

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mentouri - Constantine

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

Soutenance présentée

Par

M^{elle} *HAMLAOUI MERIEM*

Pour obtenir

LE GRADE DE MAGISTER EN CHIMIE

Option : CRISTALLOCHIMIE

Intitulée

***Elaboration et caractérisation par diffraction des rayons X
de nouveaux polymères de coordinations à base de
Cuivre(II)***

Soutenu le:17/06/2009 devant le jury composé de:

Mr. BOUCHOUL Abdelkader Professeur. Université Mentouri-Constantine	Président
Mr. ROUAG Djamil.Azzedine Professeur. Université Mentouri-Constantine	Rapporteur
Mme. CHEROUANA Aouatef Maître de Conférences. Université Mentouri-Constantine	Examinatrice
Mr. DJEBBAR Kamel Ezzine Professeur. Université Mentouri-Constantine	Examineur
Mr. BEGHIDJA Adel Maître de Conférences. Université Mentouri-Constantine	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et des Mesures Physico-Chimiques de la Faculté des Sciences Exactes à l'Université Mentouri Constantine.

Je remercie chaleureusement Mr D.A.ROUAG professeur à l'université Mentouri de Constantine pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et avoir dirigé mon travail. Son soutien, l'énergie, l'enthousiasme et l'intuition scientifique qui le caractérisent, m'ont permis d'accomplir ce travail.

Je remercie chaleureusement M^{me}. CHEROUANA maître de conférence à l'université Mentouri de Constantine d'avoir encadré ce travail de mémoire, avec beaucoup de compétence, d'enthousiasme et de disponibilité. Merci M^{me}. CHEROUANA pour tes conseils, ton optimisme et la confiance que tu m'as accordée au cours de ces années.

J'exprime aussi ma gratitude à Mr. BOUCHOUL professeur à l'université Mentouri de Constantine pour avoir accepté de juger ce travail, malgré ces nombreuses occupations.

Je remercie vivement les membres de mon jury Mr. DJEBBAR (professeur à l'université Mentouri de Constantine) et Mr. BEGHIDJA (maître de conférence à l'université Mentouri de Constantine), d'avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens également à remercier toute la promo de magistère de l'année 2006-2007, Et tous les membres du Laboratoire LACMOM.

DEDICACE

Je dédie ce travail à :

*Mes très chers **Parents**.*

La mémoire de ma sœur Ibtissem.

Mes frères Hatem et Moussedek.

Mes sœurs Sihem et Ikram.

Ma belle sœur Wided, Mes beaux frères Karim et Skander.

Mes nièces Lamiss et serine.

Toute ma famille.

à Maamar

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE :	9
<u>CHAPITRE I : Les complexes de métaux de transition cuivre</u>	
I- Les éléments de transition et leurs complexes:	16
II-Principales méthodes de caractérisation des complexes:	17
1-Spectrophotométrie d'absorption UV-visible :	17
2- Résonance magnétique nucléaire :	18
3- Radiocristallographie :	19
III- le cuivre :	20
<u>CHAPITRE II : LES POLYMERES</u>	
I-Introduction :	26
II-Classification des polymères :	28
1-Classification par connectivité :	28
1.a-connectivité simple :	29
1.b-connectivité mixte :	31
2-classification par dimension structurale :	33
2.a-les polymères unidimensionnelles :	33
2.b-les polymères bidimensionnelles :	34
2.c-les polymères tridimensionnelles :	34
3-classification d'après les métaux contenant les polymères :	35
3.a-Type(I) : le métal est le squelette du polymère :	35
3.b-Type(II) : le métal enmeshed polymères :	36
3.c-Type(III) : le métal encre dans la chaîne polymérique :	36
III-Les propriétés du polymères :	37
1-propriétés électriques et électro-optiques :	37
2-propriétés thermiques :	37
3-propriétés mécaniques :	38
4-propriétés de protection physique et chimique :	38
IV-La polymérisation :	38
1-les homopolymères :	38
2-les copolymères :	39
3-Synthèses de polymères :	40
3.a-la polymérisation en chaîne :	41
3.b-la polymérisation par étape :	42
3.c-la polymérisation ionique coordonné :	42

Reference :	43
CHAPITRE III : LES LIAISONS HYDROGENE	
I- Introduction :	45
II- Définition et catégories des liaisons hydrogène :	45
III- Les trois domaines des liaisons hydrogènes :	48
1- Domaine du métal :	49
2- Domaine du ligand :	49
2. a- Les donneurs : (M)-O-H et (M)-N-H :	49
2. b- les accepteur : M-X(X=F, Cl, Br, I) :	52
2. c- Les accepteur : hydrures (D-H...H-M et D-H...H-E, E= B, Al, Ga) :	52
2. d- Les accepteur : carbonyles (D-H...OC-M) :	54
3- Domaine de périphérie :	54
3. a- Les ligands monodantés :	54
3. b- Les ligands bidentés :	55
3. c- Les ligands tridentés :	57
3. d- Les ligands tétradentés :	57
3. e- Les ligands chélatant :	60
3. f- Métal-porphyrine :	62
4- L'intermédiaire de l'anion, cation et les ponts neutre entre les composés de coordination pour former les réseaux de liaisons hydrogène :	63
4. a- Ponts anioniques :	64
4. b- Ponts cationiques :	64
Reference :	65
CHAPITRE IV : ETUDE STRUCTURALE D'UN POLYMERE A BASE D'OXALATE ET DE CUIVRE (II)	
I- Introduction :	71
II- Mode opératoire :	72
1- Synthèse :	72
2- Etude structurale :	72
III- Description de la structure :	75
1- Environnement de l'atome de cuivre :	78
2- Enchaînement des polyèdres de coordination [CuO ₆] :	78
3- La classification de ce polymère :	79
4- Interactions hydrogène du poly [diaqua-dioxalatocuire (II) tri hydraté] :	81
V- Conclusion :	84
Référence :	85

CHAPITRE V : ETUDE STRUCTURALE D'UN POLYMERE A BASE D'ACIDE 4-AMINOBUTYRIQUE ET DE CUIVRE (II)

I- Introduction :	89
II-Mode opératoire :	89
1-Synthèse :	89
2- Etude structurale :	89
III-Description de la structure :	92
IV-Interactions hydrogène du poly {Cu _{1.5} [(NO ₂ C ₄ H ₉) ₄ Cl ₂ (H ₂ O)]ClO ₄ } _n :	97
V- Conclusion:	102
Conclusion générale:	104
Résumer :	106

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La miniaturisation des systèmes constitue un enjeu majeur dans le développement actuel des technologies électroniques et informatiques. Le traitement, le stockage et la communication d'une quantité toujours plus importante de données nécessitent de réduire l'échelle des machines vouées à ces activités. La découverte du transistor, puis celle des systèmes d'enregistrement à lecture magnétique et optique, ont constitué des avancées cruciales, car elles permettent de conserver une taille raisonnable pour des systèmes informatiques de puissance et de complexité croissante. Cependant, la miniaturisation de l'électronique traditionnelle ne peut se poursuivre que jusqu'à une certaine échelle, non seulement pour des raisons techniques de fabrication, mais aussi parce que la physique des phénomènes mis en jeu est modifiée quand les systèmes atteignent une taille trop faible. Une réponse à ce problème pourrait être fournie par l'utilisation d'objets électroniques de taille moléculaire. C'est pourquoi l'on assiste à un développement important des recherches sur l'ingénierie de systèmes chimiques pouvant présenter certaines propriétés physiques : conduction électrique, magnétisme, propriétés optiques...

L'objectif est de passer d'une approche dite «top-down», visant à diminuer la taille des systèmes existants, à une approche «bottom-up», qui consiste à fabriquer des édifices à partir de molécules possédant les propriétés désirées.

Dans ce cadre, les macromolécules qui sont en réalité des polymères pouvant contenir des métaux de transition coordonnés à des ligands organiques, sont particulièrement recherchés. Ces macromolécules peuvent combiner la propriété magnétique par le métal de transition et la propriété optique par le ligand organique.

Le travail présenté est basé sur l'étude de nouveaux polymères inorganiques à base de cuivre, pour cela, une introduction sur ce métal s'impose :

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif, ce qui explique probablement qu'il fut le premier métal utilisé par les hommes. Il a été trouvé dans plusieurs sites, et notamment à Chypre, ce qui lui a donné son nom : *Aes Cyprium* (métal de l'île de Chypre) simplifié par la suite en *Cuprum*. Il est difficile de situer exactement le moment de l'apparition des premiers objets en cuivre et la division classique en âge de Pierre, de Bronze et de Fer n'est pas nettement délimitée. Il est vraisemblable que des outils et des armes de chasse en cuivre sont apparus dès l'époque néolithique, vers 5000 ans avant J.C. Des objets en cuivre datant du

neuvième millénaire ont été découverts en Irak. On peut cependant dire d'une manière générale que les vieilles civilisations utilisaient le bronze, alliage de cuivre et d'étain, depuis 3 500 ans avant J.C., le fer n'apparaissant que plus tard vers 1 800 avant J.C. L'or et l'argent, qui étaient avec le cuivre les métaux les plus souvent trouvés à l'état natif, ont été très tôt utilisés, mais seulement comme ornement. L'une des 7 merveilles du monde, le Colosse de Rhodes, réalisé en 290 avant J.C., fut exécuté en martelant des feuilles de cuivre sur des moules de bois^[1]. L'occurrence du cuivre natif est assez faible. On le trouve plus fréquemment sous forme de sulfures : chalcopryrite (Cu_2S , Fe_2S_3), bornite ($3\text{Cu}_2\text{S}$, Fe_2S_3), covelline (CuS) et chalcocite (Cu_2S); d'oxydes : mélancolise ou ténorite (CuO), cuprite (Cu_2O); ou de carbonates : azurite (2CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$) et malachite (CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$).

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie. Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le fer pour le transport de l'oxygène chez une espèce d'arthropode, la limule, dont le sang est bleu^[1]. Régulé par le foie, le cuivre intervient, chez l'homme et les mammifères, dans la fonction immunitaire (démonstré chez le rat) et contre le stress oxydatif. Il est stocké, excrété via la bile ou distribué vers les organes. Le cuivre est aussi à dose plus élevée et sous ses formes oxydées (vert-de-gris, oxyde cuivreux) un puissant poison pour l'homme, comme à des doses parfois infimes pour de nombreux organismes (algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques). Ce fait connu depuis l'antiquité a justifié son utilisation comme pesticide et antifongique.

De nos jours, le cuivre joue un rôle majeur pour diverses applications. Il est rarement utilisé pur, sauf pour les conducteurs électriques et dans le cas où l'on souhaite une grande conductivité thermique. Les alliages de cuivre, par contre, sont très largement utilisés dans de nombreux domaines. Les plus célèbres sont certainement le laiton (Cu-Zn) et le bronze (Cu-Sn).

Le présent mémoire est structuré de la façon suivante :

- ❖ **Chapitre I:** caractéristiques des éléments de transition et notamment le cuivre, métal essentiellement utilisé pour la synthèse de nos composés.
- ❖ **Chapitre II :** présentation détaillée des polymères.
- ❖ **Chapitre III:** quelques notions de la liaison hydrogène.

❖ **Chapitre IV et V:** étude structurale des deux nouveaux polymères synthétisés :

- $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$
- $\{[\text{Cu}_{1.5}(\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{ClO}_4\}_n$

References:

- [1]. Encyclopédia Universalis

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

Les complexes de métaux de transition. Le cuivre

I- Les éléments de transition et leurs complexes:

Les métaux de transition désignent généralement les éléments de la classification périodique dont la sous-couche d est partiellement remplie. Leur structure électronique s'écrit : $(n-1)d^x ns^2$ avec $n \geq 4$ et $0 < x < 10$.

Cette caractéristique leur confère plusieurs propriétés, dont l'existence de plusieurs degrés d'oxydation stables et la complexation de leurs ions avec des ligands comportant des doublets électroniques libres. Les ligands s'unissent aux ions métalliques par un type de liaison particulière, dite liaison de coordination qui correspond à l'apport d'une ou plusieurs paires d'électrons de la couche de valence du ligand, aux orbitales vides du métal.

Trois géométries de complexes sont courantes, octaédrique, tétraédrique et plan carré. Les complexes de métaux de transition sont généralement colorés en raison de transitions énergétiques dans le domaine du visible. Ce phénomène s'explique par la théorie électrostatique du champ cristallin ou plus encore par la théorie des orbitales moléculaires.

Prenons l'exemple d'un complexe de nickel (II) de géométrie octaédrique :

L'ion nickel (II) compte 8 électrons sur le niveau 3d. Avant la complexation, les orbitales d sont dégénérées, c'est à dire qu'elles sont au même niveau énergétique.

La complexation va avoir pour effet de lever la dégénérescence. En simplifiant le modèle du champ cristallin, l'approche des ligands modifie l'énergie du cation au centre de l'octaèdre, les orbitales vis à vis des ligands sont déstabilisées par répulsion électrostatique et inversement, les autres sont stabilisées. Le niveau d se trouve alors divisé en deux sous niveaux t_{2g} et e_g avec une séparation énergétique entre les deux que l'on note Δ (Fig. 1). La règle du barycentre impose que l'énergie de stabilisation du niveau t_{2g} est compensée par l'augmentation du niveau e_g .

La faible valeur de Δ a pour conséquence de permettre l'excitation d'un électron du niveau inférieur vers le niveau supérieur par absorption de lumière visible, la couleur du complexe provient alors de la lumière transmise.

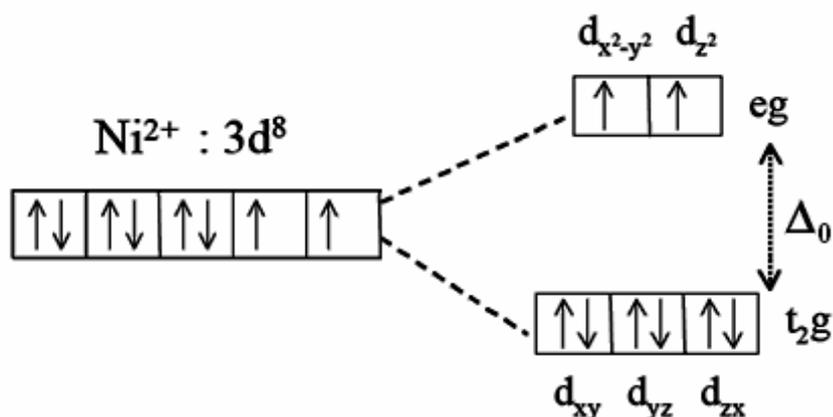


Figure 1 : Illustration de la levée de dégénérescence du niveau d pour un champ cristallin octaédrique (ex : complexe de Ni(II))

Pour cette raison, la spectrophotométrie UV-visible est une technique qui peut permettre de caractériser les complexes de métaux de transition.

Par exemple, dans le cas de complexes de cuivre (II) avec des ligands peptidiques, l'augmentation du nombre d'atomes d'azote coordonnés provoque un changement de couleur du bleu au rouge. Ce déplacement de la bande d'absorption, qui dépend de la nature des atomes coordonnés dans les positions équatoriales, est dû à la substitution de donneurs oxygénés (carboxylate, H_2O , OH^-) par des donneurs azotés (amine, amide, imidazole). On peut donc obtenir des informations sur la structure d'un complexe à partir de son spectre d'absorption.

Par ailleurs, la coloration des complexes est une propriété que l'on emploie en complexiométrie pour doser les métaux de transition^[3].

II- Principales méthodes de caractérisation des complexes

1- Spectrophotométrie d'absorption UV-visible :

La spectroscopie UV-visible repose sur les transitions électroniques qui ont lieu lors de l'absorption d'ondes dont les fréquences se situent dans le spectre visible et ultraviolet. Comme nous l'avons vu précédemment, dans le cas d'une coordination de géométrie octaédrique, la complexation d'un ion métallique de transition conduit à l'éclatement du niveau d'énergie d.

Les ions Cu(II) et Ni(II) n'étant pas toujours stables en géométrie rigoureusement octaédrique, les complexes présentent souvent une structure plan carré. Cet arrangement provient d'un étirement de l'octaèdre, selon l'axe vertical (effet Jahn-

Teller). Lorsque cette déformation atteint son maximum, les ligands dans les positions axiales sont rejetés à l'infini et le cation se trouve donc dans un environnement plan carré. Les ligands se situent dans le plan xy et déstabilisent fortement l'orbitale dx^2-y^2 ainsi que l'orbitale dxy. Il en résulte une nouvelle modification des niveaux d'énergie (Fig. 2) car les orbitales ayant une composante verticale sont stabilisées. Dans cette configuration, il existe 4 niveaux d'énergie différents et 3 états excités possibles. Les spectres d'absorption des complexes de cuivre (II) par exemple, devraient donc présenter 3 bandes correspondantes à 3 transitions électroniques. La proximité de ces transitions fait que les spectres ne présentent en fait qu'une bande très large qui correspond à la somme des 3 bandes.

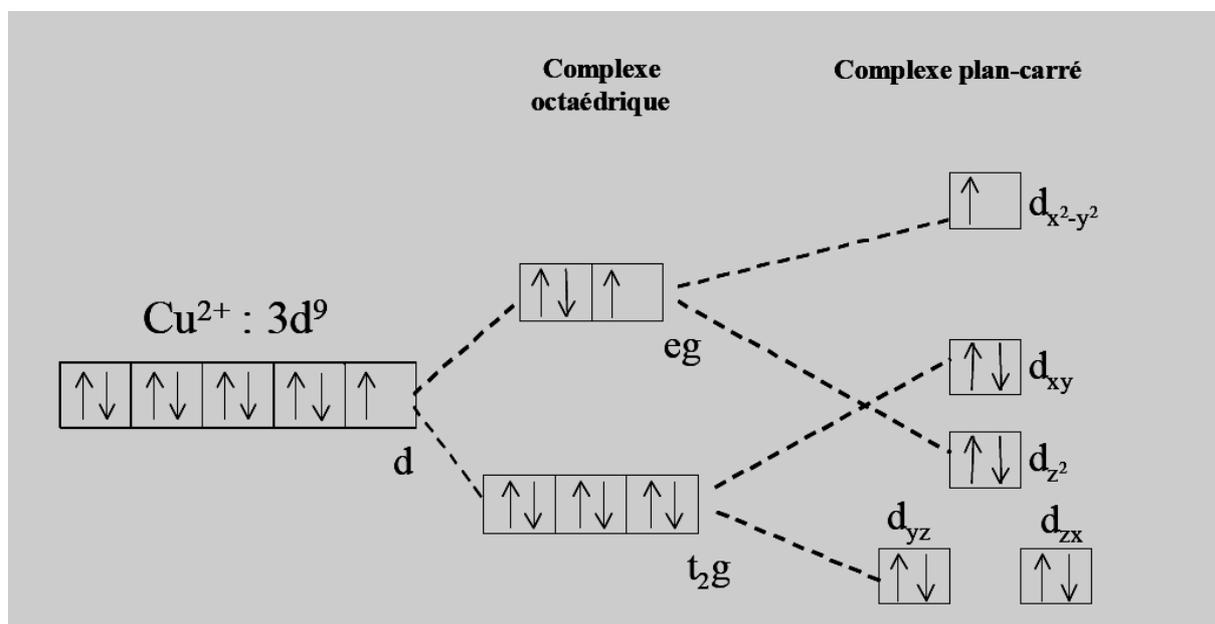


Figure 2 : Éclatement du niveau d'énergie d pour un complexe plan carré de cuivre(II)

La position du maximum de la bande d'absorption peut renseigner sur la structure d'un complexe. L'évolution des spectres en fonction du pH ou du rapport métal/ligand permet de confirmer la composition d'un système déterminé par potentiométrie.

2- Résonance magnétique nucléaire :

La spectroscopie RMN permet d'obtenir des informations sur la structure des complexes et de vérifier le système établi par potentiométrie. Cependant, les complexes de métaux de transition sont généralement paramagnétiques, ils possèdent un ou plusieurs électrons célibataires qui peuvent interagir avec les noyaux des ligands. La conséquence est une perturbation des temps de relaxation

qui provoque un élargissement des raies de résonance et une impossibilité d'obtenir des informations à partir des spectres.

Le cuivre (II) possède toujours un électron célibataire quelque soit la configuration énergétique des orbitales car il possède un nombre impair d'électrons sur la couche 3d. L'étude par RMN des complexes de cuivre (II) s'avère donc difficile. Par contre, il est possible d'étudier des complexes de nickel (II) mais uniquement lorsque le cation est coordonné avec une symétrie plan carré car tous les électrons y sont appariés, on dit que le complexe est diamagnétique (Fig. 3).

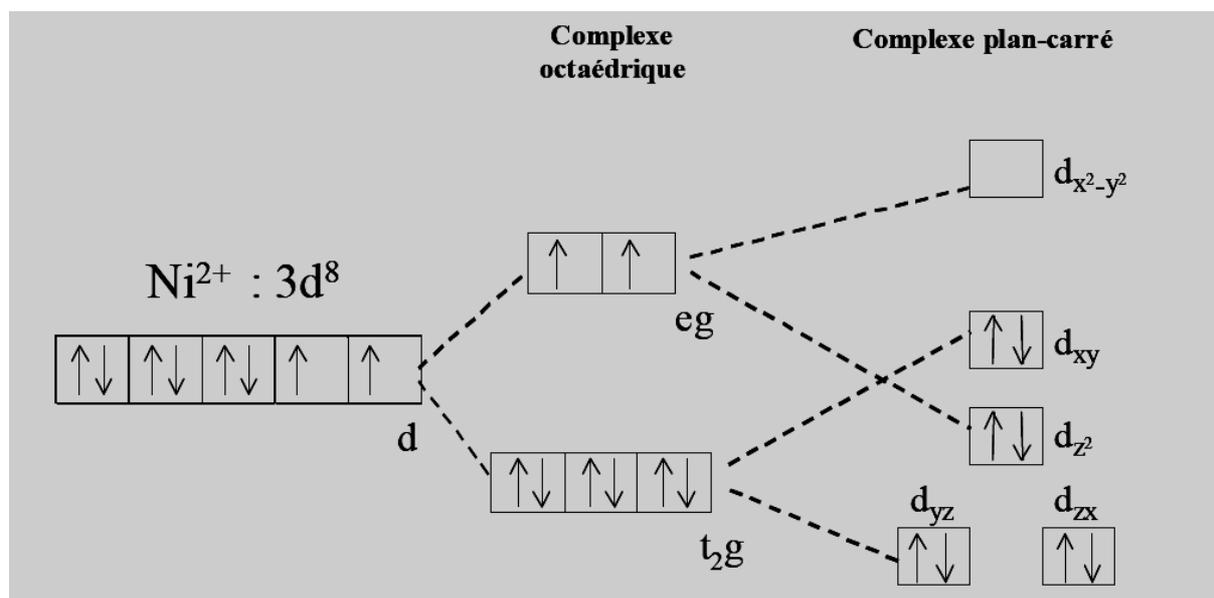


Figure 3: Éclatement du niveau d'énergie d pour un complexe plan carré de nickel (II)

La spectroscopie RMN peut aussi être utilisée pour étudier les équilibres de protonation intervenant avec des molécules organiques telles que des peptides. Il est possible de déterminer des constantes d'acidité (pKa) par des titrages RMN et également des constantes de vitesse d'échange protonique.

3- Radiocristallographie :

La détermination de la structure exacte d'un complexe peut se faire par diffraction des rayons X, à condition de réussir à obtenir le complexe à l'état solide sous forme de cristaux. A partir des intensités collectées sur un appareil de diffraction des rayons X, on arrive par l'utilisation d'un ensemble de logiciels à déterminer les positions relatives de tous les atomes constituant le complexe étudié. L'organisation

tridimensionnelle du composé est ainsi déterminée et les différentes interactions assurant cet empilement peuvent être mises en évidence avec une grande précision.

Nous nous limiterons, dans ce travail, à la présentation de la méthode de synthèse et l'étude structurale par diffraction des rayons X des composés obtenus. Toutefois, les études spectroscopiques ainsi que les mesures physiques de ces composés ont été réalisés et font l'objet d'une thèse de Doctorat non achevée.

Le cuivre :

Le cuivre ($Z=29$) fait partie de la première série des métaux de transition. Ces composés sont caractérisés par la présence de niveaux électroniques $3d$ incomplets. Ce métal a quatre états d'oxydation : Cu(0), Cu(I), Cu(II) et Cu(III) (plus rare)^[1].

Les degrés (I) et (II) sont les états du cuivre les plus fréquents que l'on retrouve dans les polymères. De nombreuses études physicochimiques sur le cuivre ont montré que la géométrie autour de ce dernier était étroitement liée à son degré d'oxydation (I et II).

➤ Le Cu(I) :

Le Cu(I) est diamagnétique, il a une configuration électronique (d^{10}) et les coordinations possibles sont :

- *La coordinence deux* : ce type de coordinence a une géométrie linéaire par exemple : cation diamminecuivre (I) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, (de type ML_2).
- *La coordinence trois* (très rare): ce type de coordinence a une géométrie trigonale ou les trois orbitales participent à la formation des liaisons métal-ligand et la quatrième orbitale est occupée par une paire électronique libre. Cette géométrie se rencontre souvent avec les ligands volumineux, par exemple : l'anion tricyanocuvrate(I) $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, (de type ML_3).
- *La coordinence quatre* : ce type de coordinence a une géométrie tétraédrique.

Ce type de cuivre Cu(I) est stabilisé par des ligands contenant des atomes de soufre et d'azote.

➤ Le Cu(II) :

Le Cu(II) est paramagnétique il a une configuration électronique (d^9), les coordinations possibles sont :

- *La coordinence quatre* : ce type de coordinence a une géométrie usuellement plan carré, ils sont de type ML_4 .

- *La coordinance cinq* : ce type de coordinance a deux géométries :
 - une géométrie bipyramide à base triangulaire par exemple : $[\text{CuCl}_5]^{3-}$, de type ML_5 , où les trois ligands du Cl forment un triangle et le métal se situe au centre, les deux derniers ligands se situent perpendiculairement au plan.
 - Une géométrie pyramidale à base carrée par exemple : $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ où les ponts entre les anions adjacents conduisent à cette géométrie pour chaque atome de cuivre.
- *La coordinance six* : ce type de coordinance a une géométrie octaédrique de type ML_6 , par exemple : $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ où les ligands se situent au centre des faces d'un cube et le métal se situe au centre de ce cube. Cependant, il a été démontré théoriquement que la géométrie octaédrique n'est pas la plus stable pour le Cu(II) et que la distorsion de cet octaèdre conduit un gain énergétique considérable. Cette distorsion se traduit par une levée de la dégénérescence, c'est l'effet Jahn-Teller : le Cu(II) a neuf électrons dans sa sous-couche d et la configuration électronique du complexe formé est $(t_{2g})^6(e_g)^3$. Si l'octaèdre est régulier, les orbitales e_g sont dégénérées, pour stabiliser le complexe l'octaèdre va se déformer avec une levée de dégénérescence entraînant la formation d'une configuration plus stable. On observe, de ce fait, un allongement des liaisons axiales Cu-L et le gain énergétique ΔE est obtenu par abaissement de la symétrie (d'une symétrie octaédrique vers une symétrie quadratique, pyramide à base carrée).

La stabilité relative des complexes de cuivre (I) et de cuivre (II) en solution dépend très fortement des ligands présents et peut varier considérablement suivant le solvant.

➤ **Exemples de complexes de cuivre**

- Le complexe $\{\text{Cu}_2(\text{tacn})_2(\mu\text{-ox})(\text{ClO}_4)_2\}^{[2]}$:

Où : (tacn) est le 1, 4,7-triazacyclononane, (ox) est l'anion oxalate.

Dans cette structure, chaque atome de cuivre (II) a un environnement octaédrique déformé. Possédant ainsi une susceptibilité magnétique à (4 - 300K), indiquant que les noyaux Cu^{2+} sont couplés antiferromagnétiquement ($2J = -41\text{cm}^{-1}$).

Les spectres d'absorption IR de ce complexe est marqué par la présence de trois bandes à $\nu_{\text{asym}(\text{C-O})} = 1650\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{sym}(\text{C-O})} = 1356\text{ cm}^{-1}$ et $\delta_{(\text{O-C-O})} = 804\text{ cm}^{-1}$

caractérisant les ponts oxalate et confirmant que l'ion oxalate chélate le métal de manière quadridentate (figure 4).

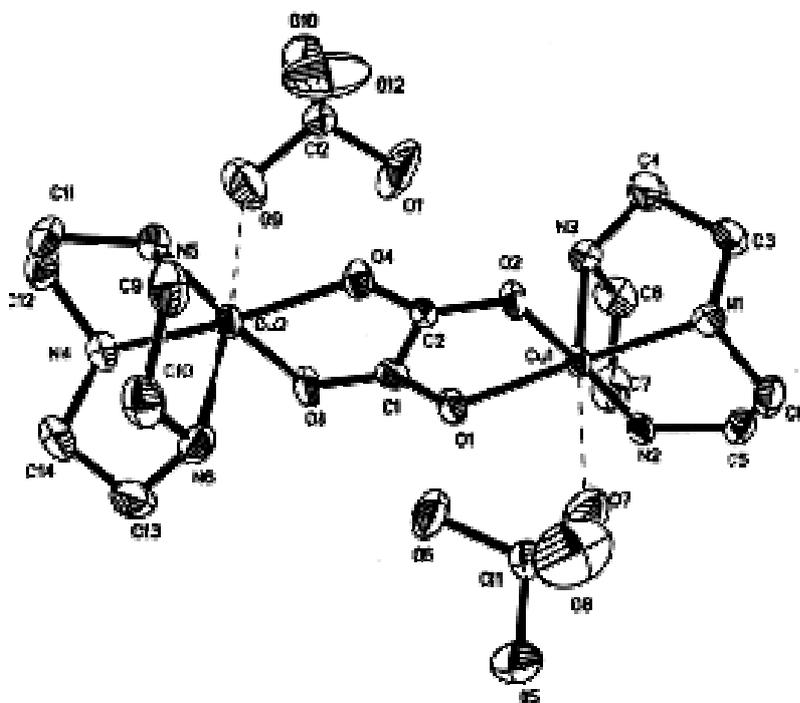


Figure 4 : Le complexe $\{Cu_2(tacn)_2(\mu-ox)(ClO_4)_2\}$.

