

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

Université Constantine 1

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

N^o d'ordre :

Série :

Mémoire de Magister

Présenté par

M. TAREK BENLATRECHE

Pour obtenir le grade de

Magister en Chimie Inorganique

Intitulé

Synthèse et Étude Structurale

des Complexes

à base de ligands azotés :

Dérivés de la pyridine

Soutenu le : .. / .. /

Devant le Jury :

Mr. **BOUAOUD Salah Eddine**

Professeur. Université d'Oum El Bouaghi

Mr. **MERAZIG Hocine**

Professeur. Université Constantine 1

Mme. **BENDJEDDOU Lamia**

Professeur. Université Constantine 1

Mr. **BOUDRAA Mohammed**

Professeur. Université Constantine 1

Président

Rapporteur

Examinatrice

Examineur

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

À mes très chers parents,

À mes frères : Haider, Med Amine,

À toute ma famille.

À mon défunt ami taha maarouf.

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS) à l'université Constantine 1.

*Je tiens à remercier vivement **Mr. MERAZIG Hocine**, Professeur à l'université Constantine 1, qui a initié et dirigé ce travail de recherche avec beaucoup de patience. Je suis extrêmement fière d'avoir travaillé avec lui Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude tant pour la compétence scientifique que pour ses qualités humaines...*

*Je témoigne toute ma gratitude à **Mr. Salah Eddine BOUAOUD**, Professeur à l'université d'Oum El Bouaghi, pour avoir mobilisé son temps et sa compétence, afin d'accepter de présider ce jury.*

*J'adresse ma profonde reconnaissance à **Mme Lamia BENDJEDDOU**, Professeur à l'université Constantine 1 qui a accepté de juger ce travail.*

*Je tiens à remercier **Mr. Mohammed BOUDRAA** Professeur à l'université Constantine 1, qui a accepté de juger ce travail.*

Un énorme merci à : Meriem BENSLIMANE, pour ses précieux conseils et son aide.

*Je tiens également à remercier **Sofiane BOUACIDA** pour son aide.*

Je tiens également à remercier Mme. Bouaoud pour son aide, je remercie tous les membres du laboratoire URCHEMS.

Merci à mes parents d'avoir toujours cru en moi, pour m'avoir encouragé et soutenu pendant mes études, merci à tous qui m'ont soutenu de près ou de loin.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
REFERENCES.....	7

PARTIE I : PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : LES COMPLEXES DE COORDINATION

I- Définition.....	9
II- Types de Complexes.....	9
III- Types de Ligands.....	10
III-1- Ligands de type L.....	11
III-2- Ligands X.....	12
III-3- Ligands L_nX_m	12
III-4- Ligands Z.....	16
III-5- Ligands Chélatants.....	19
III-6- Ligands Pontants.....	19
IV- Géométrie des Complexes.....	19
IV-1- La Coordinence.....	19
IV-2- Isomérisation.....	25
IV-2-1- Isomérisation Cis et Trans.....	25
IV-2-2- Isomérisation fac et mer.....	26
IV-2-3-Isomérisation Δ et Λ	27
REFERENCES.....	28

CHAPITRE II : LA PYRIDINE ET SES DERIVES

I- Introduction.....	31
II- Aromaticité.....	32
III- Synthèse de la pyridine.....	34
IV- Substitution sur la pyridine.....	35
IV-1- substitution électrophile.....	35
IV-2- Substitution nucléophile.....	37
V- Dérivés de la pyridine.....	39
V-1- La 4-diméthylaminopyridine.....	39
V-2- La 1,10-phénanthroline.....	40
V-3- Quelques récentes synthèses des dérivés de la pyridine.....	40
REFERENCES.....	42

PARTIE II : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE



I- Introduction.....	44
I-1- Torsion jahn Teller.....	44
I-2- l'anion azoture.....	45
II- Synthèse.....	46
III- Etude structurale du complexe $[\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{N}_3)_2]_n$	47
III-1- Enregistrement des intensités.....	47
III-2- Résolution et affinement de la structure.....	47
IV- Description de la Structure.....	49

IV-1- Unité asymétrique.....	49
IV-2- Le dimère.....	51
IV-3- La sphère de coordination.....	56
V- Liaisons hydrogène.....	57
VI- Conclusion.....	60
REFERENCES.....	61

PARTIE II : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV : ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE

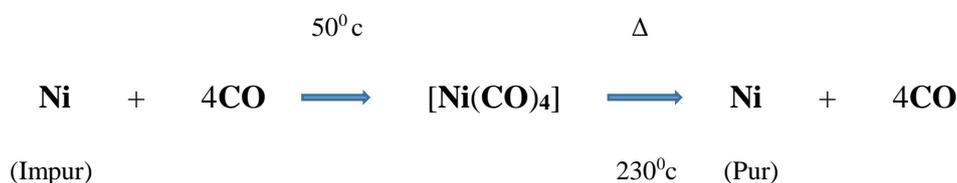


I- Introduction.....	63
II- Synthèse.....	64
III- Etude structurale du complexe $[\text{Mn} (\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{N}_3)]$	65
III-1- Enregistrement des intensités.....	65
III-2- Résolution et affinement de la structure.....	65
IV- Description de la Structure.....	67
IV-1- Unité asymétrique.....	67
IV-2- Le complexe.....	68
IV-3- La sphère de coordination.....	73
V- Liaisons hydrogène.....	76
VI- Conclusion.....	79
REFERENCES.....	80
CONCLUSION GENERALE.....	81
ANNEXES.....	

Introduction Générale

Même si son essor est nettement postérieur à la seconde guerre mondiale, l'histoire de la liaison carbone-métal de transition est ancienne. En effet, le premier complexe de l'éthylène avec un métal de transition **K** [**Pt Cl₃(C₂H₄)**] fut découvert par le pharmacien danois **Zeise** dès 1827^[1]. Il fallut cependant attendre un siècle pour que la signification de cette découverte soit pleinement comprise.

Le premier impact industriel de cette chimie remonte, quant à lui, à 1888 avec la découverte du Nickel-tétracarbonyle par **Langer** et **Mond** ^[2]. Le Nickel brut a longtemps été raffiné par carbonylation (procédé Mond) :



Paradoxalement, cette découverte précoce de **[Ni(CO)₄]** freina plutôt le développement ultérieur de la chimie moléculaire des métaux de transition. En effet, **[Ni(CO)₄]** est un liquide à la fois très volatil, très inflammable et très toxique dont la manipulation est délicate et quelquefois dangereuse. Aussi, bon nombre de chimistes organiciens furent conduits à se méfier des métaux carbonyles, et par extension, de l'ensemble de cette nouvelle chimie moléculaire.

Le second métal carbonyle connu, **[Fe(CO)]**, fut découvert dès 1891^[3] mais il fallut ensuite attendre une trentaine d'années pour qu'un nouvel événement se produisit.

En 1989 **Hein** fit réagir la trichlorure de Chrome avec **phMgBr** et obtint ainsi ce qu'il appela des polyphényl-chromes ^[4] :



Là encore, ce ne fut que 35 ans plus tard que la nature réelle de la liaison entre le Chrome et le cycle benzénique fut reconnue.

L'étape suivante fut la découverte du procédé **Fischer-Tropsch** en 1925^[5]. Ce procédé permet de convertir le gaz de synthèse (**CO / H₂**), lui-même obtenu à partir du charbon, en

un mélange d'hydrocarbures. Ce procédé de fabrication d'essence synthétique fut utilisé par l'Allemagne durant la dernière guerre mondiale. Il utilise des catalyseurs hétérogènes généralement à base de fer ou de cobalt. Le mécanisme de cette catalyse fait intervenir des espèces transitoires à liaisons M - C ou M = C et a été l'objet de nombreuses recherches récentes.

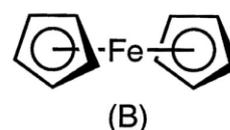
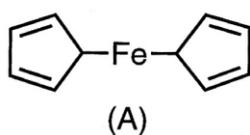
Après la découverte des complexes d'alcènes en 1827, puis d'arènes en 1919, c'est en 1930 que fut découvert par l'allemand **Reihlm** le butadiène-fer-tricarbonyle, premier complexe connu d'un diène avec un métal de transition^[6]. Puis, on assista, toujours en Allemagne, à la naissance du procédé « oxo » qui transforme les oléfines en aldéhydes par addition de $\text{CO} + \text{H}_2$ sur la double liaison.

Ce procédé « oxo », découvert par **Roelen** en 1938^[7], permet aujourd'hui de produire dans le monde environ six millions de tonnes par an d'aldéhydes et de produits dérivés.

La deuxième guerre mondiale ralentit évidemment les recherches sur la chimie organométalliques des métaux de transition. Cependant, durant le laps de temps correspondant, l'allemand **Reppe** mit au point plusieurs nouvelles réactions catalytiques dont la tétramérisation de l'acétylène en cyclo-octatétraène catalysée par le cyanure de Nickel^[8].

Jusqu'à la deuxième guerre mondiale, la chimie moléculaire des métaux de transition était dominée par les chimistes allemands. Les anglais, puis les américains se joignirent aux allemands dans les années cinquante. Le premier grand choc de l'après-guerre eut lieu en 1951. Dans un article célèbre de **Kealy** et **Pauson** publié par la revue Nature, apparaissait pour la première fois le bis-(cyclopentadiényl) fer ou ferrocène^[9].

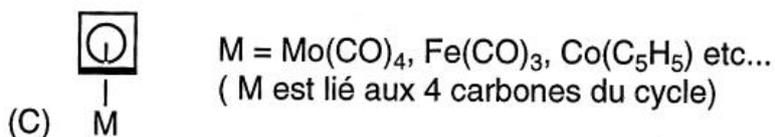
Toutefois, la structure proposée était celle d'un complexe σ (Formule **A** : fer lié à un seul carbone de chaque cycle), alors que la formule correcte de complexe π (Formule **B** : fer lié aux cinq carbones de chaque cycle) ne fut établie que l'année suivante par **Wilkinson** et **Woodward**^[10].



Il est amusant de constater ici que les chimistes industriels avaient remarqué depuis déjà longtemps que la vapeur de cyclopentadiène circulant dans les canalisations en fer provoquait l'apparition d'un dépôt orange dont apparemment personne n'avait cure ! La découverte du ferrocène stimula formidablement le développement de la chimie moléculaire des métaux de transition car, pour la première fois, il devenait évident que ces métaux pouvaient donner des types de liaisons totalement inconnus en chimie organique classique. La simple idée de prendre en sandwich un métal de transition entre deux tranches de molécules organiques aromatiques était en elle-même tout à fait neuve.

Le choc suivant fut administré par **Ziegler** et **Natta** en 1955. Ces chercheurs découvrirent qu'il était possible de polymériser des oléfines en utilisant des catalyseurs solubles à base de titane et d'aluminium ^[11]. On imagine sans peine l'impact industriel du premier procédé fiable de préparation du polyéthylène !

Dans un tout autre registre, c'est en 1956 que les théoriciens **Longuet-Higgins** et **Orgel** prédirent qu'il devait être possible de stabiliser un cycle anti-aromatique tel que le cyclobutadiène par complexation avec un métal de transition ^[12]. C'est ce qui fut fait deux ans plus tard par **Criegee** et **Hubel** ^[13] (Formule C) :



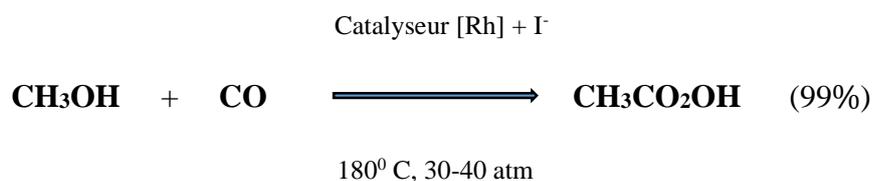
Ensuite, les découvertes s'accéléraient jusqu'à se succéder en un flot quasi-continu.

En 1964, **Fischer** découvrait les complexes de carbènes avec une double liaison métal-carbone ^[14] puis, en 1973, les complexes de carbynes avec une triple liaison métal-carbone ^[15]. En 1964 toujours, Banks découvrait la métathèse des oléfines ^[16], une réaction de redistribution totalement inconnue en chimie organique classique qui obéissait à un schéma du type suivant :



Ces découvertes paraissaient totalement déconnectées mais on s'aperçut plus tard que les complexes carbéniques de **Fischer** étaient les véritables intermédiaires catalytiques de la réaction de métathèse.

