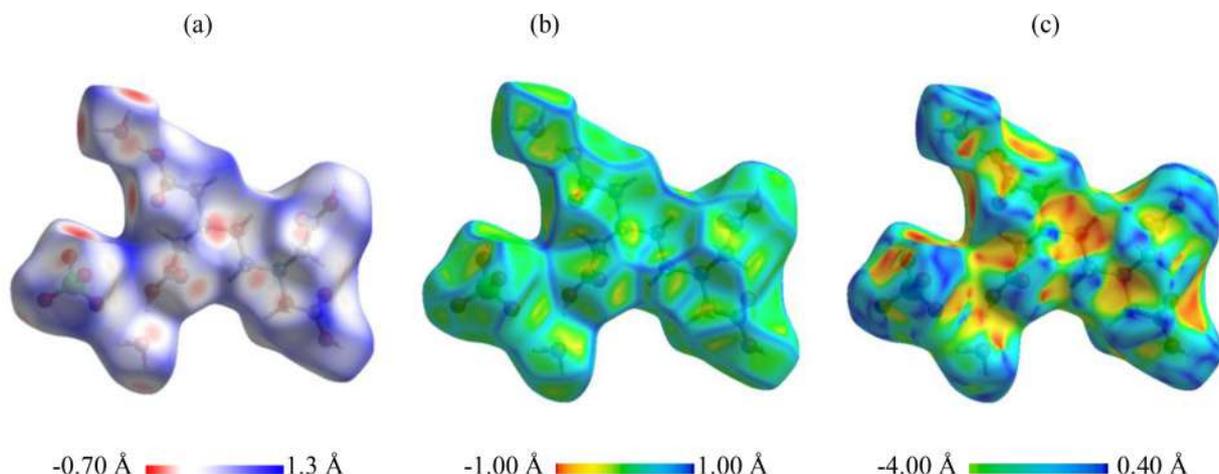


Fig. 10. HS of the title compound : (a) 3D d_{norm} surface (b) Surface index (c) curvedness.

dition, one exothermal effect at 412°C, those peaks are correlated with TGA analysis results.

3.4. Hirshfeld Surface (HS) analysis

The HS analysis serves as an effective tool for getting supplementary concept into the intermolecular interaction of the molecular crystals. The size and shape of the HS allow the qualitative and quantitative investigations and perception of the close intermolecular contacts in molecular crystals [66]. Besides, the HS encasing a molecule is characterized by a set of points in 3D space, where, the contribution to the electron density from the encasing molecule is equal to the contribution from all other molecules. Furthermore, the distinguishing of regions of particular interest to the intermolecular interactions is gotten by the mapping of the normalized contact distance (d_{norm}), or the distance of any HS point to the nearest nucleus exterior (d_e) or interior (d_i) to the surface taking into consideration the van der Waals (vdW) radii of the atoms [67] and expressed as:

$$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdW}}}{r_i^{\text{vdW}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdW}}}{r_e^{\text{vdW}}}$$

Where: r_e^{vdW} and r_i^{vdW} are the van der Waals radius of the appropriate atom external and internal respectively [68]. The d_{norm} values were mapped onto the HS utilizing a white-blue-red colors as: the white regions represent the contacts distances equal to the vdW separation with a d_{norm} value of zero the blue domains represent the longer contacts and a positive d_{norm} values and the red regions represent the closer contacts and a negative d_{norm} values. The combination of d_i and d_e in the form of a 2D-fingerprint plot gives a summary of the intermolecular contacts and are in complement to HS [69]. Two additional colored representation (shape index and curvedness) based on the local curvature of the surface can also be specified.

The HS mapped with d_{norm} , shape index and curvedness are illustrated in Fig. 10. The HS of the title compound were generated utilizing a standard (high) surface resolution with the 3D d_{norm} surfaces mapped over a fixed color scale of -0.7 Å (red) to +1.3 Å (blue), the shape index mapped in the color range of -1.0 to +1.0 Å and curvedness was in the range of -4.0 to +0.4 Å are simulated and plotted with Crystal Explorer software. The 3D d_{norm} surface was utilized to identify the very close intermolecular interactions. The shape index is extremely sensitive to the very slight surface shape fluctuations; the information conveyed by the shape

index is consistent with 2D-fingerprint plots. The curvedness is a function of the number of forms in the crystal. The curved surface areas are related to the low values of curvedness, whereas, the sharp curvature areas correspond to high values of curvedness and tend to separate the surface into patches, indicating the interactions between neighboring molecules. The quantitative measures (Table 5) like: area ($S_H = 265.65 \text{ \AA}^2$) volume ($V_H = 291 \text{ \AA}^3$), asphericity ($\Omega = 0.129$) and globularity ($G = 0.685$) were also computed using the HS calculations. The term asphericity is a measure of structural anisotropy [70, 71] and the globularity is found to be < 1 indicating that the molecular surface is more structured, not a sphere [72].

The 2D-fingerprint plots can be deconstructed to highlight atom pair contacts. This deconstruction allows the separation of contributions from different interaction types that overlap in the full fingerprint plot. The HS analysis of the molecule showed H...O/O...H, H...H, O...O, H...C/C...H and C...O/O...C contacts of 78.3, 13.2, 6.8, 0.2 and 1.5 % respectively, which revealing that the main intermolecular interactions are H...O/O...H interactions, noting that there are other contacts that represent less than 0.5 % in total. This result is in good agreement with the XRD analysis.

The H...H contact is represented by an area in the middle regions and the O...O contact is represented by an area in the bottom side, while, the C...H/H...C contacts are represented by a small area in the bottom and right sides, finally the C...O/O...C interactions are represented by a small linear area from the middle to the top side Fig. 11.