- Le complexe $\{[Cu_2(DACO)_2(\mu-ox)Br_2] \cdot CH_3OH\}^{[3]}$.

Où : (DACO) est 1,5-diazacyclooctane, (ox) est l'anion oxalate.

Dans cette structure, chaque atome de cuivre (II) a un environnement pyramidal à base carrée, possédant ainsi une susceptibilité magnétique à (4 - 300K), indiquant que les noyaux Cu^{2+} sont couplés antiferromagnétiquement ($2J = - 242cm^{-1}$).

Le spectre d'absorption IR de ce complexe est marqué par la présence de trois bandes à $\nu_{asym(C-O)} = 1648 cm^{-1}$, $\nu_{sym(C-O)} = 1342 cm^{-1}$ et $\delta_{(O-C-O)} = 796 cm^{-1}$ caractérisant les ponts d'oxalate et confirmant que l'ion oxalate chélate le métal de manière tétradantate (figure 5).

Le spectre d'absorption UV-Vis dans le méthanol donne une large bande à 677 nm ($d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_x^2 - y^2$). La valeur de la conductance électrique dans le méthanol est de ($75 cm^{-2} \cdot \Omega^{-1} \cdot Mol^{-1}$) indiquant qu'il a un comportement non-électrolyte.

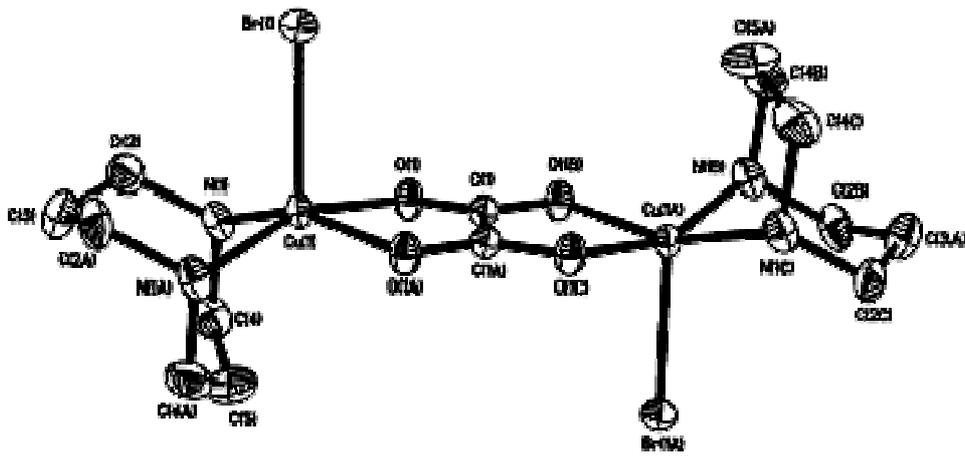


Figure 5 : Le complexe $\{[Cu_2(DACO)_2(\mu\text{-ox})Br_2] \cdot CH_3OH\}$

References:

[1]. Cotton F. A., Wilkinson G., Wiley J., sons, "Advanced Inorganic Chemistry", 1988.

[2]. Lei .Z., Wei-Ming .B., Shi-Ping. Y., Zong-Hui J., Dai-Zheng .L.,Geng-Lin W., Polyhedron. 2000,19.,1105–1110.

[3]. Miao D., Ya-Mei G., Xian-He B., Inorganica Chimica Acta. 2002. 335, 136-140.

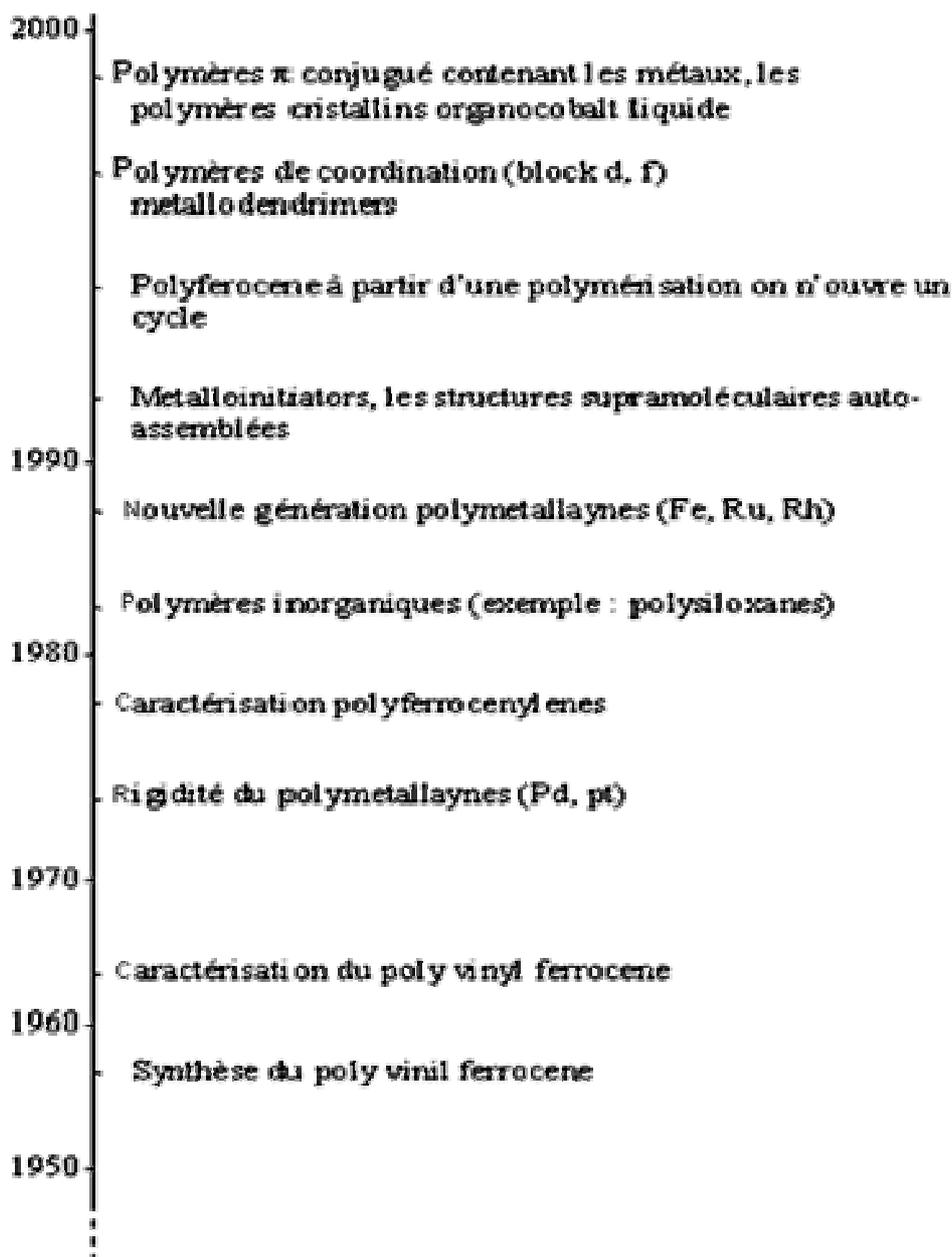
CHAPITRE II

LES POLYMERES

LES POLYMERES

I-Introduction :

Le polymère est une macromolécule constituée par la répétition d'une unité d'atomes appelée monomère. La première proposition du terme « polymère » s'est faite par Wilhelm Edward Weber au début du XIX^e siècle ^[1]. Cette notion a finalement été adoptée grâce aux travaux "d'Hermann Staudinger" qui ont porté sur la naissance de la science des polymères au début des années 30 ^[1]. Le plus grand essor de la science des macromolécules et notamment des polymères est venu avec l'utilisation du caoutchouc par les américains durant la seconde guerre mondiale. Le premier polymère synthétisé est le poly (vinyl ferrocène) qui a été préparé en 1955 par une synthèse de polymérisation radicalaire ^[1]. Ce dernier constitue le point de départ de la science des macromolécules, basée sur la synthèse et l'étude des propriétés de nouveaux polymères organiques et inorganiques. Le diagramme ci-dessous retrace l'évolution de la synthèse des polymères durant ces dernières 50 années ^[1] :



Le grand intérêt des scientifiques pour la synthèse de nouveaux polymères est dû essentiellement à leur innombrables propriétés qui leurs permettent d'être utilisés dans plusieurs domaines qui peuvent être résumés comme suit :

- Dans le domaine de la médecine, les polymères sont utilisés pour la reconstruction des organes du corps humain, ils permettent de créer l'environnement adéquat pour le développement et l'activité des cellules.
- Dans le domaine pharmaceutique, les polymères sont utilisés dans les capsules pour protéger le médicament et le libérer dans l'organe à traiter.
- Dans le domaine de l'industrie, les polymères sont utilisés dans les surfaces pour la résistance au choc.

- Dans le domaine biologique, les polymères aident à réaliser des mesures biologiques pour étudier les maladies génétiques.
- Dans le domaine de la chimie ils permettent de créer de nouveaux polymères pour améliorer les réactions chimiques comme l'efficacité des pots catalytiques.

Il existe deux types de polymères^[2], polymère organique et polymère inorganique :

- Les polymères organiques sont connus par un enchaînement d'hydrocarbures donnant un matériau à propriétés uniques^[3,4].
- Les polymères inorganiques ont fait l'objet de plusieurs discussions à nos jours

D'après "Currell et Frazer"^[5], le polymère inorganique est une macromolécule qui n'a pas d'atomes de carbones dans son squelette, mais MacCallum^[6] suggère que les polymères inorganiques sont des polymères linéaires contenant au moins deux différents éléments dans leur squelette.

II-Classification des polymères:

De manière générale, les polymères sont classés selon leur connectivité, leur dimension structurale et la position du métal dans la chaîne polymérique (s'il existe).

1-Classification par connectivité :

N.H.Ray, dans son livre sur les polymères inorganiques^[7], utilisa la notion de connectivité pour classer ce type de polymères. Selon Ray, la connectivité d'un atome défini dans un polymère (métal de transition par exemple) est le nombre d'atomes attachés à ce dernier dans cette chaîne polymérique. Cette connectivité peut varier de 1 pour les groupes latéraux ou fonctionnels, à au moins 8 dans certains cas de métaux de coordination ou 10 dans le cas de polymères de type métal-cyclopentadienyl. La connectivité du cycle cyclopentadienyl est basée sur le nombre de paires d'électrons données au métal de transition.

Ainsi, en utilisant cette approche, les métaux ayant le bis (cyclopentadienyl) comme ligand auront une connectivité de 6. Dans des cas similaires cette approche est plus facile à utiliser que celle du nombre de liaisons.

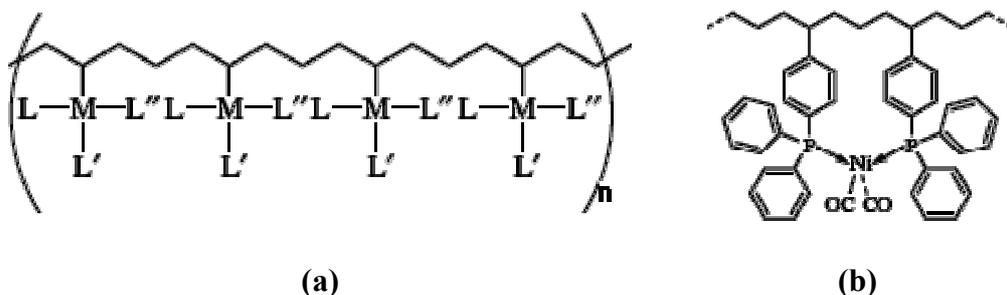
La connectivité peut être divisée en deux types :

- Connectivité simple
- Connectivité mixte

1. a-Connectivité simple :

Si dans un polymère, la connectivité de l'atome considéré est la même le long de la chaîne polymérique, on dit que le polymère a une connectivité simple.

Les polymères contenant un métal de transition ancré dans leur structure sont utilisés en catalyse et présentent fréquemment une connectivité de 1 (figure1).



Figure(1) : Exemple d'un polymère de connectivité d'ordre 1

a- le métal est lié à la chaîne polymérique.

b- le métal n'est pas lié à la chaîne polymérique.

Les différentes formes allotropique du soufre et du sélénium présentent tous une connectivité du type 2 dans leurs chaînes polymériques et dans leurs cycles comme dans le cas de S_8 .

Ce type de connectivité est aussi observé au niveau des polymères organométalliques liés par un ligand monodenté (figure2).

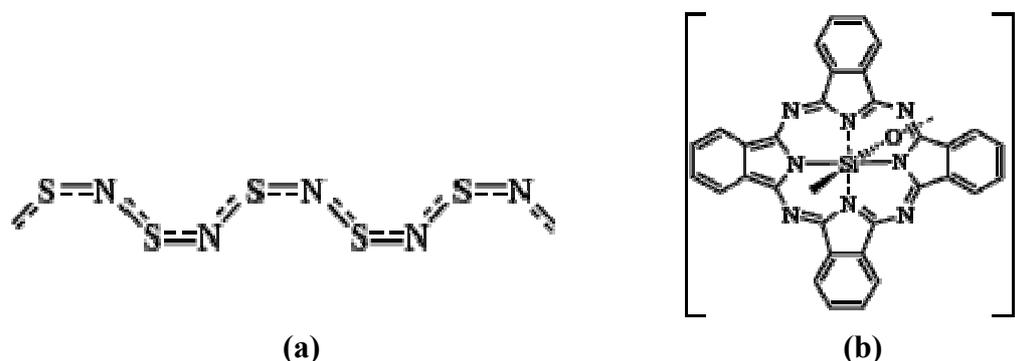


Figure (2) : Exemple d'un polymère de connectivité d'ordre 2

a- le métal est lié à la chaîne polymérique.

b- le métal n'est pas lié à la chaîne polymérique.

Le bore dans l'acide borique, le silicium dans le silicate, l'arsenic (III) dans le sulfure et le carbone dans le graphite ont une connectivité de 3 (figure3). En général, Les polymères de ce type ont une structure bidimensionnelle.

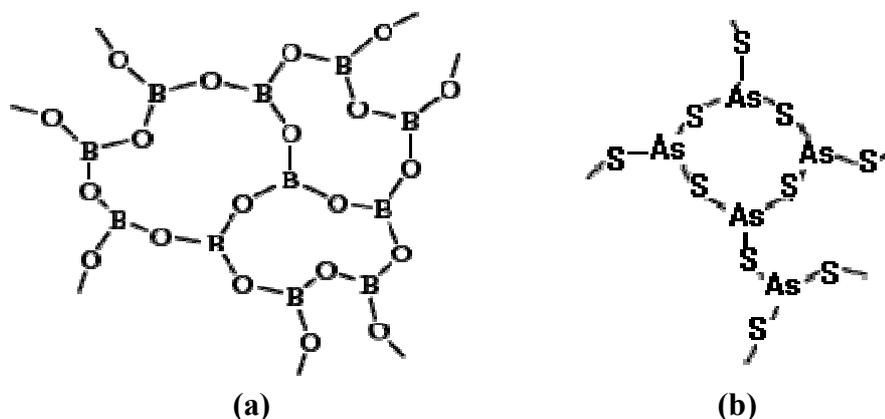


Figure (3) : Exemple des polymères de connectivité d'ordre 3.

a- Le bore dans l'acide borique.

b- l'arsenic (III) dans le sulfure.

Les verres de silicate, les phosphates de bore et d'aluminium ont une connectivité de 4 (figure4). En général, Les polymères de ce type ont une structure tridimensionnelle. Une autre classe des polymères inorganiques disposent d'une connectivité de l'ordre de 4, ce sont généralement les polymères contenant un métal, coordonné à la chaîne polymérique via des atomes donneurs de deux ligands bidentés (figure 4.b).

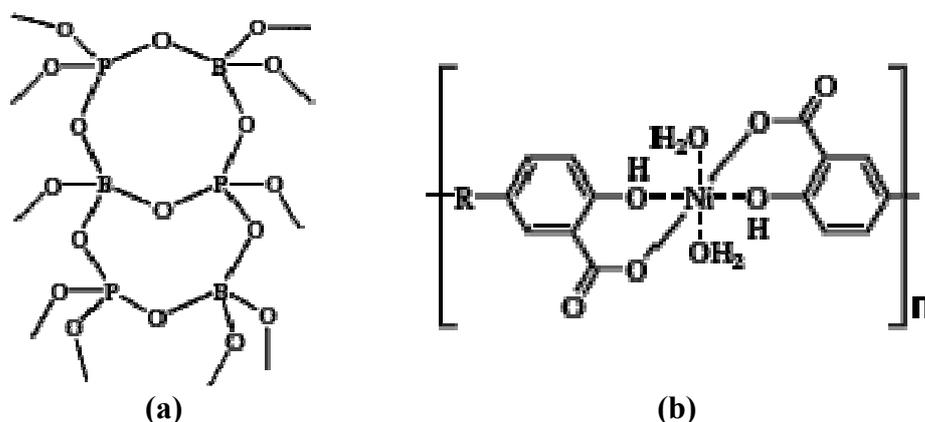
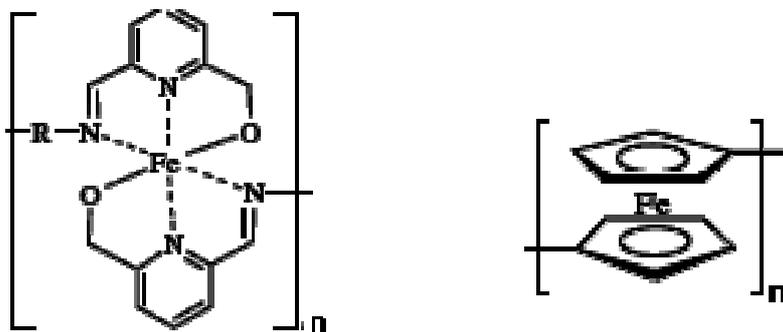


Figure (4) : Exemple d'un polymère de connectivité d'ordre 4

a- les phosphates de bore.

b- polymère inorganique.

Si le métal est lié à la chaîne polymérique par deux ligands tridentés, le polymère aura alors une connectivité de 6 (figure 5).



Figure(5) : Exemple des polymères de connectivité d'ordre 6.

Les polymères contenant le zirconium(IV) lié à deux ligands tétradentés, ou des ions de lanthanides dans la chaîne polymérique ont une connectivité de 8. (figure 6).

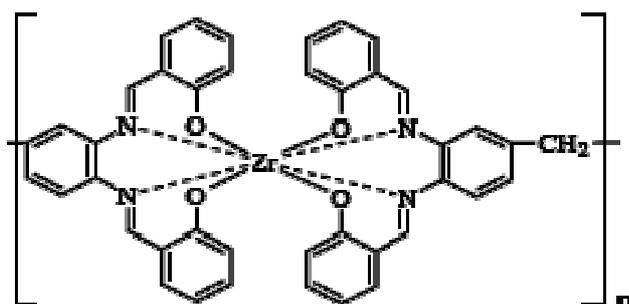


Figure (6) : Cas d'un polymère de connectivité de 8.

1. b- Connectivité mixte :

Certains polymères peuvent avoir à la fois deux types de connectivités dans la chaîne polymérique, on dit qu'ils ont une connectivité mixte comme :

- Connectivité mixte 2 et 3.
- Connectivité mixte 3 et 4.
- Connectivité mixte 4 et 6.

Les verres de borate et les atomes de silicium dans les zéolites fibreuses ont une connectivité mixte de 3 et 4 à la fois, où les cations peuvent avoir une charge pour les quatre ions d'oxyde (figure 7).

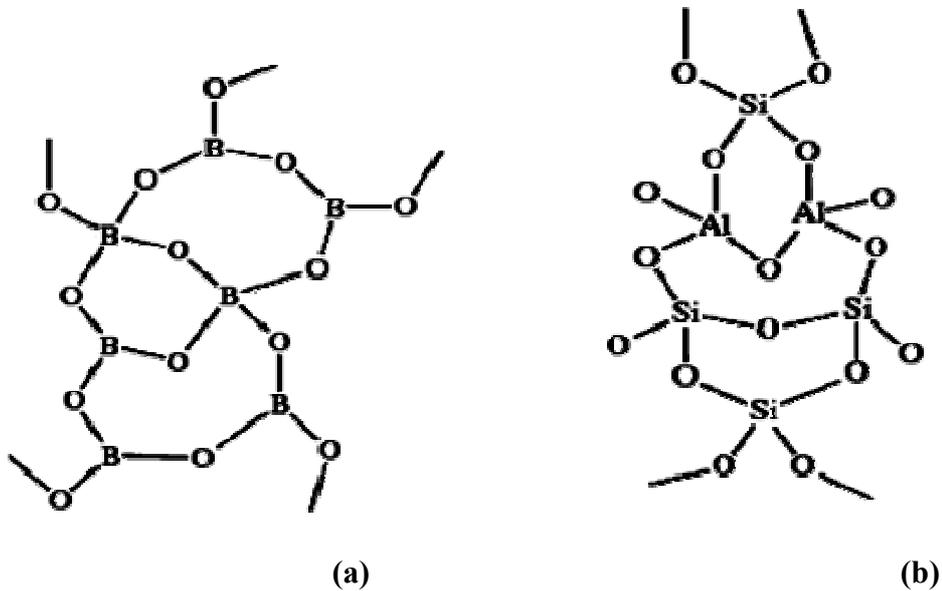


Figure (7) : Cas d'un polymère de connectivité mixte (3,4).

a- les verres de borate.

b- le silicium dans les zéolites fibreuses.

Les orthophosphates et les arsenics du titane, du zirconium, germanium, silicium et de l'étain ont les deux connectivités de 4 et 6 à la fois (figure 8).

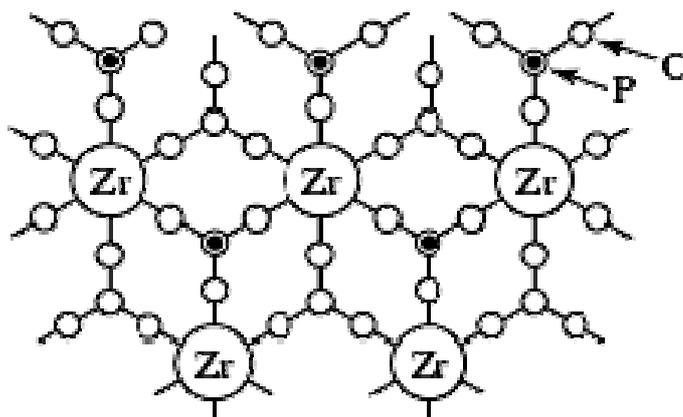


Figure (8): Cas d'un polymère de connectivité mixte (4,6).

Les silicates d'amphibole, tels que l'amiante, ont de doubles chaînes de silicium et d'oxygène dans lesquelles les atomes de silicium ont des connectivités de 2 et de 3 (figure 9).

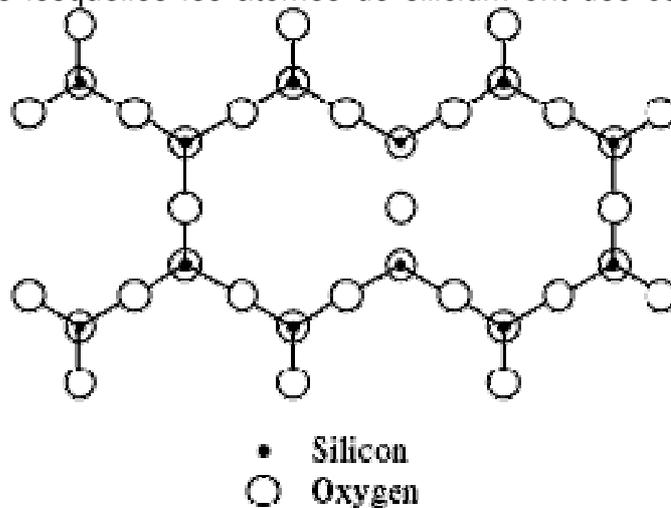


Figure (9): cas d'un polymère de connectivité mixte (2,3).

2-Classification par dimension structurale :

Une autre manière de classés les polymères et de considérer leur dimension structurale:

2. a- les polymères unidimensionnelles :

La plus part des polymères unidimensionnels en une chaine linéaires ou tous les atomes sont de connectivité de 2 (figure10).

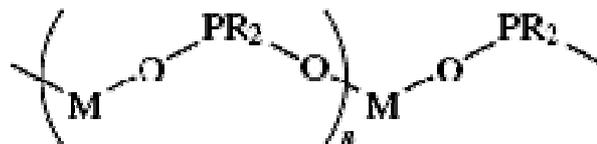


Figure (10): polymères unidimensionnelles avec connectivité d'ordre 2.

Mais il ya aussi des polymères inorganiques unidimensionnels contenant des atomes avec connectivité plus élevées (figure11).

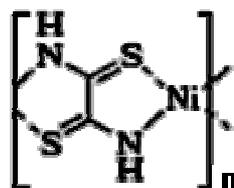


Figure (11): polymères unidimensionnelles avec connectivité d'ordre 4.

2. b- les polymères bidimensionnelles :

Les polymères qui ont une structure bidimensionnelle sont les polymères de connectivité de 3 comme l'acide borique et le graphite (figure 12). Pour les métaux coordonnés avec les ligands bidentés il faut une connectivité de 6 pour obtenir un polymère 2-D.

D'une part, la connectivité ne détermine pas toujours la dimensionnalité par exemple le polymère Fe(II) d'oxalate a une structure 1-D (chaîne linéaire), mais le complexe analogue de 2.5 oxyquinonate du Fe (II) 2-D.

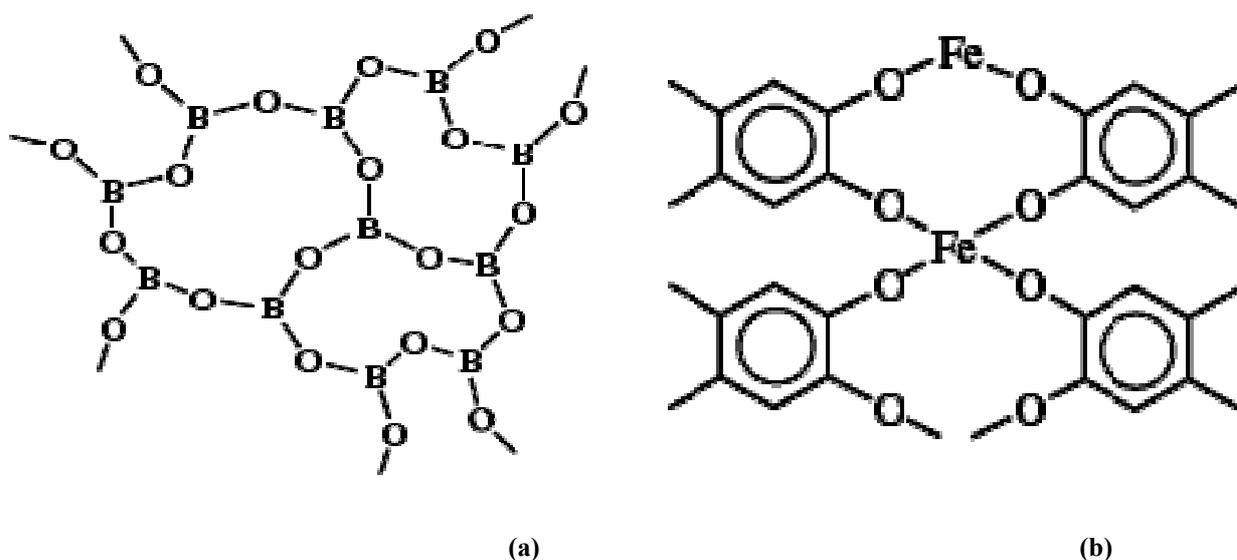


Figure (12) : polymères bidimensionnelles

a- l'acide borique avec connectivité 3.

b- 2.5 oxyquinonate du Fe (II) avec connectivité 4.

2. c- les polymères tridimensionnelles :

Les monomères comportant plus de deux fonctions réactives conduisent à des macromolécules qui se développent dans les trois directions de l'espace pour former des réseaux tridimensionnels.

Les polymères obtenus sont généralement réticulés, insolubles, mais qui peuvent à faible relation de réticulation grossir dans les solvants. Il est possible de passer des macromolécules linéaires à des macromolécules tridimensionnelles par des réactions de pontage (ou de réticulation) qui consistent à relier latéralement les chaînes macromoléculaires linéaires par des liaisons covalentes par exemple (Le cis poly 1,4-isoprène) par le soufre.

Pour avoir des polymères 3D il faut au moins un atome avec une connectivité de 4 ou plus (figure 13).

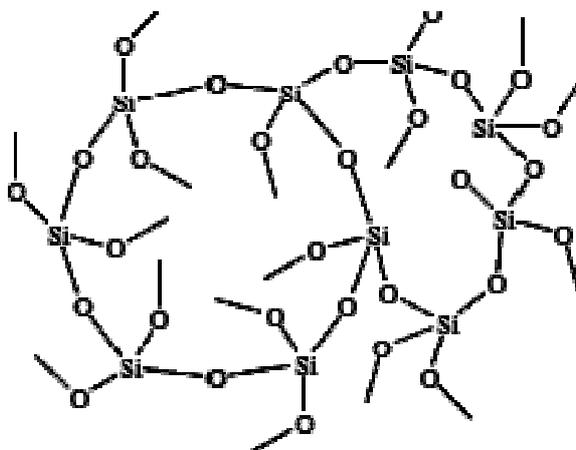


Figure (13) : polymères tridimensionnelles avec connectivité d'ordre 4.