En 1965, **Wilkinson** proposait son fameux catalyseur d'hydrogénation [**RhCl(PPh₃)₃**], efficace à basse température et à basse pression ^[16]. Puis en 1971, **Monsato** présentait un nouveau procédé industriel de fabrication de l'acide acétique par carbonylation du méthanol ^[18] :



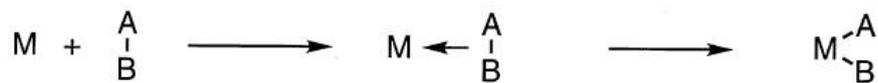
A partir de 1982, plusieurs groupes indépendants autour de **Bergman** ^[19], **Crabtree**, **Felkin**, **Graham**, **Watson**, etc...décrivaient l'activation des liaisons C-H d'hydrocarbures saturés par les métaux de transition :



En 1984, était démontré pour la première fois par **Kubas** que la molécule d'hydrogène pouvait se coordonner en tant que telle à un métal de transition ^[20] :



Même si ce résultat ne concerne pas au sens strict l'histoire de la liaison métal-carbone, néanmoins il est clair que cette complexation d'une liaison σ est la première matérialisation de l'étape intermédiaire qui doit intervenir dans certaines réactions d'additions oxydantes :



Enfin, si l'on mesure l'importance d'une découverte par l'ampleur des travaux et des espoirs qu'elle a suscités, la palme revient sans conteste aux travaux de **Kaminsky** et **Sinn**^[21] qui ont montré les premiers que les systèmes du types $[\text{ZrCp}_2\text{Cl}_2] + [\text{MeAlO}]_n$ étaient d'excellents catalyseurs de polymérisation des oléfines, produisant des polymères avec des distributions de masses moléculaires beaucoup plus pointues que les catalyseurs classiques grâce à des sites catalytiques bien définis et de types uniques.

Comme on le voit, l'histoire de la chimie moléculaire des métaux de transition associe étroitement la découverte de nouveaux types de liaisons, de structures et de réactions à de nouveaux procédés industriels. Sa richesse saute aux yeux à la vue de cette simple énumération.

L'objet du présent mémoire est d'explorer le renseignement cristallographique concernant le type des composés à étudier, il est constitué de deux parties :

Dans une première partie (**Chapitre I**) nous dressons un rappel bibliographique sur les composées de coordination, et un deuxième chapitre (**Chapitre II**) sur la pyridine et ses dérivés.

La deuxième partie (**Chapitre III**) est consacrée à notre recherche, la présentation et la discussion de la première structure cristalline ; il s'agit de la structure : $[\text{Cu}(\text{DMAP})(\text{N}_3)_2]_n$. Une analyse structurale et une description ont été largement discutées.

La troisième partie (**Chapitre IV**) est consacrée à la deuxième structure : $[\text{Mn}((\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{N}_3))_2]$

Enfin, nous terminerons avec une conclusion générale sur les deux structures et quelques perspectives.

REFERENCES :

- [1] W.C. Zeise, Pogg. Ann. Phys. Chem., 9, 632, (1827).
- [2] L. Mond, C. Langer et F. Quincke, J. Chem. Soc., 749, (1890).
- [3] L. Mond et C. Langer, J. Chem. Soc., 1090, (1891) ; M. Berthelot, C.R. Acad. Sci. Paris, 1343, (1891).
- [4] F. Hein, Chem. Ber., 52, 195, (1919).
- [5] F. Fischer et H. Tropsch, brevets allemands 411416, (1922) et 484337, (1925).
- [6] H. Reihlen, A. Gruhl, G. Von Hessling et O. Pfrengle, Liebigs Ann. Chem., 482, 161, (1930).
- [7] O. Roelen, Brevet allemand 849548, (1938).
- [8] W. Reppe, O. Schlichtung, K. Klager et T. Toepel, Liebigs Ann. Chem., 560, 104, (1948).
- [9] T.J. Kealy et P.L. Pauson, Nature, 168, 1039, (1951).
- [10] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting et R.B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., 74, 2125, (1952).
- [11] Voir : K. Ziegler, Adv. Organomet. Chem., 6, 1, (1968).
- [12] H.C. Longuet-Higgins et L.E. Orgel, J. Chem. Soc., 1956, (1969).
- [13] W. Hübel et E.H. Braye, J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 250, (1958) ; R. Criegee et G. Schroder, Liebigs Ann. Chem., 623, 1, (1959).
- [14] E.O. Fischer et A. Maasbol, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 3, 580, (1964).
- [15] E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Muller, G. Huttner et H. Lorenz, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 12, 564, (1973).
- [16] R.L. Banks et G.C. Bailey, Ind. Eng. Chem. Res., 3, 170, (1964).
- [17] J.F. Young, J.A. Osborn, F.H. Jardine et G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 131, (1965).
- [18] J.F. Roth, J.H. Craddock, A. Hershman et F.E. Paulik, Chem. Tech., 1, 600, (1971).
- [19] A.H. Janowicz et R.G. Bergman, J. Am. Chem. Soc., 104, 352, (1982).
- [20] G.J. Kubas, R.R. Ryan, B.I. Swanson, P.J. Vergamini et H.J. Wasserman, J. Am. Chem. Soc., 106, 451, (1984).
- [21] H. Sinn et W. Kaminsky, Adv. Organomet. Chem., 18, 99, (1980).

CHAPITRE I :

Les Complexes de Coordination

I – COMPLEXES DE COORDINATION :

I-1- Définition :

Un complexe dit composé de coordination est un édifice poly-atomique constitué d'un ou de plusieurs cations (le plus souvent métallique) entouré de plusieurs ligands (coordinats) qui sont des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation, formant ainsi des liaisons chimiques avec celui-ci.

Suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe, celui-ci peut être neutre, chargé positivement ou négativement. Le plus souvent, le métal est chargé positivement (oxydé). Les ligands qui peuvent être soit des ions, des atomes ou des molécules sont soit neutres, soit chargés négativement (ou positivement).

II-Types de complexes :

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent.

Si les ligands sont organisés autour d'un seul ion central on parle de complexes monométalliques ou mononucléaires (**figure 1**).

Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (**figure 2**), tri-métallique (**figure 3**),...

En cas général si l'entité complexe de coordination comporte plus qu'un seul centre métallique on parle de complexes polymétalliques.

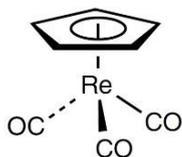


Figure 1

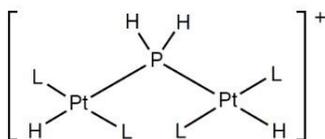


Figure 2

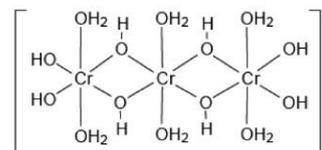


Figure 3

Lorsque la distance est faible entre les centres métalliques, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé agrégat (cluster) (**figure 4**).

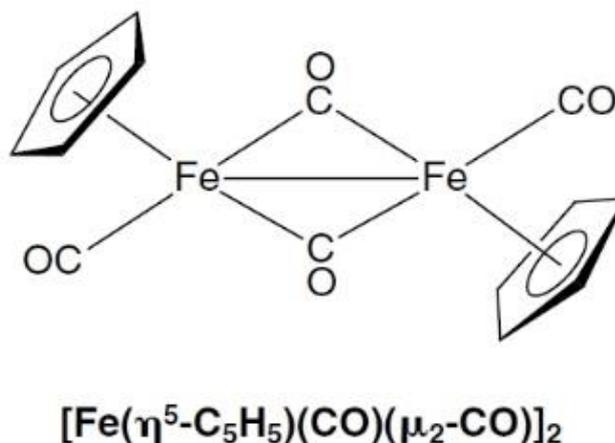


Figure 4

En chimie organométallique et inorganique, il existe une grande variété de bi-^[1] et polymétalliques ^{[2] - [3]} structures, avec ou sans liaisons métal-métal, avec ou sans ligands pontants et avec un nombre d'atomes de métal qui peut varier entre deux et plusieurs centaines.

Dans ce qui suit on va s'intéresser qu'aux complexes monométalliques.

III-Ligands :

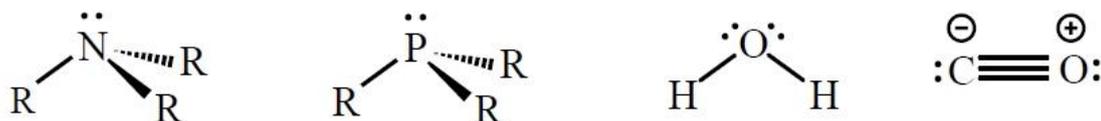
Un ligand est un atome, un ion ou une molécule portant des fonctions chimiques lui permettant de se lier à un ou plusieurs atomes ou ions centraux.

Types de Ligands :

Compte tenu de la convention selon laquelle tous les ligands sont considérés comme neutres, il existe deux ^[4] classes de ligands. La distinction principale est reliée au nombre d'électrons apportés par le ligand dans la sphère de coordination du métal : s'il apporte une paire d'électrons, ce sera un ligand de type **L**, s'il apporte un seul électron, un ligand de type **X**. Toutefois, certains ligands peuvent apporter plus de deux électrons au métal. La notation précédente, introduite par M. L. H. Green, se généralise et on parle alors de ligands **L_n X_m**.

III-1- Ligands de type L :

Le cas le plus simple est celui des molécules qui se coordonnent au métal par l'intermédiaire d'une paire libre portée par l'un de leurs atomes (1). Ces molécules sont des ligands L, la liaison métal-ligand étant assurée par les deux électrons apportés par le ligand. On peut citer par exemple les amines NR_3 et les phosphines PR_3 qui portent une paire libre sur l'atome d'azote ou de phosphore, la molécule d'eau ou tout éther (OR_2) qui peuvent se coordonner au métal grâce à l'une des deux paires libres de l'atome d'oxygène. Le monoxyde de carbone est aussi un ligand de type L par l'intermédiaire de la paire libre portée par l'atome de carbone.



-1-

Il existe d'autres cas dans lesquels les deux électrons apportés caractérisent une liaison entre deux atomes du ligand L, et non plus une paire libre. Ça peut être une liaison π , comme dans la molécule d'éthylène, ou, plus curieusement, une liaison sigma, comme pour la molécule de dihydrogène (2).



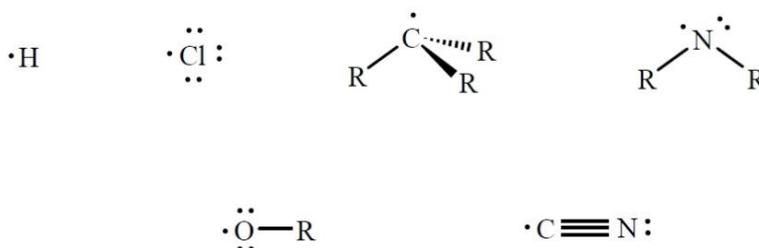
-2-

Dans ces exemples, deux atomes du ligand sont liés de façon équivalente au centre métallique.

On dit que l'hapticité du ligand est égale à 2. Ce type de liaison est noté par la lettre grecque η , la nomenclature utilisée étant respectivement $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$ et $\eta^2\text{-H}_2$ (2).

III-2- Ligands X (Radicalaires) :

Ces ligands n'apportent qu'un seul électron dans la sphère de coordination du métal. À l'état neutre, les ligands **X** sont des radicaux et la liaison métal-ligand est assurée par l'électron célibataire du ligand et par un électron du métal. L'hydrogène (**H**) est un ligand **X**, de même que les halogènes (**F**, **Cl**, **Br**, **I**), les radicaux alkyles (**CR₃**), amido (**NR₂**), alkoxy (**OR**), cyano (**CN**) (3), etc...



-3-

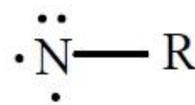
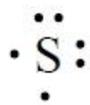
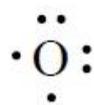
III-3- Ligands L_nX_m :

D'une façon plus générale, les ligands peuvent s'écrire sous la forme L_nX_m lorsqu'ils mettent en jeu, pour leur coordination avec le métal, n paires d'électrons et m électrons célibataires.