3.5. Computational results

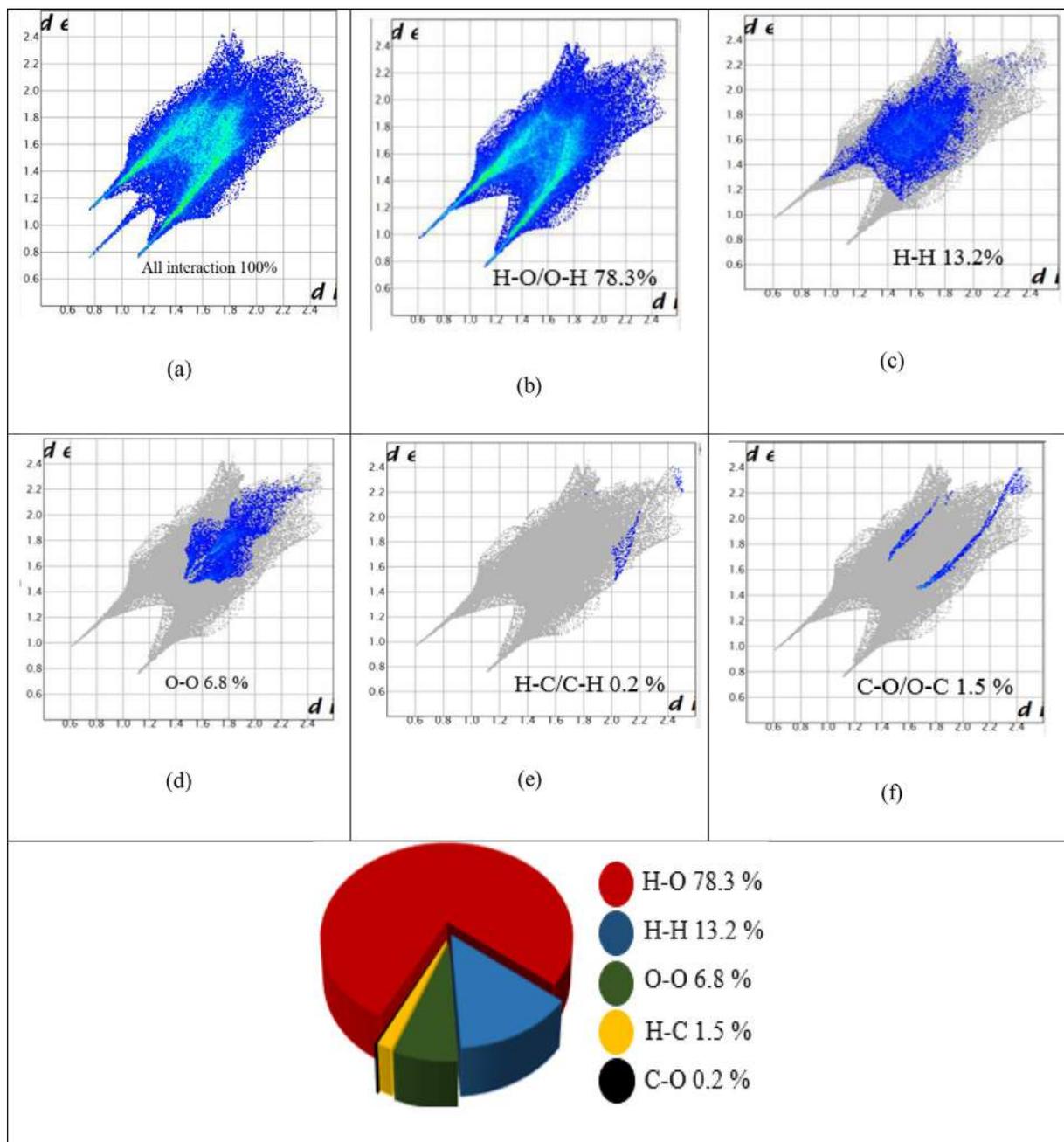
3.5.1. Crystal structure

The calculated geometries of the title compound show that the bond lengths and bond angles are in good agreement with the experimental data found for similar compound (see Table 6 and Fig. 1). In general, the average bond lengths calculated are longer than the experimental ones ($\sim 0.028 \text{ \AA}$). On the other hand the superposition of theoretical calculation and X-ray crystallography structure of the molecule is illustrated in Fig. 12 and 13 and the value of Root Mean Square Errors is 0.232 \AA for $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8^{2+}$ compound.

In Table 7, we display the computed values of the energy ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , electronic chemical potential (μ), chemical hardness (η), global electrophilicity (ω) indices of $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8^{2+} \cdot \text{ClO}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ and $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8)$ compounds.

Table 5
Quantitative measures of HS.

Molecular volume V_H (\AA^3)	Surface area S_H (\AA^2)	Globularity (G)	Asphericity (Ω)
360.14	325.27	0.753	0.255

**Fig. 11.** 2D-fingerprint plots of the title compound: (a) full, (b) H...O/O...H, (c) H...H, (d) O...O (e) H...C/C...H (f) C...O/O...C and (j) C...C contacts, (h) percentages of contacts contributing to the total HS area.

Analysis of the data shows that the title compounds have similar values of chemical hardness (~ 6.166 eV). On the other hand, electronic chemical potential of $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8)^{2+} \cdot \text{ClO}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is weaker (-7.286 eV) than that of $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ (-3.090 eV) and also of the lead atoms ($\mu = -4.25$) [73], respectively. From this value of chemical potential we can say that in chelation therapy there is charge transfer will take place from $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ to Pb ions. This observation agrees well with the literature (see introduction).

In order to evaluate the charge transfer between the $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ and transition metal atoms we calculated ΔN and the values are listed in Table 8.

The ΔN values are in the following order:

$\text{Sr} < \text{Sm} < \text{Nd} < \text{Lu} < \text{La} < \text{Sc} < \text{U} < \text{As} < \text{Ta} < \text{Al} < \text{Pb} < \text{V} < \text{Ti} < \text{Zn} < \text{Nb} < \text{Sn} < \text{W} < \text{Hg} < \text{Mo} < \text{Ge} < \text{Fe} < \text{Os} < \text{Cu} < \text{Ni} < \text{Au} < \text{Pd} < \text{Pt} < \text{Ir}$

Our quantum chemical calculations indicate that the $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ act as electron donors ($\Delta N > 0$) and Ir, Pt and Pd

Table 6
Calculated and experimental selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for (C₁₀H₁₈N₂O₈²⁺·ClO₄⁻·2H₂O)

Distance (Å)	XRD		Angles (°)	
	XRD	calculated	XRD	calculated
C11-O1	1.439(3)	1.535	O8-C24-C12	126
C11-O2	1.418(3)	1.487	O12-C24-C21	118
O8-C24	1.214(4)	1.213	C24-C21-N10	109
O12-C24	1.295(4)	1.305	C21-N10-C14	113
C17-C18	1.517(3)	1.531	O47-H13-O12	170
N10-C18	1.496 (3)	1.501	O44-H7-O6	169
N10-C14	1.507 (3)	1.530	C14-N10-C18	109
C14-C33	1.519 (3)	1.528	C18-N10-C21	112
O47-H13	1.811 (4)	1.568	C21-N10-C21	113
O44-H7	1.743	1.568	C14-C33-N29	110
Cl-O12	4.237	4.171	N10-C14-C33-N29	180
Cl-H13	3.928	4.055	C33-N29-C37-C36	164

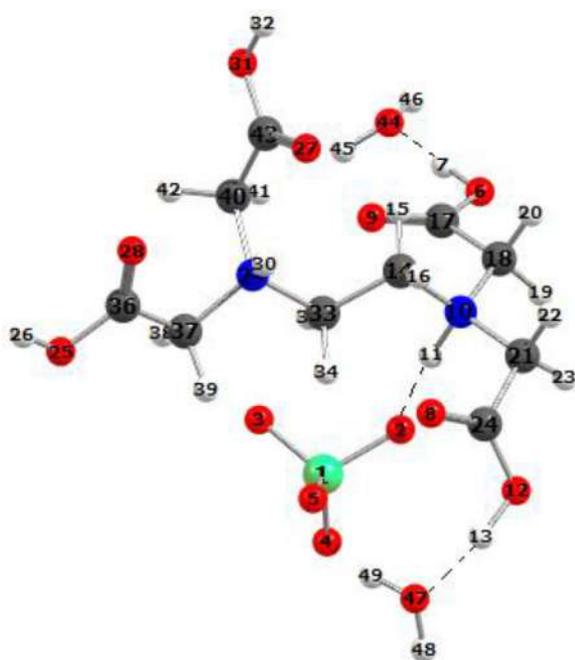


Fig. 12. Optimized geometry for (C₁₀H₁₈N₂O₈²⁺·ClO₄⁻·2H₂O).