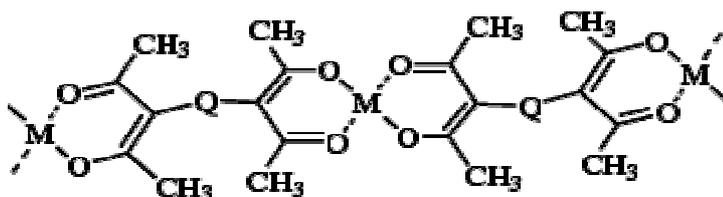
3-Classification d'après les métaux contenus dans les polymères :

On peut aussi classer les polymères d'après la position des atomes métalliques dans la chaîne. On distingue trois types :

3. a- Type(I) : le métal est le squelette du polymère

Dans ce cas le métal est un atome essentiel dans la chaîne polymérique. Il est de type (a) si les groupes pontés sont organiques, et de type (b) s'ils sont inorganiques (figure 14).

Type (I) a:



Type (I) b:

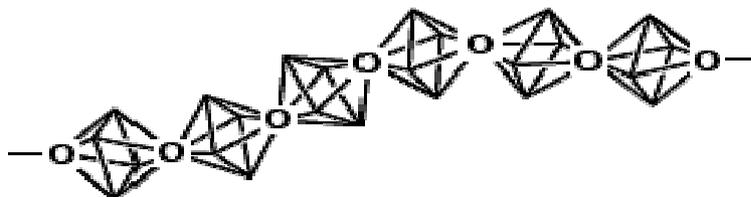
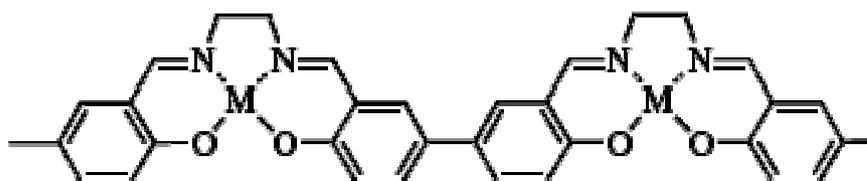


Figure (14): la position du métal dans les polymères suivant type (I).
a- le groupe ponté est organique.
b- le groupe ponté est inorganique.

3. b-Type (II) : le métal et la chaîne polymérique sont en mêles polymère :

Le métal introduit dans le polymère organique n'est pas essentiel dans le maintien du polymère, il ne fait que changer ses propriétés. Il est de type (a) si le métal est seul dans la chaîne polymérique, et de type (b) s'il y a un radical lié a ce métal (figure 15).

Type (II) a:



Type (II) b:

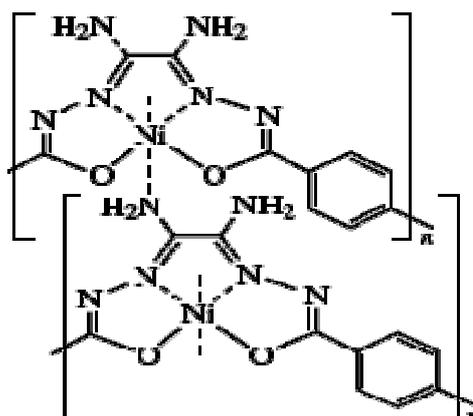


Figure (15): la position du métal dan les polymères suivant type (II).

a- le métal est seul dans la chaîne polymérique.

b- un polymère avec un lien croisé.

3. c-Type (III) : le métal encre dans la chaîne polymérique :

C'est le type le plus facile où le métal est ponté à la chaîne polymérique (figure16).



Figure (16): la position du métal dan les polymères suivant type (III).

III- Propriétés des polymères :

L'incorporation d'un métal de transition dans les polymères organiques améliore les caractéristiques du polymère en lui donnant d'autres propriétés telles que les propriétés optiques, magnétiques, redox et électriques.

1-Propriétés électriques et électro-optiques :

Les polymères sont largement utilisés comme isolants électriques, en particulier dans les circuits électroniques et les gaines de câbles électriques. Il existe aussi des polymères conducteurs, soit à l'état intrinsèque, soit parce qu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices. Certaines molécules de polymères, rigides et allongées, sont susceptibles de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique, cet effet est utilisé dans des dispositifs d'affichage comportant des polymères de structure cristal-liquide. Lorsque le champ n'est pas appliqué, les molécules sont en désordre local, le matériau est opaque et d'apparence laiteuse. Lorsque le champ est appliqué, les molécules s'orientent dans la même direction et laissent passer la lumière. Le matériau devient transparent.

2-Propriétés thermiques :

On peut classer les polymères en deux types, en fonction de leur réaction à la chaleur: Les thermodurcissables et les thermoplastiques.

Les thermoplastiques : fondent lorsqu'on les chauffe. C'est le cas du polyéthylène, du polypropylène, des polyamides, de certains polyesters. C'est un procédé industriel employé pour fabriquer des objets à la pièce, en discontinu. Ce procédé est bien connu également pour les métaux, mais les températures de fusion des polymères sont bien plus basses, de l'ordre de 80°C à 300°C. Un autre procédé répandu de mise en forme est l'extrusion qui consiste à faire passer la matière chaude dans une vis qui l'entraîne dans une filière dont le profil permet de produire des fils, des films, des plaques, des tubes, des enrobages de câbles.

Les thermodurcissables : durcissent quand on les chauffe. Un exemple connu est celui des colles ou des peintures. Ils sont également très employés comme pièces de structure thermostables, par exemple les résines polyépoxydes, polyuréthanes, polyesters. On les met en forme lorsqu'ils sont encore dans leur état mou, de la même manière que les thermoplastiques, avant qu'ils ne durcissent sous l'effet de la chaleur et d'additifs chimiques qui induisent la réaction de polymérisation.

3-Propriétés mécaniques :

Le succès des polymères provient en partie de la facilité avec laquelle on peut leur donner les formes voulues (d'autant plus à l'état fondu). Ils sont très malléables, très plastiques, d'où leur nom. En fait, cette plasticité varie dans une large gamme, des plus rigides, durs et cassants, aux plus mous ou élastiques (élastomères).

Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis-à-vis des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsions, frottements, chocs et effets de la pesanteur. Certains polymères seront appréciés pour leur bonne stabilité dimensionnelle (par exemple les polyesters aromatiques). D'autres, les élastomères, seront recherchés pour leur élasticité qui leur confère une excellente capacité d'absorption des chocs. On les emploie dans les pneus, les semelles de chaussures, (polyuréthane) ...

Les thermoplastiques et les thermodurcissables sont soumis au phénomène de vitrification. Ils deviennent durs et cassants comme du verre. Au-dessus, ils sont plus souples, plus plastiques Et deviennent élastiques.

4- Propriétés de protection physique et chimique :

Ces propriétés englobent des caractéristiques diverses: imperméabilité aux liquides et aux gaz, résistance chimique aux solvants, résistance aux rayons ultraviolets.

Les polymères sont employés pour la fabrication d'imperméables, d'emballages, de boîtes de conservation, les flacons pour les laboratoires, les citernes.

IV- la polymérisation :

Les polymères sont formés par la répétition d'entités chimiques simples ; le monomère, reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes, c'est donc une molécule de base. Il réagit par des réactions dites polymérisation pour conduire à un polymère.

Le nombre de motifs monomère est appelé degré de polymérisation. Il est noté DP, X ou n. Il existe deux types de polymères :

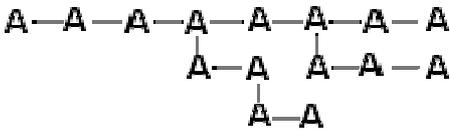
- les homopolymères
- les copolymères

1-les homopolymères:

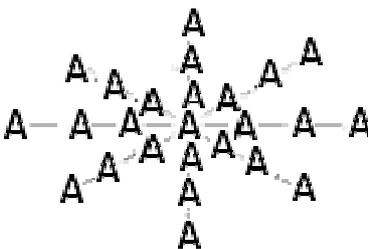
Les homopolymères sont des polymères qui possèdent une seule unité. En distingue trois types :

Homopolymères linéaires $A-A-A-A-A-A-A-A$

Homopolymères branchés



Homopolymères étoilés



2- les copolymères :

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, leur assemblage se conduit a fait suivant différents modes :

2. a- Copolymères alterné :

Comporte deux unités constitutives distribuées de façon alternée le long de la chaîne, donc les deux monomères s'alternent régulièrement.



2. b-Copolymères à bloc ou séquence :

Chaque unité constitutive est répétée plusieurs fois de suites pour former de longue séquence.



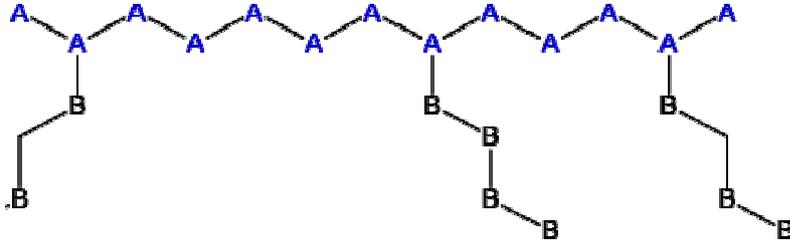
2. c-Copolymères statistique :

La séquence des deux polymères A et B est aléatoire



2. d-Copolymères greffes :

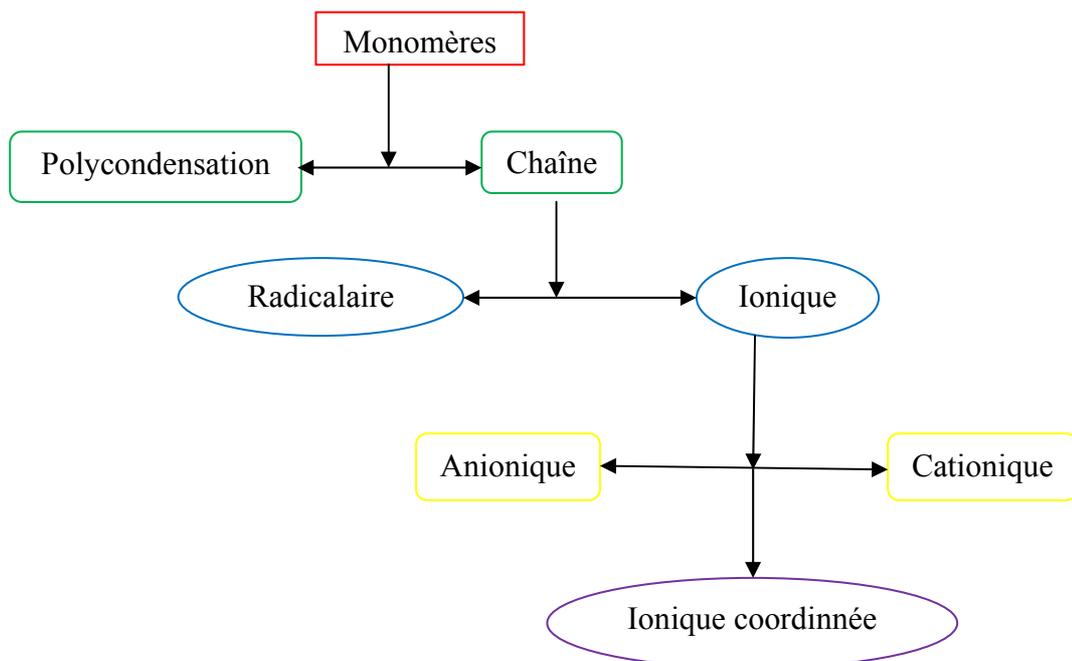
Dans une chaîne d'un homopolymère linéaire principale des chaînes secondaire d'un autre polymère sont greffées.



3-Synthèses de polymères :

Les polymères sont synthétisés en reliant des molécules de monomères entre elles par des liaisons chimiques covalentes : ce sont les réactions de polymérisations. Les trois procédés de base de la polymérisation sont:

- la polymérisation en chaîne (polyaddition)
- La polymérisation par étape (polycondensation)
- La polymérisation par des complexes de métaux de transition de type Ziegler-Natta (polymérisations ioniques coordonnées).



3. a- la polymérisation en chaîne ou par addition :

Le monomère s'additionne à l'extrémité de la chaîne en croissance, sans aucune élimination selon la nature des intermédiaires, donc les monomères sont additionnés un à un à un centre actif. Pour toute polymérisation en chaîne on distingue :

L'amorçage sous un mode quelconque (c'est une étape de transfert).

La propagation qui correspond à la croissance des chaîne est qui est très rapide (les additions successives conduisent aux macromolécules sous forme active).

La terminaison qui correspond a l'arrêt de la croissance des chaînes par désactivation des centre actifs.

La polymérisation en chaîne peut être : Radicalaire, anionique ou cationique selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des unités constitutives.

3. a1-la polymérisation radicalaire : On utilise dans cette polymérisation les peroxydes comme source de radicaux libres. **L'amorçage** dans cette étape désigne la formation d'un centre actif sur une molécule de monomère M.

Elle se produit suivant deux partie :

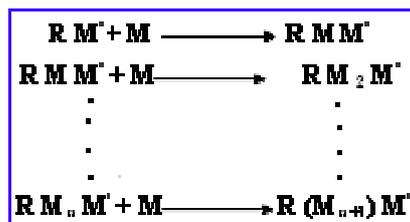
Formation d'un radical libre R^{*} à partir d'une molécule d'initiateur I :



Addition du radial libre sur une mole de monomère M ; elle porte alors un centre actif



La propagation se fait par étape où se répète un grand nombre d'additions successives de monomères M, sur le centre actif formé. Le temps nécessaire pour ajouter un monomère est très bref par suite plusieurs milliers d'addition peuvent s'effectuer en quelques secondes.



La terminaison : à ce stade la croissance de la chaîne de polymères s'arrête .il y a disparition du centre actif.

3. a₂- La polymérisation cationique :

La polymérisation cationique est un mode de polymérisation où le site actif est chargé positivement (un carbocation). Ce mode de polymérisation est utilisé avec les alcènes substitués comme le méthylpropène. Toute la difficulté de ce mode réside dans l'amorçage (l'amorceur est un acide). En effet l'amorçage par simple protonation du monomère ne peut donner que des oligomères (molécule oligomère dont la structure est principalement constituée de la répétition d'une seule unité constitutive et dont toutes les unités sont connectées entre elles dans un seul sens directionnel).

3. a₃- La polymérisation anionique :

La polymérisation anionique est la même que la polymérisation cationique sauf que le site actif est chargée négativement et l'amorceur doit être une base comme (NaOH, KOH ou un dérivé organomagnésien ou un métal très électronégatif).

3. b- La polymérisation par étape ou par condensation :

Le principe de la réaction : un grand nombre de molécules possédant au moins deux groupes fonctionnels se soudent les unes aux autres par des réactions chimiques formant un polymère et générant un sous-produit qui est dans de nombreux cas de l'eau ou de l'alcool. Une vue schématique de la réaction est représentée.



Ou **A, B**: deux groupes fonctionnels différents.

X : peut être (H₂O, NH₃, HCl.....) il est éliminée pour chaque nouvelle liaison covalente formée.

R, R' : peuvent être des groupes aliphatiques ou aromatiques.

3. c- Polymérisations ionique coordinnées :

C'est une polymérisation par des complexes de métaux de transitions de type Ziegler – Natta (mécanisme découvert en 1950 par Ziegler et Natta utilisant des catalyseurs à base de métaux de transition pour obtenir des polyéthylènes monosubstitués) ; où la croissance du polymère se fait par insertion d'une molécule monomère dans la liaison entre l'atome central du métal et la chaîne en développement.

References:

- [1]. Ian Manners., "Synthetic Metal-containing polymers" .2004.
- [2]. Ronald D. Archer., "Inorganic and organometallic polymers". 2001.
- [3]. Carraher, C. E., Pittman, Jr., C. U, Jr. "*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*"; 1989; Vol. A14, pp 241–262.
- [4]. Roy, A. K., Kroschwitz, J. I., Howe-Grant, M., Ed., John Wiley & Sons., "*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*", 1995; Vol. 14, pp 504–23.
- [5]. Currell, B. R., Frazer, M. J. *Roy. Inst. Chem. Rev.* 1969, 2, 13.
- [6]. Mac Callum, J. R., Solomon, D. H, Ed., Dekker: NY," *Kinetics & Mechanisms of Polymerizations*"; 1972; Vol. 3, pp 333–69.
- [7]. Ray, N. H. "*Inorganic Polymers*; Academic Press", 1978.

CHAPITRE III

LES LIAISONS HYDROGENE

LIAISON HYDROGENE

I-Introduction :

Les espèces chimiques sont constituées d'atomes et de molécules liées par plusieurs types de liaisons telles que les liaisons métalliques, covalentes, ioniques, interactions de type Van Der Waals et liaisons hydrogènes.

La formation des liaisons hydrogène est représentée par un accord entre des liaisons chimiques "fortes" et des interactions de Van Der Waals "faibles". Elle génère de grands agrégats moléculaires dynamiques qui peuvent être rompus sans perdre l'identité de la molécule de base.

Les liaisons hydrogènes jouent un rôle essentiel dans certains nombre de processus biologiques, physiques et chimiques. Dans le domaine de la biologie, cette liaison est essentielle pour la stabilité des protéines et de l'ADN ^[1].

II- Définition et catégories des liaisons hydrogène ^[2]:

La liaison hydrogène est une interaction électrostatique entre un atome d'hydrogène de charge partiellement positive et un atome électronégatif, tel que l'atome d'oxygène ou d'azote. Ainsi, la liaison hydrogène notée D-H...A, peut être définie comme une interaction entre un acide de Lewis (donneur noté D) et une base de Lewis (accepteur noté A).

Pour qu'un atome A soit accepteur il doit avoir un doublet libre ou des électrons π polarisables.

La liaison hydrogène est définie par : la distance entre les deux atomes qui forment la liaison covalente D-H, la longueur de l'interaction H...A et l'angle D-H...A.

La liaison hydrogène est directionnelle : elle s'aligne dans l'axe de la liaison de valence qui lui est associée, et sa force dépend de la distance entre les sites donneur et accepteur. Cette propriété permet d'avoir des architectures moléculaires très bien définies.

Desiraju et Steiner ^[3], ont classé les liaisons hydrogène en trois catégories:

- a)- les liaisons fortes.
- b)- les liaisons modérées.
- c)- les liaisons faibles.

Tableau 1: Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles^[4].

	Liaisons fortes	Liaisons modérées	Liaison faibles
Energie de la liaison (kcal/mol).	15 – 40	4 – 15	< 4
Exemples :	[F...H...F] ⁻ [N...H...N] ⁺ P- OH...O=P	O-H...O=C N-H...O=C O-H...O-H	C-H...O N-H... F-C O-H...π
Distance :	D-H ≈ H...A	D-H < H...A	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	90-150
Vibrations symétriques de valence ν _S en IR (cm ⁻¹)	> 25	5-25	< 5

Les liaisons hydrogène fortes^[5] :

Les liaisons hydrogène fortes sont les plus rares, elles sont formées quand le proton est partagé entre deux fortes bases dans l'ion [F-H-F]⁻, ou entre ions et molécules dans le cas d'une déficience dans la densité électronique pour le groupement donneur ou d'un excès de densité électronique pour le groupement accepteur :

O-H... \bar{O} , ⁺O-H...O, ⁺N-H...N ou bien N-H... \bar{N} . On les considère des fois comme étant des liaisons ioniques.

Les liaisons hydrogène modérées^[5a] :

Les liaisons hydrogène modérées sont formées entre des groupements donneurs neutres A-H et des atomes contenant une paire libre d'électrons. La liaison la plus étudiée est de type O-H...O, pour laquelle des informations spectroscopiques et structurales sont disponibles.

Les liaisons hydrogène faibles^[5a] :

Les liaisons hydrogène faibles sont formées quand l'atome d'hydrogène est engagé dans une liaison covalente avec un atome légèrement plus électropositif comme dans C-H ou Si-H, ou quand l'accepteur n'a pas de doublets d'électrons libres, mais des électrons π comme dans un cycle aromatique.

Les 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. Quand D et A sont identiques les liaisons hydrogène sont dites homonucléaires, et hétéronucléaires s'ils sont différents.

Le nombre et la disposition des sites donneurs D ou accepteurs A de la liaison hydrogène définissent les processus de la reconnaissance moléculaire. Les liaisons hydrogène modérées peuvent être efficaces à diriger les composés, quand elles font partie de synthons supramoléculaires fiables^[6] (Figure 17).

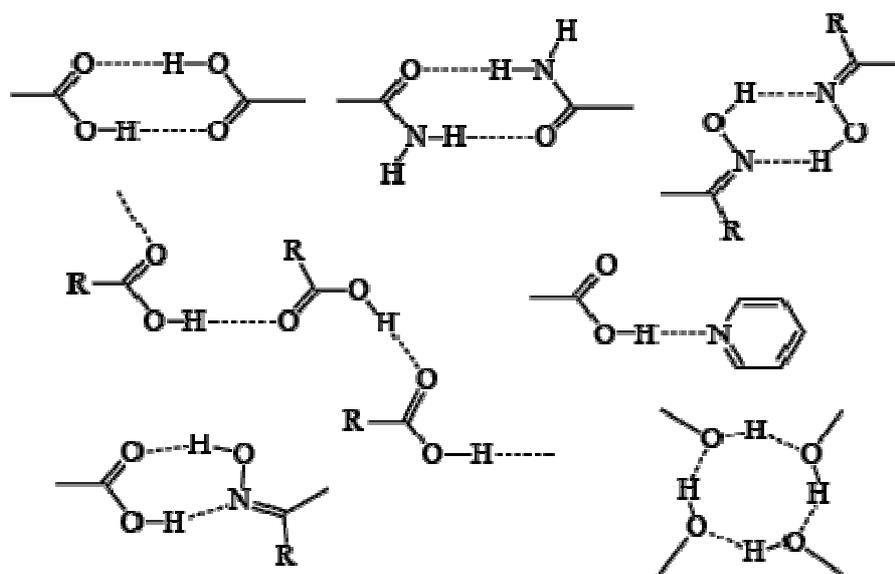


Figure (17): Synthons supramoléculaires contenant des liaisons hydrogène modérées.

Beaucoup de synthons supramoléculaires sont basés sur des liaisons hydrogène faibles^[7] comme illustré dans la figure 18.

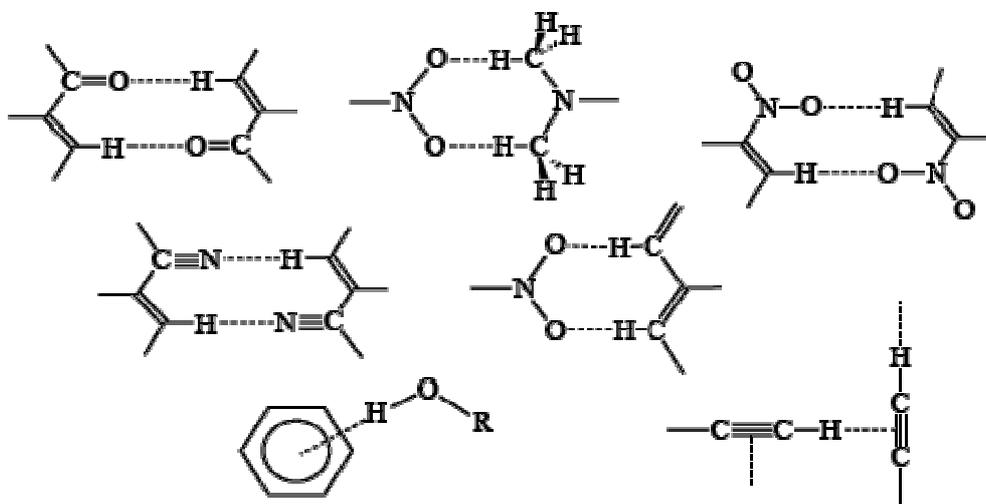


Figure (18) : Synthons supramoléculaires contenant des liaisons hydrogène faibles.

Les liaisons hydrogène directes (pointillés) sont accompagnées d'interaction secondaires attractives (flèche en tirets) ou répulsives (flèche continue) qui influencent notablement la stabilité d'une interaction, en fonction de la séquence des sites D et A (Figure 19).

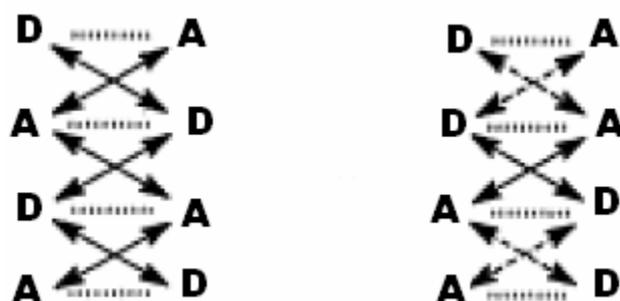


Figure (19): Liaisons hydrogène.

III-Les trois domaines des liaisons hydrogènes :

Dans les composés organiques et inorganiques, les liaisons hydrogènes se forment de manières différentes. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la formation de la liaison hydrogène dans les polymères inorganiques contenant un métal.

La coordination du métal dans le monomère étant généralement dense, il se divise en trois domaines : domaine du métal (bleu), domaine du ligand (vert) et domaine de périphérie (rouge) ^[8]. (Figure 20).

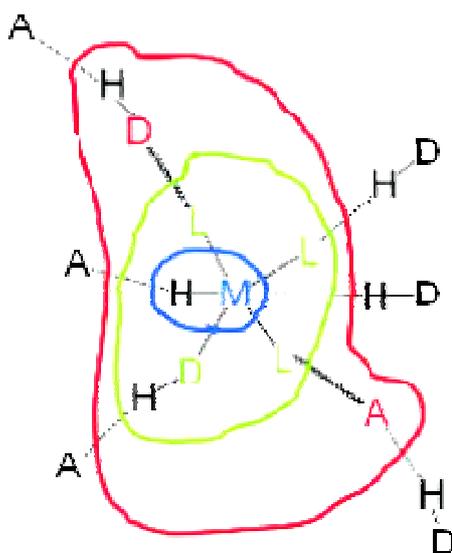


Figure (20): Division du monomère selon Dance

1- Domaine du métal :

Les liaisons hydrogène dans le domaine du métal doivent essentiellement inclure le métal comme donneur ou accepteur de cette liaison (M-H...A)^[9] ou (D-H...M)^[10,11]. Ce type d'interactions est spécifique aux composés inorganiques.

Ces interactions sont importantes dans l'étude de la protonation du métal, et sont généralement, considérées comme des liaisons faibles par rapport à la liaison C-H...O. En 1996 des études ont montré qu'il y a seulement 17 structures contenant une liaison du type M-H...O avec des distances aux dessous 2.8Å^[12].

2- Domaine du ligand :

Dans ce domaine, le ligand est lié directement au métal par un donneur de la liaison hydrogène (D) ou un accepteur de la liaison hydrogène (A) ou par une interaction due à un recouvrement électronique très fort, (M-D-H...A), (D-H...A-M). Le métal peut avoir une influence électronique sur les liaisons hydrogène de ce domaine, ceci se traduit par la régulation de l'acidité du donneur ou la basicité de l'accepteur. A titre d'exemple, les molécules d'eau deviennent plus acides lorsqu'elles sont coordonnées au métal^[13], les halogènes deviennent plus accepteurs que quand ils sont liés à un atome de carbone, ceci est dû à la polarité de la liaison M-X ($M^{+\delta}-X^{-\delta}$), où le métal provoque une grande accumulation de charge négative autour de l'halogène, le rendant ainsi très accepteur de la liaison hydrogène.

Le rôle dominant du métal sur les propriétés de la liaison hydrogène dans ce domaine se traduit par l'influence électronique que peut avoir ce dernier sur les accepteurs ou les donneurs.

2. a- Les donneurs : (M)-O-H et (M)-N-H :

Les donneurs de ce type de liaisons sont : les ligands hydroxyle (OH), l'eau (H₂O), les alcools (ROH) et les amines (NH₃, NRH₂, NR₂H). Chacun de ces ligands est un donneur électronique (δ^- -donneur), ce qui augmente la polarité de la liaison N-H ou O-H, et donc le pouvoir accepteur du ligand.

Les molécules obtenues par la liaison de ces ligands avec le métal, jouent un rôle très important dans le domaine de la synthèse des polymères inorganiques, en permettant l'insertion facile du métal dans des réseaux cristallins.

Sur la base de cette approche, Zaworotko et ses collaborateurs ont utilisé le groupe du métal $[Mn(\mu_3-OH)(CO)_3]_4 \cdot 2(4,4'-bipy) \cdot 2CH_3CN$ pour former un réseau, dans

lequel les ligands hydroxyle sont liés par l'intermédiaire des liaisons hydrogène O-H...N à 4,4'-bipyridyl^[14]. (Figure 21).