À l'état fondamental, l'atome d'oxygène possède deux électrons non appariés (4). Il s'agit donc d'un ligand de type X_2 , qui pourra se lier à un métal de transition pour former un complexe « oxo ». Il en est de même pour les ligands sulfido (**S**) et imido (**N-R**) (5). L'azote

atomique, avec trois électrons célibataires, est quant à lui un ligand X_3 (5) conduisant à la formation de complexes « nitrido ».

Dans chaque cas, on retient donc tous les électrons célibataires portés par l'atome lié au métal.



-4-

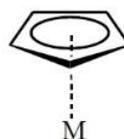
-5-

Une famille importante de molécules jouant le rôle de ligands L_nX_m est celle des polyènes conjugués qui forment avec le métal ce qu'on appelle des « complexes π », c'est-à-dire des complexes dans lesquels le système π du ligand interagit avec le centre métallique. Considérons par exemple le ligand cyclopentadiényle, C_5H_5 (encore noté Cp) dont une structure de Lewis (6) montre que le système π contient cinq électrons (deux liaisons π et un électron célibataire).



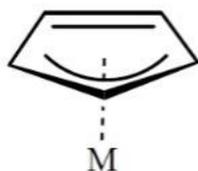
-6-

Si ce ligand se coordonne au métal de telle sorte que les cinq atomes de carbone sont sensiblement à égale distance du centre métallique (coordination $\eta^5-C_5H_5$), les cinq électrons π sont impliqués dans les liaisons métal-ligand, ce qui conduit à décrire le cyclopentadiényle comme un ligand L_2X . Deux représentations graphiques sont alors possibles selon que l'on donne une description localisée ou délocalisée du système du ligand (7).

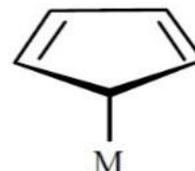


-7-

Deux autres modes de coordination peuvent être envisagés pour le ligand cyclopentadiényle et sont effectivement observés dans certains complexes. Si seulement trois électrons π (une double liaison et l'électron célibataire, **(6)**) sont apportés dans la sphère de coordination du métal, C_5H_5 joue le rôle d'un ligand **LX**. Dans ce cas, seuls trois atomes de carbone sont liés au métal, le mode de coordination étant alors $\eta^3-C_5H_5$ (**7**). Enfin, le métal peut se lier au seul centre radicalaire (ligand **X**) conduisant à une coordination $\eta^1-C_5H_5$ (**9**). Dans ce dernier cas, on ne peut plus parler de complexe π puisque le centre métallique n'interagit qu'avec un seul des atomes de carbone du cycle et forme avec lui une liaison sigma. On dit que le ligand cyclopentadiényle est ambivalent (**tableau 2**).

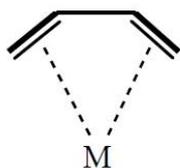


-8-

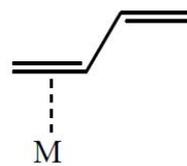


-9-

Cette diversité du mode de coordination se retrouve pour les autres polyènes conjugués. Ainsi, le butadiène peut se comporter comme un ligand **L₂** si les électrons des deux liaisons sont impliqués (η^4 -butadiène, **10**) ou comme un ligand **L** avec une seule liaison π en interaction (η^2 -butadiène, **11**).

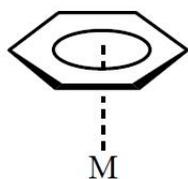


-10-

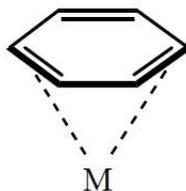


-11-

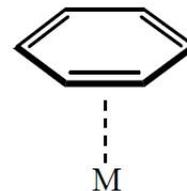
De la même façon, le benzène peut se coordonner en η^6 (ligand **L**₃, **12**), en η^4 (ligand **L**₂, **13**) ou en η^2 (ligand **L**, **14**). Dans les modes de coordination η^4 et η^2 , les six atomes de carbone ne sont plus équivalents (quatre et deux sont respectivement liés au métal), ce qui perturbe la conjugaison des électrons π . Cela se traduit notamment par une perte de la planéité du cycle.



-12-



-13-

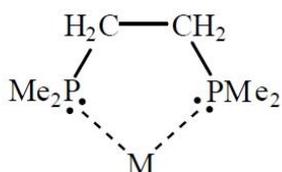


-14-

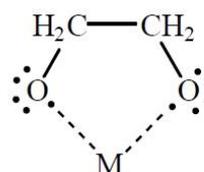
Un cas un peu différent concerne des ligands qui peuvent se lier à un centre métallique par plusieurs sites sans que les électrons mis en jeu soient conjugués. On parle alors de ligands polydentates (bidentates, tridentates), par opposition aux ligands monodentates tels que **PR**₃, **CR**₃, etc..

Par exemple, le ligand 1,2-bis (diméthylephosphino) éthane est un ligand bidentate puisqu'il peut se coordonner par ses deux sites phosphino (**15**). Chacun d'entre eux portant une paire

libre, il se comporte vis-à-vis du métal comme un ligand L_2 . Le ligand 1,2-dioxyéthane ($O-CH_2-CH_2-O$) est aussi un ligand bidentate (**16**), mais chaque atome d'oxygène n'apporte qu'un électron au métal (ligand X_2).



-15-



-16-

III-4- Ligands Z :

Ces ligands Z sont des acides de Lewis qui n'apportent pas des électrons au métal, mais au contraire, se lient au métal afin d'obtenir leur paire d'électrons manquante. Exemple : BH_3 , $AlMe_3$.

LIGANDS	TYPES	NOMBRE D'ELECTRONS DONNES AU METAL
H, CH ₃ , Ph	X	1
C ₂ H ₄ , CO, PPh ₃ , O ₂ , N ₂	L	2
π -Allyle, π -ényle	LX	3
Dioléphine, Diamine	L ₂	4
Cyclopentadiényle, Diényle	L ₂ X	5
Porphyrine	L ₂ X ₂	6
hydrocarbure aromatique	L ₃	6
Cycloheptatriène	L ₃ X	7
Cyclooctatétraène	L ₄	8

Tableau 1 – Ligands les plus courants

LIGANDS	TYPE	NOMBRE d'électrons	CONDITION
F, Cl, Br, I, OR, NR ₂ , PR ₃ , NO, allyle	X	1	en fonction des besoins du métal
	LX	3	
$\leftarrow\text{CR}_2$ Carbènes $=\text{CR}_2$	L	2	carbène électrophile
	X ₂	2	carbène nucléophile
Phosphinidène, OXO, O, NR, PR,	X ₂	2	en fonction des besoins du métal
	LX ₂	4	
Carbyne $\equiv\text{CH}$	X ₃	3	carbyne électrophile
	LX	3	carbyne nucléophile
Nitrure $\equiv\text{N}$	X ₃	3	en fonction des besoins du métal
	LX ₃	5	
Alcyne $\text{RC}\equiv\text{CR}$	L	2	en fonction des besoins du métal
	L ₂	4	

Tableau 2 - Ligands ambivalents

III-5-Les ligands Chélatants :

Certains ligands possédant plusieurs paires libres sur des sites différents séparés l'un de l'autre dans la molécule peuvent former simultanément plusieurs liaisons coordinatives avec le métal central, l'enfermant comme les pinces d'un crabe. On donne à de tels ligands le nom de chélates. Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands monodentés correspondants ^[5].

III-6-Les ligands pontants :

On parle de ligand bidentate si celui-ci possède deux sites de coordination, de ligand tridentate s'il y a trois sites de coordination, de ligand polydentate si il y a plusieurs sites de manière plus générale. La plupart des ligands polydentates sont bidentates^[6], c'est-à-dire ayant deux points d'attachement possibles à un ion métallique. Les ligands neutres bidentates incluent les diamines: $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$, les diarsine: $\text{Ph}_3\text{-AsCH}_2\text{CH}_2\text{As-Ph}_3$, les diphosphines: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-CH}_2\text{CH}_2\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ et les diéthers: $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$. Les ligands ponts les plus courants sont : OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NH_2^- .

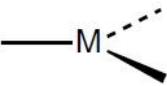
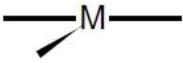
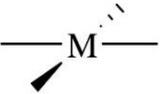
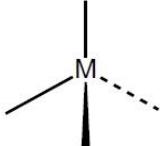
IV-Géométrie des complexes :

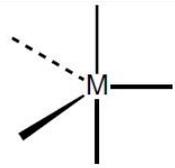
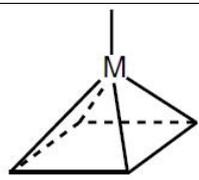
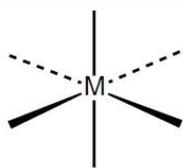
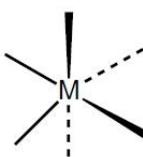
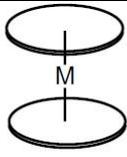
IV.1- la coordinence ou nombre de coordination :

C'est Alfred Werner (1866-1919) qui introduit en 1893 la notion de nombre de coordination pour un métal, et proposa un arrangement géométrique des ligands autour de l'atome central.

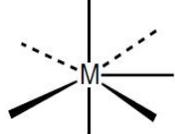
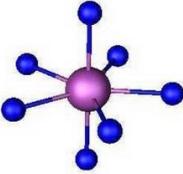
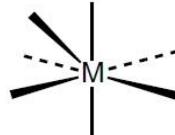
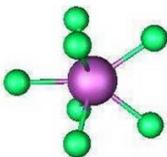
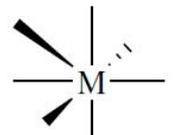
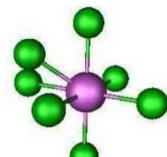
Le nombre de ligands fixés à l'atome métallique central (indice de coordination, coordinence) est un nombre entier qui fixe la géométrie du complexe. Dans le tableau suivant

La nomenclature de la géométrie des complexes de coordination.

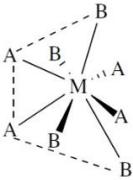
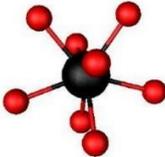
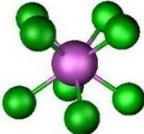
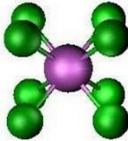
N C	NOMENCLATURE	GEOMETRIE	EXEMPLES	REF
2	Linéaire		$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	[7] [8]
3	Trigonale Plan		$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ $[\text{HgI}_3]^-$	
	Forme T		$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$	
	Trigonale Pyramide		$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$	[9]
4	Plan carré		$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ $\text{trans-PdPh}(\text{Br})(\text{PPh}_3)_2$	[10] [11] [12]
	Tétraèdre		$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{FeCl}_4]^-$ $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	

5	Trigonale Bipyramide		$[\text{CuCl}_5]^{3-}$ $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ $[\text{PF}_5]$	[13]
	Pyramide à base Carré		$[\text{Co}(\text{CNPh})_5]$ $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$	[14]
6	Octaèdre		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]$ $[\text{W}(\text{CO})_6]$	[15]
	Trigonale Prismatique		$[\text{W}(\text{Me})_6]$ $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$ $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(1,1'\text{-biiq})]^{2+}$ (1,1'-biiq=1,1'-biisoquinoline)	[16] [17]
	Pseudo-Octaédrique		Cp	



7	Pentagonale Bipyramide	 	$[\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2]$ $[\text{V}(\text{O})(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_9)_3]$ $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$	[18] [19]
	Trigonale Prismatique	 	$[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{V}(\text{CO})_5]$ K_2TaF_7	[20] [21]
	approximativement octaédrique (ligand occupe une face)	 	$[\text{V}(\text{CO})_3(\text{Pme}_3)_4]^+$ $[\text{W}(\text{CO})_4\text{Br}_3]^-$ $[\text{Ho}^{\text{III}}(\text{PhCOCHCOPh})_3(\text{H}_2\text{O})]$	[22] [23]



8	Dodécaèdre	 	$[\text{MoH}_4(\text{PR}_3)_4]$ $[\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2]_4\text{Mo}(\text{CN})_8$	[24]
	Antiprismatique Carré	 	$[\text{TaF}_8]^{3-}$ $\text{H}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 4\text{HCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	[25] [26]
	Cubique		$[\text{La}(\text{bpyO}_2)_4]^+$	

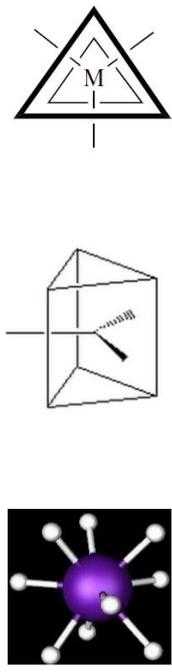
9	<p style="text-align: center;">Tricapped trigonale prismatique</p>		<p style="text-align: center;">$[\text{La}(\text{bpyO}_2)_4]^+$</p> <p style="text-align: center;">$[\text{ReH}_9]^{2-}$ dans K_2ReH_9</p>	
---	---	---	---	--

Tableau 3 : Nomenclature de la géométrie des complexes de coordination

Coordinnance plus élevée ^[27,28] :

Trois structures symétriques de coordinnance dix avec une énergie presque égale sont l'antiprisme carré tel l'ion $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{2-}$ dans le complexe $\text{K}_4[\text{Th}(\text{O}_2\text{CCO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le prisme trigonal et le tétradecaèdre. Ces géométries sont plus stables que l'antiprisme pentagonal, le prisme pentagonal et le prisme carré.