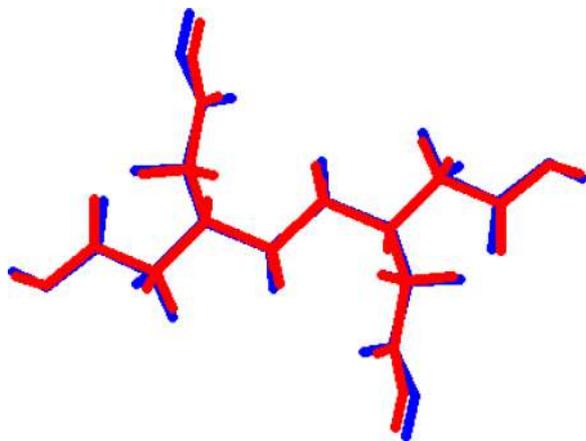


Fig. 13. Atom-by-atom superimposition of the X-ray structure (red) over the calculated geometry (blue) for C₁₀H₁₈N₂O₈²⁺.

Table 7
Energy ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , electronic chemical potential (μ) and chemical hardness (η) of (C₁₀H₁₈N₂O₈²⁺·ClO₄⁻·2H₂O) and (C₁₀H₁₆N₂O₈) compounds.

ϵ_{HOMO} (eV)	ϵ_{LUMO} (eV)	η (eV)	μ (eV)	ω	
(C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₈ ²⁺ ·2ClO ₄ ⁻ ·2H ₂ O)	-10.433	-4.140	6.292	-7.286	4.219
C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	-6.111	-0.069	6.041	-3.090	0.790

Table 8
Fraction of transferred electron (ΔN)

Metal	ΔN	Metal	ΔN
Al	0.095	Pb	0.096
As	0.054	Ni	0.176
Au	0.183	Os	0.144
Cu	0.156	Pd	0.212
Fe	0.142	Pt	0.216
Ge	0.141	Sc	0.033
Hg	0.115	Sn	0.110
Ir	0.221	Ta	0.075
La	0.033	Ti	0.102
Lu	0.017	U	0.044
Mo	0.120	V	0.100
Nb	0.105	W	0.114
Nd	0.009	Zn	0.102
Sm	-0.032	Sr	-0.041

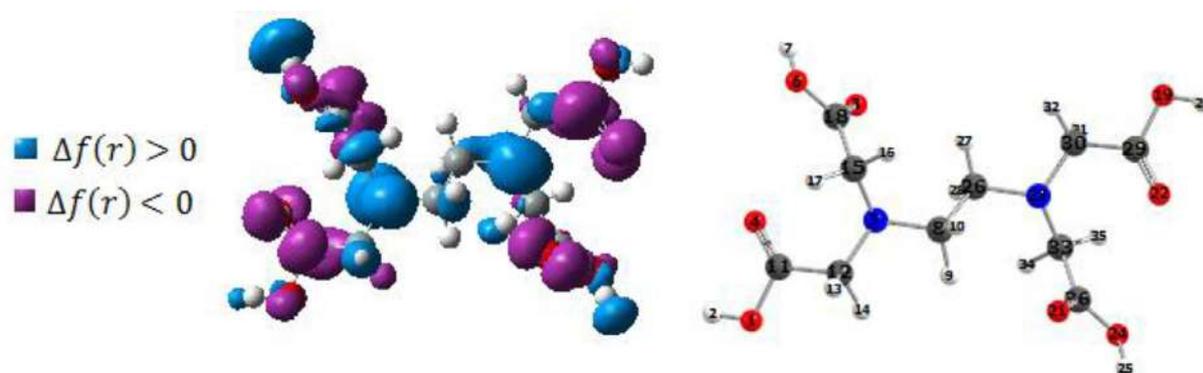
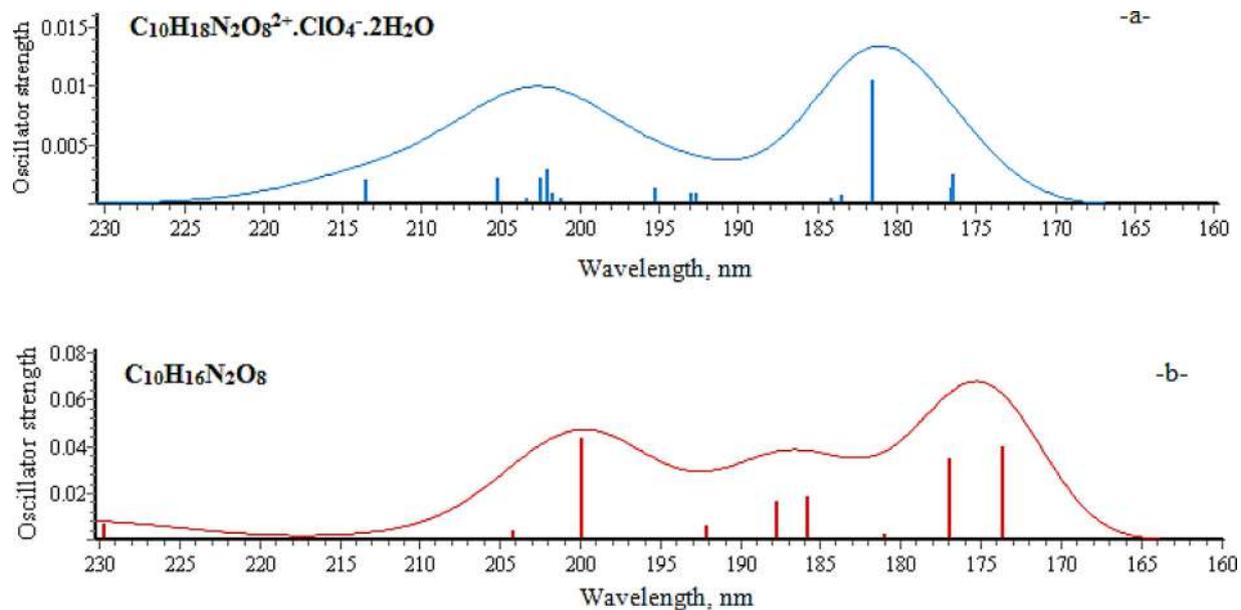
metals have the maximum accepting power to interact with this molecule ($\Delta N = 0.221, 0.216$ and 0.212 respectively) and Neodymium has minimum accepting power. On the other hand, the negative ΔN values indicates that this compound act as an electron acceptors with the Samarium and Strontium.