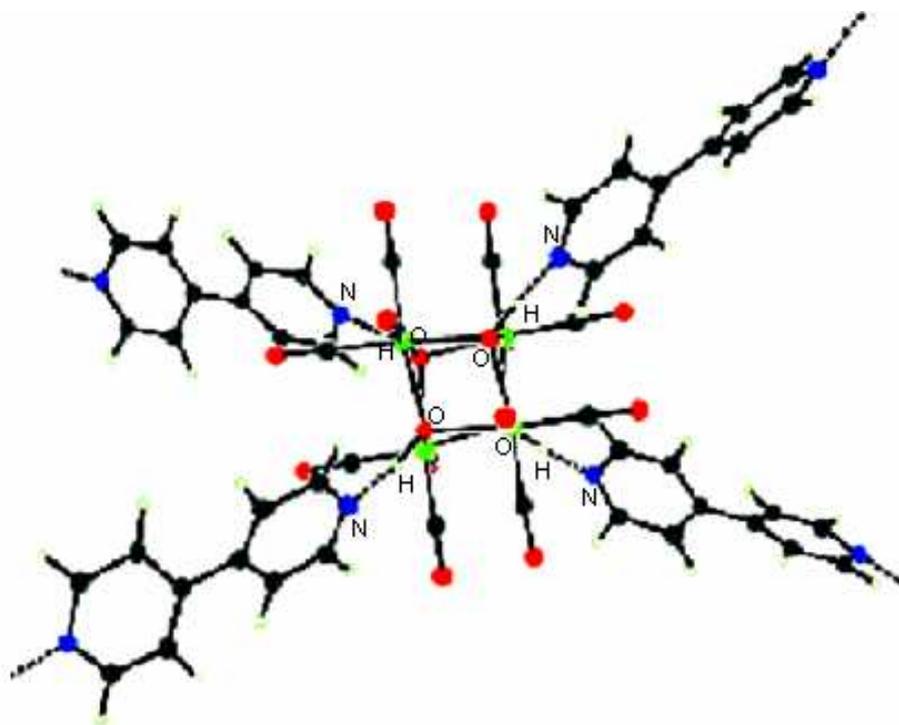


Figure (21): Liaison hydrogène O-H...N dans $[Mn(\mu_3\text{-OH})(CO)_3]_4 \cdot 2(4,4'\text{-bipy}) \cdot 2CH_3CN$.

Dans le même cadre, Chen et ses collaborateurs ont utilisé le groupe de métal $[(4,4'\text{-bipy})H_2]_2[Ni(OH_2)_2(NCS)_4][NO_3]_2$ pour préparer trois composés basés sur un réseau de liaison hydrogène à 2D, où les molécules d'eau sont coordonnées avec les anions de nitrate par des liaisons hydrogène de type O-H...N, ces derniers sont aussi liés avec les cations 4,4'-bipyridinium^[15] (Figure 22).

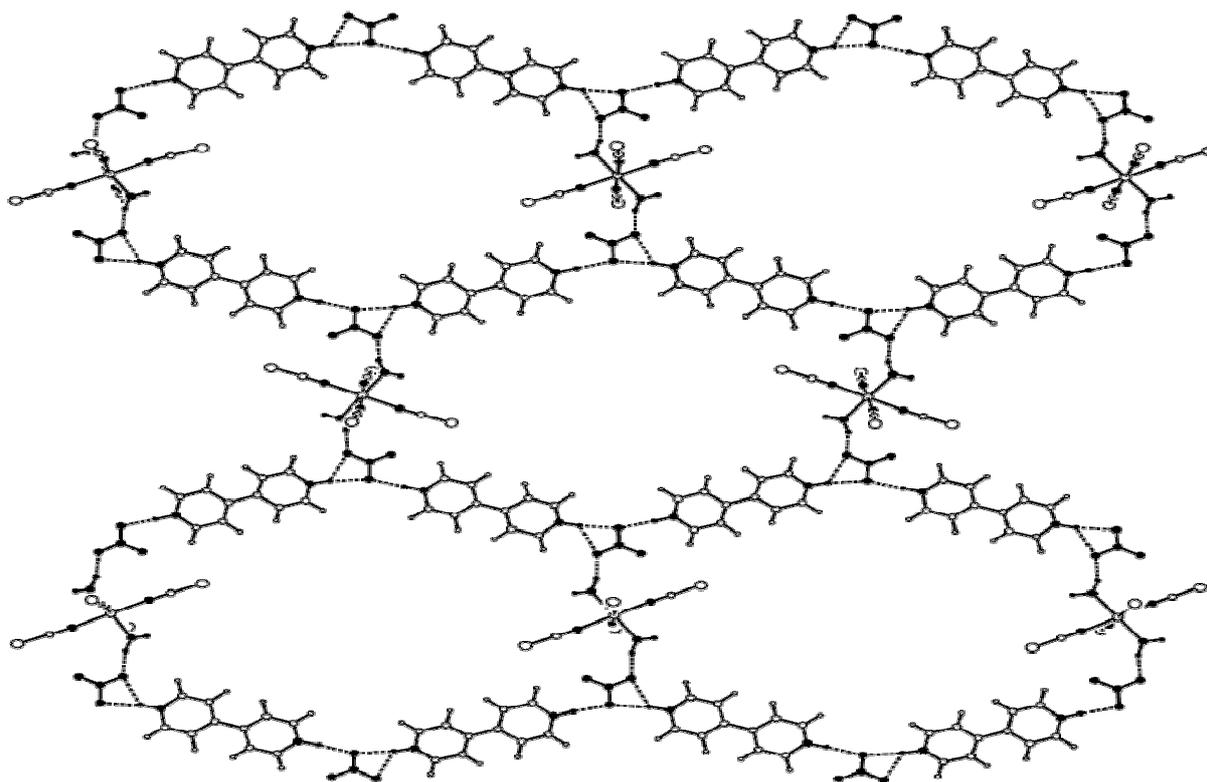


Figure (22): Liaisons hydrogène du $[(4,4'\text{-bipy})\text{H}_2]_2[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{NCS})_4][\text{NO}_3]_2$.

Dans la synthèse des cristaux, les alcools sont les moins utilisés par rapport aux autres ligands à cause de leur faible polarité, néanmoins il existe des exemples où les réseaux sont formés par des liaisons hydrogène $[\text{M}-\text{O}(\text{R})-\text{H}\dots\text{N}$ et $\text{M}-\text{O}(\text{R})-\text{H}\dots\text{O}]$ ^[16] (Figure 23).

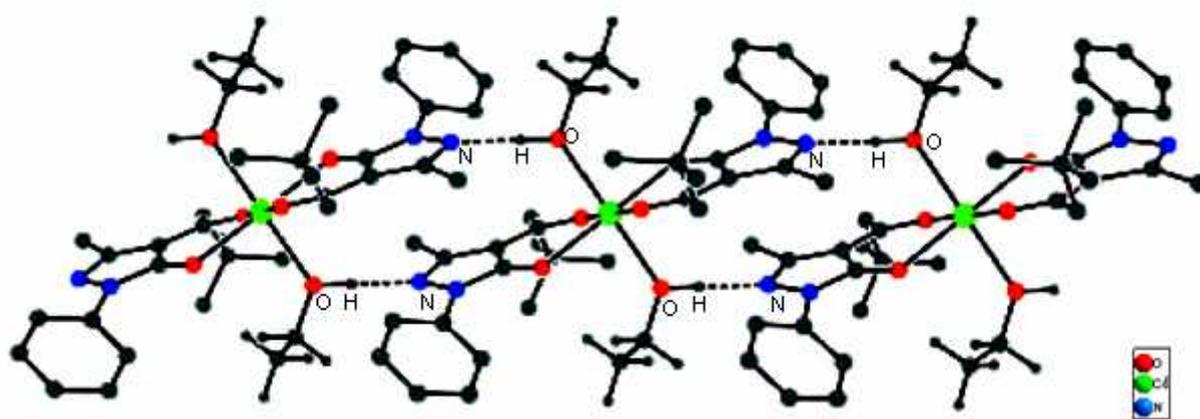


Figure (23): Polymère avec des liaisons hydrogène $(\text{M})\text{O}-\text{H}\dots\text{N}$.

2. b- Les accepteur : M-X (X= F, Cl, Br, I) :

En 1998, Brammer, Orpen et leurs collaborateurs ont montré que les chlorures sont de bons accepteurs de la liaison hydrogène ^[17], et que contrairement à la liaison C-Cl, la liaison M-Cl forme des composés électrostatiques très forts grâce à sa grande polarité, ceci résulte de l'augmentation de la polarité de la liaison D-H...Cl-M par rapport à D-H...Cl-C. Ces conclusions ont été généralisées pour tous les halogènes ^[18]. Les distances H-X ont été calculées pour la liaison hydrogène D-H...X-M où (D = O, N, C) et (X = F, Cl, Br, I), et sont résumés dans le tableau 2^[19]. De ce dernier, il ressort que l'atome de fluor est nettement plus fort en tant qu'accepteur par rapport aux autres halogènes. Ceci est confirmé dans le composé [IrH₂X (pyNH₂) (PPh₃)₂], où pour la distance N-H...X-Ir on trouve des énergies de 5.2 kcal/mol quand X=F, 2.1 kcal/mol quand X= Cl, 1.8 kcal/mol quand X=Br, et 1.3 kcal/mol quand X=I ^[19].

Le chlore, le brome et l'iode sont des ligands directionnels de la liaison hydrogène H...X-M, ils forment un angle qui varie entre 90° et 130° avec cette liaison, par contre le fluor fait un angle qui varie entre (120-160)°. Cette géométrie est expliquée à partir de l'effet de l'interaction de la liaison hydrogène M-X et le potentiel électrostatique négatif autour de l'halogène (Figure 24).

Tableau 2 :

X	O-H...X	N-H...X	C-H...X
F-M	0.703(37)	0.776(73)	0.943(374)
Cl-M	0.799(416)	0.853(1341)	0.975(7943)
Br-M	0.820(30)	0.879(205)	0.982(3269)
I-M	0.868(8)	0.923(83)	0.997(2429)

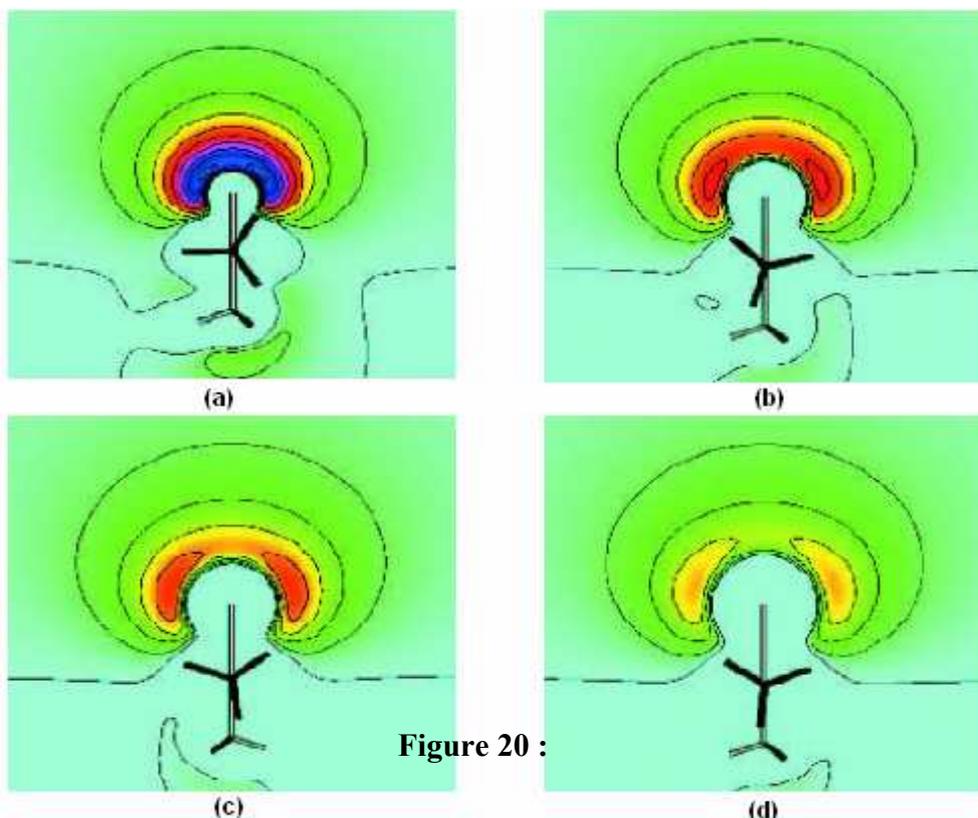


Figure 20 :

Figure (24): Potentiel électrostatique de l'exemple $trans-[PdX(CH_3)(PH_3)_2]$

(a): $X = F$

(b): $X = Cl$

(c): $X = Br$

(d): $X = I$

2. c- Les accepteur : hydrures ($D-H...H-M$ et $D-H...H-E$, $E = B, Al, Ga$) :

Au milieu des années 90, Craptree et Morris ont travaillé sur les hydrures en métal de transition et ils ont réalisé que l'hydrogène hydrique peut servir comme accepteur de liaison hydrogène ^[20]. D'après ces travaux, il a été constaté que les métaux du 3^{ème} groupe (B, Al et Ga) jouent un rôle important dans la catalyse de certaines réactions chimiques ^[21]. Ainsi, Morris et ses collaborateurs ont conçu un polymère 1D par les liaisons hydrogène $N-H...H-M$ ^[22]. Ils ont impliqué les cations de distributeur de la liaison hydrogène, où les ions K^+ sont encapsulés par les éthers d'azacrown et fait des liaisons avec les anions de polyhydridometallate (Figure 26).

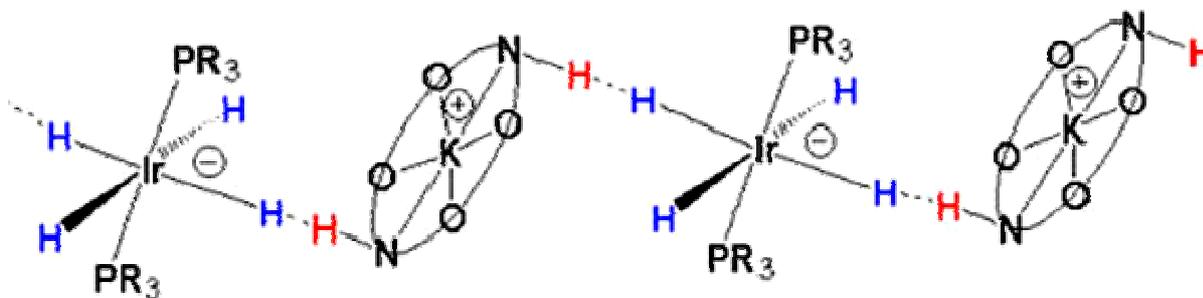


Figure (26): Polymère $[K(1,10\text{-diaz-}18\text{-crown-}6)][IrH_4(P'Pr_3)_2]$ avec liaison $N-H...H-Ir$.

3. b- Les ligands bidentés :

Les ligands bidentés forment deux liaisons avec le métal, Basé sur cette notion Aakeroéy et ces collaborateurs ont été préparés une série des composés unidimensionnelle AgL_2^+ à partir d'Ag^[25], ce dernier à une tendance d'adopter une géométrie linéaire par exemple : si L= pyridine-4-carboxamide (isonicotinamide)^[25a] se composés a la géométrie 1, L= pyridine-3-aldoxime^[25b] se composés a la géométrie 2, et une géométrie 3 si L= pyridine-3-acetoxime^[25b] (figure 28).

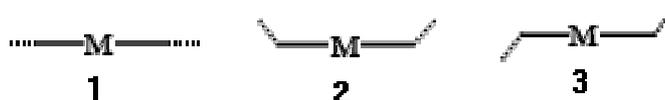
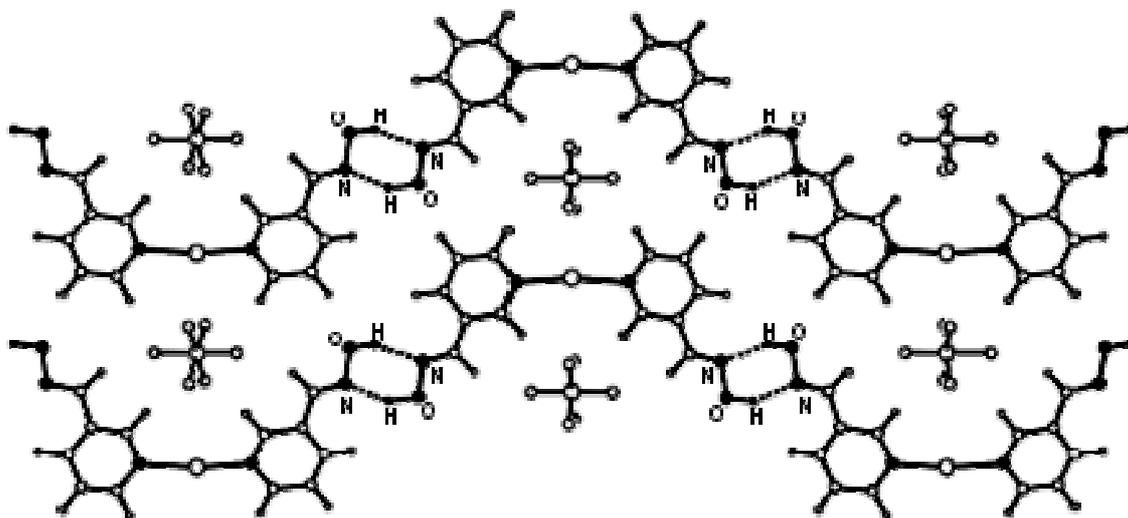
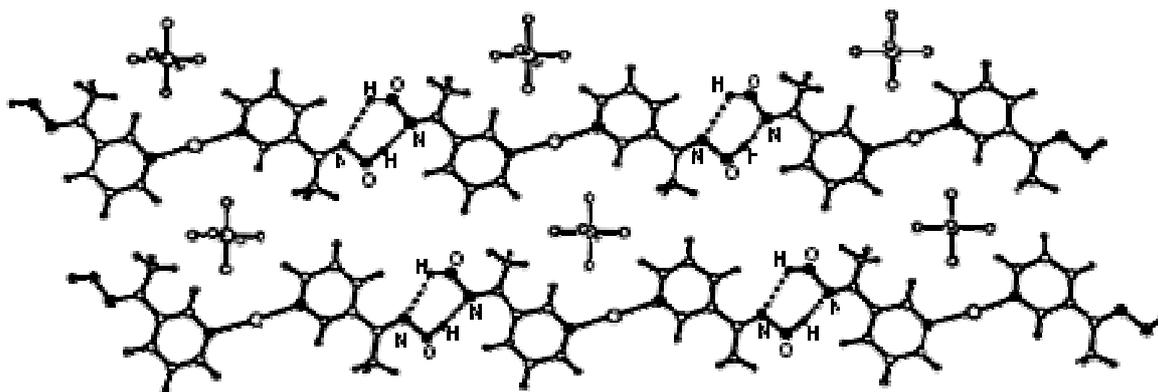


Figure (28): géométrie des ligands bidentés.

Lorsqu'ils ont utilisé ClO_4^- , PF_6^- , ils ont trouvé: une géométrie 2 pour le polymère $[Ag(3\text{-aldoximepyridine})_2]X$ avec $X= PF_6^-$, une géométrie 3 pour le polymère $[Ag(3\text{-acetoximepyridine})_2]X$ avec $X=ClO_4^-$. Ces polymères sont fait par l'intermédiaire des liaisons hydrogène C-H...F, C-H...O respectivement^[26] (Figure 29).



(a)



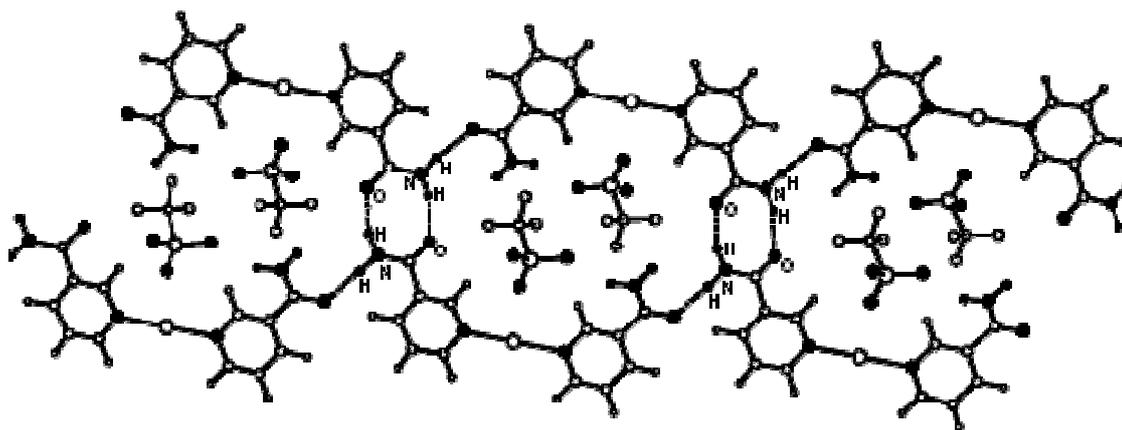
(b)

Figure (29): polymère avec des ligands bidentés et liaison hydrogène de type O-H...N.

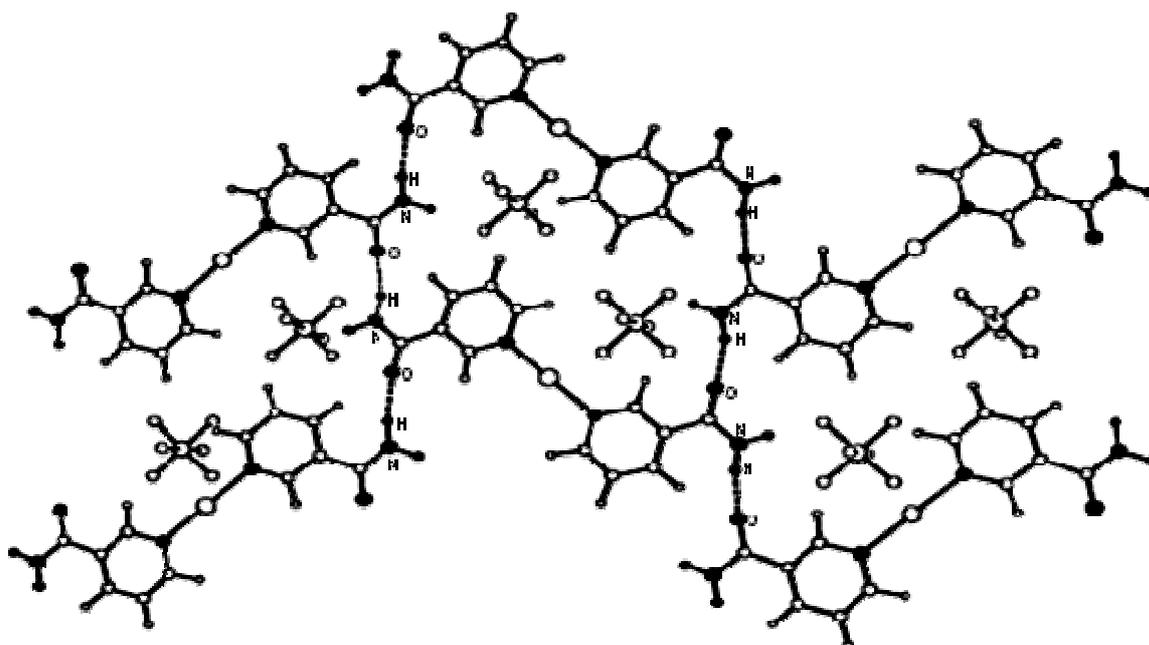
a- $[Ag(3\text{-aloximepyridine})_2]PF_6$

b- $[Ag(3\text{-acetoximepyridine})_2]PF_6$

Le ligand nicotinamide a une structure linéaire unidimensionnel avec $CF_3SO_3^-$, où l'amide est placé dans la géométrie 2-cis, et une structure linéaire bidimensionnel avec (BF_4^-, PF_6^-) , où l'amide est placé dans la géométrie 3-trans. Dans chaque cas le réseau se développe par les liaisons hydrogène entre les deux fonctions amide^[27] (Figure30). Dans les deux structures, le réseau des liaisons hydrogène est assuré par des liaisons de type N-H...O.



(a)



(b)

Figure 30: polymère avec des ligands bidentés et liaison hydrogène de type N-H...O.



3. c- Les ligands tridentés:

Les ligands tridentés forment trois liaisons avec le métal. Basé sur cette notion Aakeroøy et ses collaborateurs ont préparé un composé tridimensionnel en utilisant d'Ag^[28]. Ce dernier est coordonné d'une façon trigonale par trois ligands d'isonicotinamide, les sels isomorphes de perchlorate et de tétrafluoroborate de ces complexes cationiques impliquent des liaisons hydrogène liant les amides de chaque cation à six autres

3. d- Les ligands tétradentés :

Les ligands tétradentés forment quatre liaisons avec le métal. Utilisant cette propriété Aakeroøy et Brammer ont préparé des polymères en utilisant Ni(II) et Pt(II) ^[29]. Ces métaux sont coordonnés par des ligands de pyridine. Les interactions entre les atomes d'hydrogène qui se trouvent dans la position ortho créent une liaison orthogonale entre l'anneau de pyridine et le MN₄ (figure 30).

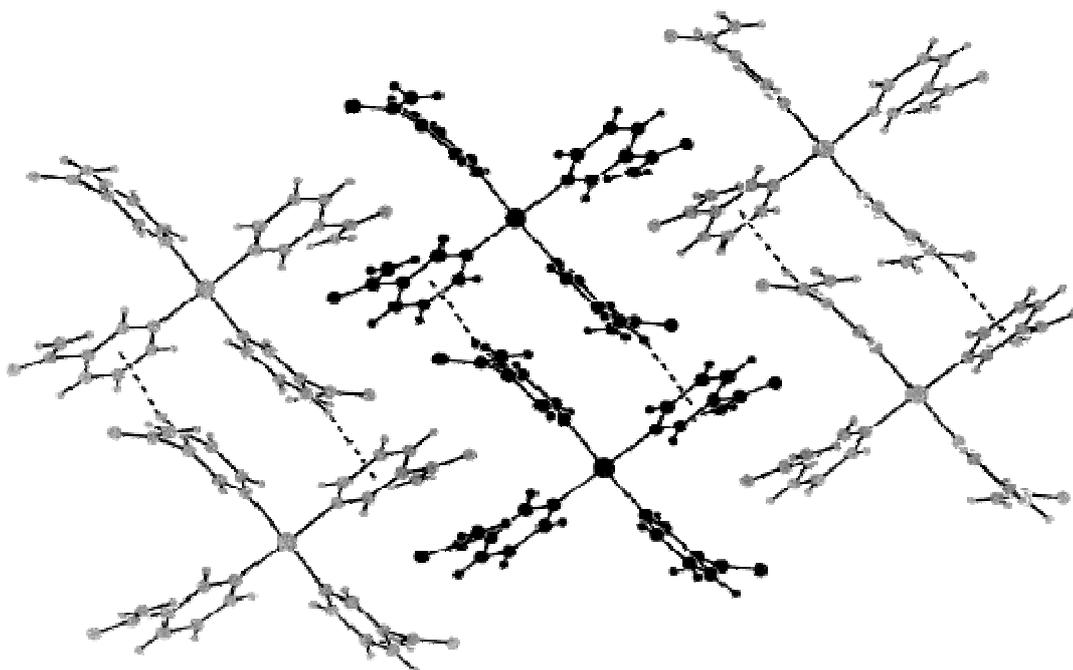


Figure (30): liaison hydrogène entre pyridine et le MN4.

L'utilisation de l'acides isonicotiniques en tant que ligand conduit à un réseau carré dans lequel les groupement $[Pt(L)_2(HL)_2]$ (L= isonicotinate) sont reliés par des liaisons hydrogène entre carboxyl-carboxylate.(ceci est du à la déprotonation de la moitié des groupements carboxyl (Figure 32) ^[30].

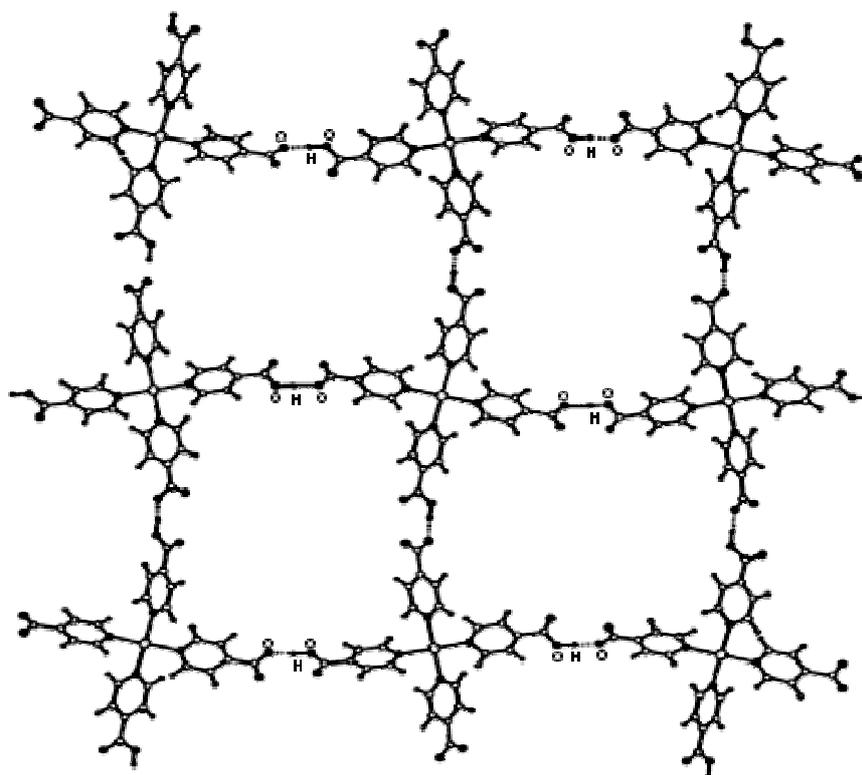


Figure (32): Liaisons hydrogène dans $[Pt(L)_2(HL)_2]$ ($L = \text{isonicotinate}$) forment le réseau carré les molécules d'eau occupent les canaux et sont omis dans cette figure.

La même configuration est observée dans le composé $\text{trans-[Ni(L)}_4(\text{OH}_2)_2\text{]Br}_2 \cdot 2\text{L}$ ($L = \text{pyridine-4-aldoxime}$). Cependant, l'utilisation des liaisons hydrogène type $\text{O-H}\dots\text{O}$, reliant les groupements oxime de molécules adjacentes, plutôt que les liaisons $\text{O-H}\dots\text{N}$, conduit à une distorsion considérable de ce réseau (Figure 33) ^[31].