La coordinnance onze est très rare ($[\text{Th}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3] \text{NO}_3^-$ est bidentate), par contre la coordinnance douze existe et sa géométrie se présente sous forme de l'icosaèdre ^[29] (Un exemple de l'icosaèdre est : l'ion $\text{Th}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ dans le complexe $\text{Mg}[\text{Th}(\text{NO}_3)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et le cuboctaèdre $[\text{Zr}^{\text{IV}}(\eta^3-\text{BH}_4)_4]$ et l'anticuboctaèdre.

L'ion $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$, (**figure A**) possède la géométrie d'un icosaèdre tordue.

La coordinence 14 avec une géométrie hexagonale antiprismatique bicouronné.
Un nombre plus élevé de coordination, jusqu'à 16, sont connus, en particulier parmi les composés organométalliques et les borohydrides.

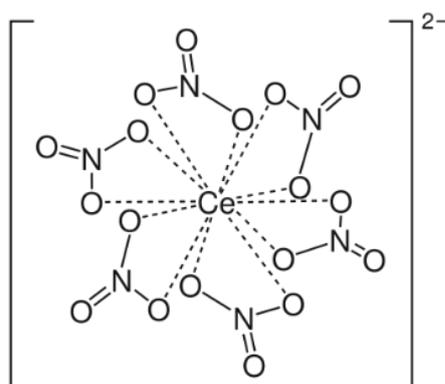


Figure A

IV-2- ISOMERIE :

Les géométries octaédrique, plan carré, tétraédrique, pyramide base carrée et bipyramide trigonale sont les plus courantes pour les complexes de coordination.

Pour certaines de ces géométries, il peut y avoir différents isomères.

IV-2-1-ISOMERIE CIS-TRANS :

On parle d'isomérisme **cis** lorsque les ligands de même type sont sur des sommets adjacents et de **trans** s'ils sont sur des sommets opposés.

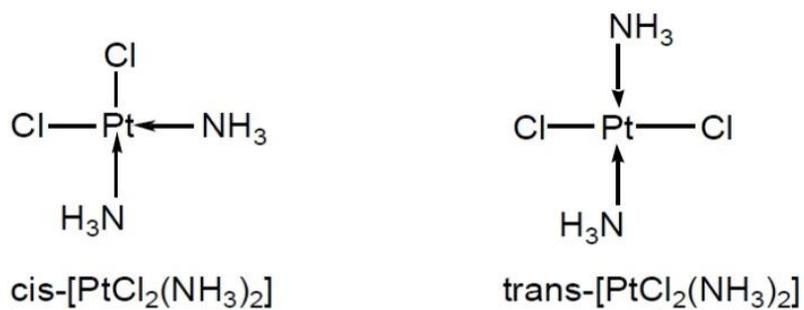


Figure 1 : isomérisation cis et trans du complexe diamminedichloroplatine(II)

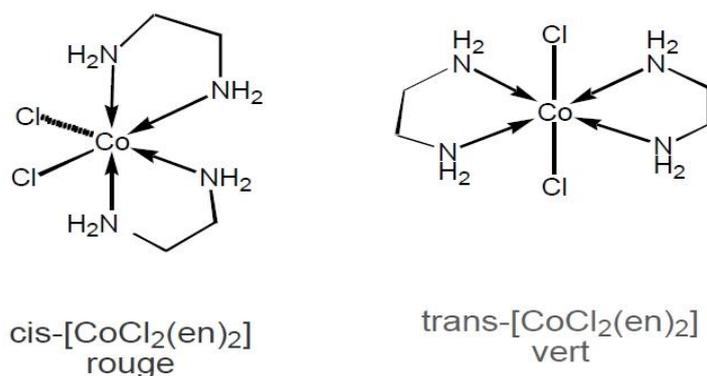


Figure 2 : Isomérisation Cis et Trans du complexe diéthylènediamine dichlorocobalt(II)

IV-2-2-Isomérisation fac-mer :

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

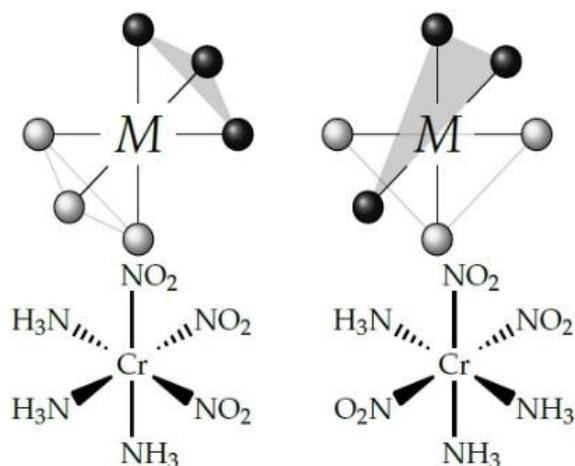


Figure 3 : À gauche, le fac-trinitrotriamminechrome(III), à droite l'isomère mer.

IV-2-3- Isomérisation Δ et Λ :

En géométrie octaédrique il existe deux énantiomères pour l'isomère fac.

Pour savoir s'il s'agit de l'énantiomère Δ ou Λ , il faut regarder selon l'axe passant par le milieu de la face formée par les ligands identiques.

Si pour superposer les deux faces il faut tourner la face supérieure vers la Droite alors le complexe est Λ , sinon, il est Δ .

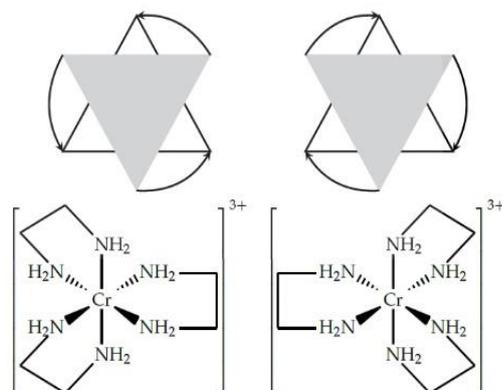


Figure 4 : À gauche, le Δ -tris(éthylènediamine)chrome(III), à droite l'isomère Λ .

REFERENCES :

- [1] a) F.A. Cotton - Quadruple Bonds and Other Metal to Metal Bonds,
Chem. Soc. Rev. 4, 27, (1975) ; *Acc. Chem. Res.* 2, 240, (1969) ;
b) F.A. Cotton, R.A. Walton - *Multiple Bonds Between Metal Atoms*,
Wiley, New York, (1982).
- [2] P. Chini - Large Metal Carbonyl Clusters, *J. Organomet. Chem.* 200, 37, (1980) ;
Adv. Organomet. Chem. 14, 285, (1976).
- [3] G. Schmid Ed. - *Transition Metal Clusters and Colloids*, VCH, Weinheim, (1994) ;
G. Schmid - *Nanoparticles. From Theory to Application*, Wiley-VCH, Weinheim, (2004).
- [4] D. Astruc, *Chimie Organometallique*, Ed. EDP Sciences. (2000).
- [5] Prof. Franzpeter Emmenegger, Les réactions de transfert de ligands, Université de
Fribourg Département de Chimie.
- [6] F. Albert cotton, Geoffrey Wilkinson, Paul L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry.*,
6, 170, (1930).
- [7] H.M Maurer and A. Weiss, *J. Chem.Phys.*69, 4046, (1978).
- [8] J.L. Hoard, « *The crystal structure of potassium silver cyanide* », *Zeitschrift für
Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, 84, 231-255, (1933).
- [9] T. J. Henly; J. R. Shapley; A. L. Rheingold, *Journal of organometallic chemistry* Y. 310,
1, 55-65, (1986).
- [10] C.M. Harris, S. E. Livingstone, *Rev.Pure Appl.Chem.*, 12, 16, (1962).
- [11] D. R. Coulson, *Inorg. Synth.*, 28, 107, (1990).
- [12] P. Fitton, E. A. Rick, *J. Organomet. Chem.*, 28, 287, (1971).
- [13] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 32, 933-938, (1960).
- [14] A. Haaland, A.Hammel, K. Rypdal and H. V. Volden, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 4547-
4549, (1990).
- [15] G. E. McCasland, R. Horvat and M. R. Roth, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2399-2402, (1959).
- [16] (a) A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, and H. V. Volden, *J. Am. Chem. Soc.*,
112, 4547-4549, (1990).
(b) R. A. Andersen, E. Carmona-Guzman, J. F. Gibson, G. Wilkinson, *J. Chem.
Soc., Dalton Trans.*, 2204, (1976).

- [17] M. T. Ashby, G. N. Govindan and A. K. Grafton, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 4801-4809, (1994).
- [18] D. Rehder, W. Priebisch and M. von Oeynhausen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28, 1221, (1989).
- [19] R. Short, M.B. Hursthouse, T.G. Pural, J.D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 407, (1987).
- [20] J. E. Ellis, T. G. Hayes and R. E. Stevens, *J. Organomet. Chem.*, 216, 191, (1981).
- [21] A.F. Wells. *Structural Inorganic Chemistry* 5th edition Oxford Science Publications ISBN 0-19-855370-6, (1984).
- [22] J. P. Charland, E. J. Gabe, J. E. McCall, J. R. Morton and K. F. Preston, *Acta Crystallogr. Sect.*, C 43, 48, (1987).
- [23] A. Zalkin, D.H. Templeton, D.G. Karraker, Crystal and molecular structure of the hepta coordinate complex tris(diphenylpropanedionato)aquoholmium, $\text{Ho}(\text{PhCOCHCOPh})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem.*, 8 (12), pp 2680–2684, (1969).
- [24] S. S. Basson, J. G. Leipoldt and A. J. van Wyk, *Acta Crystallogr.*, Sect. B 36, 2025, (1980).
- [25] S. S. Basson, L. D. C. Bok and J. G. Leipoldt, *Acta Crystallogr.*, Sect. B 26, 1209, (1970).
- [26] L. D. C. Bok, J. F. Leipoldt and S. S. Basson, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 392, 303, (1972).
- [27] M. C. Favas and D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, 28, 309, (1981).
- [28] D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, (1982), D. L. Kepert in G. Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. McCleverty (eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry.*, Pergamon Press, Oxford., 1, 31, (1987).
- [29] A. Thomas. Beineke; J. Delgaudio., "Crystal structure of ceric ammonium nitrate". *Inorg. Chem.* 7 (4): 715–721, (1968).

CHAPITRE II :

La pyridine et ses dérivés

I-Introduction :

La pyridine ou azine (C_5H_5N), est un composé hétérocyclique aromatique qui se rapproche de la structure du benzène où un des groupements CH est remplacé par un atome d'azote.

Elle a été découverte en 1851 par le chimiste Thomas Anderson grâce à des études sur la distillation de l'huile d'os et de matières animales ; Le mot pyridine provient du grec "pyr" le feu et "idine" est le suffixe utilisé pour les bases aromatiques ^[1]. La structure de la pyridine a été établie en 1869-1870 par Wilhelm Körner et James Dewar ^[2]. La découverte de sa structure a permis le développement de plusieurs voies de synthèse ^[1] : en 1877, William Ramsey réalise la synthèse de la pyridine à partir d'acétylène et d'acide cyanhydrique. Puis en 1882, Arthur Hantzsch réalise lui aussi une synthèse de la pyridine (**Figure 1**).