The local reactivity behaviour was analysed by Fukui functions and dual descriptor. The values of condensed Fukui function for a nucleophilic and electrophilic attack are reported for the investigated C₁₀H₁₆N₂O₈ compound in Table 9, Inspection of Table 9 shows that a large value of f^- indicates an electron donating site of C₁₀H₁₆N₂O₈. The 5 N and 23 N atoms are the sites most capable of donating electronic density.

Dual descriptors for C₁₀H₁₆N₂O₈ are plotted (Fig. 14). The results indicate that the dual descriptor lobes on nitrogen atoms 5 and 23 are much bigger than that of all atoms (5N and 23N are electrophilic regions $\Delta f(r) > 0$). This observation agrees well with the Fukui descriptor.

Table 9
Fukui indices for $C_{10}H_{16}N_2O_8$

Atom	f^+	f^-	Atom	f^+	f^-	Atom	f^+	f^-
1 O	0.036	0.016	13 H	0.068	0.068	24 O	0.021	0.021
2 H	0.046	0.030	14 H	0.042	0.034	25 H	0.032	0.031
3 O	0.036	0.014	16 H	0.045	0.040	27 H	0.013	0.044
4 O	0.067	0.023	17 H	0.020	0.051	28 H	0.025	0.079
5 N	0.009	0.106	18 C	0.028	0.010	29 C	0.083	0.009
6 O	0.021	0.021	19 O	0.036	0.016	31 H	0.068	0.068
7 H	0.032	0.031	20 H	0.046	0.030	32 H	0.042	0.034
9 H	0.013	0.044	21 O	0.036	0.014	34 H	0.045	0.040
10 H	0.025	0.079	22 O	0.067	0.023	35 H	0.020	0.051
11 C	0.083	0.009	23 N	0.009	0.106	36 C	0.028	0.010

**Fig. 14.** Dual descriptor for $C_{10}H_{16}N_2O_8$.**Fig. 15.** Calculated UV – vis spectra for $(C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+}.ClO_4^-.2H_2O)$ and $C_{10}H_{16}N_2O_8$

3.5.2. Fukui indices for protonation site identification

The Fukui function has been used in selectivity works as a natural descriptor of site selectivity. Within the Li-Evans reactivity and selectivity rules [74–75], for hard-hard interactions are supposed to be described through the minimum value of Fukui function is preferred, whereas for soft-soft interactions, the preferred reac-

tive site in a molecule should have the highest value of the Fukui function.

The results in Table 4 of $C_{10}H_{16}N_2O_8$ show that the lower value of Fukui functions (f^-) is on hydrogen 2H, 7H, 20H and 25H atoms. This result has been interpreted within a generalized HSAB rule by Li-Evans that in the hard-hard interactions, the preferred

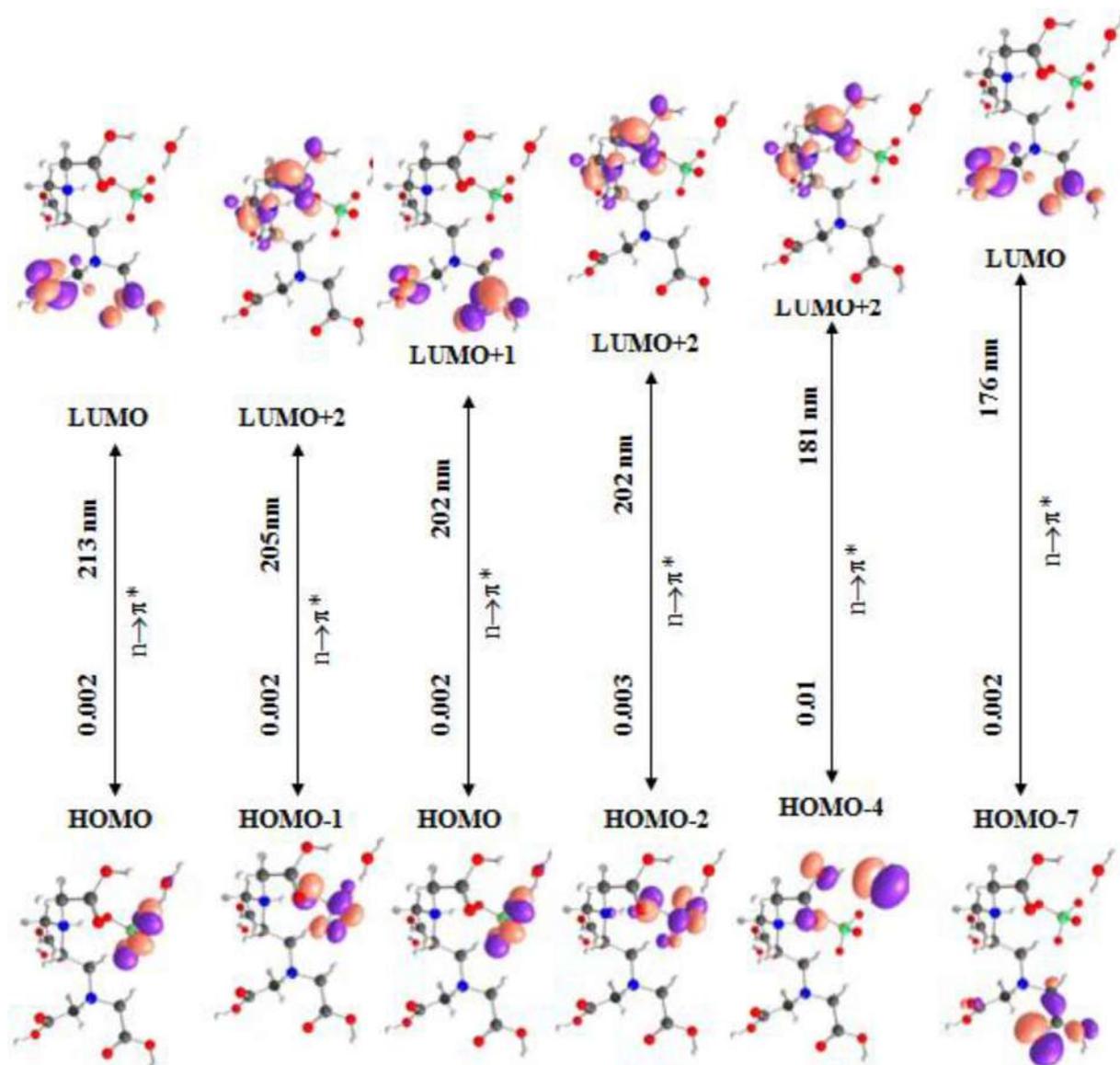


Fig. 16. Absorption spectra parameters: wavelength (λ nm), oscillator strength (f), nature of the orbital transitions and the shapes of the MOs for $(C_{10}H_{18}N_2O_8)^{2+} \cdot ClO_4^- \cdot 2H_2O$.

site of deprotonation is the one displaying a minimum value of the Fukui function at the site (see dual descriptors on (Fig. 14)). We would like to point out that the product obtained in deprotonation process is a $C_{10}H_{12}N_2O_8^{-4}$.