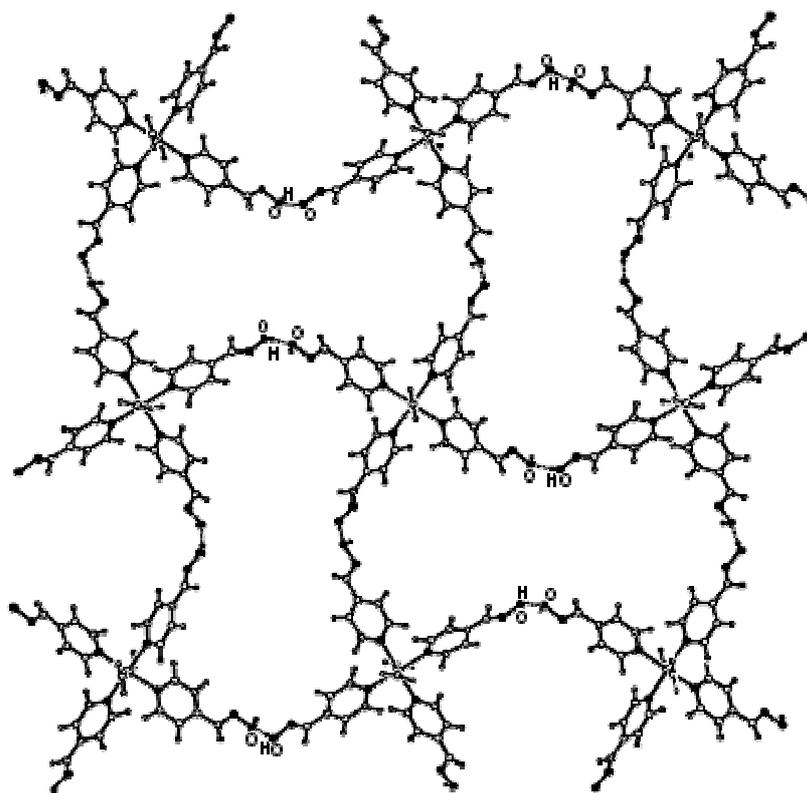


Figure (33): *Trans-[Ni(L)₄(OH)₂]Br₂.2L (L= pyridine-4-aldoxime) avec des liaisons O-H...O.*

3. e- Les ligands chélatant :

Un ligand chélatant a plusieurs atomes donneurs arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul métal, il donne aussi une plus grande stabilité à l'attache (métal-ligand), bien que dans le cadre de la technologie en cristal il n'y a pas une correspondance directe entre la géométrie de coordination du métal et les propriétés nodales de l'emplacement du métal dans le réseau^[32] (Figure 34), d'après cette figure on trouve que ce ligand peut former une géométrie linéaire comme (1), ou une géométrie tétraédrique comme (3), et octaédrique comme (7, 9).

Dans la figure 34, les arrangements de 1 à 6 montrent des ligands bidentates avec deux sites de liaisons hydrogène par ligand. Les arrangements de 7 à 11 montrent des ligands tridentate avec de 1 à 3 sites de liaisons hydrogène par ligand.

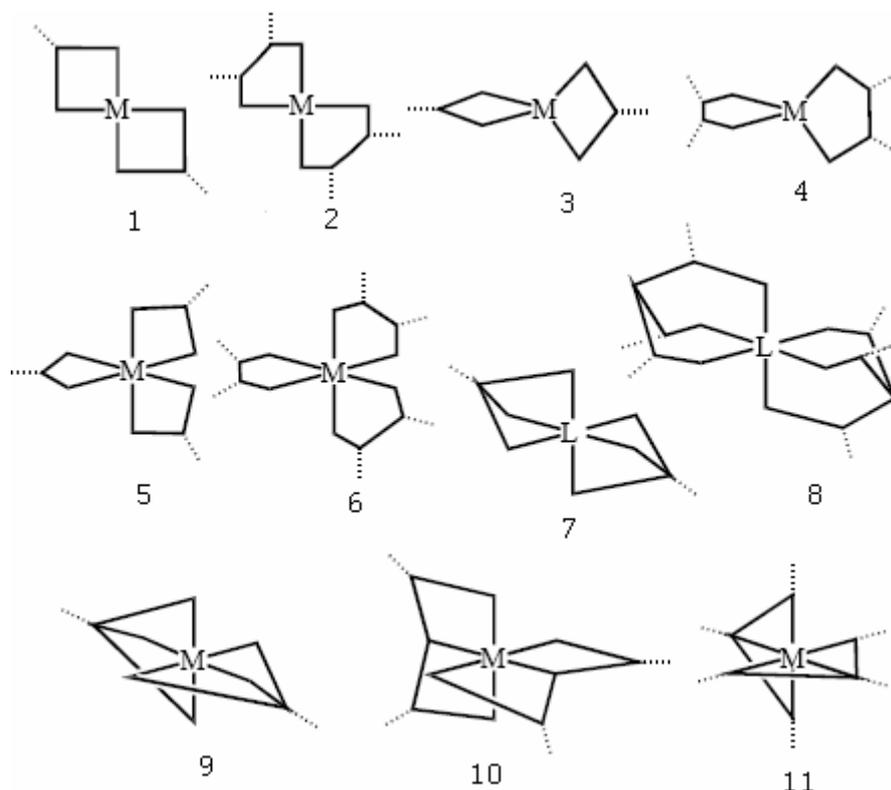


Figure (34): Représentation schématique de composés de coordination avec des ligands chélatants.

Mingos et ces collaborateurs ont conçu un nombre de ligand chélatant capables de coordonnée au métal ^[33], la périphérie de ces ligands a été fonctionnalisés de manière qu'ils peuvent former des triples liaisons hydrogène (ils ont prie comme référence les liaisons hydrogène qui se trouve entre les paire de base dans l'ADN).

Dans un autre exemple, Tadokoro et Nakasuji ont été utilisée le ligand monoanionic 2, 2'-biimidazoleate (HBim⁻) et le métal Ni(II), ce ligand est un ligand bidentés il crée un arrangement trigonale avec le métal, ces dernier son lié entre eux avec des liaisons hydrogène de type N-H...N et crée un réseau 2D avec un motif comme nid d'abeilles (approximativement hexagonal) ^[34]. (Figure35).

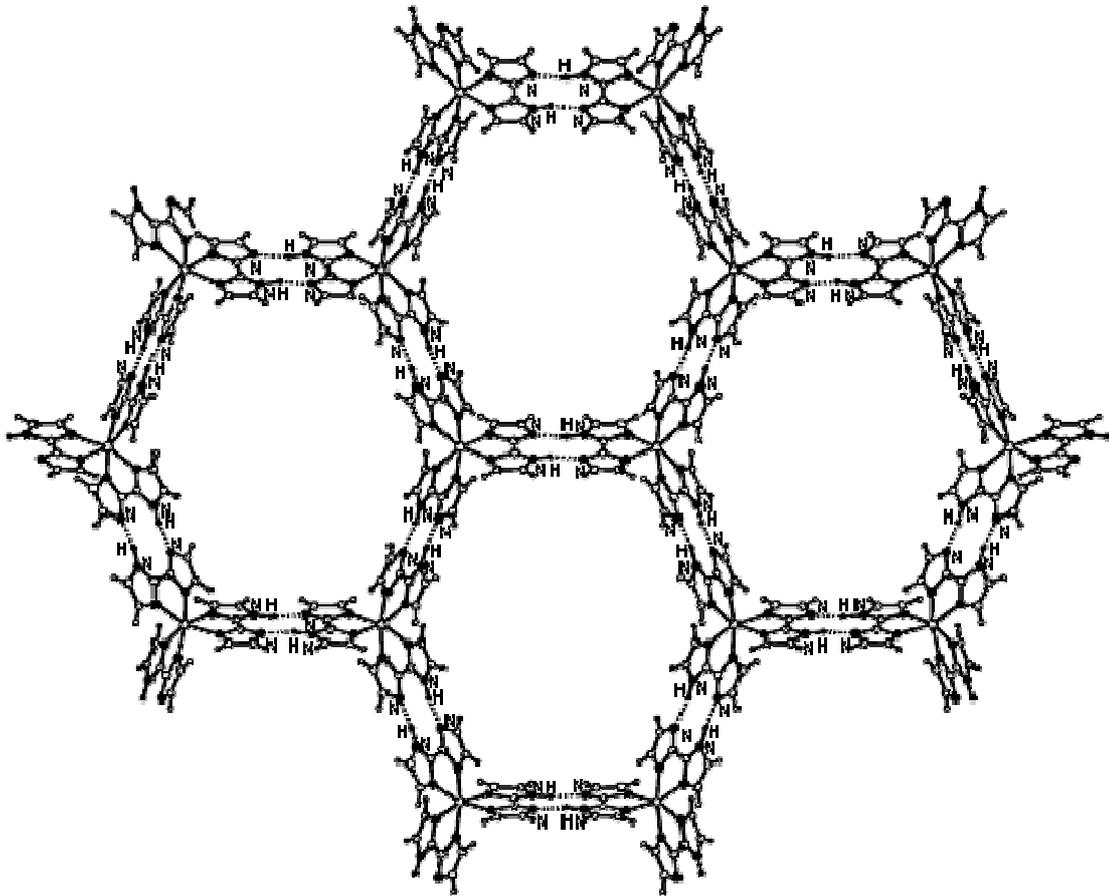


Figure (35): liaisons hydrogène avec des ligands chélatant

4- Réseau de liaisons hydrogène formé par des pants anioniques, cationiques ou moléculaires:

Le problème majeur des édifices cristallins inorganique, est la présence d'anions utilisés qui sont capable de s'engager dans des liaisons hydrogène, perturbant ainsi la géométrie du réseau de ces liaisons.

Même quand les composantes utilisées sont neutre, les molécules de solvant ^[35] peuvent s'insérer dans l'édifice cristallin et modifier ou perturbé le réseau de liaison hydrogène attendu.

4. a-Ponts anioniques :

Puisque les anions entrent dans la structure est modifient les liaisons hydrogène, des approches ont été faites pour choisir les anions qui peuvent être incorpores délibérément au réseau des liaisons hydrogène, en forment un pont entre le métal et le ligand.

Burrows et ses collaborateurs ont utilise un compose contenant un métal et deux ligands chélatants (N,S-thiosemicarbazide) qui peuvent donner des liaisons hydrogène multiples, combine avec les anions dicarboxylate tels que le trans-furmate ou le téréphtalate, le ligand forme une double liaison hydrogène avec le groupement de carboxylate de l'anion^[36](Figure 36).

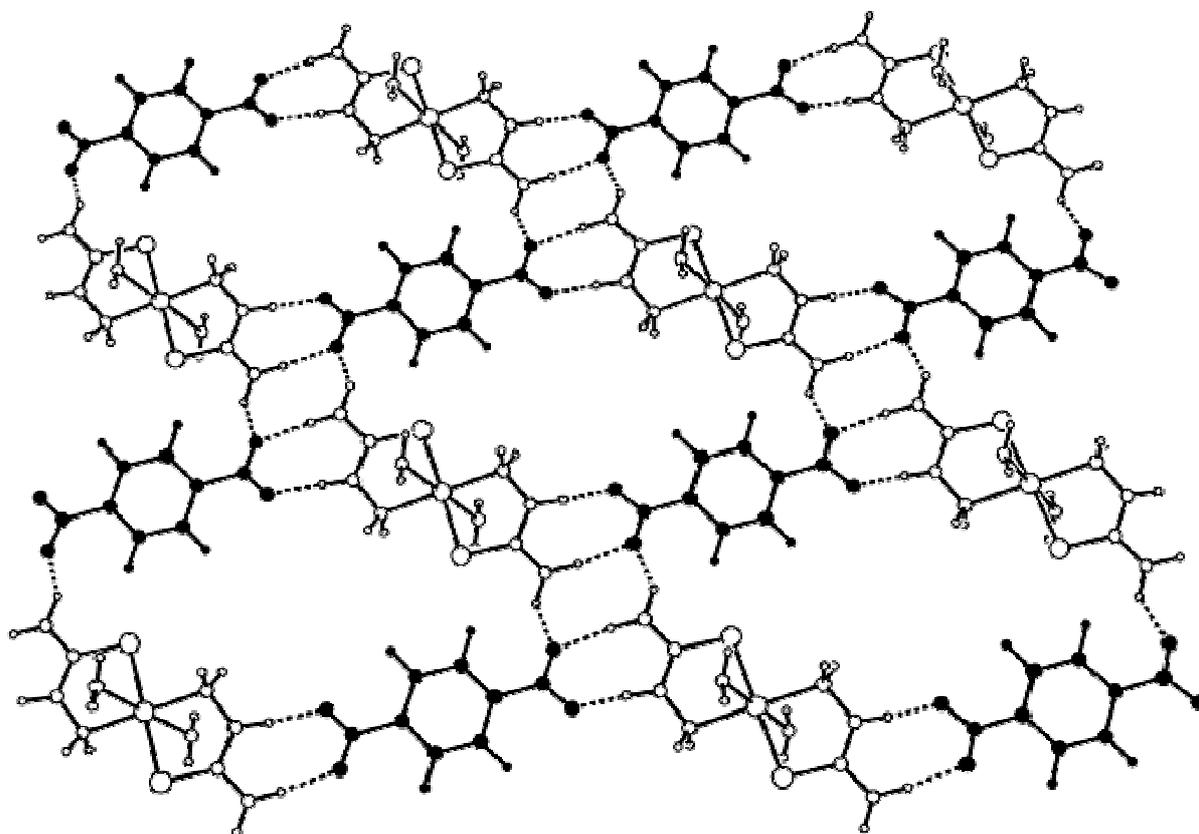


Figure (36): Couches de liaison hydrogène dans la structure de $[Zn(SC(NH_2)NHNH_2)_2(OH_2)_2][1.4-O_2CC_6H_4CO_2].2H_2O$. Les complexes métalliques cationiques (cercles vides) servent comme donneurs de liaison hydrogène au pont anioniques téréphtalate (cercles noirs)

4. b-Ponts cationiques :

Les ponts de la liaison hydrogène cationique peuvent être utilisés pour relier les composés metallate. Cette approche qui implique le domaine du ligand a été montrée dans les travaux de Brammer et Orpen où ils ont montré que les perhalometallates sont liés par des ponts cationiques contenant l'ammonium ou le pyridinium (donneur de liaison d'hydrogène).

Après, MacDonalds^[37] et ses collaborateurs ont étudié une série de couches de sels iso-structurales liés par des liaisons hydrogènes et ont donné un modèle des ponts cationiques. Les anions metallate qui contiennent les métaux divalents du premier rangé des métaux de transition sont coordonnés octaédriquement par deux ligand méridiale tridenté 2,6-pyridine dicarboxylate.

Les sels formés par les cations imidazolium forment des couches de liaison hydrogène impliquant des changements qui sont assistés par les liaisons hydrogène $N^+-H...O^-$. La reproductibilité de ce modèle et ses métriques a poussé les chercheurs à investiguer dans le domaine de la co-cristallisation des systèmes métalliques mixés.

References:

- [1]. Bendjeddou L. Thèse d'état 2004, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine.
- [2]. Cherouana A. Thèse d'état 2004, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine.
- [3]. Desiraju G. R., Steiner T., *The Weak Hydrogen Bond*, IUCr Monographs on Crystallography 9, Oxford University Press, 1999.
- [4]. Desiraju G. R., Steiner T. *Classification and properties of hydrogen bonds*. 1999.
- [5]. Desiraju G. R., Steiner T., *The Weak Hydrogen Bond*, IUCr Monographs on Crystallography 9, Oxford University Press, 1999.
- (a). Moussa Slimane N. (2008). Thèse de mémoire de magistère, Département de chimie. Faculté des sciences exactes. Université Mentouri-Constantine.
- [6]. AakeroËy C. B., Leinen D. S., Braga ed. D., Grepioni F., A. G. Orpen, Kluwer, Dordrecht" *Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials*", 1999. pp. 89-106.
- [7]. Thalladi V. R., Weiss H.-C., BlaËser D., Boese R., Nangia A., Desiraju G. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 8702-10.
- [8]. Gautam R. Desiraju *"Crystal Design: Structure and Function"*. 2003.Vol 7.
- [9]. (a). Adams M. A., Folting K., Huffman J. C. Caulton K. G., *Inorg. Chem.*, 1979.18, 3020-3.
- (b). Epstein L. M., Shubina E. S., Krylov A. N., Kreindlin A. Z., Ribinskaya M. I., *J. Organomet. Chem.*, 1993. 447, 277-80
- (c). Fairhurst S. A., Henderson R. A., Hughes D. L., Ibrahim S. K., Pickett C. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1569-70.
- (d). Peris E., Crabtree R. H., *Chem J. Soc., Chem. Commun.*1995, 2179-80.
- (e). Braga D., Grepioni F., Tedesco E., Biradha K., Desiraju G. R., *Organometallics*,1996. 15, 2692-99.
- [10]. (a). Brammer L., Charnock J. M., Goggin P. L., Goodfellow R. J., Orpen A. G., Koetzle T. F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 1789-98

- (b). Brammer L., McCann M. C., Bullock R. M., McMullan R. K., Sherwood P., *Organometallics*, 1992, 11, 2339-41.
- (c). Brammer L., Zhao D., "Organometallics", 1994,13, 1545-7.
- (d). D. Zhao, Ladipo F. T., Braddock-Wilking J., Brammer L., Sherwood P., "Organometallics", 1996,15, 1441-5.
- (e). Brammer L., Mareque Rivas J. C., Zhao D., *Inorg. Chem.* 1998, 37, 5512-8.
- (f). Brammer L., Mareque Rivas J. C., Spilling C. D., *J. Organomet. Chem.*, 2000, 609, 36-43.
- [11]. (a). Calderazzo F., Fachinetti G., Marchetti F., Zanazzi P. F., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1981,181-3.
- (b). Cecconi F., Ghilardi C. A., Innocenti P., Mealli C., Midollini S. , Orlandini A., *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 922-9
- (c). Wehman- Ooyevaar I. C. M., Grove D. M., Kooijman H., van der Sluis P., Spek A. L., van Koten G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 9916-24.
- (d). Wehman-Ooyevaar I. C. M., Grove D. M., de Vaal P., Dedieu A., van Koten G., *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 5484-93.
- (e). Kazarian S. G., Hamley P. A., Poliakoff M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993,115, 9069-79.
- (f). Albinati A., Lianza F., MuÈ ller B., Pregosin P. S., *Inorg. Chim. Acta*, 1993,208, 119-22.
- (g). Albinati A., Lianza F., Pregosin P. S., MuÈ ller B., *Inorg. Chem.*1994, 33, 2522-6.
- (h). E. S. Shubina and L. M. Epstein, *J. Mol. Struct.*, 992, 265, 367-84
- (i). Shubina E. S., Krylov A. N., Kreindlin A. Z., Rybinskaya M. I., Epstein L. M., *J. Mol. Struct.*, 1993, 301, 1-5.
- (j). Braga D., Grepioni F., Tedesco E., Biradha K., G. R. Desiraju, *Organometallics*,1997, 16, 1846-56
- (k). Gao Y., Eisenstein O., Crabtree R. H., *Inorg. Chim. Acta*, 1997, 254, 105-11.
- (l). Orlova G., Scheiner S., *Organometallics*, 1998,17, 4362-7.

(m). Kozelka J., BergeÁs J., Attias R., Fraitag, Angew J., Chem. Int. Ed. Engl. 2000.39, 198-201.

[12]. Braga D., Grepioni F., Tedesco E., Biradha K., Desiraju G. R., "Organometallics",1996. 15, 2692-99

[13]. Gautam R. Desiraju., " *Crystal Design: Structure and Function*"., 2003,Vol 7.

[14]. Copp S. B., Holman K. T., Sangster J. O. S., Subramaniam S., Zaworotko M. J., J. Chem. Soc., Dalton Trans.,1995. 2233-43

[15]. Chen H -J., Tong M -L. Chen X.-M., Inorg. Chem. Commun., 2001.4, 76-78.

[16]. (a) Pettinari C., Marchetti F., Cingolani A., Pettinari R., Troyanov S. R., Drozdov A., J. Chem. Soc., Dalton Trans.,2000, 831-6.

(b) . Cotton F. A., Felthouse T. R., Inorg. Chem.,1982. 21, 2667-75.

(c) .Withersby M. A., Blake A. J., Champness N. R., Cooke P. A., Hubberstey P. A., W.-S. Li, SchroÈder M., Inorg. Chem. 1999,38, 2259-66.

[17]. AulloÂn G., Bellamy D., Brammer L., Bruton E. A., Orpen A. G., Chem. Commun.1998.653-4.

[18]. (a) Brammer L., Bruton E. A., Sherwood. P., New J. Chem.,1999, 23, 965-8

(b) Brammer L., Bruton E. A., Sherwood P., Cryst. Growth Des. 2001,1, 277-90 .

[19]. (a) Lommerse J. P. M., Stone A. J., Taylor R., Allen F. H., J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 3108-16

(b) Bondi A. J., J. Chem. Phys.1964. 68, 441-51

[20]. Lee J. C., Rheingold Jr, A. L., MuÈ ller B., Pregosin P. S., Crabtree R. H., J. Chem. Soc., Chem. Commun.,1994, 1021-2.

[21]. (a) Lee J. C., Jr, Peris E., Rheingold A. L., Crabtree R. H., J. Am. Chem. Soc.1994, 116, 11014-9

(b) Gatling S. C., Jackson J. E., J. Am. Chem. Soc.,1999.121, 8655-6

[22]. (a) Abdur-Rashid K., Gusev D. G., Landau S. E., Lough A. J., Morris R. H., J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 11826-7.

(b). Gusev D. G., Lough A. J., Morris R. H., J. Am. Chem. Soc.1998,120, 13138-47.

- [23]. Braga D., Grepioni F., Acc. Chem. Res. 1997, 30, 81-7.
- [24]. Brammer L., Mareque Rivas J. C., Atencio R., Fang S., Pigge F. C., J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000, 3855-67.
- [25]. Calderazzo F., Fachinetti G. i, Marchetti F. i., Zanazzi P. F., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 181-3
- [26]. AakeroËy C. B., Beatty A. M., Chem. Commun. 1998, 1067-8.
- [27]. AakeroËy C. B., Beatty A. M., Chem. Commun. 1998.1067-8
- [28]. AakeroËy C. B., Beatty A. M., Helfrich B. A., J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1998.1943-5
- [29]. (a) Brammer L., Mareque Rivas J. C., Atencio R., Fang S., Pigge F. C., J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000, 3855-67.
- (b). AakeroËy C. B., Beatty A. M., Chem. Commun. 1998, 1067-8.
- (c). Mareque Rivas J. C., Brammer L., New J. Chem. 1998.22, 1315-8.
- [30]. AakeroËy C. B., Beatty A. M., Leinen D. S., Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1999, 38, 1815-9.
- [31]. AakeroËy C. B., Beatty A. M., Leinen D. S., Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1999. 38, 1815-9.
- [32]. Qin Z., Jennings M. C., Puddephatt R. J., Muir K. W., CrystEngComm, 2000, 2, 73-6.
- [33]. A. D. Burrows, C.-W. Chan, M. M. Chowdhry, J. E. McGrady and D. M. P. Mingos, Chem. Soc. Rev. 1995, 24, 329-39.
- [34]. Kurth D. G., Fromm K. M., Lehn J.-M., Eur. J. Inorg. Chem. 2001.1523-6.
- [35]. (a) Goldberg I., Chem. Eur. J., 2000, 6, 3863-70.
- (b). Krishna Kumar R., Balasubramanian S., Goldberg I., Chem. Commun., 1999, 1435-6.
- [36]. (a) Bhyrappa P., Wilson S. R., Suslick K. S., J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 8492-8502.
- (b). Kobayashi K. i, Koyanagi M., Endo K., Masuda H., Aoyama Y., Chem. Eur. J. 1998. 4, 417-24

[37]. Nangia A., Desiraju G. R., Chem. Commun. 1999,605-6.

[38]. (a) Burrows A. D., Menzer S., Mingos D. M. P., White A. J., Williams D. J., J. Chem. Soc. Dalton Trans.1997,4237-40.

(b) Allen M. T., Burrows A. D., Mahon M. F., J. Chem. Soc., Dalton Trans.1999.215-21

[39]. MacDonald J. C., Dorrenstein P. C., Pilley M. M., Foote M. M., Lundberg J. L., Henning R. W., Schultz A. J., Manson J. L., J. Am. Chem. Soc.2000.122, 11692-702.

PARTIE PRATIQUE

CHAPITRE IV

ETUDE STRUCTURALE D'UN PLYMERE A BASE D'OXALATE ET DE CUIVRE

Poly [diaqua-dioxalatocuire (II) trihydraté]

Etude structurale du poly [diaqua-dioxalatocuire (II) trihydraté] à 100°K

I-Introduction :

Dans ce travail nous avons étudié les polymères à base d'oxalate et de cuivre (II). L'oxalate est un ligand possédant un anneau chélatant à 5 membres ce qui lui donne une très forte stabilité.

Les anions d'oxalate jouent un rôle principal dans le développement des nouveaux concepts dans le magnétisme moléculaire ^[1], ils sont aussi considérés comme conducteur électronique entre les centres paramagnétiques ^[2].

Ce type de ligand fourni le modèle le plus simple des interactions magnétiques impliquant seulement deux électrons impaires ^[3].

Les oxalates sont utilisés dans différents domaines à savoir :

- 1- Préparation de support magnétique des bandes pour enregistrement ^[4].
- 2- Dans les polymères : ils présentent une résistance mécanique et un bon comportement avec la chaleur ^[5].

En général, le groupement oxalate chélate les cuivre (II) de plusieurs manières formant ainsi les différents modes ^[6]. Représentés dans la figure suivante (figure 1).

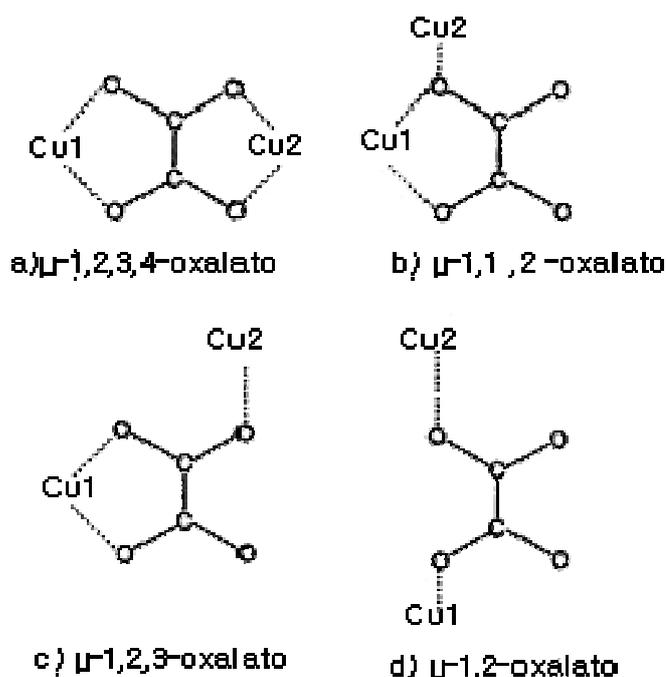


Figure (1) : Les différents modes de coordination (oxalate- cuivre II)

Dans le mode (a) on trouve que le groupement oxalate chélate à la fois Cu_1 et Cu_2 de manière bidenté, alors que dans les modes b et c, le ligand est tridenté (parce qu'il relie avec le métal de manière bidentate et l'autre atome de métal de façon unidentate).

L'étude du système $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4/\text{CuCl}_2$ a permis de mettre en évidence un composé de formule $\text{CuO}_{12}\text{C}_4\text{H}_8$. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique. L'étude bibliographique sur ce type de complexes a révélé l'existence d'un certain nombre de composés similaires au notre dont : le Copper Ammonium oxalate Dihydrate (*M.A.Viswamitra,1962*), le Copper (II) oxalate and oxamate complexes (*Josef novosad,2000*), l'oxalato-bridged dinuclear copper (II) complex with diazamesocyclic terminal (*Miao Du & al, 2002*), le poly [methylamine- μ -oxalato-copper(II)] (*Tony D.Keene & al, 2006*), le poly [diaqua- μ -oxalato-copper(II) monohydrate] (*Wen-Yuan Wu & al, 2007*).

II- Mode opératoire :

1-Synthèse :

Dans un bêcher muni d'un barreau magnétique et contenant 10ml d'eau distillée on a fait dissoudre sous agitation 1 mole d'acide oxalique ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$). On a rajouté à cette solution 1 mole de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en maintenant le tout sous agitation à température fixe ($T=80^\circ\text{C}$). La couleur de la solution vire du blanc transparent au bleu clair après une heure d'agitation. Après évaporation nous avons obtenue des cristaux bleu de formule $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

2-Etude structurale :

Le polymère $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ cristallise dans le groupe d'espace P-1, du système triclinique avec les paramètres de maille suivants :

$a = 6.8769(3)\text{Å}$, $b = 8.8740(3)\text{Å}$, $c = 8.9650(2)\text{Å}$, $\alpha = 106.903(1)^\circ$, $\beta = 96.720(2)^\circ$, $\gamma = 96.760(2)^\circ$.

La collecte des intensités diffractées par un monocristal préalablement choisi, a été réalisée à 100K à l'aide d'un diffractomètre à 4 cercles de type APEXII Bruker muni d'un détecteur bidimensionnel CCD avec la radiation $\text{K}\alpha$ du molybdène. La localisation des atomes et l'affinement de la structure ont été effectués via les programmes SIR92 ^[7] et SHELXL ^[8] disponibles dans le l'interface WINGX ^[9]. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont regroupées dans le tableau (1).Les positions atomiques sont consignées dans le tableau 2.