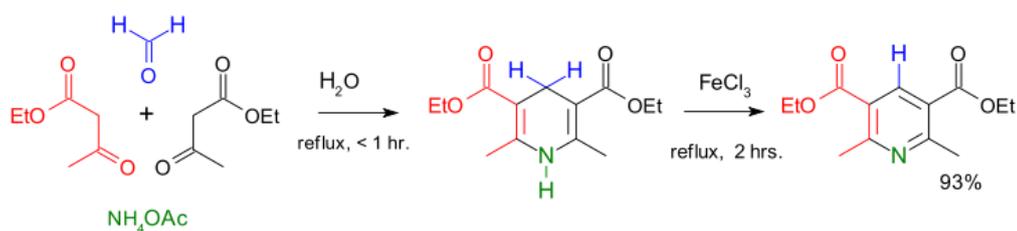


Figure 1 : la synthèse de Hantzsch

II-Aromaticité :

La pyridine est un composé aromatique qui vérifie la règle de Hückel. Les électrons délocalisés sont ceux des trois doubles liaisons soit six électrons. Chaque carbone apporte un de ses électrons π dans la délocalisation et l'azote également hybridé sp^2 apporte le sixième électron. La pyridine possède une énergie de résonance de 117 kJ par mole, inférieure à celle du benzène mais supérieure à celles du thiophène, du pyrrole et du furane ^[3].

Toutes les liaisons carbone-carbone sont de même longueur (1.39 Å), intermédiaire entre la longueur d'une liaison C-C simple (1.54 Å) et d'une liaison double C=C (1.34 Å). Les deux liaisons carbone-azote ont la même longueur (1.37 Å), plus courte qu'une liaison simple C-N (1.47 Å) et plus longue qu'une liaison double C=N (1.28 Å).

La pyridine n'est pas un composé absolument plat à cause de la géométrie des liaisons de l'azote. L'atome d'azote possède un doublet électronique libre équatorial, non délocalisé dans le système π aromatique, la paire libre de l'azote est dans une orbitale sp^2 dans le plan de la molécule. Seul un électron dans l'orbital p complète l'arrangement électronique de manière à rendre le cycle aromatique. L'azote ne fait donc pas jouer son caractère mésomère donneur, et seul son caractère inductif attracteur influence le reste du système p. L'atome d'azote exerce donc dans le cycle un effet inductif attracteur et mésomère attracteur. L'azote n'apporte pas de densité électronique supplémentaire, Un effet mésomère attracteur oriente la délocalisation des charges électroniques et affecte une charge électronique sur l'azote dans les quatre formes limites de la pyridine (**Figure 2**).

L'atome d'azote de la pyridine peut être protoné par réaction avec des acides et forme un cation aromatique appelé ion pyridinium. Le nombre d'électrons délocalisés dans l'ion pyridinium est le même que pour la pyridine, soit six électrons. La charge positive de ce cation est alors stabilisée sur tout le cycle par effet mésomère, L'ion pyridinium est iso électronique au benzène à la différence que l'azote porte une charge.

La charge positive diminue les densités électroniques des carbones du cycle notamment pour les carbones qui sont proches de l'azote. Les réactions avec les nucléophiles sont plus faciles avec le pyridinium qu'avec la pyridine, mais les réactions avec les électrophiles sont au contraire rendues plus difficiles.

La délocalisation de la charge positive dans le cycle pyrimidique rend le cation plus stable et moins réactif qu'un cation non stabilisé.

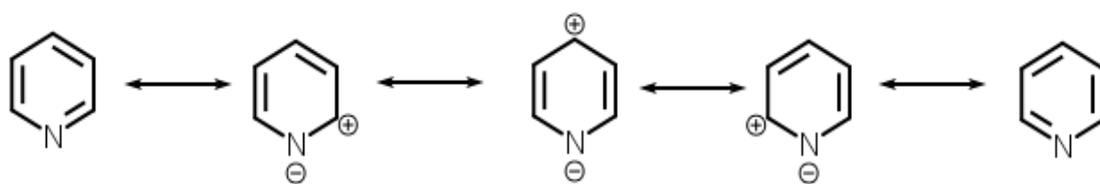


Figure 2 : forme mésomères de la pyridine

III-Synthèse de la pyridine :

Probablement la synthèse de la pyridine conceptuellement serait une simple extension basée sur la synthèse de pyrrole Paal-Knorr. En d'autres termes...

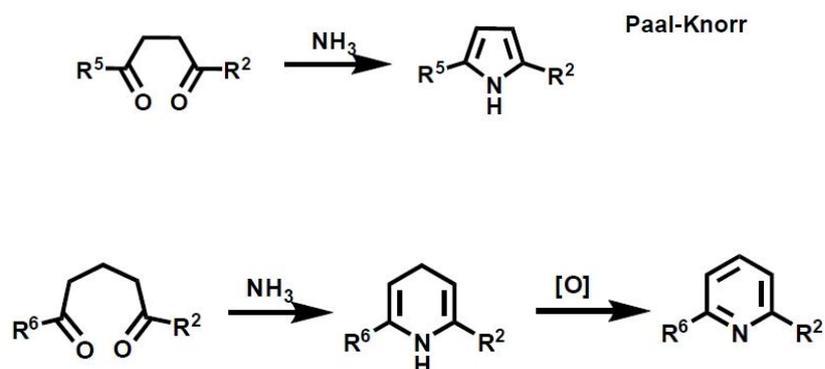


Figure 3 : réaction de Paal-Knorr

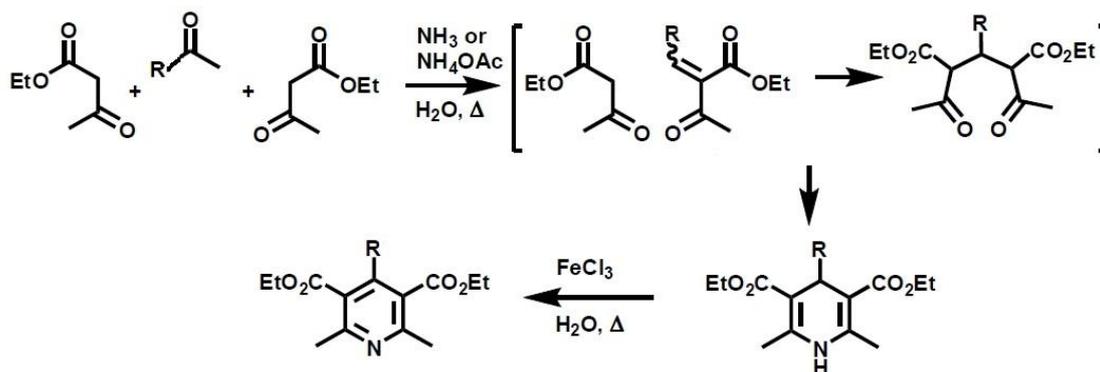


Figure 4 : synthèse de Hantzsch

IV-Substitution sur la pyridine :

IV-1-substitution électrophile :

Les substitutions électrophiles aromatiques sont difficiles à effectuer car la pyridine est moins réactive que le benzène, et l'ion pyridinium est encore moins réactif que la pyridine pour les substitutions électrophiles.

Lorsqu'une réaction de substitution électrophile a lieu, elle se déroule en position 3 et 5 de la pyridine, qui sont les positions les plus riches en électrons.

La réaction de substitution est difficile car elle doit avoir lieu sur le sel de pyridinium ou bien sur la petite quantité de pyridine non protonée qui est présente et non complexée avec l'électrophile.

La présence de substituants donneurs d'électrons va augmenter la facilité de la réaction. Cependant, le passage par un N-oxyde de pyridine est préférable pour faire des réactions de substitutions électrophiles et permet d'obtenir de meilleurs rendements.

Les réactions classiques de substitutions électrophiles aromatiques telles que l'alkylation de Friedel-Crafts ou l'acylation de Friedel-Crafts n'ont tout simplement pas lieu. En effet, les acides de Lewis catalysant celles-ci coordonnent l'azote pour le rendre encore plus électroattracteur et les réactions de Friedel-Crafts ont lieu sur l'azote et non sur les carbones de la pyridine. Il est aussi possible d'alkyler ou d'acyler l'azote avec un halogénure d'acide ou d'alkyle sans acide de Lewis et sans autre nucléophile dans le milieu réactionnel. La réaction de Mannich n'a pas lieu avec les pyridines sauf si elles sont substituées par des groupements électrodonneurs.

La nitration de la pyridine est difficile et nécessite des conditions fortes. À 370 °C, la pyridine réagit avec l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique concentré pour conduire à la 2-nitropyridine (94 %) et à la 3-nitropyridine (6 %). La présence de groupements méthyles sur la pyridine favorise la nitration mais ces groupements sont partiellement oxydés en acide carboxylique, ces groupements peuvent être éliminés par décarboxylation.

Ainsi la luthidine et la collidine permettent d'obtenir la 3-nitropyridine après une nitration et une décarboxylation. De même, la présence d'un groupement hydroxyde ou amine sur la

pyridine favorise la nitration. La 4-aminopyridine est nitrée sur la fonction amine puis se transforme en 4-amino-3-hydroxypyridine par réarrangement. La 2-hydroxypyridine est nitrée en position 4.

Cependant un autre moyen d'obtenir la 4-nitropyridine est d'utiliser une pyridine N-oxyde avec un rendement de 85 % en présence d'acide sulfurique et d'acide nitrique.

A 320 °C, la sulfonation avec de l'oléum conduit à l'acide 3-sulfonique en petite quantité. À 360 °C le produit formé est l'acide 4-sulfonique.

La réaction peut avoir lieu à plus basse température avec un catalyseur autour de 220 °C en présence de sulfate mercurique. La pyridine réagit avec les halogènes pour donner des composés cristallisés ou solubles dans le tétrachlorométhane.

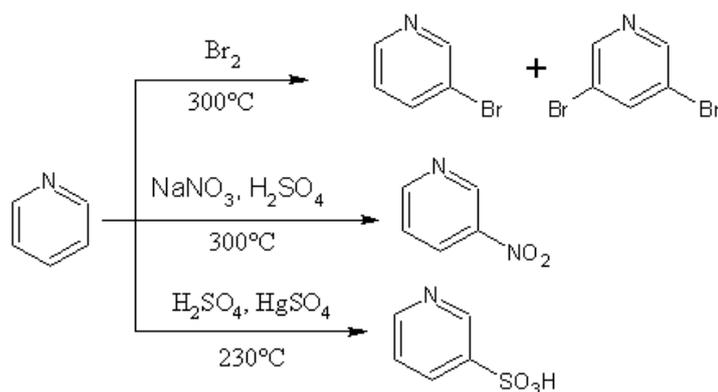


Figure 3 : exemple de substitution électrophile

IV-2-Substitution nucléophile :

Généralement, les réactifs nucléophiles effectuent une substitution : d'abord en position 2 et 6 puis en position 4 (bien que certains réactifs fassent l'inverse).

L'attaque d'un nucléophile sur la pyridine est suivie de la perte d'un hydrure. La réaction n'est donc pas favorisée thermodynamiquement car l'hydrure est un très mauvais groupe partant et le départ de l'hydrure nécessite des conditions expérimentales vigoureuses.

Par contre, si la réaction a lieu sur une pyridine halogénée, la réaction est plus facile car l'ion halogénure est un bon groupe partant.

Les 2-halopyridines sont de très bons substrats pour les réactions de substitution nucléophile.

Les 4-halopyridines sont des substrats un peu moins bons. Les 3-halopyridines sont très peu réactives.

La réaction de Chichibabin est une réaction de substitution nucléophile où un hydrure^[4] est remplacé par un groupement amidure. L'action de l'amidure de sodium, de baryum ou de potassium sur la pyridine conduit à la 2-aminopyridine. La réaction peut avoir lieu à sec mais en général, elle s'effectue dans les solvants aromatiques en ébullition.

Les groupements hydroxyle, sulfate ou amide en position 2 ou 6 sur la pyridine peuvent aussi être substitués au cours de cette réaction. Dans cette réaction, les 3-alkylpyridines sont substituées en position 2 par un groupement amine tandis que les 2 et 4-alkylpyridine ont du mal à réagir car l'amidure a tendance à arracher un proton de la chaîne alkyle pour former un carbanion qui réagit moins bien avec les nucléophiles.

La pyridine en présence de soude subit une attaque nucléophile de l'ion hydroxyde pour former la 2-hydroxy-1,2-dihydropyridine qui est oxydée en 2-pyridone avec un faible rendement.