These results confirmed that $C_{10}H_{16}N_2O_8^{-4}$ is hexadentate ligand and linked with a metal by these atoms 10, 6O, 24O, 19O, 5N and 23N.

3.5.3. Absorption spectra

The TD-DFT calculated results of absorption spectra parameters such as wavelength (λ nm), oscillator strength (f) along with the nature of the orbital transitions and the shapes of the MOs are presented in Fig. 15 to 17 for title compounds.

The UV-Vis absorption spectra computed by B3LYP/6-311G (d, p) level display nice results (shape and absorption wavelength) in comparison to the experimental data for $(C_{10}H_{18}N_2O_8)^{2+} \cdot ClO_4^- \cdot 2H_2O$ see Fig. 15-a.

TD-DFT calculation on $(C_{10}H_{18}N_2O_8)^{2+} \cdot ClO_4^- \cdot 2H_2O$ compound (in region 190-225, $f=0.002$) reveals that all transitions are mainly due to $n \rightarrow \pi^*$ the excitations occurring from HOMO and HOMO-1 to LUMO and LUMO+2, respectively and HOMO \rightarrow LUMO+1. On the other hand, this molecule exhibit large value of oscillator strength ($f=0.01$) at 181 nm (Fig. 15-a and Fig. 16) which are assigned also to the $n \rightarrow \pi^*$ character between HOMO-4 and LUMO +2.

Our TD-DFT calculations obtained for the $C_{10}H_{16}N_2O_8$ predict that the mixed character $n \rightarrow \pi^*$ and $\sigma \rightarrow \sigma^*$ transition is located at 243 and 174 nm and is dominated by the HOMO \rightarrow LUMO and LUMO+10 transition. On the other hand, in the TD-DFT calculation the transition $n \rightarrow \sigma^*$ appears in the 177-205 nm region (Fig. 15-b and Fig. 17).

The experimental lowest-energy absorption maximum of $(C_{10}H_{18}N_2O_8)^{2+} \cdot ClO_4^- \cdot 2H_2O$ compound is observed at 234 and 205 nm for the $n \rightarrow \pi^*$ transition (noted in sections 3.2.1). From these results, we can say that there is a good agreement between the experimental data and TD-DFT calculations results.

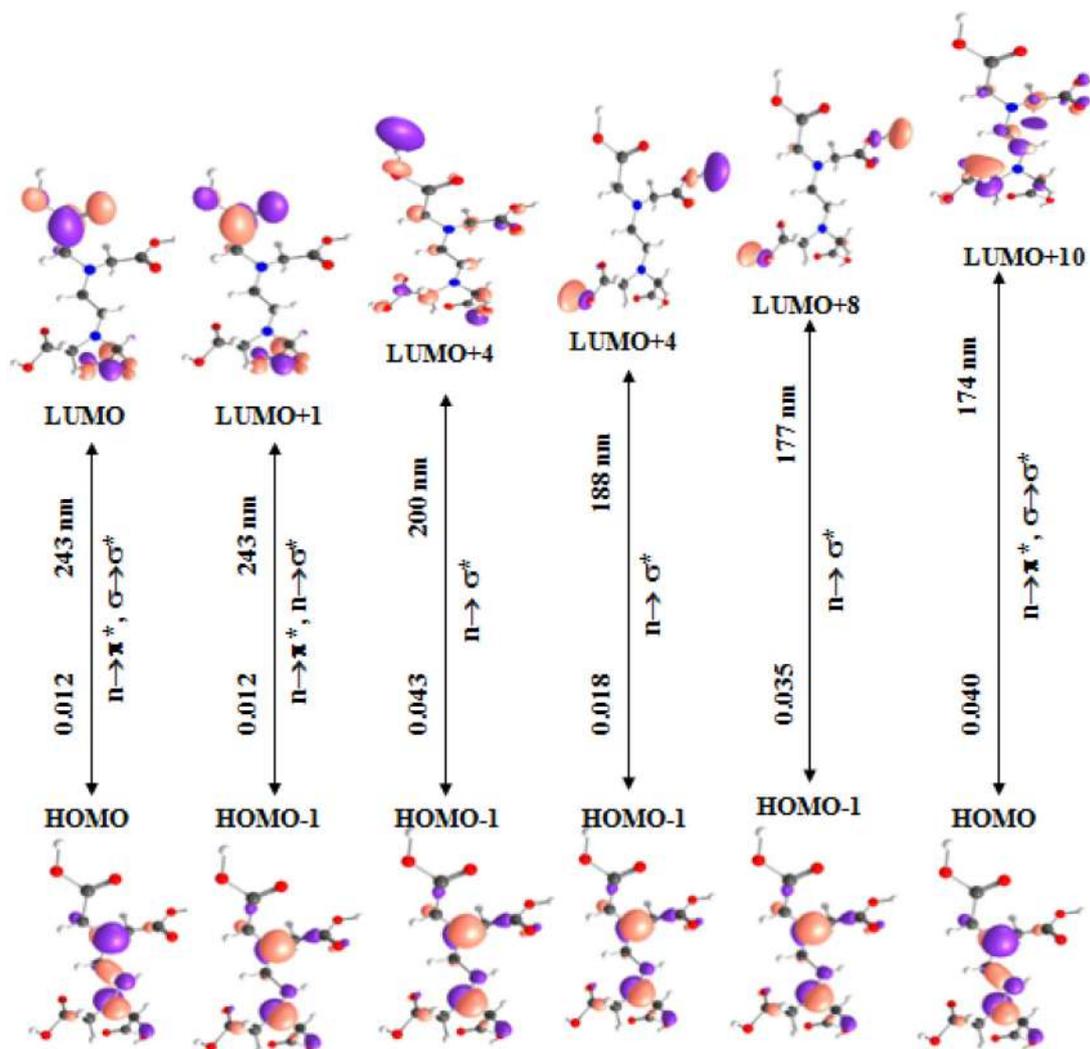


Fig. 17. Absorption spectra parameters: wavelength (λ nm), oscillator strength (f), nature of the orbital transitions and the shapes of the MOs for $C_{10}H_{16}N_2O_8$.

4. Conclusion

Ethylenediamin-1,2-iumtetraacetic acid bisperchlorate tetrahydrate ($C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$) is a novel hybrid material, was firstly synthesized by the reaction between EDTA and $HClO_4$ in distilled water as solvent, its chemical structure was examined by means of single crystal X-ray diffraction. The asymmetric unit of the title compound consists of one half of the organic cation of ($C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+}$) generated by an inversion center at the center of the C3-C3 bond, the asymmetric unit was compared to chosen molecular structure model (using the Density Functional Theory (DFT) with (B3LYP)/6-31G (d, p), the theoretical and experimental conformations are comparable, in addition to the first part two water molecules and one perchlorate anion (ClO_4^-). The junction between these entities is provided by different hydrogen and weak bonds that were studied through Hirshfeld surface analyses, and lead to complicate 3D-network formed by an overlap of organic and inorganic sub-networks. The IR spectrum of the crystal is in good agreement the theoretical one and with the resolved structure obtained by the X-ray diffraction and provides spectroscopic evidence for the crystal formation. Otherwise, the UV-Vis. spectrum illustrates an optical transmittance in the visible, UV-A and UV-C regions. Moreover, the thermal analysis found that the melting point of the crystal was 273°C and divulges a good thermal

stability, which makes the compound suitable for thermal applications.