Tableau 1 : Données Cristallographiques, condition d'enregistrement et affinement du composé $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$

Données cristallographiques:

Cu O₁₂ C₄ H₈
Z = 2
M = 311.6
triclinique
P-1
a = 6.8769(3) Å
b = 8.8740(3) Å
c = 8.9650(2) Å
α = 106.903(1)
β = 96.720(2)°
γ = 96.760(2)°
V = 513.19(4) Å³

D = 2.02 g.cm⁻¹
T = 100 °K
Abs.coef^{f[10]} = 2.191
F(000) = 314
T_{min} = 0.5594
T_{max} = 0.8107

Conditions d'enregistrement :

Diffractomètre à 4 cercles de type APEXII Bruker

R_{int} = 0.034

14627 réflexions mesurées

θ = 2.8 - 30°

2986 réflexions indépendantes

h = -9 → 9

2322 réflexions I > 2σ(I)

k = -13 → 13

l = -12 → 12

Affinement:

R₁(all data) = 0.067

wR₂(all) = 0.128

R₁(obs data) = 0.043

wR₂(obs) = 0.118

S = GooF = 1.054

Δρ_{max} = 1.6 (e Å⁻³)

2986 réflexions

Δρ_{min} = -0.769 (e Å⁻³)

157 paramètres

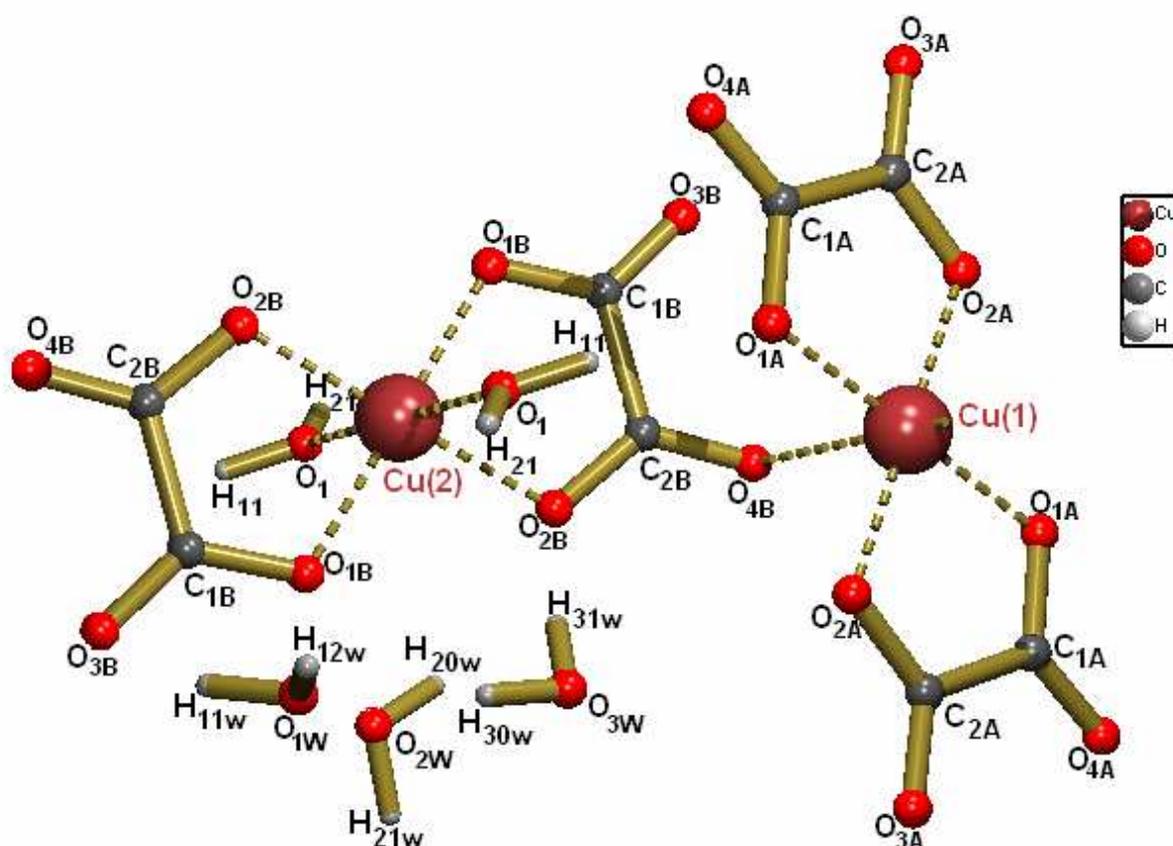
Tableau 2: coordonnées atomiques :

atome	x/a	y/b	z/c
Cu ₁	1.00000 (0)	0.50000 (0)	1.00000 (0)
Cu ₂	0.50000 (0)	0.50000 (0)	0.50000 (0)
O3A	0.94806 (41)	0.03830 (31)	0.80153 (32)
O2A	1.08418 (38)	0.29306 (31)	0.92723 (31)
O4B	1.03495 (39)	0.53196 (32)	0.72162 (31)
O2B	0.76288 (36)	0.60220 (30)	0.61681 (30)
O1	0.42438 (40)	0.47943 (34)	0.74795 (32)
O1A	0.73298 (37)	0.38460 (30)	0.91418 (30)
O1B	0.60595 (36)	0.29945 (29)	0.46922 (29)
O3B	0.88531 (38)	0.21778 (31)	0.54801 (31)
O4A	0.57979 (39)	0.13490 (31)	0.79663 (33)
C1B	0.78343 (51)	0.32181 (41)	0.54201 (39)
C2B	0.87164 (50)	0.50030 (41)	0.63544 (38)
C2A	0.93709 (55)	0.17960 (44)	0.85978 (40)
C1A	0.72958 (54)	0.23465 (43)	0.85625 (40)
O _{1W}	1.21848 (39)	-0.15076 (33)	0.85783 (31)
O _{2W}	1.37550 (49)	0.16765 (38)	0.11908 (37)
O _{3W}	1.26809 (47)	0.11630 (38)	0.55375 (39)
H _{30W}	1.20910 (0)	0.00310 (0)	0.51350 (0)
H _{31W}	1.15860 (0)	0.17180 (0)	0.56450 (0)
H _{11W}	1.14587 (0)	-0.18197 (0)	0.92487 (0)
H _{12W}	1.13360 (0)	-0.15826 (0)	0.77051 (0)
H ₁₁	0.51593 (0)	0.44139 (0)	0.80168 (0)
H ₂₁	0.34778 (0)	0.52673 (0)	0.81706 (0)
H _{20W}	1.34751 (0)	0.24391 (0)	0.20247 (0)
H _{21W}	1.50295 (0)	0.15563 (0)	0.14509 (0)

III-Description de la structure :

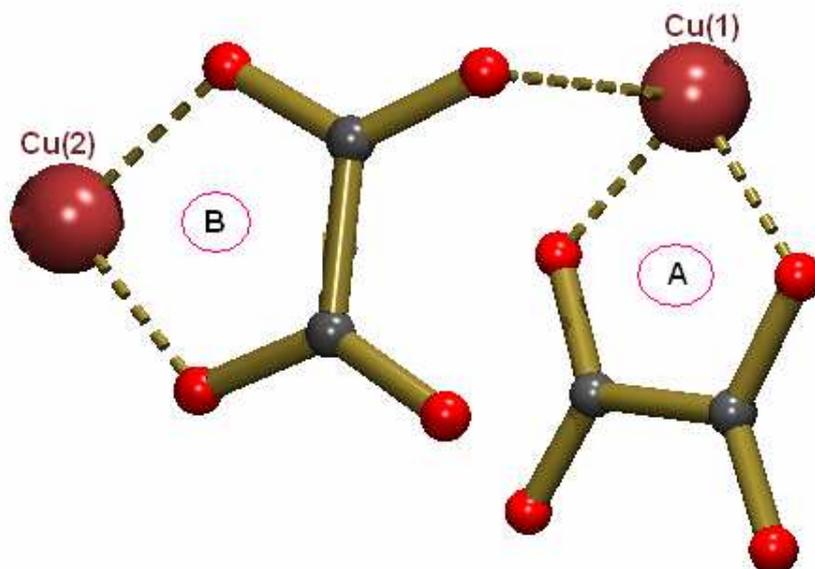
Les deux atomes de cuivre, Cu(1) et Cu(2), occupent les sites 01/21/2 et -1/21/20 respectivement et se retrouvent de ce fait en positions spéciales sur le centre d'inversion (i). Leurs géométries sont octaédriques avec en position équatoriale les groupements oxalates (B pour Cu(2) et A pour Cu(1)) qui sont liés par deux de leurs atomes d'oxygène (figure 2).

Les deux autres positions équatoriales pour les deux atomes de cuivre sont générées par l'effet du centre d'inversion (i). Les positions axiales des deux géométries sont différemment occupées; pour Cu(1), l'atome d'oxygène O_{4B}, de groupement oxalate B lié à Cu(1), occupe les deux positions. Par contre pour le deuxième atome Cu(2), ces deux positions sont symétriquement occupées par une molécule d'eau (figure 2).



Figure(2): le monomère du $\{[Cu_2(C_2O_4)_2(H_2O)_2] 3H_2O\}_n$

Les deux groupements oxalates A et B dans ce composé présentent donc deux modes de coordination. Bidentate pour oxalate (B) et tridentate pour oxalate (A) (figure 3).

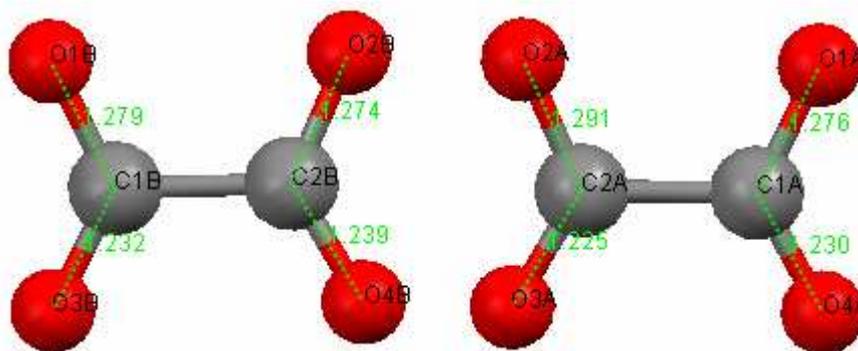


Figure(3): les modes de coordination de l'oxalate.

Les distances C-O dans les deux groupements oxalates sont équivalentes (tableau 3 et figure 4), ce qui nous a mené à dire que tous les groupements –OH ont perdu leurs protons et se sont de ce fait retrouvés sous la forme (O⁻). Le calcul de charge du complexe et la stabilisation de ce dernier a conduit à la conclusion, en premier lieu, que certaines molécules d'eau, sans pouvoir savoir lesquels, sont protonées et sont sous la forme H₃O⁺ et non sous la forme H₂O.

Tableau 3: les distances C-O des deux groupements oxalates

atomes	distances
O3A - C2A	1.2253(45)
O2A - C2A	1.2906(40)
O4B - C2B	1.2384(41)
O2B - C2B	1.2739(48)
O1A - C1A	1.2763(44)
O1B - C1B	1.2791(41)
O4A - C1A	1.2295(40)
O3B - C1B	1.2322(48)



Figure(4): les deux groupements oxalate.

Cependant l'étude détaillée de la structure, et notamment des liaisons hydrogène, a levé le voile sur cette ambiguïté. En effet, l'étude des valeurs des liaisons hydrogène du type O-H...O (tableau 4) montre qu'elles sont toutes modérées du type O-H...O et non fortes du type O-H...O⁻ (tableau 5) (H...O dans O-H...O⁻ entre 1.2 Å et 1.5Å et dans O-H...O entre 1.5 Å et 2.2 Å).

Les groupements -OH n'ont donc pas tous perdus leurs atomes d'hydrogène, et le complexe est équilibré en charge avec les molécules d'eau sous la forme H₂O non protonées. L'équivalence des liaisons entre les différents C-O s'explique par un désordre du proton entre les deux atomes d'oxygène ce qui a rendu leur localisation impossible avec la diffraction des rayons X.

Tableau 4: longueurs de liaison hydrogène de type O-H...O.

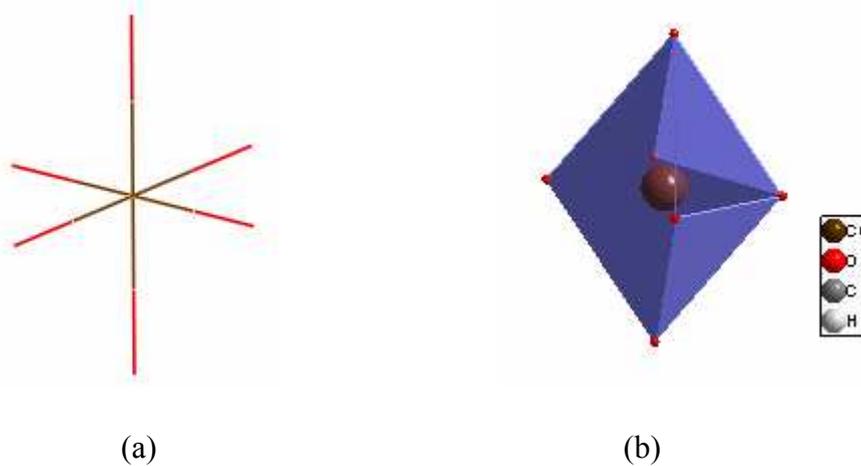
Structure du cristal	H...O (Å)	O-H (Å)	O...O (Å)	O-H...O (°)
Diglycinium sulfate [11]	0.82	1.77	2.567(2)	164
m-Carboxyphenyl ammonium perchlorate[12]	0.82	1.94	2.748(2)	170
Structure du cristal	H...O (Å)	Ow -H (Å)	Ow ...O (Å)	Ow -H...O (°)
Guaninium sulfate monohydrate [13]	0.86	1.93	2.793(2)	178
Adéninium Diperchlorate monohydrate [14]	0.78	2.47	3.002(2)	127

Tableau 5: longueurs de liaison hydrogène de type O-H...O⁻.

Structure du cristal	H...O (Å)	O-H (Å)	O...O (Å)	O-H...O ⁻ (°)
Imidazolium hydrogène maleate [15]	1.196(4)	1.195(4)	2.393(3)	176.8(4)
Potassium hydrogène maleate [16]	1.204(4)	1.199(4)	2.437(4)	-----
Potassium hydrogène chloro maleate [17]	1.206(5)	1.199(5)	2.403(3)	175.4(4)
Lithium hydrogène phthalate methanolate [18]	1.203(5)	1.203(5)	2.393(4)	169.3(6)

III-1-Environnement de l'atome de cuivre:

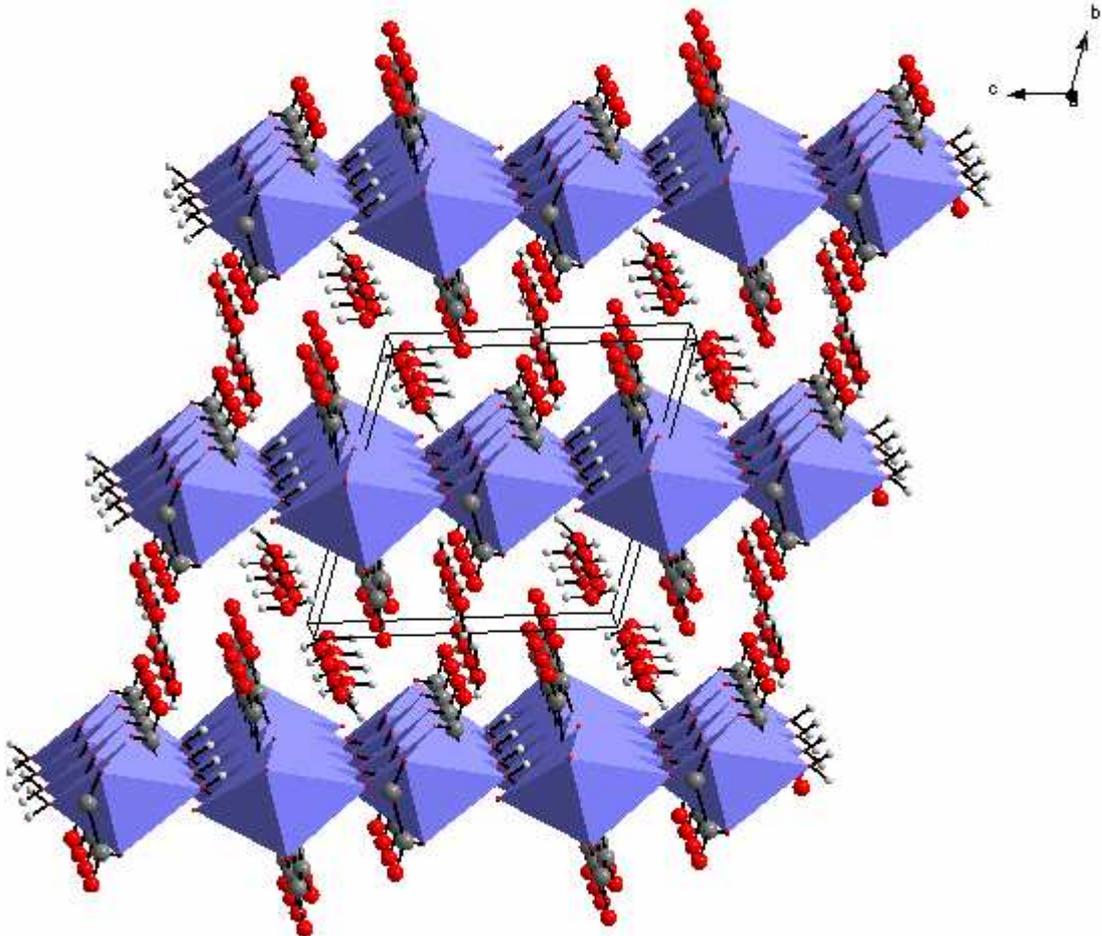
La figure (figure 5) montre que l'atome de cuivre possède une coordinance six selon une géométrie octaédrique et que l'environnement des deux cuivre est le même.



Figure(5) : Environnement octaédrique des deux cuivres.
(a) squelette (b) octaèdre

III-2- Enchaînement des polyèdres de coordination $[CuO_6]$:

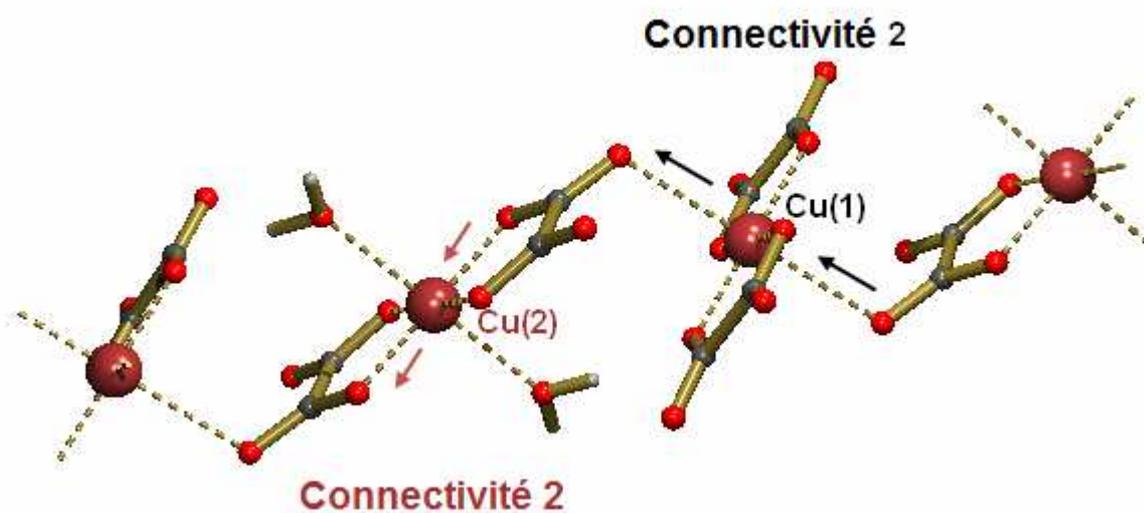
Les octaèdres $[CuO_6]$ forment des couches séparées qui se répètent périodiquement le long de l'axe b, et la vue en perspective de ces couches, révèle des files infinies des polyèdres parallèles au plan (ac) et entre ces couche on trouve les molécules d'eau (figure 6).



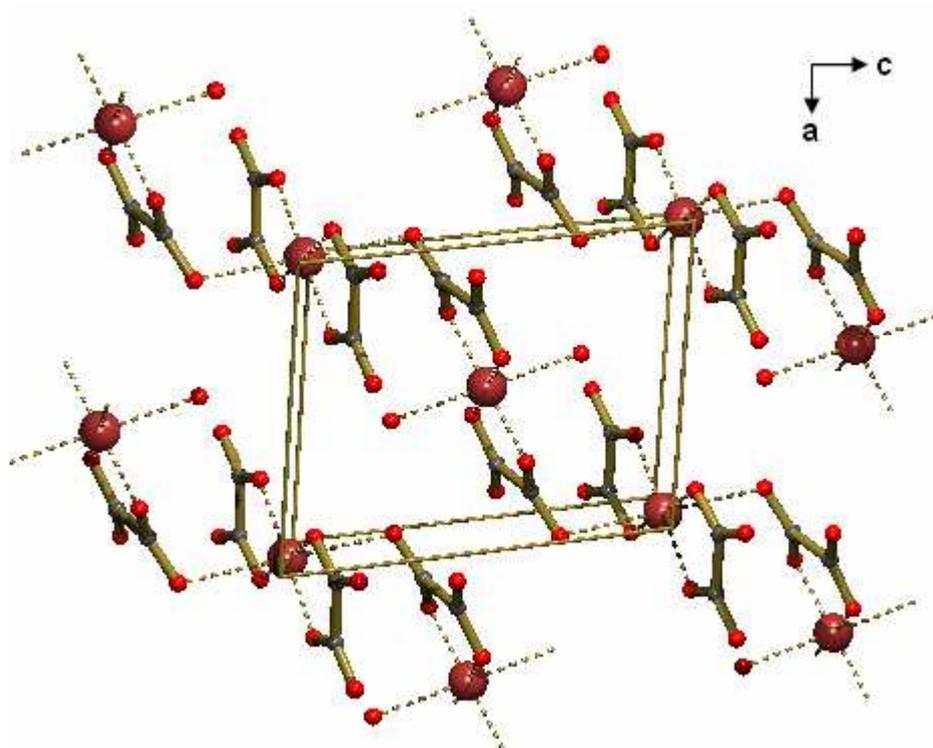
Figure(6) : Vue en perspective des couches formées par les polyèdres $[CuO_6]$.

III-3-La classification de se polymère :

Le polymère est formé sur la base d'un dimère engendré par la liaison de deux monomères $Cu(ox)_2(H_2O)_2$ et $Cu(ox)_2$, et ceci, par le biais de l'atome d'oxygène de l'oxalate du monomère $Cu(ox)_2(H_2O)_2$. La connectivité des atomes de cuivre dans ce polymère est de type 2 (figure 7) donnant ainsi naissance à un enchaînement unidimensionnelle de ces dimères suivant la rangée $[101]$ (figure 8).



Figure(7): Squelette (backbone) du polymère montrant la connectivité des deux atomes de cuivre.



Figure(8) : Représentation des chaînes polymériques en projection sur le plan (ac). (Les atomes d'hydrogène et les molécules d'eaux sont omis pour plus de clarté).

III-4-Interactions hydrogène du poly [diaqua-dioxalatocuvivre (II) tri hydraté] :

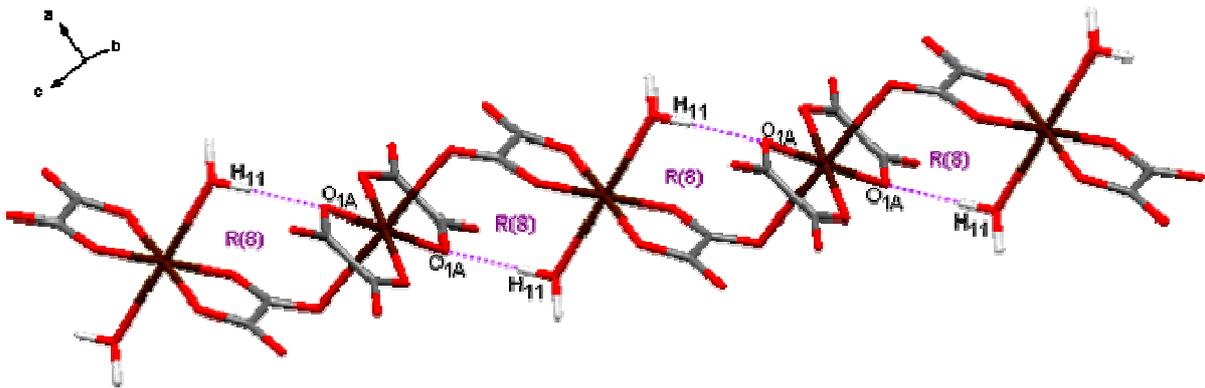
Les liaisons hydrogène présentes dans ce composé sont au nombre de onze, et sont tous du type O-H...O entre les hydrogène des molécules d'eau et les oxygènes du groupement oxalate. On trouve ces derniers dans le domaine du ligand et de périphérie. Les distances et les angles de ces liaisons sont rassemblés dans le tableau 4.

Tableau 4 : les liaisons hydrogènes interdimère et intradimère

D	H	A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)	Localisation de la molécule	Description de la molécule
O ₁	H ₁₁	O _{1A}	0.90	1.90	2.802(4)	172	x, y, z	Résidu 1 Résidu 2
O _{1W}	H _{11W}	O _{2A}	0.90	2.47	3.371(4)	172	-x, -y, -z+1	Centre d'inversion
O _{1W}	H _{12W}	O _{3A}	0.90	2.26	3.745(4)	114	x, y, z	Résidu 1 Résidu 2
O _{2W}	H _{20W}	O _{2B}	0.91	2.08	2.975(4)	171	-x, -y+1, -z	Centre d'inversion
O ₁	H ₂₁	O _{4B}	0.90	2.23	2.766(4)	117	-x-1, -y, -z	Centre d'inversion
O ₁	H ₂₁	O _{1A}	0.90	2.46	3.278(4)	151	-x-1, -y+1, -z+1	Centre d'inversion
O _{2W}	H _{21W}	O _{1W}	0.91	1.93	2.804(4)	162	-x+1, -y, -z	Centre d'inversion
O _{3W}	H _{30W}	O _{3B}	0.98	1.88	2.861(5)	174	-x, -y, -z	Centre d'inversion
O _{3W}	H _{31W}	O _{3B}	0.94	1.97	2.877(4)	161	x, y, z	Résidu 1 Résidu 2
O _{1W}	H _{11W}	O _{3A}	0.90	2.60	3.202(4)	134	x, y, z	Résidu 1 Résidu 2
O _{2W}	H _{20W}	O _{1B}	0.90	2.69	3.164(2)	113	x+1, y, z	Résidu 1 Résidu 2
O _{2W}	H _{21W}	O _{1W}	0.90	1.97	2.804(4)	161	-x+1, -y, -z	Centre d'inversion

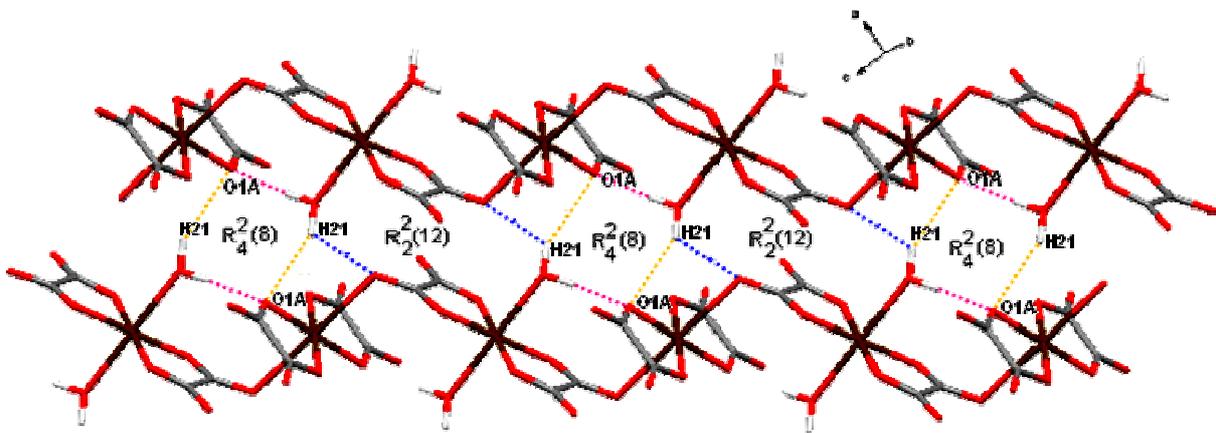
a- Les liaisons hydrogène intradimère :

La seule liaison intradimère est établie entre un hydrogène du ligand H₂O (H11) et l'atome d'oxygène du groupement oxalate A (O1A). Cette liaison génère un enchaînement en zigzag, par l'effet du centre d'inversion (i), de cycles de motif R(8)^[19] (figure 9).