La réaction des pyridines avec des alkyllithium ou des aryllithium conduit à des sels de lithium qui peuvent être parfois isolés mais qui en général perdent de l'hydrure de lithium pour être oxydés par le dioxygène et donner des pyridines substituées. La même réaction avec les organomagnésiens est possible mais plus difficile.

Les substitutions électrophiles seront donc orientées vers les positions 3 ou 5 (β), tandis que les attaques des réactifs nucléophiles se feront préférentiellement en position 2 ou 6 (α) puis en position 4 (γ).

Le doublet libre de l'azote, localisé dans une orbitale hybridée sp^2 , n'étant pas délocalisé, il confère à cet atome un caractère basique. La pyridine est une base faible avec un pK_a : 5,23 (pipéridine, pK_a : 11,22 ; pyrrole, pK_a : - 0,27, triéthylamine pK_a : 9,8).

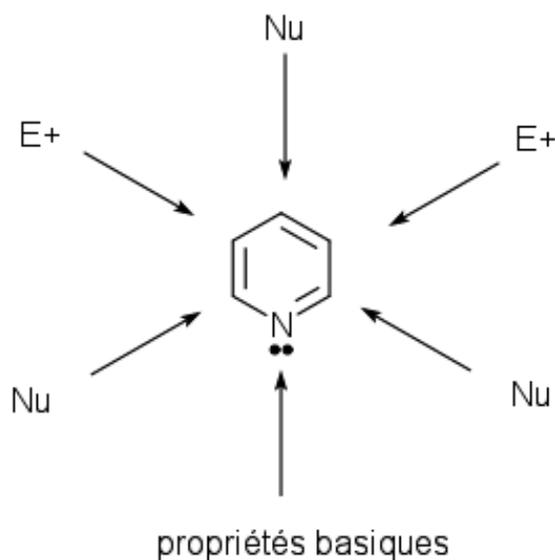


Figure 4 : Réactivité générale de la pyridine avec les nucléophiles Nu et les électrophiles E^+

V- Dérivés de la pyridine :

V-1- La 4-diméthylaminopyridine :

La 4-diméthylaminopyridine souvent abrégée **DMAP** est un dérivé de la pyridine avec une fonction diméthylamine en position para et de formule $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{N}$.

Ce solide incolore est un catalyseur nucléophile utile dans un grand nombre de réactions comme des estérifications avec des anhydrides, la réaction de Baylis-Hillman, des hydrosilylations, des tritylations, le réarrangement de Steglich, la synthèse de Staudinger de β -lactames et encore beaucoup d'autres.

Des analogues chiraux de la DMAP sont utilisés dans des expériences de résolution cinétique, principalement, des alcools secondaires et d'auxiliaires d'Evans de type amide^[5,6,7].

Synthèse :

La 4-diméthylaminopyridine peut être synthétisée par un protocole en deux étapes et partant de la pyridine. Celle-ci est oxydée en un cation 4-pyridylpyridinium qui réagit alors avec la diméthylamine^[8]:

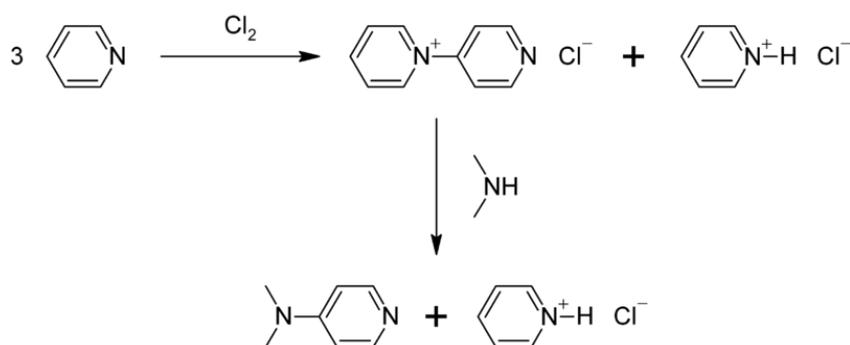


Figure 5 : synthèse de la DMAP

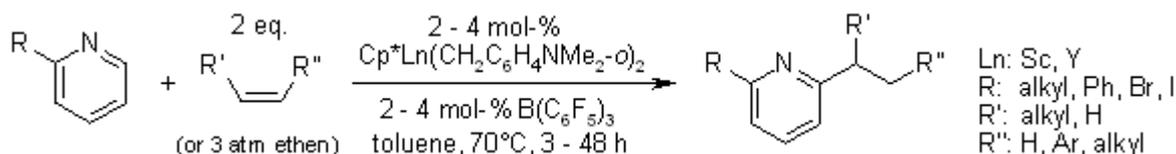
V-2- La 1,10-phénanthroline :

La 1,10-phénanthroline ou orthophénanthroline est un composé organique de formule brute $C_{12}H_8N_2$, formé de trois cycles aromatiques adoptant la disposition du phénanthrène.

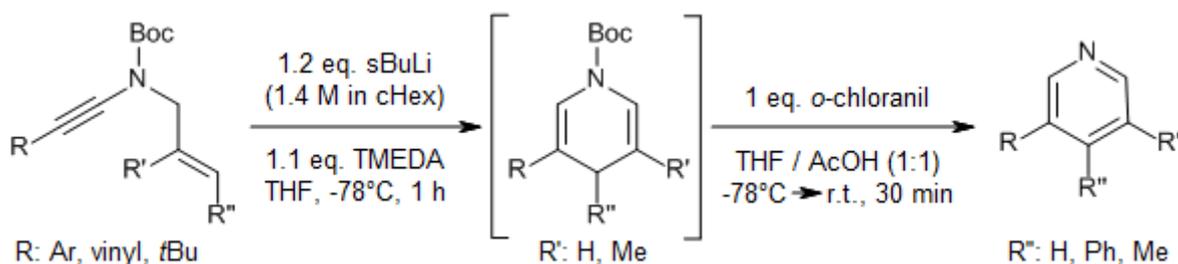
Les deux cycles opposés contiennent chacun un atome d'azote se faisant face. Elle fait partie des ligands bidentates. À ce titre, elle est susceptible de former des complexes, avec le fer par exemple. Seul le fer ferreux $Fe^{(II)}$ ou Fe^{2+} forme un complexe stable avec l'orthophénanthroline de couleur rouge orangé. On nomme ce complexe ferroïne et il se prête bien à l'analyse colorimétrique ou photométrique à une longueur d'onde de 510 nm.

L'orthophénanthroline est souvent abrégée *o*-phen et a les mêmes propriétés chélatantes que les bipyridines. La forme mono hydratée possède un point de fusion de 117 °C.

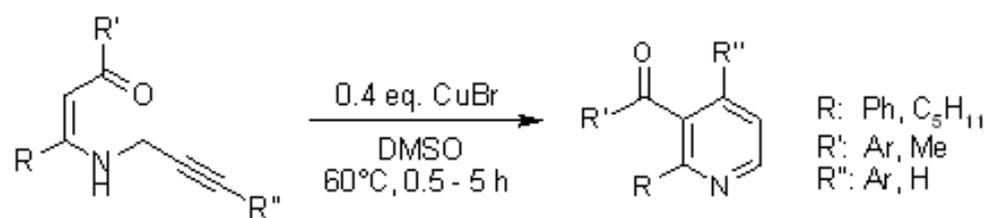
V-3- Quelques récentes synthèses des dérivés de la pyridine :



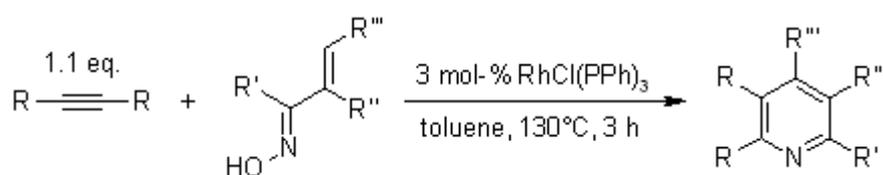
Synthèse 1^[9]



Synthèse 2^[10]



Synthèse 3^[11]



Synthèse 4^[12]



Synthèse 5^[13]

REFERENCES :

- [1] Gavin. D. Henry, «De novo synthesis of substituted pyridines» *Tetrahedron*, vol.60, n° 29 ,juillet 12 .6043-6061, (2002).
- [2] Alan J. Rocke, « *Koerner, Dewar, and the Structure of Pyridine* », *B. Hist. Chem.*, n° 2, 4-6, (1988).
- [3] R. Milcent et F. Chau, *Chimie organique hétérocyclique : Structures fondamentales, chimie et biochimie des principaux composés naturels*, EDP Sciences,8 ,46, ((2003.
- [4] A.E. Chichibabin, « *New reaction for compounds containg the pyridine nucleus* », *Zhurnal Russkago Fiziko-Khimicheskago Obshchestva*, vol. 46, 1216-1236,) 1914).
- [5] Donald J Berry, Charles V Digiovanna, Stephanie S Metrick and Ramiah Murugan, « *Catalysis by 4-dialkylaminopyridines* », *Arkivoc*, 201–226, (2001).
- [6] G .Höfle, W .Steglich, H.Vorbrüggen, « *4-Dialkylaminopyridines as Highly Active Acylation Catalysts* », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 17, 569–583,) 1978).
- [7] P. Ryan,Wurz,« *Chiral Dialkylamine Catalysts in Asymmetric Synthesis* », *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 12, 5570–5595,) 2007).
- [8] Shinkichi Shimizu, Nanao Watanabe, Toshiaki Kataoka, Takayuki Shoji, Nobuyuki Abe, Sinji Morishita, Hisao Ichimura, *Pyridine and Pyridine Derivatives in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry"*, Wiley-VCH, Weinheim, (2007).
- [9] B.-T. Guan, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 18066-18089, (2011).
- [10] W. Gati, M. M. Rammah, M. B. Rammah, F. Couty, G. Evano, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 9078-9081,(2012).
- [11] S. Cacchi, G. Fabrizi, E. Filisti, *Org. Lett.*, 10, 2629-2632, (2008).
- [12] K. Parthasarathy, M. Jeganmohan, C.-H. Cheng, *Org. Lett.*, 10, 325-328, (2008).
- [13] H. Yan, S. Yang, X. Gao, K. Zhou, C. Ma, R. Yan, G. Huang, *Synlett*, , 23, 2961-2962, (2012).

Chapitre III :

Etude structurale du complexe
 $[\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{N}_3)_2]_n$

I-Introduction :

Effet Jahn-Teller :

L'effet Jahn-Teller Connu aussi en tant que « Distorsion Jahn-Teller », a été proposé dans un théorème publié en 1937 par Hermann Arthur Jahn et Edward Teller, dans lequel ils démontrent que toute molécule non-linéaire possédant un niveau électronique fondamental dégénéré subira une distorsion géométrique qui lèvera cette dégénérescence, ce qui aura pour effet de diminuer l'énergie totale de la molécule^[1]. Cet effet est observé dans les complexes octaédriques de certains métaux de transition hexacoordinés.

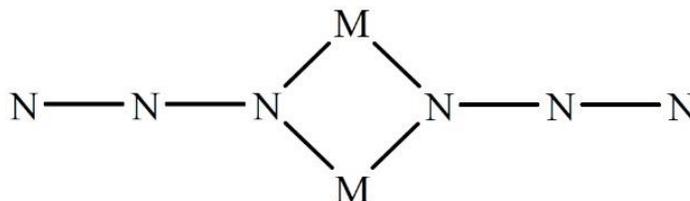
En particulier, le cuivre (II), le chrome (II) et le manganèse (III). placé dans un champ de ligand octaédrique, les cinq orbitales d dégénérées d'un métal de transition se divisent en deux groupes d'orbitales, (d_{xy} , d_{yz} et d_{xz}) T_{2g} et la E_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}).

Les orbitales T_{2g} sont donc triplement dégénérées tandis que les orbitales E_g sont doublement dégénérées. L'ion Cu^{2+} étant de configuration d^9 , le niveau E_g contient trois électrons dont l'un n'est pas apparié. Les deux orbitales du niveau E_g étant dégénérées, l'électron célibataire peut se placer indifféremment dans l'une ou l'autre des orbitales $d_{x^2-y^2}$ ou d_{z^2} , conduisant à l'existence d'un niveau fondamental dégénéré, ce qui donne lieu à l'effet Jahn-Teller.