On the other hand, in this work, the compounds ($C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+} \cdot 2ClO_4^- \cdot 4H_2O$), ($C_{10}H_{18}N_2O_8^{2+}$) and ($C_{10}H_{16}N_2O_8^2$) have been studied from a theoretical point of view.

The DFT and TD-DFT results show a nice agreement with the experimental data. The calculated molecular properties (chemical potential (μ), hardness (η) and fractions of electrons transferred (ΔN)) of title compounds clearly confirm that the ($C_{10}H_{16}N_2O_8^2$) act as electron donors in their interaction with transition metal atoms and Ir, Pt and Pd metals have the maximum accepting power.

Author statement

Zineb Fellahi Cristallographic part
 Amel Djedouani Cristallographic part
 Hakima Chenafa Ait youcef Spectroscopic and thermal analysis parts
 Douniazed Hannachi Theoretical calculations
 Louiza Ouksel Hirshfeld surface analysis part
 Riadh Bourzami Cristallographic, spectroscopic, DFT, thermal analysis parts
 Michel François Crystallographic part
 Solenne Fleutot Crystallographic part

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research, the Algerian Directorate General for Scientific Research and Technological Development, University of Constantine 1 and University of Setif 1.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.molstruc.2021.130955.

References

- [1] C. Sanchez, F. Ribot, Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *N. J. Chem.* 18 (1994) 1007–1047.
- [2] D.A. Loy, K.J. Shea, Highly porous hybrid organic-inorganic materials, *Chem. Rev.* 95 (1995) 1431–1442.
- [3] C. Morterra, G. Magnacca, A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species, *Catal. Today* 27 (1996) 497–532.
- [4] A.E. Langroudi, C. Mai, G. Vigier, R. Vassoile, Hydrophobic hybrid inorganic-organic thin film prepared by sol-gel process for glass protection and strengthening applications, *J. Appl. Polym. Sci.* 65 (1997) 2387–2393.
- [5] M. Lira-Cantu, P. Gomez-Romero, Electrochemical and Chemical Syntheses of the Hybrid Organic-Inorganic Electroactive Material Formed by Phosphomolybdate and Polyaniline. Application as Cation-Insertion Electrodes, *Chem. Mater.* 10 (1998) 698–704.
- [6] C.R. Kagan, D.B. Mitzi, C.D. Dimitrakopoulos, Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors, *Science* 286 (1999) 945–947.
- [7] P.J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubietta, Organic-Inorganic Hybrid Materials: From "Simple" Coordination Polymers to Organodiamine-Templated Molybdenum Oxides, *Angew. Chem.* 38 (1999) 2638–2684.
- [8] E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, V. Laukhin, Coexistence of ferromagnetism and metallic conductivity in a molecule-based layered compound, *Nature* 408 (2000) 447–449.
- [9] C. Sanchez, G.J.A.A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil, Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3061–3083.
- [10] D.B. Mitzi, Thin-film deposition of organic-inorganic hybrid materials, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3283–3298.
- [11] E. Cordoncillo, P. Escribano, F. J. Guaita, C. Philippe, B. Viana, C. Optical properties of lanthanide doped hybrid organic-inorganic materials *Technol.* 24 (2002) 155–165.
- [12] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J.P. Boilot, Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites *Adv. Mater.* 15 (2003) 1969–1994.
- [13] Y.Y. Yu, C.Y. Chen, C.W., Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid thin films from poly (acrylic) and monodispersed colloidal silica, *Chen. Polymer* 44 (2003) 601–593.
- [14] F. Mammeri, E.L. Bourhis, L. Rozes, C. Sanchez, Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3787–3811.
- [15] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3559–3592.
- [16] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature* 442 (2006) 759–765.
- [17] M.A. Iramain, A.E. Ledesma, S.A. Brandán, Structural properties and vibrational analysis of Potassium 5-Br-2-isonicotinoyltrifluoroborate salt. Effect of Br on the isonicotinoyl ring, *J. Mol. Struct.* 1184 (2019) 146–156.
- [18] M. Sessolo, H.J. Bolink, Hybrid organic-inorganic light-emitting diodes *Adv. Mater.* 23 (2011) 1829–1845.
- [19] X.L. Wang, Y.L. Wang, W.K. Miao, M.B. Hu, J. Tang, W. Yu, Z.Y. Hou, P. Zheng, W. Wang, Langmuir and Langmuir-Blodgett films of hybrid amphiphiles with a polyoxometalate headgroup, *Langmuir* 29 (2013) 6537–6545.
- [20] R. Bourzami, S. Eylele-Mezui, E. Delahaye, M. Drillon, P. Rabu, N. Parizel, S. Choua, P. Turek, G. Rogez, New metal phthalocyanines/metal simple hydroxide multilayers: experimental evidence of dipolar field-driven magnetic behavior, *Inorg Chem* 53 (2014) 1184–1194.
- [21] S. Eylele-Mezui, P. Vialat, C. Higy, R. Bourzami, C. Leuvrey, N. Parizel, P. Turek, P. Rabu, G. Rogez, C. Mousty, J. Electrochemical properties of metal phthalocyanine tetrasulfonate intercalated in metal layered simple hydroxides (Metal: Co, Cu, and Zn), *phys chem* 119 (2015) 13335–13342.
- [22] H. Wang, H. Ohnuki, H. Endo, M. Izumi, Impedimetric and amperometric bifunctional glucose biosensor based on hybrid organic-inorganic thin films, *Bioelectrochemistry* 101 (2015) 1–7.
- [23] A. Kaushik, R. Kumar, S.K. Arya, M. Nair, B.D. Malhotra, S. Bhansali, Organic-inorganic hybrid nanocomposite-based gas sensors for environmental monitoring, *Chem. Rev.* 115 (2015) 4571–4606.
- [24] H. AitYoucef, S. Chafaa, R. Doufnoun, T. Douadi, Synthesis, characterization and thermal behavior of tetrakis (melamine²⁺) bis (melamine⁺) pentakis (monohydrogenphosphate) tetrahydrate, *J. Mol. Struct.* 1123 (2016) 138–143.
- [25] R. Bourzami, H.C. Ait Youcef, N. Hamdouni, M. Sebais, Synthesis, crystal structure, vibrational spectra and thermal properties of novel ionic organic-inorganic hybrid material, *Chem. Phys. Lett.* 711 (2018) 220–226.
- [26] H.C. AitYoucef, R. Bourzami, Synthesis, single crystal X-ray structure and vibrational spectroscopic characterization study of a new hybrid material crystal: Bis (2, 4, 6-trihydroxy-1, 3, 5-triazin-1-ium), *J. Mol. Struct.* 1191 (2019) 218–224.
- [27] F. Münz, Polyamino carboxylic acids (1938) 260–534 published 20.
- [28] N.M. Darwish, The Action of Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA) in Increasing Zinc Utilization in Poultry University of California, Davis (1963).
- [29] Fujii, Roger. "The complexing and adsorption of cadmium in soils in the presence of EDTA and NTA", (1978) 2–11.
- [30] R.S. Yeh, Y.Y. Wang, C.C. Wan, Removal of Cu+2 EDTA compounds via electrochemical process with coagulation, *Water Res* 29 (1995) 597–599.
- [31] B. Nowack, Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 4009–4016.
- [32] E. Repo, J.K. Warchoł, A. Bhatnagar, A. Mudhoo, M. Sillanpää, Aminopolycarboxylic acid functionalized adsorbents for heavy metals removal from water, *Water Res* 47 (2013) 4812–4832.
- [33] L. Wu, H. Wang, H. Lan, H. Liu, Adsorption of Cu (II)-EDTA chelates on tri-aminium-functionalized mesoporous silica from aqueous solution, *J. Qu. Sep. Purif. Technol.* 117 (2013) 118–123.
- [34] X. Ye, J. Zhang, Y. Zhang, Y. Lv, R. Dou, S. Wen, L. Li, Y. Chen, Y. Hu, Treatment of Ni-EDTA containing wastewater by electrocoagulation using iron scraps packed-bed anode, *Chemosphere* 164 (2016) 304–313.
- [35] M. Paolieri, F. Münz, EDTA and 40 years of inventions, *Bull. Hist. Chem.* 42 (2017) 133–140.
- [36] Z. Zhao, W. Dong, H. Wang, G. Chen, J. Tang, Y. Wu, Simultaneous decomplexation in blended Cu (II)/Ni (II)-EDTA systems by electro-Fenton process using iron sacrificing electrodes, *J. Hazard. Mater.* 350 (2018) 128–135.
- [37] W. Guan, B. Zhang, S. Tian, X. Zhao, The synergism between electro-Fenton and electrocoagulation process to remove Cu-EDTA, *Appl. Catal. B* 227 (2018) 252–257.
- [38] R. Cheng, M. Kang, S. Zhuang, L. Shi, X. Zheng, Adsorption of Sr (II) from water by mercerized bacterial cellulose membrane modified with EDTA, *J. Wang, J. Hazard. Mater.* 364 (2019) 645–653.
- [39] M. Li, D. Wei, T. Liu, Y. Liu, L. Yan, Q. Wei, B. Du, W. Xu, EDTA functionalized magnetic biochar for Pb (II) removal: Adsorption performance, mechanism and SVM model prediction, *Sep. Purif. Technol.* 227 (2019) 115696.
- [40] A. Ali, M. Sirard, Effect of the absence or presence of various protein supplements on further development of bovine oocytes during in vitro maturation, *Biol. Reprod.* 66 (4) (2002) 901–905.
- [41] M. Menges, S. Rößner, C. Voigtländer, H. Schindler, N.A. Kukutsch, C. Bogdan, K. Erb, G. Schuler, M.B. Lutz, Repetitive injections of dendritic cells matured with tumor necrosis factor α induce antigen-specific protection of mice from autoimmunity, *J. Exp. Med.* 195 (1) (2002) 15–22.
- [42] E. Schmelzer, E. Wauthier, L.M. Reid, The phenotypes of pluripotent human hepatic progenitors, *Stem Cell* 24 (8) (2006) 1852–1858.
- [43] Y. Song, Z. Huang, Y. Song, Q. Tian, X. Liu, Z. She, J. Jiao, E. Lu, Y. Deng, [HTML] The application of EDTA in drug delivery systems: doxorubicin liposomes loaded via NH₄EDTA gradient, *Int. J. nanomedicine* 9 (2014) 3611–3621.
- [44] Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlis Pro Software System, 39.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK, 2018 version 1.171.
- [45] R.C. Clark, J.S. Reid, The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals, *Acta Crystallogr. A* 51 (1995) 887–897.
- [46] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 71 (2015) 3–8.
- [47] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* 42 (2009) 339–341.
- [48] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. C* 72 (2015) 3–8.
- [49] S.K. Wolff, D.J. Greenwood, J.J. McKinnon, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *Crystal Explorer 2.0*. Perth : s.n. (2007).
- [50] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, Y. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [51] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 37 (2) (1988) 785–789.
- [52] A.D. McLean, G.S. Chandler, Contracted Gaussian-basis sets for molecular calculations. 1. 2nd row atoms, Z=11–18, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5639–5648.