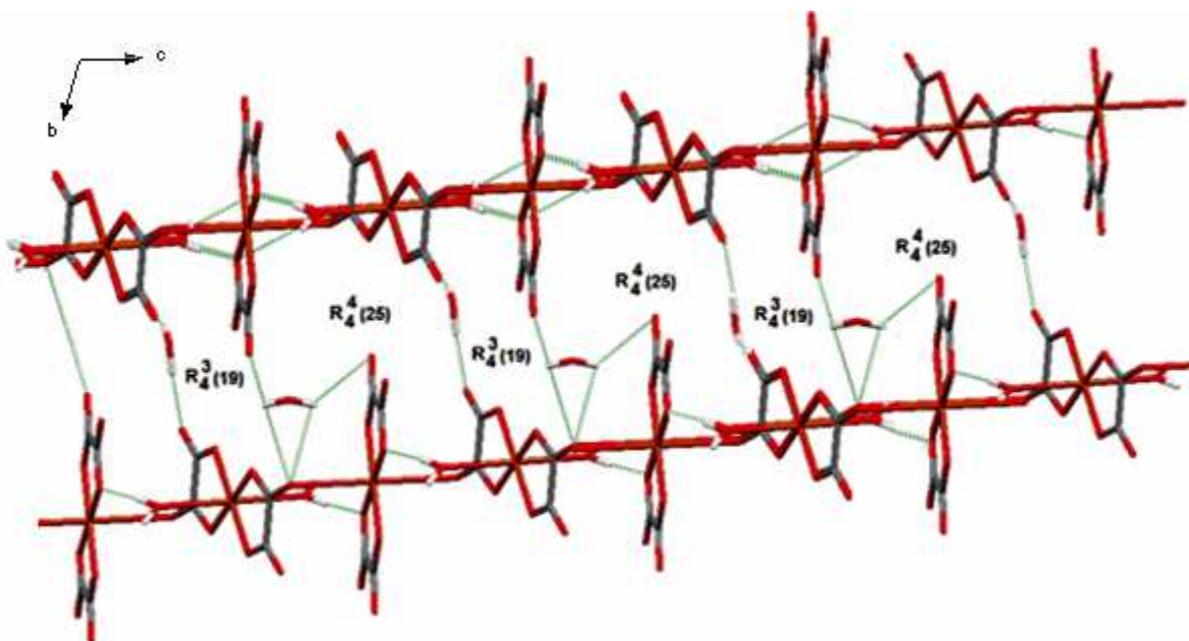
Figure(9) : Les liaisons hydrogène intradimère.

Le deuxième atome d'hydrogène du ligand aqua (H21) établit une liaison à trois centres avec les atomes d'oxygène O1A et O4B d'un dimère d'une deuxième chaîne polymérique. La liaison O1-H21...O4B forme des cycles de motif $R_2^2(12)$ et la liaison O1-H21...O1A forme des cycles de motif $R_4^2(8)$. Ces cycles s'alternent parallèlement à la diagonale [101] et assurent la jonction bidimensionnelle des chaînes polymériques donnant ainsi des couches parallèles au plan (021) (figure 10).



Figure(10) : Les liaisons entre deux chaînes polymériques.

Les atomes d'hydrogène des molécules de solvant assurent la jonction entre les couches de polymères donnant ainsi une structure tridimensionnelle de l'édifice cristallin du composé. La combinaison de ces liaisons donne une alternance de cycles du type $R_4^4(25)$ et $R_4^3(19)$ (figure 11).



Figure(11) : Les liaisons dans le réseau

La structure de ce polymère peut être donc décrite par un enchaînement unidimensionnel de dimères $\text{Cu}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{Cu}(\text{ox})_2$ suivant la rangée [101], ces chaînes de dimères sont reliées par des liaisons hydrogène type O-H...O mettant en jeu le ligand H_2O et le groupement oxalate A, et donnant ainsi naissance à des couches polymériques. La jonction tridimensionnelle de la structure est assurée par les liaisons hydrogène O-H...O mettant en jeu les molécules de solvant.

V- Conclusion

- L'étude du système $C_2H_2O_4/CuCl_2$ a permis de mettre en évidence la présence d'une nouvelle phase qui est le poly [diaqua-dioxalatocuire (II) trihydraté] de formule $Cu O_{12} C_4 H_8$ qui cristallise dans le groupe d'espace P-1.
- L'étude de la structure par diffraction des RX du polymère montre que se dernier forme une chaîne unidimensionnel suivant [101].
- Le groupement oxalate chélate le cuivre (Cu_1) de manière tridentate, et (Cu_2) bidentate.
- L'empilement cristallin du poly [diaqua-dioxalatocuire(II) trihydraté] est assuré par des interactions interdimer et intradimère qui se trouvent dans les deux domaines (domaine du ligand et de périphérie) de type O-H...O.
- Dans le domaine du ligand les interactions renforcent la chaine polymérique.
- Dans le domaine de périphérie les interactions renforcent le réseau.

Référence

- [1]. Castillo O., Luque A., Lloret F., Roman P." *Inorganic Chemistry Communications*", 2001, 4,350-353.
- [2]. Fan J., Sun W., Okamura T., Yu K., Ueyama N. *Inorganica Chimica Acta*, 2001,319 240-246.
- [3]. Du M., Guo Y., Bu X.. *Inorganica Chimica Acta*, 2002,335 136-140.
- [4].Tony D.Keene, Michael B. Hursthouse &Daniel J. Price. *Acta Crys.*2006. E62, m1373-m1375.
- [5]. Afzaal M., Flynn E., Malik M.A., O'Brien P., Motevalli M.. *Polyhedron.*, 2005, 241101–1107.
- [6]. Núñez H, Timor J-Jesús, Server-Carrió J., Soto L, Escrivà E. *Inorganica Chimica Acta* 2001, 318 8-14.
- [7]. Altomare A. Cascarano G. Giacovazzo C. & Guagliardi A.1993, *J. Appl. Cryst.*, 26, 343-350.
- [8]. Sheldrick.G. M. SHELXL97 and SHELXS97. University of Gottingen, Germany. 1997
- [9]. Farrugia L. J. , *J. Appl. Cryst.* 1999.32, 837-838.
- [10].Fitta.1985.
- [11]. James M. N. G., Matsushima M. Accurate dimensions of the maleate mono-anion in a symmetrical environment not dictated by crystallographic symmetry. *Imidazolium maleate. Acta Cryst B*32: 1708-13. 1976.
- [12]. Currie M., Speakman J. C.,The crystal structure of the acid salts of some dibasic acids. Part III. Potassium hydrogen malonate: a neutron diffraction study. *J Chem.*1970,1923-26.
- [13]. Ellison R. D., Levy H. A. A cantered hydrogen bond in potassium hydrogen chloromaleate. A neutron diffraction structure determination. *Acta Cryst.* 1965,19,260-68.
- [14]. Kupperts H., Kwick A., Olovsson J. Hydrogen bond studies, CXLII. Neutron diffraction.

[15]. Cherouana A., N. Benali-Cherif, L. Bendjeddou., Merazig H.. *Acta Cryst*,2002. E58: o1351-o1353.

[16]. Bendjeddou L., Cherouana A., Berrah F., Benali-Cherif N., *Acta Cryst.*,2003.E59: o574-o576.

[17]. Cherouana A., Benali-Cherif N., Bendjeddou L. *Acta Cryst*,2003. E59:o180-o182.

[18]. Bendjeddou L., Cherouana A., Dahaoui S., Benali-Cherif N., Lecomte C. *Acta Cryst.* 2003. E59: o649-o651.

[19]. Bernstein J., R., Davis E., Shimoni L., ChangAngew N-L. *Chem Ind. Ed. Engl.* 1995.34: 1555-73.

CHAPITRE V

ETUDE STRUCTURALE D'UN POLYMERE A BASE D'ACIDE 4-AMINO BUTYRIQUE

Polymère à base d'acide 4-aminobutyrique

II-1- Introduction:

L'acide 4-aminobutyrique est un neuromédiateur de formule chimique $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ dérivant de l'acide glutamique présent dans certaines cellules nerveuses de la substance grise du cerveau (les neurones).

Le polymère étudié dans ce chapitre est à base de cuivre et d'acide 4-aminobutyrique, de formule $\{[\text{Cu}_{1.5}(\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4\}_n$. La synthèse et l'étude de ce polymère rentre dans le cadre de l'étude de la relation entre la structure cristalline, et notamment les interactions qui la construisent, et les propriétés physiques de ce type de polymères.

II-2- Mode opératoire :

2-1-Synthèse:

Le polymère $\{[\text{Cu}_{1.5}(\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4\}_n$ a été synthétisé en utilisant un mélange équimolaire de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et d'acide perchlorique HClO_4 . Après obtention d'une solution bien homogène, la même quantité molaire d'acide 4-aminobutyrique est rajoutée à ce mélange. Le tout est maintenu sous agitation pendant une heure à une température de 80°C . De beaux cristaux verre de taille convenable ont été obtenus après quelques semaines d'évaporation de la solution à température ambiante.

2-2- Etude structurale:

Le polymère $\{[\text{Cu}_{1.5}(\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4\}_n$ cristallise dans le groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{a}$, du système monoclinique avec les paramètres de maille suivants : $a = 11.0441(2) \text{ \AA}$, $b = 12.56790(10) \text{ \AA}$, $c = 12.9456(2) \text{ \AA}$, $\beta = 115.183(2)^\circ$ et le volume suivant : $V = 1626.08(4) \text{ \AA}^3$.

La collecte des intensités diffractées par un monocristal préalablement choisi, a été réalisée à 100K à l'aide d'un diffractomètre à 4 cercles de type APEXII Bruker muni d'un détecteur bidimensionnel CCD avec la radiation $\text{K}\alpha$ du molybdène. La localisation des atomes et l'affinement de la structure ont été effectués via les programmes SIR92^[1] et SHELXL^[2] disponibles dans l'interface WINGX^[3].

Tableau 1 : Données Cristallographiques, condition d'enregistrement et affinement du composé $\{[\text{Cu}_{1.5}(\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{ClO}_4\}_n$

Données cristallographiques:

$\text{Cu}_{1.5} \text{C}_8 \text{Cl}_4 \text{N}_2 \text{O}_8 \text{H}_{18}$

Z = 4

Mr = 235.0

Monoclinique

P2₁/a

a = 11.0441(2) Å

b = 12.56790(10) Å

c = 12.9456(2) Å

β = 115.183(2) °

V = 1626.08(4) Å³

D = 0.96 g.cm⁻¹

T = 100(2) °K

Conditions d'enregistrement :

Diffractomètre à 4 cercles de type APEXII Bruker

Rint = 0.0481

θ = 2.6 - 32.81°

5487 réflexions mesurées

h = -16 → 16

5485 réflexions indépendantes

k = -18 → 18

4299 réflexions I > 2σ(I)

l = -19 → 19

Affinement:

R₁(all) = 0.0627

R₁(obs) = 0.0421

S = 1.007

5487 réflexions

217 paramètres

wR₂(all) = 0.1071

wR₂(obs) = 0.1014

Δρ_{max} = 0.98 e Å⁻³

Δρ_{min} = -2.139 e Å⁻³

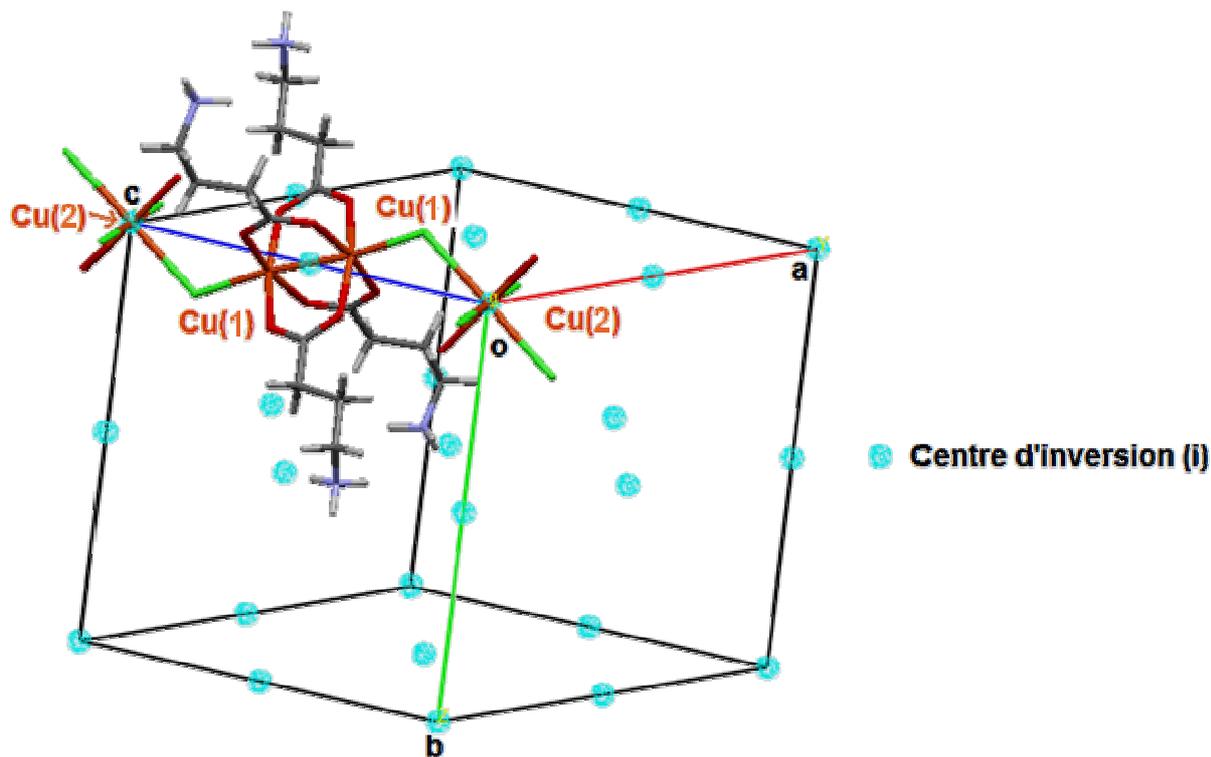
Tableau 2: coordonnées atomiques

atome	x	y	z
Cu1	0.61091(5)	-0.04068(4)	1.00116(5)
Cu2	1.0000	0.0000	1.0000
Cl3	0.80791(10)	-0.13410(8)	1.01038(10)
Cl2	0.88627(12)	0.00830(11)	0.80210(10)
Cl05	0.74998(11)	0.02482(8)	0.48058(9)
O11	0.8647(4)	-0.0397(4)	0.5360(3)
O4	0.4858(3)	-0.1353(3)	0.8833(3)
O1	0.5876(4)	0.0631(3)	0.8791(3)
O3	0.6005(4)	-0.1308(3)	1.1224(3)
N2	0.9111(4)	0.4106(3)	0.2985(4)
H2A	0.939	0.4062	0.2435
H2B	0.9565	0.4613	0.3476
H2C	0.8242	0.4261	0.268
O1W	0.8984(4)	0.1296(3)	1.0147(4)
N1	1.1053(4)	0.0912(4)	0.7144(4)
H1A	1.1571	0.0994	0.7886
H1B	1.1391	0.0403	0.6866
H1C	1.0232	0.0729	0.7045
O10	0.7070(4)	0.0180(3)	0.3580(3)
C6	0.7143(5)	0.2238(4)	0.2307(4)
H6A	0.6862	0.2919	0.1927
H6B	0.69	0.2225	0.2944
O2	0.7014(4)	0.0728(3)	1.1137(3)
C3	1.1028(5)	0.2884(4)	0.7260(5)
H3A	1.1083	0.3526	0.6867
H3B	1.1825	0.2848	0.7976
C7	0.8642(5)	0.2160(4)	0.2766(5)
H7A	0.8897	0.2182	0.2136
H7B	0.8935	0.1484	0.3154
C8	0.9336(5)	0.3065(4)	0.3596(4)
H8A	0.8993	0.3103	0.4171
H8B	1.0289	0.2923	0.3979

C1	0.9908(5)	0.3733(4)	0.8435(4)
O12	0.6398(4)	-0.0097(3)	0.5050(3)
C4	1.0996(5)	0.1928(4)	0.6537(4)
H4A	1.0183	0.1946	0.5833
H4B	1.175	0.1963	0.634
C2	0.9805(5)	0.2950(4)	0.7510(4)
H2D	0.9632	0.2249	0.773
H2E	0.9039	0.3144	0.6812
O13	0.7810(4)	0.1342(3)	0.5160(3)
C5	0.6390(5)	0.1368(4)	0.1483(4)
H2W	0.8218	0.1328	1.017
H1W	0.9144	0.1928	1.0075

II-3-Description de la structure :

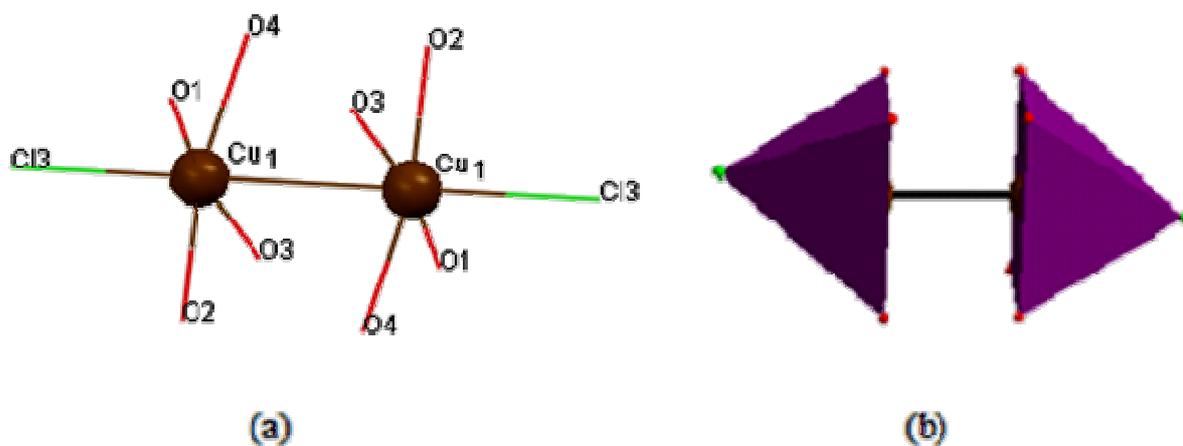
Ce polymère est construit sur la base d'un complexe de cuivre. Il est formé de deux atomes de cuivre symétriquement indépendants. Le premier atome de cuivre Cu(1) est en position générale, par l'effet du centre d'inversion (i) qui se situe exactement à (001/2), on observe la présence d'une interaction Cu-Cu de 2.643(3)Å. Le deuxième atome de cuivre Cu(2) se trouve sur le centre d'inversion (i) à (000) et se retrouve de ce fait avec une multiplicité de 0.5. (figure 1).



Figure(1) : Disposition des différents atomes de cuivre dans la maille.

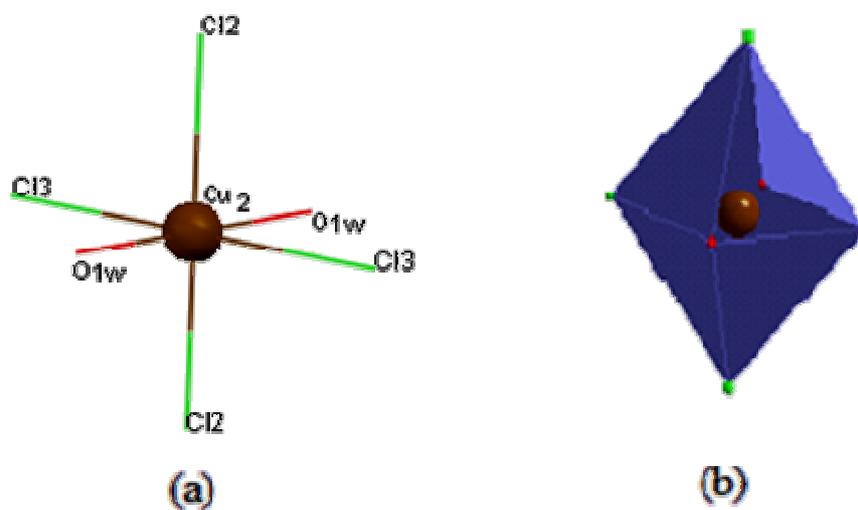
Les deux atomes de cuivre ont deux environnements différents :

- Le premier atome de cuivre Cu(1), possède une coordination de cinq et adopte une géométrie pyramidale à base carrée (figure 2). Il est entouré par quatre atomes d'oxygène, de la fonction acide carboxylique de l'acide 4-aminobutyrique, avec des distances variant entre 1.964(7)Å -1.981(8)Å, et un ion de chlore à une distance 2.430(3) Å. Ce métal est donc sous la forme $[\text{CuO}_4\text{Cl}]^-$.
- Le deuxième, Cu(2), est coordonné à une molécule d'eau, avec une distance Cu-O de 2.026(10)Å, et deux atomes de chlore Cl(2) et Cl(3) avec les distances 2.319(3)Å et 2.753(3)Å respectivement . L'effet du centre d'inversion à (000) et sur lequel se trouve cet atome de cuivre génère deux autre atomes de chlore et une autre molécule d'eau donnant ainsi une géométrie octaédrique à Cu(2). Les positions axiales sont occupées par Cl(2) et les positions équatoriales sont occupées par l'atome d'oxygène O1w de la molécule d'eau et l'atome de chlore Cl(3). Ce métal est donc sous la forme $[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (figure 3).



Figure(2) : Géométrie de l'atome de cuivre Cu(1)

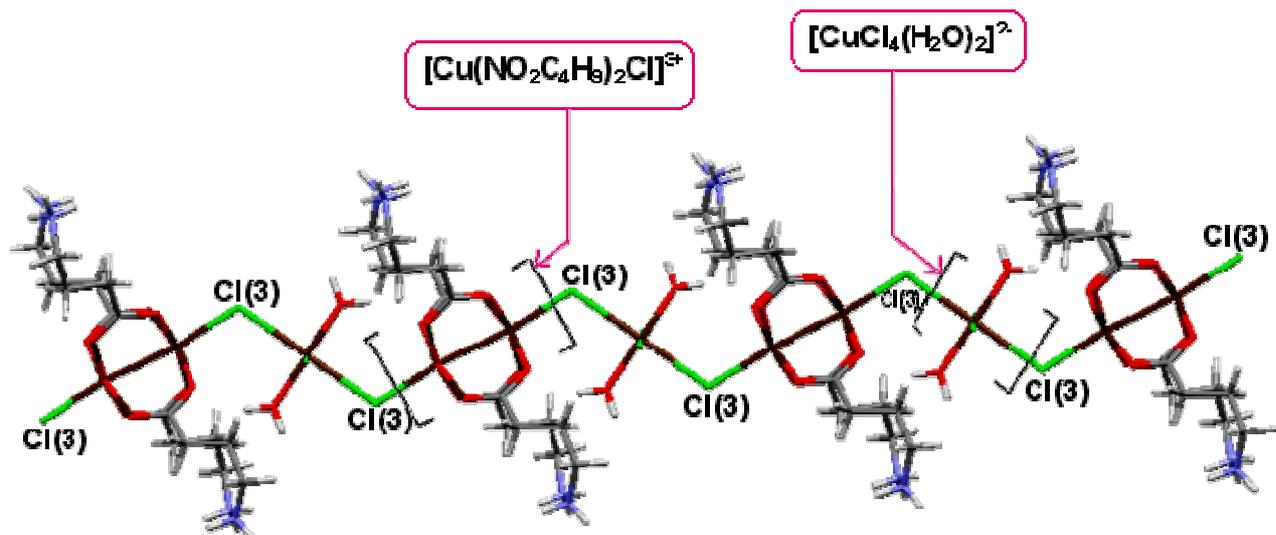
(a) : Squelette. (b) : Pyramide à base carré.



Figure(3) : Environnement octaédrique de Cu(2)

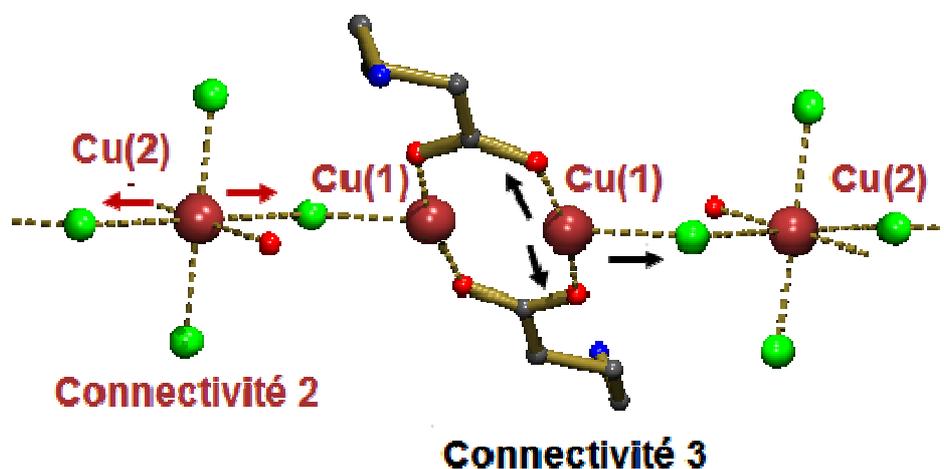
(a) : Squelette. (b) : Octaèdre.

Le polymère $\{[\text{Cu}_{1.5}(\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4\}_n$ est bâti sur la base d'un enchaînement unidimensionnel de dimères formés des deux entités $[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ et de $[\text{Cu}(\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]^{3+}$, qui sont reliées par l'atome de chlore Cl(3) (figure 4).



Figure(4) : enchaînement unidimensionnel du polymère

L'atome de cuivre dans ce polymère présente une connectivité mixte de 2 et 3 engendrant ainsi un enchaînement unidimensionnel (figure 5). Ces chaînes polymériques se développent suivant l'axe a à $b = 0$ et $\frac{1}{2}$ (figure 6a et 6b).



Figure(5) : Squelette (*backbone*) du polymère montrant la connectivité des deux atomes de cuivre.

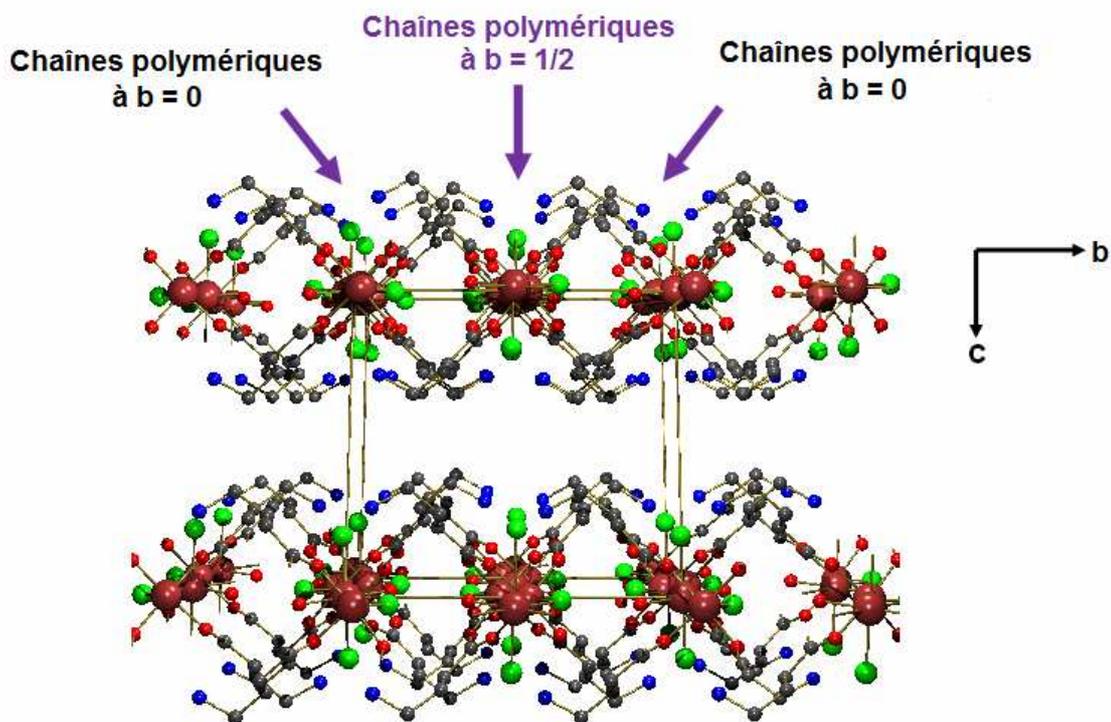


Figure 6a

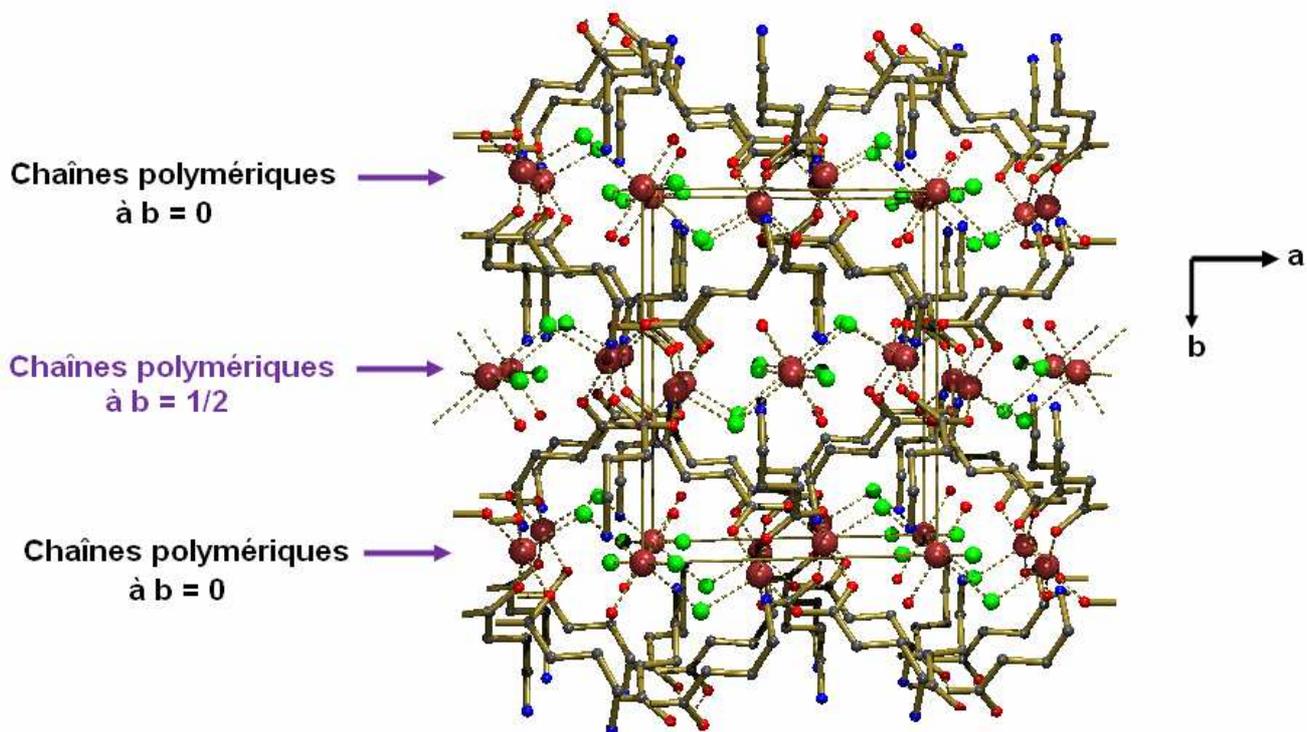
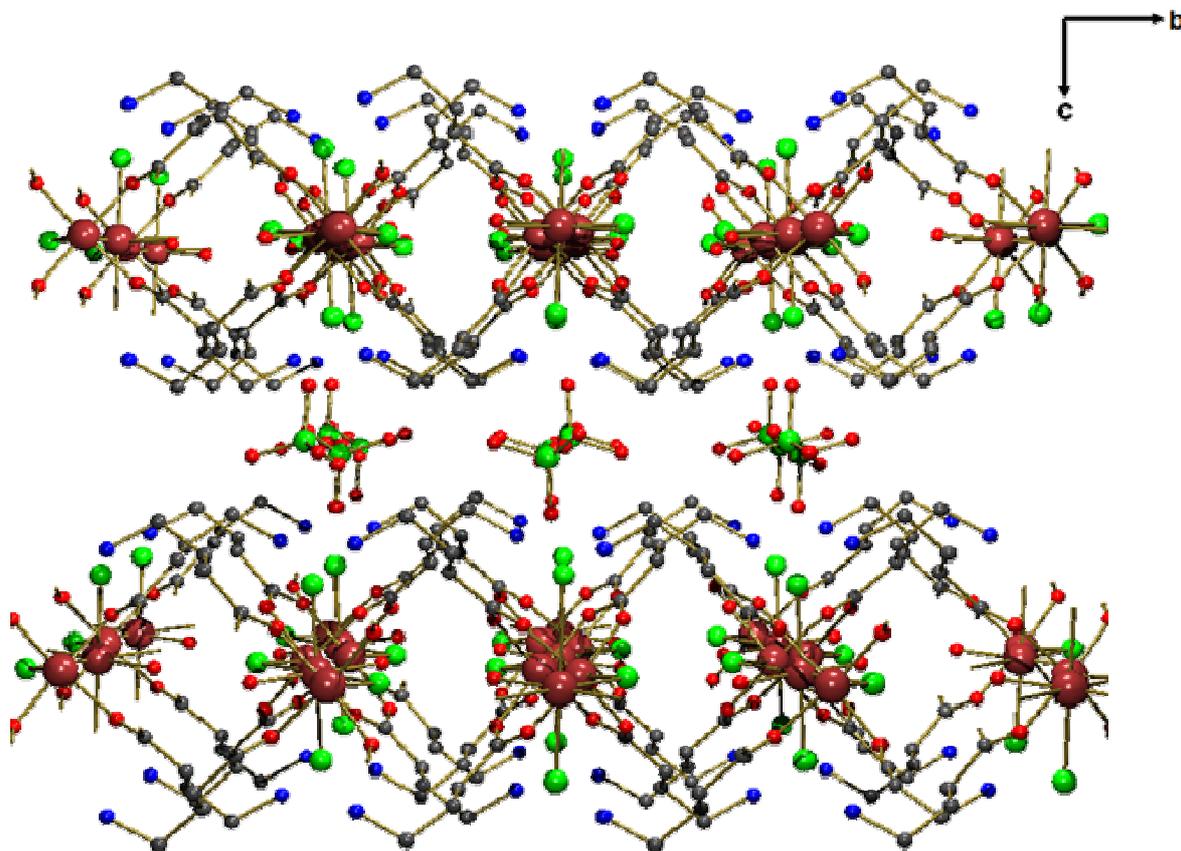