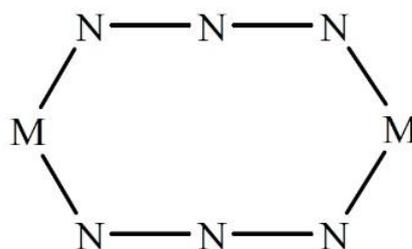
Ce type de complexe va subir une distorsion le long d'un des axes de symétrie quaternaire (l'axe z), ce qui a pour effet de lever la dégénérescence orbitale et de diminuer l'énergie totale du complexe. Cette distorsion se manifeste généralement par une élongation des distances métal-ligand le long de l'axe z, mais peut occasionnellement provoquer un raccourcissement de cette liaison. Lorsque ce type de distorsion se produit, cela a pour effet de diminuer la répulsion électrostatique entre le doublet électronique du ligand, qui est une base de Lewis, et les électrons du métal central possédant une composante selon l'axe z, diminuant ainsi l'énergie du complexe.

L'Anion Azoture :

L'anion azoture N_3^- est linéaire, en raison de son caractère versatile, est capable de se lier au centre métallique de cuivre suivant deux modes différents : le mode 'end-on'^[2,3] (**A**) et le mode 'end-to-end'^[2,4] (**B**) pour donner des complexes avec différents éléments de transition en présence soit d'une base de Schiff, soit d'autres ligands organique polydentes. La représentation de ces deux modes est donnée en Schéma.



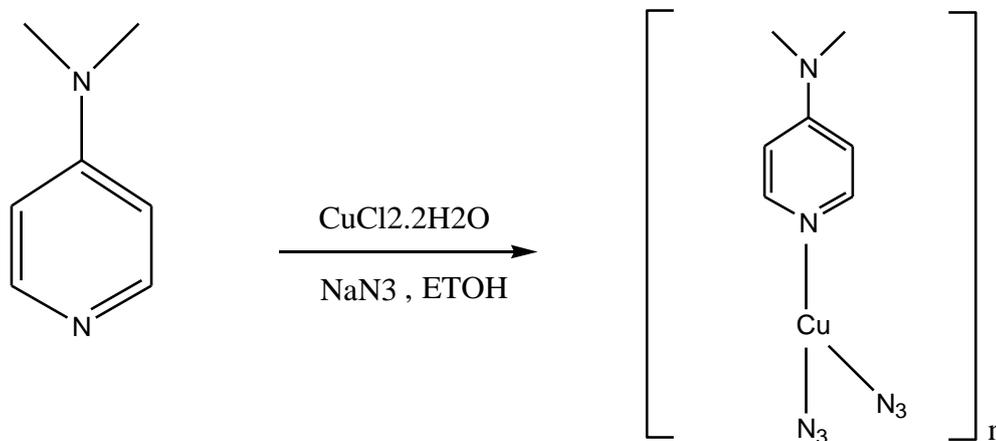
A - Mode End-On



B - Mode End to End

II. Synthèse :

Le complexe a été synthétisé à partir de 4-diméthylaminopyridine (1 mmole, 0.1570 g) dissout dans l'éthanol et ajouté à une solution de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.54 mmole, 0.05 g) dissout lui aussi dans l'éthanol, ensuite une solution éthanolique de NaN_3 (0.75 mmole, 0.0487g) a été ajoutée, le tout a été maintenu sous agitation à température ambiante. Le mélange a été filtré et la solution résultante a été évaporée à température ambiante jusqu'à formation de cristaux.



III-Etude cristallographique du complexe $[\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{N}_3)_2]_n$:

III-1-Enregistrement des intensités :

La collection des données a été effectuée à 293K à l'aide d'un diffractomètre à géométrie kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation K_α de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire en θ allant de $1.9^\circ - 29^\circ$.

Un monocristal de bonnes dimensions a été choisi et monté sur une tige de verre.

Les conditions d'enregistrement et les paramètres de maille sont consignés dans le tableau 1.

III-2-. Résolution et affinement de la structure :

La structure a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction du complexe $[\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{N}_3)_2]_n$ à l'aide du logiciel WinGX^[5] où le modèle structural a été proposé par les méthodes directes à l'aide du programme Sir(92)^[6], puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du programme SHELXL97^[7].

Tous les atomes d'hydrogène ont été placés par calcul géométrique ; les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique anisotropes, les distances interatomiques et les angles de liaisons sont consignés respectivement dans les tableaux 1 et 2 (Annexe).

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin Ortep^[8], Mercury^[9], Pluton.

<p><u>Données cristallographiques :</u></p> <p>[Cu (DMAP)(N₃)₂]_n DMAP = 4-diméthylaminopyridine. Masse molaire = 693.52 g/mole Monoclinique P 2₁/c N^o14 Paramètres de maille :</p> <p>a = 5.1480 (5)Å b = 20.9650 (5)Å c = 10.5680 (5)Å β = 112.481 (5)^o</p> <p>V = 1053.90(26) Å³ Z = 4 d = 1.70</p> <p><u>Condition d'enregistrement :</u></p> <p>Diffractomètre Apex II Kappa CCD T = 293 K Mode de balayage : ω/2θ</p> <p>5715 réflexions mesurées. 1851 réflexions indépendantes. 1611 réflexions avec I>2σ(I).</p> <p><u>Affinement :</u></p> <p>R_{int} = 0.0254 R1 (all data) = 0.0468 R1 (obs data) = 0.0374 R_(sigma) = 0.0289 wR2 = 0.1488 S (Goof) = 1.113 1851 réflexions 146 paramètres</p>	<p>F(000) = 547.7 Facteur d'absorption : 2.059 mm⁻¹</p> <p>θ_{min} = 1.9° θ_{max} = 29°</p> <p>h = -6 -----6 k = -24-----24 l = -12-----12</p> <p>Δρ_{max} = 0.6700 e.Å⁻³ Δρ_{min} = -1.0500 e.Å⁻³</p>
--	--

Tableau 1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

IV-Description de la Structure :

IV-1-Unité asymétrique :

Le Complexe cristallise dans le système Monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$ avec les paramètres de maille donnés dans le tableau 1. Ce complexe est à structure polymérique dont l'unité asymétrique est présentée sur la **figure 1**.

L'unité est une molécule de 4-diméthylaminopyridine lié à un atome de cuivre par l'atome d'azote N7, et de deux ponts azide liés aussi à l'atome de cuivre via N1 et N4 formant un T.

Les liaisons C-C varient entre 1.365-1.368 Å pour les liaisons doubles, et entre 1.410-1.413 Å pour les liaisons simples, les liaisons N-C varient entre 1.343-1.351 Å pour les liaisons doubles et 1.45-1.46 Å pour les liaisons simples.

Les angles C-C-C du noyau aromatique varient entre $115.86^\circ - 120.30^\circ$. Les distances et les angles entre les atomes de carbone et d'azote sont comparables à la littérature^[10].

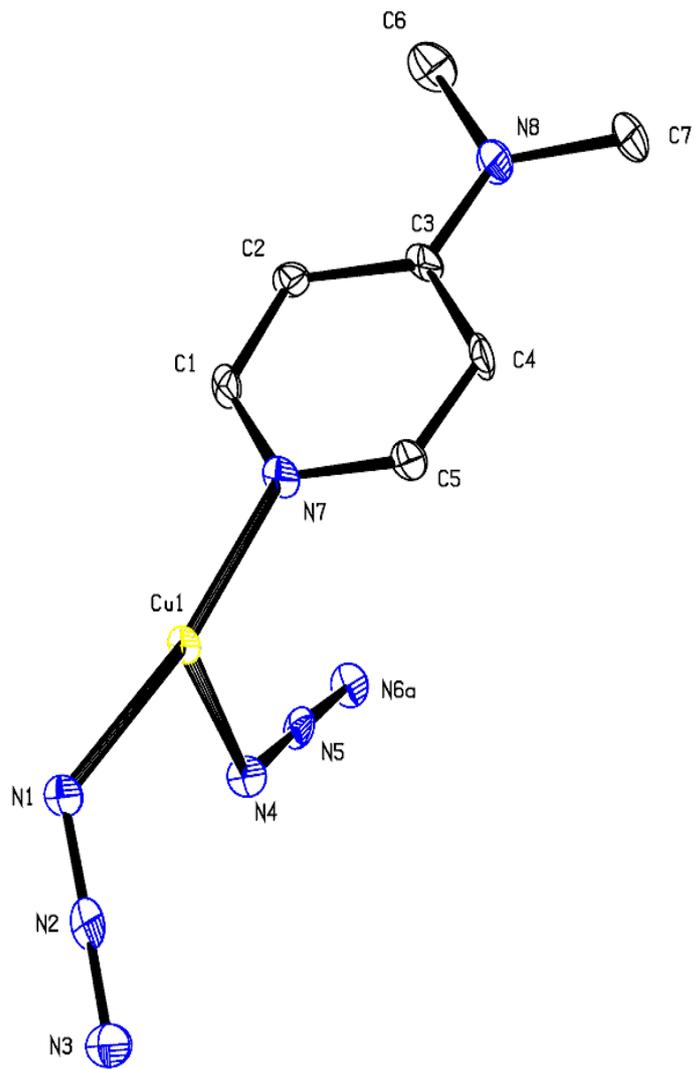


Figure 1 : l'unité asymétrique du [Cu (DMAP)(N₃)₂]_n

IV-2-Le dimère :

Le dimère est formé par deux unités asymétriques (**Figure 2**) liées par les atomes de cuivre et les ponts azide (Cu1-N1_A et Cu1_A-N1), d'où le premier pont azide (N1-N2-N3) pont deux atomes de cuivre en mode End-on via l'atome d'azote N1, le second (N4-N5-N6) est lié avec deux atomes de cuivre en mode end to end via les atomes N4 et N6, chaque atome N6 est lié à un atome de cuivre du dimère voisin.

Le dimère se développe en zigzag suivant l'axe b généré par l'axe Hélicoïdal 2₁ (**Figure 3**).