- [53] K. Raghavachari, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 20. Basis set for correlated wave-functions, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650–654.
- [54] D. Hannachi, N. Ouddai, M. Arotçaréna, H. Chermette, Addition–fragmentation reaction of thionoesters compounds in free-radical polymerisation (methyl, cyanomethyl and styryl): a theoretical interpretation, *Molecular Physics* 113 (13–14) (2015) 1541–1550.
- [55] S. Dekar, K. Ouari, S. Bendia, D. Hannachi, J. Weiss, Mononuclear oxovanadium (IV) Schiff base complex: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry, DFT calculation and catalytic activity, *Journal of Organometallic Chemistry* 866 (2018) 165–176.
- [56] H. Chermette, Chemical reactivity indexes in density functional theory, *J. Comput. Chem.* 20 (1999) 129.
- [57] R.G. Parr, R.G. Pearson, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7512.
- [58] J.L. Gazquez, F. Mendez, The Hard and Soft Acids and Bases Principle: An Atoms in Molecules Viewpoint, *J. Phys. Chem.* 98 (17) (1994) 4591–4593.
- [59] F. Mendez, J.L. Gazquez, Chemical Reactivity of Enolate Ions: The Local Hard and Soft Acids and Bases Principle Viewpoint, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (20) (1994) 9298–9301.
- [60] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé, New dual descriptor for chemical reactivity, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 205–212.
- [61] R.K. Roy, S. Krishnamurti, P. Geerlings, S. Pal, Local softness and hardness based reactivity descriptors for predicting intra-and intermolecular reactivity sequences: carbonyl compounds, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 3746–3755.
- [62] L. Ouksel, S. Chafaa, R. Bourzami, N. Hamdouni, M. Sebais, N. Chafai, Crystal structure, vibrational, spectral investigation, quantum chemical DFT calculations and thermal behavior of Diethyl [hydroxy (phenyl) methyl] phosphonate, *J. Mol. Struct.* 1144 (2017) 389–395.
- [63] Y. Bellal, S. Keraghel, F. Benghanem, L. Toukal, G. Sığircık, R. Bourzami, A. Ourari, A New Inhibitor for Steel Rebar Corrosion in Concrete: Electrochemical and Theoretical Studies, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 7218–7245.
- [64] R. Bourzami, L. Ouksel, N. Chafai, Synthesis, spectral analysis, theoretical studies, molecular dynamic simulation and comparison of anticorrosive activity of an ester and an acid α -Hydroxyphosphonates, *J. Mol. Struct.* 1195 (2019) 839–849.
- [65] W. Benabid, K. Ouari, S. Bendia, R. Bourzami, J. Weiss, Crystal structure, spectroscopic studies, DFT calculations, cyclic voltammetry and biological activity of a copper (II) Schiff base complex, *J. Mol. Struct.* 1203 (2020) 127313–127323.
- [66] J.J. McKinnon, A.S. Mitchell, M.A. Spackman, Hirshfeld surfaces: a new tool for visualising and exploring molecular crystals, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 2136–2141.
- [67] W. Śmiszek-Lindert, A. Michta, G. Małecki A.Tyl, E. Chełmecka, S. Maślanka, X-Ray, Hirshfeld surface analysis, spectroscopic and DFT studies of polycyclic aromatic hydrocarbons: fluoranthene and acenaphthene, *J. Serb. Chem. Soc.* 80 (2015) 1489–1504.
- [68] J.J. McKinnon, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces, *Chem. Commun.* 37 (2007) 3814–3816.
- [69] M.A. Spackman, J.J. McKinnon, Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals, *Cryst. Eng. Comm.* 4 (2002) 378–392.
- [70] J. Rudnick, G. Gaspari, The asperity of random walks, *J. Phys. A: Math. Gen. Phys.* 19 (1986) 191–193.
- [71] A. Baumgartner, Shapes of flexible vesicles at constant volume, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 7496–7501.
- [72] A.Y.L. Meyer, The size of molecules, *Chem. Soc. Rev.* 15 (1986) 449–474.
- [73] H.B. Michaelson, The work function of the elements and its periodicity, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 4729.
- [74] Y. Li, J.N.S. Evans, The Fukui function: a key concept linking frontier molecular orbital theory and the hard-soft-acid-base principle, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 7756.
- [75] Y. Li, J.N.S. Evans, The hard-soft acid-base principle in enzymatic catalysis: Dual reactivity of phosphoenolpyruvate, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 93 (1996) 4612.