Figure 6b

Figure(6) : Représentation des chaînes polymériques en projection sur les plans (bc) (Fig. 6a) et (ab) (fig.6b). Les atomes d'hydrogène et l'anion perchlorate sont omis pour plus de clarté.

Les anions perchlorate (ClO_4^-) s'insèrent en sandwich entre ces chaînes de dimères à $a = \frac{1}{2}$ permettant ainsi l'obtention d'un composé hybride organique-inorganique (figure 7).



Figure(7) : Projection de la structure suivant le plan (bc).

II-4-Interactions hydrogène du poly $\{[\text{Cu}_{1.5}(\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \text{ClO}_4\}_n$:

La structure tridimensionnelle de ce polymère est renforcée par deux catégories de liaisons hydrogène modérées : interdimères et intradimère. Ces liaisons, au nombre de 17, se trouvent essentiellement dans les domaines du ligand et de périphérie et sont de type : N-H.... Cl, N-H.... O, O-H....O, C-H....Cl et C-H....O (tableaux 3).

Tableau 3 : liaisons hydrogène du poly $\{[Cu_{1.5}(NO_2C_4H_9)_2Cl_2(H_2O)] ClO_4\}_n$

<i>D</i>	<i>H</i>	<i>A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H..A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H.A</i> (°)	<i>Localisation de la molécule</i>	<i>Description de la symétrie</i>
N1	H1A	Cl3	0.89	2.50	3.316(5)	152	-x+2,-y,-z+2	Centre d'inversion
N1	H1A	O3	0.89	2.46	3.071(6)	127	-x+2,-y,-z+2	Centre d'inversion
N1	H1B	O10	0.89	2.14	2.953(7)	151	-x+2,-y,-z+1	Centre d'inversion
N1	H1C	Cl2	0.89	2.48	3.250(5)	145	x, y, z	Résidu 1 Résidu 2
N1	H1C	O11	0.89	2.56	3.143(7)	123	x, y, z	Résidu 1 Résidu 2
O1W	H1W	O4	0.83	2.56	3.267(5)	144	-x+3/2,-y+1/2, -z+2	axe hélicoïdale 2 ₁
N2	H2A	O1	0.89	2.47	2.998(6)	119	-x+3/2,-y+1/2, -z+1	axe hélicoïdale 2 ₁
N2	H2A	O4	0.89	2.19	3.074(6)	170	-x+3/2,-y+1/2, -z+1	axe hélicoïdale 2 ₁
N2	H2B	O12	0.89	2.26	3.055(6)	149	-x+3/2,-y+1/2, -z+1	axe hélicoïdale 2 ₁
N2	H2C	Cl2	0.89	2.34	3.217(5)	166	-x+3/2,-y+1/2, -z+1	axe hélicoïdale 2 ₁
O1W	H2W	O1	0.86	2.59	3.230(7)	132	x, y, z	Résidu 1 Résidu 2
O1W	H2W	O2	0.86	2.31	3.043(7)	144	x, y, z	Résidu 1 Résidu 2
C4	H4A	O13	0.97	2.50	3.282(7)	137	x, y, z	Résidu 1 Résidu 2
C6	H6A	Cl3	0.97	2.82	3.513(5)	129	-x+3/2,-y+1/2, -z+1	axe hélicoïdale 2 ₁
C8	H8A	O12	0.97	2.59	3.205(7)	122	-x+3/2,-y+1/2, -z+1	axe hélicoïdale 2 ₁
N1	H1A	O2	0.89	2.65	3.116(5)	113	-x+3/2,-y+1/2, -z+1	axe hélicoïdale 2 ₁

1. Les liaisons hydrogène intradimère:

L'atome d'hydrogène H2w de la molécule d'eau établit une liaison à trois centres chélatée avec deux atomes d'oxygène (O1, O2) de deux molécules d'acide 4-aminobutyrique symétriquement indépendantes donnant ainsi naissance à un cycle de motif $R_1^2(4)$ (figure 8).

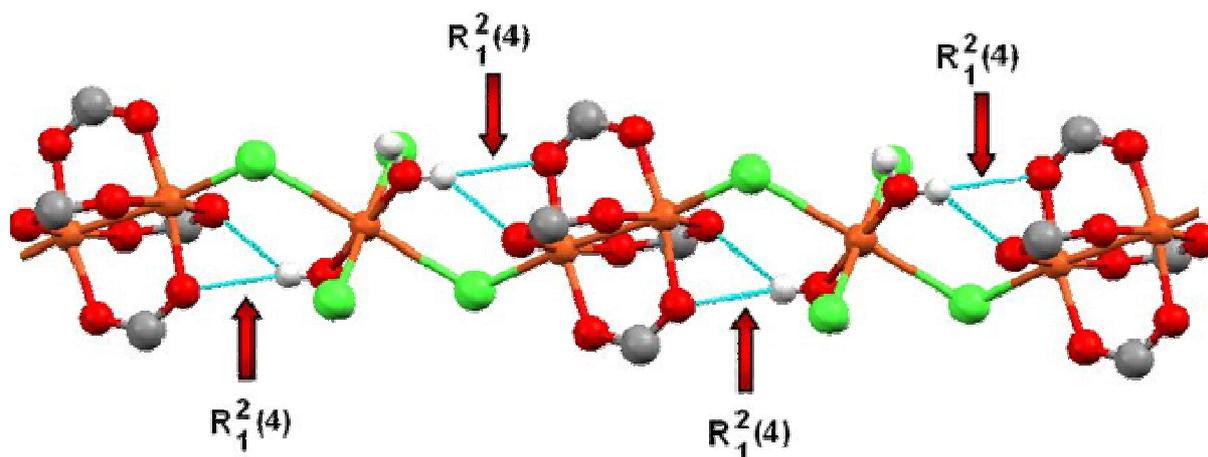
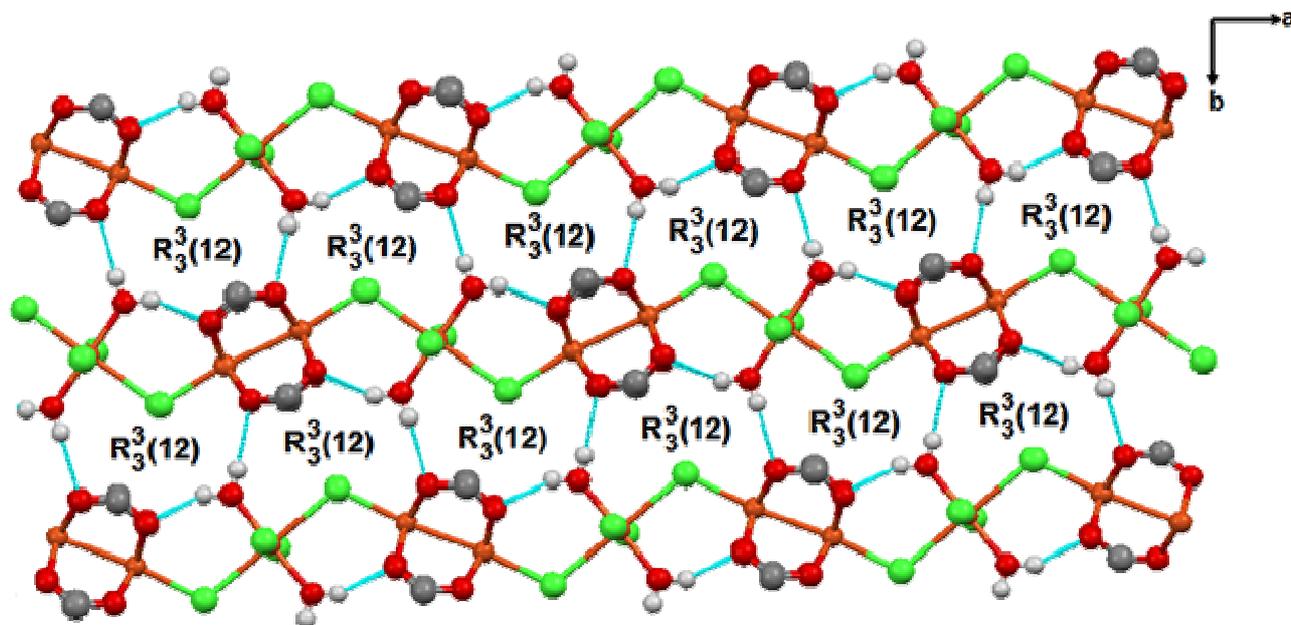


Figure (8) : Liaisons hydrogène intradimères.

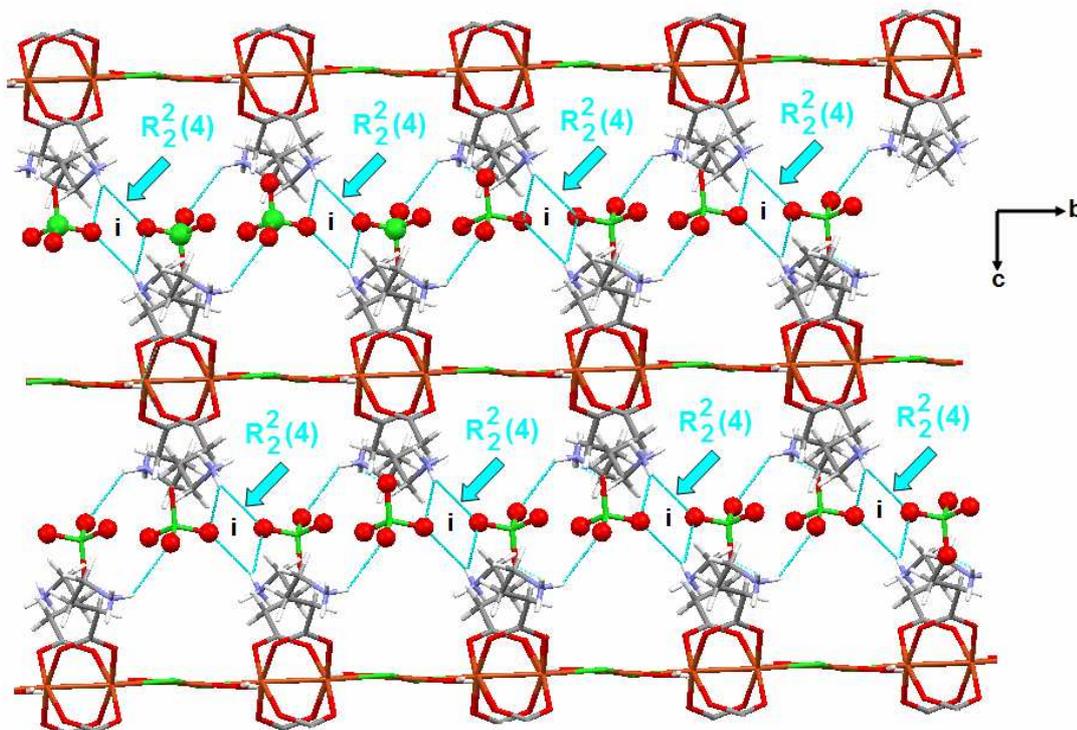
2. les liaisons interdimère:

Le deuxième atome d'hydrogène de la molécule d'eau, H1w, assure la jonction des chaînes polymériques suivant l'axe b par le biais d'une liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène O4 de l'acide aminobutyrique. Cette deuxième liaison hydrogène, combinée à chacune des liaisons intradimère (O1w-H2w...O1 ou O1w-H2w...O2), permet l'obtention de couches bidimensionnelles du composé $\{[\text{Cu}_{1.5}(\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4\}_n$ parallèles au plan (ab) et formées d'une succession de cycles $R_3^3(12)$ (figure9).



Figure(9) : Couches polymériques parallèles au plan (ab) générées par la combinaison des liaisons hydrogène de la molécule d'eau.

L'empilement tridimensionnel du composé $\{[\text{Cu}_{1.5}(\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4\}_n$ est assurée par les liaisons hydrogène de type N-H...O entre le groupement $-\text{NH}_3^+$ de l'acide aminobutyrique et les atomes d'oxygène du contre ion ClO_4^- (N2-H2B...O12 et N1-H1C...O11). Le centre d'inversion (i) fait que le motif de la liaison N2-H2B...O12 est du type $R_2^2(4)$ (figure 10).



Figure(10) : jonction entre les couches polymériques par l'ion perchlorate ClO_4^- . Motif de la liaison $\text{N2-H2B}\dots\text{O12}$

La structure du polymère $\{[\text{Cu}_{1.5}(\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4\}_n$ peut être donc décrite par un enchaînement unidimensionnel de dimères suivant l'axe a. Ces chaînes polymériques sont reliées par des liaisons hydrogène de type $\text{O-H}\dots\text{O}$ impliquant l'atome d'hydrogène du ligand aqua. La structure tridimensionnelle du composé est assurée par les liaisons $\text{N-H}\dots\text{O}$ entre le groupement $-\text{NH}_3^+$ de l'acide 4-aminobutyrique et les ions perchlorate pris en sandwich entre ces chaînes.

II-5-Conclusion :

- L'étude du système $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{HClO}_4 /$ acide 4-aminobutyrique a permis de mettre en évidence la présence d'une nouvelle phase qui est la $\text{Cu}_{1.5}\text{N}_2\text{Cl}_3\text{O}_9\text{C}_8\text{H}_{20}$ qui cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/a$.
- la structure est ionique, constituée de deux types de polyèdres $[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ et $[\text{CuO}_4\text{Cl}]^-$.
- L'étude de la structure par diffraction des RX du polymère montre que ce dernier forme une chaîne unidimensionnel suivant l'axe a.
- L'édifice cristallin est principalement basé sur des liaisons hydrogène modérées moyennes de type N-H...Cl, N-H...O, O-H...O et faibles de type C-H...Cl et C-H...O.
- la jonction bidimensionnelle des chaînes polymériques est assurée par les liaisons de type O-H...O.
- La jonction tridimensionnelle de la structure est assurée par les liaisons hydrogène de type N-H...O, mettant en jeu l'anion perchlorate.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail est consacré à la recherche de nouveaux polymères à base de cuivre (II), et les deux acides (acide oxalique et acide 4- aminobutyrique) dans les systèmes : $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4/\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}/\text{HClO}_4/\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Au cours de cette étude, nous avons identifié deux nouveaux polymères de formule $\text{CuO}_{12}\text{C}_4\text{H}_8$ et $\text{Cu}_{1.5}\text{C}_8\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{H}_{18}$.

- Le Premier polymères $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ cristallise dans le groupe d'espace P-1.
 - La diffraction des rayons X de ce polymère montre que ce dernier forme une chaîne unidimensionnelle suivant [101].
 - Le groupement oxalate de ce polymère chélate le cuivre (Cu_1) de manière tridentate, et (Cu_2) bidentate.
 - L'empilement cristallin du poly [diaqua-dioxalatocuivre(II) trihydraté] est assuré par des interactions interdimer et intradimère qui se trouvent dans les deux domaines (domaine du ligand et de périphérie) de type O-H...O.
 - Dans le domaine du ligand les interactions renforcent la chaîne polymérique.
 - Dans le domaine de périphérie les interactions renforcent le réseau.

- Le deuxième polymère $\{[\text{Cu}_{1.5}(\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{ClO}_4\}_n$ cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{a}$.
 - la structure est ionique, constituée de deux types de polyèdres $[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ et $[\text{CuO}_4\text{Cl}]^-$.
 - La diffraction des rayons X de ce polymère montre que ce dernier forme une chaîne unidimensionnel suivant l'axe a.
 - L'édifice cristallin est principalement basé sur des liaisons hydrogène modérées moyennes de type N-H...Cl, N-H...O, O-H...O et faibles de type C-H...Cl et C-H...O.
 - la jonction bidimensionnelle des chaînes polymériques est assurée par les liaisons de type N-H...Cl, N-H...O, O-H...O, C-H...Cl.

- La jonction tridimensionnelle de la structure est assurée par les liaisons hydrogène de type N-H...O, C-H...O mettant en jeu l'anion perchlorate.

Nous envisageons pour l'avenir:

- D'optimiser nos méthodes de synthèse afin de pouvoir cibler des propriétés physiques bien précises.
- Etudier plus profondément les polymères de coordinations à base de cuivre en différenciant les ligands.

RESUME

Ce travail rentre dans le cadre de la synthèse et la résolution structurale de nouveaux polymères à base de cuivre (II). Il s'agit de $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ et de $\{[\text{Cu}_{1.5}(\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{ClO}_4\}_n$.

Le premier cristallise dans le système triclinique avec le groupe d'espace P-1. Ce polymère forme une chaîne unidimensionnelle suivant [101]. Il est généré par des interactions interdimère et intradimère. La cohésion de la structure est assurée par un réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène moyennes de type O-H...O.

Le deuxième cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/a$. cette structure est ionique, elle forme une chaîne unidimensionnelle suivant l'axe a. ce polymère est généré par des interactions interdimère et intradimère. La cohésion de la structure est assurée par un réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène de type N-H...Cl, N-H...O, O-H...O, C-H...Cl, C-H...O.

ABSTRACT

This work falls within the scope of the synthesis and structural resolution of new polymers based on copper (II).

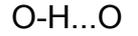
It is $\{[\text{Cu}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_2] 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ and $\{[\text{Cu}_{1.5} (\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_4 \text{Cl}_2 (\text{H}_2\text{O})_2] \text{ClO}_4\}_n$.

The first crystallizes in the triclinic system with space group P-1. This polymer forms a one-dimensional chain following [101]. It is generated by interdimère and intradimère interactions. The cohesion of the structure is ensured by a three-dimensional network of hydrogen bonds of medium type OH ... O.

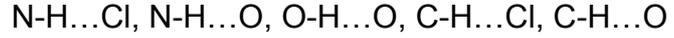
The second crystallizes in the system monoclinic with the space group P21 / a. this structure is ionic, it forms a one-dimensional chain along a. this polymer is generated by interdimère and intradimère interactions. The cohesion of the structure is ensured by a three-dimensional network of hydrogen bonds of type N-H ... Cl and N-H ... O, OH ... O, C-H ... Cl, C-H ... O.

ملخص

هذا العمل يندرج في إطار التحضير و الدراسة البنوية لبوليمرات جديدة على أساس النحاس (II). ويتعلق هذا بتحضير بوليميرين جديدين و المتمثلين في $\{[Cu_2(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ و $\{[Cu_{1.5}(NO_2C_4H_9)_4Cl_2(H_2O)_2] ClO_4\}_n$ الاول يتبلور في النظام triclinique و ينتمي إلى المجموعة P-1 وهذا الأخير يكون سلسلة أحادية البعد وفقا للمحور [101]. و يولد ترابط داخلي و خارجي بالنسبة لديمار. التلاصق في هذه البنية تضمنه شبكة ثلاثية الأبعاد مكونة من روابط هيدروجينية متوسطة الطول من نوع



الثاني يتبلور في النظام monoclinique و ينتمي إلى المجموعة $P2_1/a$ وتكون بنية هذا الأخير ذات طابع شاردي، ويكون بموازاة المحور (a) سلسلة أحادية البعد مولدا ترابطا داخليا و خارجيا بالنسبة للديمار. تتلاصق هذه البنية وفقا لشبكة ثلاثية الأبعاد من الروابط الهيدروجينية من الشكل:



ANNEXES

ANNEXE I

Tableaux 1: Distances interatomique [Å]

ATOME 1	ATOME 2	Distance
Cu1	O2A	1.9429(27)
Cu1	O1A	1.9445(23)
Cu2	O2B	1.9509(22)
Cu2	O1	2.3935(31)
Cu2	O1B	1.9599(27)
O3A	C2A	1.2253(45)
O2A	C2A	1.2906(40)
O4B	C2B	1.2384(41)
O2B	C2B	1.2739(48)
O1	H11	0.9033(31)
O1	H21	0.9026(28)
O1A	C1A	1.2763(44)
O1B	C1B	1.2791(41)
O3B	C1B	1.2322(48)
O4A	C1A	1.2295(40)
C1B	C2B	1.5690(44)
C2A	C1A	1.5616(55)
O1W	H11W	0.9065(30)
O1W	H12W	0.9008(27)
O2W	H20W	0.9078(31)
O2W	H21W	0.9070(34)
O3W	H30W	0.9813(30)
O3W	H31W	0.9463(34)

Tableaux 2: Angles de liaisons [deg]

ATOME 1	ATOME 2	ATOME 3	Angle
O2A	Cu1	O1A	85.46
O2B	Cu2	O1	85.34
O2B	Cu2	O1B	85.52
O1	Cu2	O1B	87.94
Cu1	O2A	C2A	112.45
Cu2	O2B	C2B	111.82
Cu2	O1	H11	114.81
Cu2	O1	H21	134.91
H11	O1	H21	107.18
Cu1	O1A	C1A	112.48
Cu2	O1B	C1B	111.83
O1B	C1B	O3B	126.35
O1B	C1B	C2B	114.89
O3B	C1B	C2B	118.73
O4B	C2B	O2B	125.22
O4B	C2B	C1B	119.43
O2B	C2B	C1B	115.34
O3A	C2A	O2A	126.10
O3A	C2A	C1A	119.52
O2A	C2A	C1A	114.37
O1A	C1A	O4A	125.50
O1A	C1A	C2A	115.17
O4A	C1A	C2A	119.30
H11W	O1W	H12W	107.06
H20W	O2W	H21W	106.43
H30W	O3W	H31W	104.79

ANNEXE II

Tableaux 1: Distances interatomique [\AA]

ATOME 1	ATOME 2	Distance
Cu1	Cl3	2.4301(13)
Cu1	O4	1.9638(36)
Cu1	O1	1.9796(43)
Cu1	O3	1.9786(43)
Cu1	O2	1.9783(37)
Cu2	Cl3	2.7571(12)
Cu2	Cl2	2.3267(11)
Cu2	O1W	2.0323(40)
Cl05	O11	1.4158(41)
Cl05	O10	1.4519(36)
Cl05	O12	1.4477(49)
Cl05	O13	1.4438(39)
N2	H2A	0.8901(57)
N2	H2B	0.8900(40)
N2	H2C	0.8900(43)
N2	C8	1.4927(66)
O1W	H2W	0.8597(46)
O1W	H1W	0.8278(37)
N1	H1A	0.8901(41)
N1	H1B	0.8899(51)
N1	H1C	0.8900(46)
N1	C4	1.4871(70)
C6	H6A	0.9699(47)
C6	H6B	0.9699(61)
C6	C7	1.5051(73)
C6	C5	1.5077(64)
C3	H3A	0.9700(60)

C3	H3B	0.9700(46)
C3	C4	1.5147(80)
C3	C2	1.5197(95)
C7	H7A	0.9700(68)
C7	H7B	0.9700(51)
C7	C8	1.5287(67)
C8	H8A	0.9701(66)
C8	H8B	0.9699(52)
C1	C2	1.5160(75)
C4	H4A	0.9700(43)
C4	H4B	0.9699(67)
C2	H2D	0.9700(49)
C2	H2E	0.9700(42)

Tableaux 2: Angles de liaisons [deg]

ATOME 1	ATOME 2	ATOME 3	Angle
Cl3	Cu1	O4	93.74
Cl3	Cu1	O1	99.62
Cl3	Cu1	O3	92.17
Cl3	Cu1	O2	98.68
O4	Cu1	O1	88.27
O4	Cu1	O3	90.59
O4	Cu1	O2	167.47
O1	Cu1	O3	168.21
O1	Cu1	O2	88.05
O3	Cu1	O2	90.57
Cl3	Cu2	Cl2	90.86
Cl3	Cu2	O1W	91.05
Cl2	Cu2	O1W	90.37
Cu1	Cl3	Cu2	113.18
O11	Cl05	O10	109.01
O11	Cl05	O12	111.83
O11	Cl05	O13	110.15
O10	Cl05	O12	107.80
O10	Cl05	O13	109.08
O12	Cl05	O13	108.90
H2A	N2	H2B	109.47
H2A	N2	H2C	109.47
H2A	N2	C8	109.47
H2B	N2	H2C	109.48
H2B	N2	C8	109.47
H2C	N2	C8	109.47
Cu2	O1W	H2W	129.15
Cu2	O1W	H1W	127.26
H2W	O1W	H1W	102.68

H1A	N1	H1B	109.47
H1A	N1	H1C	109.47
H1A	N1	C4	109.47
H1B	N1	H1C	109.47
H1B	N1	C4	109.48
H1C	N1	C4	109.47
H6A	C6	H6B	107.59
H6A	C6	C7	108.64
H6A	C6	C5	108.64
H6B	C6	C7	108.64
H6B	C6	C5	108.64
C7	C6	C5	114.49
H3A	C3	H3B	107.80
H3A	C3	C4	109.04
H3A	C3	C2	109.04
H3B	C3	C4	109.04
H3B	C3	C2	109.05
C4	C3	C2	112.74
C6	C7	H7A	109.32
C6	C7	H7B	109.32
C6	C7	C8	111.53
H7A	C7	H7B	107.97
H7A	C7	C8	109.31
H7B	C7	C8	109.32
N2	C8	C7	111.06
N2	C8	H8A	109.42
N2	C8	H8B	109.43
C7	C8	H8A	109.42
C7	C8	H8B	109.43
H8A	C8	H8B	108.02
N1	C4	C3	111.70
N1	C4	H4A	109.28
N1	C4	H4B	109.28

C3	C4	H4A	109.27
C3	C4	H4B	109.28
H4A	C4	H4B	107.95
C3	C2	C1	115.40
C3	C2	H2D	108.43
C3	C2	H2E	108.43
C1	C2	H2D	108.42
C1	C2	H2E	108.42
H2D	C2	H2E	107.47