Résumé

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de Physicochimie Analytique et Cristallographie des Matériaux Organométalliques et Biomoléculaires du Département de Chimie à l'université des frères Mentouri-Constantine-1 ; dans le cadre de la synthèse et caractérisation de nouveaux composés hybrides et de nouveaux complexes et l'étude de quelques propriétés.

Au cours de ce travail nous avons synthétisé par voie humide et caractériser par diffraction des RX trois nouveaux composés hybrides à base d'EDTA (Éthylènediaminetétraacétique acide), comme acide organique en interaction avec l'acide perchlorique et l'acide chlorhydrique. Ces composés sont très riches en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène entre les entités cationiques et anioniques qui peuvent servir de mimes pour expliquer certains mécanismes biologiques.

La deuxième partie est consacrée à la synthèse de deux nouveaux complexes avec deux métaux de transitions : Cu(II), Pd(II) en utilisant de composés azoïques.

Ces derniers sont caractérisés par la diffraction des RX et par les méthodes spectroscopiques classiques telles que l'infrarouge (IR), l'analyse élémentaire, la spectroscopie UV-Vis.

Mots clés :

- EDTA,
- Composés hybrides,
- Complexes.
- Structure cristalline,
- Analyse de la surface d' Hirshfeld (HS).

Abstract

This work was carried out at the Laboratory of Analytical Physicochemistry and Crystallochemistry of Organometallic and Biomolecular Materials of the Department of Chemistry at the University brothers Mentouri-Constantine-1; as part of the synthesis and characterization of new hybrid and complex compounds and the study of some properties.

During this work we have synthesized by wet process and characterized by X-ray diffraction three new hybrid compounds based on EDTA, as an organic acid in interaction with perchloric acid and hydrochloric acid.

These compounds are very rich in intermolecular interactions via hydrogen bonds between cationic and anionic entities which can be used as mimes to explain certain biological mechanisms.

The second part is devoted to the synthesis of two new complexes with two transition metals: Cu(II), Pd(II). Using azo compounds. These compounds are characterized by X-ray diffraction and by other different spectral methods such as Infra-red (IR), EA, and Ultraviolet Visible (UV-Vis) analysis.

Key words:

- EDTA.
- Hybrid compounds
- Complex.
- Crystal structure.
- Hirshfeld surface (HS).

ملخص

تم تحضير هذا العمل في مختبر الكيمياء الفيزيائية التحليلية وكيمياء البلورات للمواد العضوية المعدنية والجزئية الحيوية في قسم الكيمياء بجامعة الاخوة منتوري - قسنطينة - 1 ؛ كجزء من تحضير ودراسة المركبات الهجينة ومعقدات جديدة ودراسة بعض الخصائص.

خلال هذا العمل، قمنا بتحضير ثلاثة مركبات هجينة جديدة انطلاقا من EDTA كحمض عضوي بتفاعل مع حمض البيركلوريك وحمض الهيدروكلوريك بطريقة كيميائية. هذه المركبات غنية جداً بالتفاعلات بين الجزئيات عبر الروابط الهيدروجينية التي يمكن استخدامها لشرح آليات بيولوجية معينة.

الجزء الثاني مخصص لتركيب معقدين جديدين مع معادن انتقالي : Cu (II) , Pd (II).
باستخدام مركبات تحتوي على الوظيفة N=N

درست هذه المركبات بالأشعة السينية وبطرق طيفية أخرى مختلفة مثل الأشعة تحت الحمراء (IR) ، تحليل الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis).

الكلمات المفتاحية

EDTA
مركبات هجينة
مركبات معقدة
دراسة الأشعة السينية.
مساحة هارش فالد.

Résumé

L Le présent travail a été réalisé au laboratoire de Physicochimie Analytique et Cristallographie des Matériaux Organométalliques et Biomoléculaires du Département de Chimie à l'université des frères Mentouri-Constantine-1 ; dans le cadre de la synthèse et caractérisation de nouveaux composés hybrides et de nouveaux complexes et l'étude de quelques propriétés.

Au cours de ce travail nous avons synthétisé par voie humide et caractériser par diffraction des RX trois nouveaux composés hybrides à base d'EDTA (Éthylènediaminetétraacétique acide), comme acide organique en interaction avec l'acide perchlorique et l'acide chlorhydrique. Ces composés sont très riches en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène entre les entités cationiques et anioniques qui peuvent servir de mimes pour expliquer certains mécanismes biologiques.

La deuxième partie est consacrée à la synthèse de deux nouveaux complexes avec deux métaux de transitions : Cu(II), Pd(II) en utilisant de composés azoïques.

Ces derniers sont caractérisés par la diffraction des RX et par les méthodes spectroscopiques classiques telles que l'infrarouge (IR), l'analyse élémentaire, la spectroscopie UV-Vis.

Mots clés :

- EDTA,
- Composés hybrides,
- Complexes.
- Structure cristalline,
- Analyse de la surface d' Hirshfeld (HS).