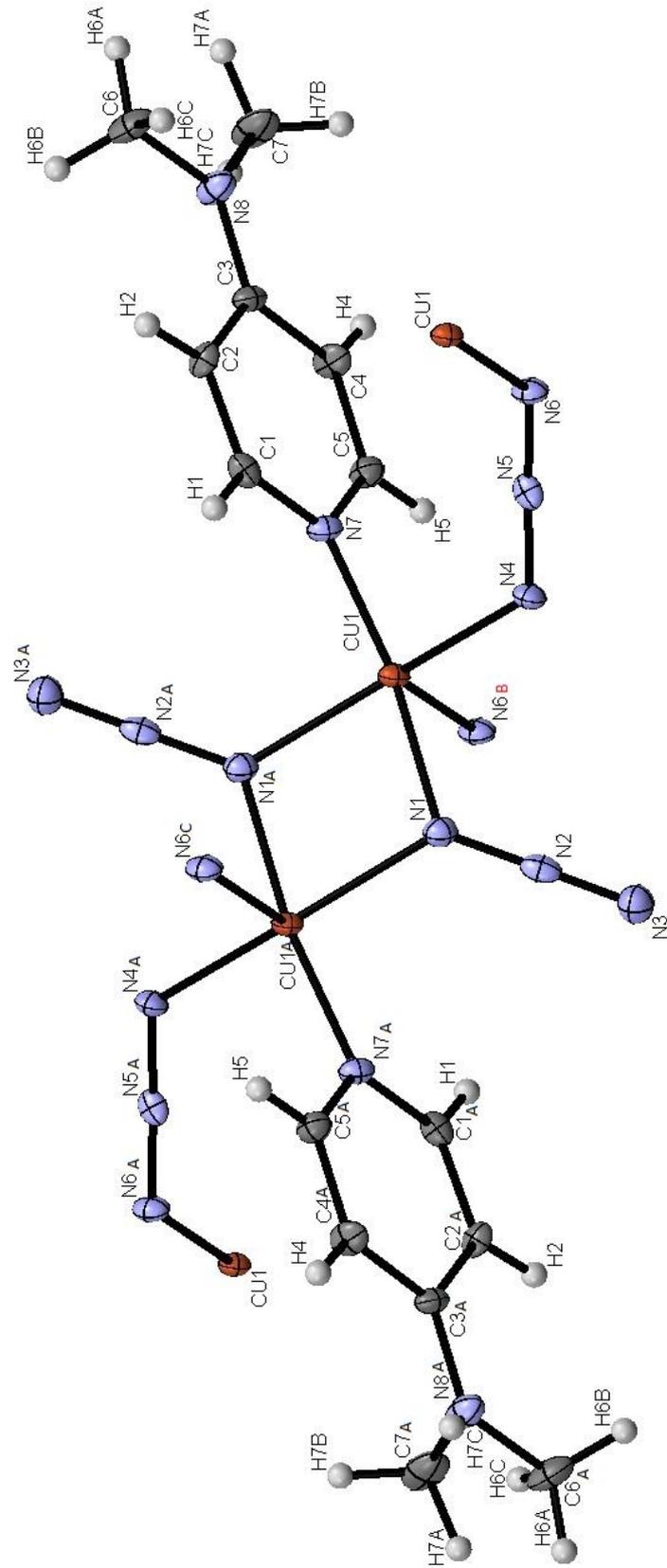


Figure 2 : représentation ORTEP du dimère

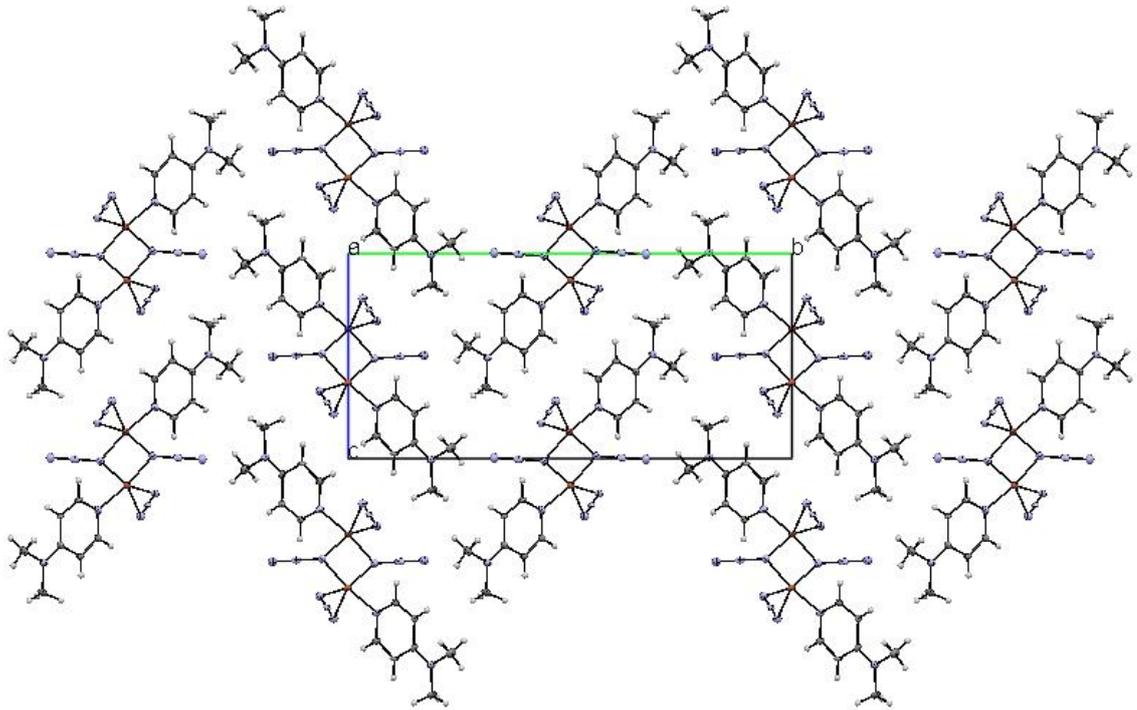


Figure 3 : projection Sur le plan (100)

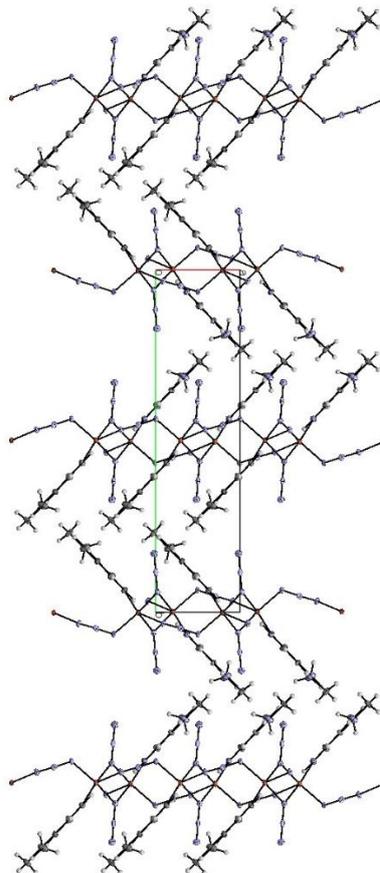


Figure 4 : projection Sur le plan (001)

Chaque dimère est lié à un autre via les atomes N4 et N6 ($\text{Cu1}_{\text{Da}}\text{-N6}_{\text{Dc}}$ et $\text{Cu1}_{\text{Da}}\text{-N6}_{\text{Db}}$) (**Figure 2**), constituant un enchainement uni dimensionnel, ces enchainements de dimères forment un polymère 1D, se propageant suivant l'axe a (**Figure 5**). L'enchainement des dimères est assuré par les ponts azide (N4-N5-N6) grâce à son mode End to End.

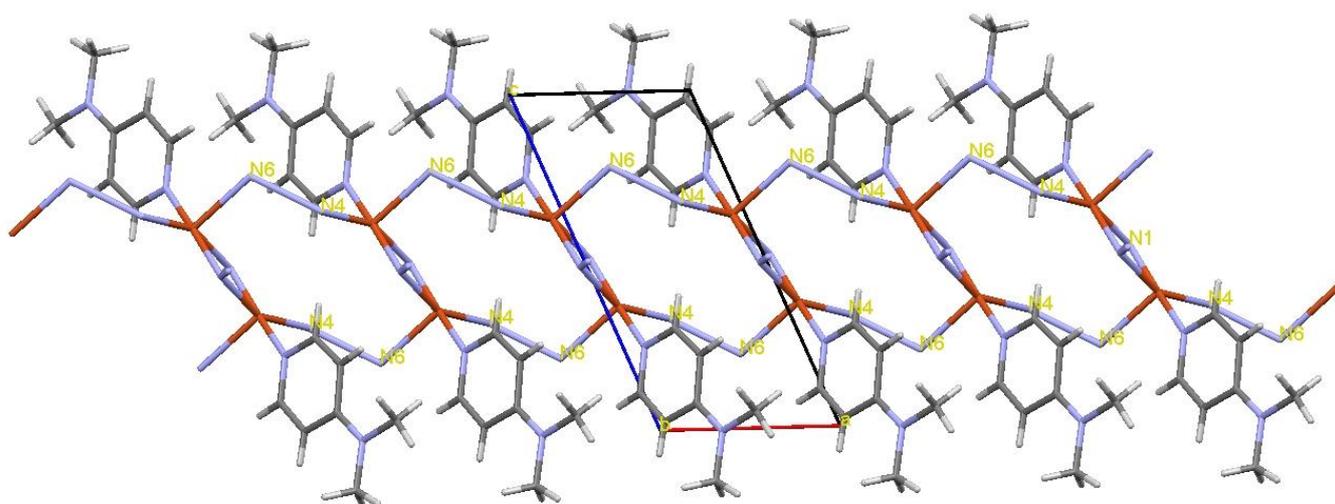


Figure 5 : l'enchainement des dimères suivant l'axe a

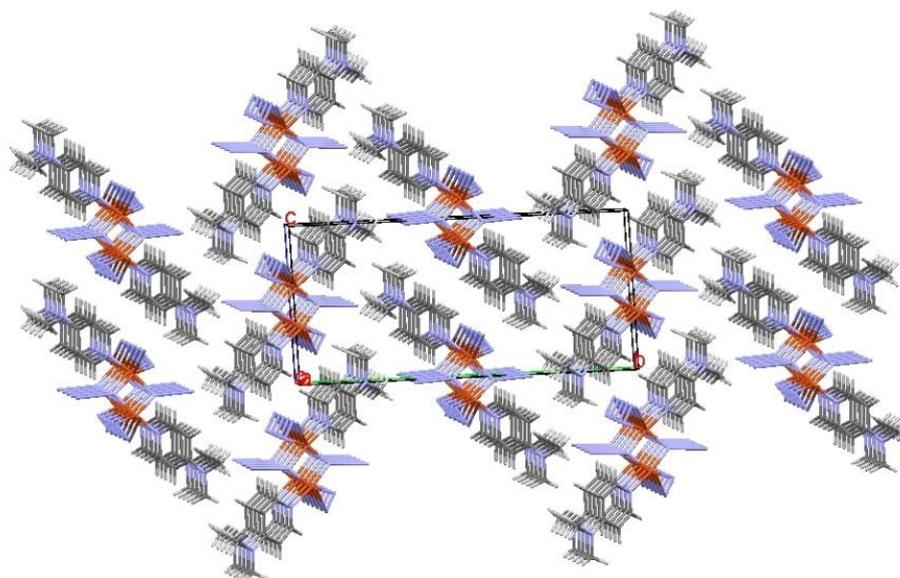


Figure 6 : vue en perspective des enchainements

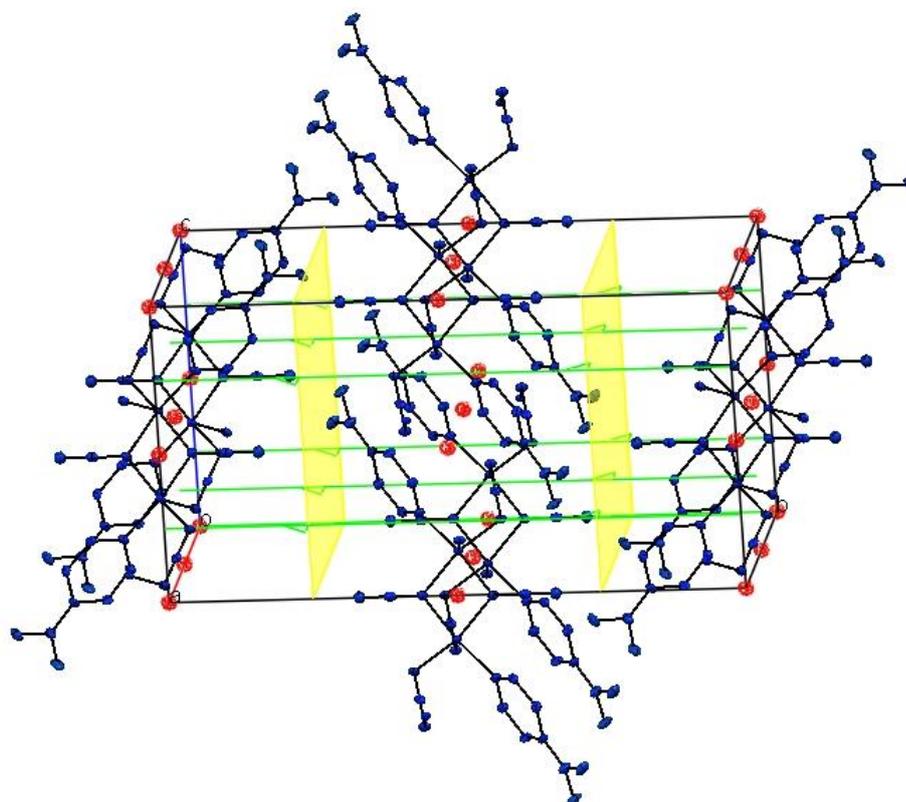


Figure 7 : éléments de symétrie du complexe $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{DMAP})]_n$. (Les axes en vert sont des axes 2_1 , les plans en jaune sont des plans de glissement de types c et les points rouge sont des centres d'inversions i]. Les atomes d'hydrogène sont volontairement omis par souci de clarté.)

IV-3- La sphère de coordination :

Chaque atome de cuivre est entouré par cinq atomes d'azote, formant une pyramide à base carrée (**Figure 8**). L'atome central est lié à deux ponts azide (N1-N2-N3);(N4-N5-N6) via les atomes N1, N4, et à une molécule de 4-Diméthylaminopyridine via l'atome N7, et avec deux atomes d'azote N1_a, N6_b qui sont des atomes appartenant aux ponts azide des dimères voisins (**Figure 2**). Toutes les distances et les angles de la sphère de coordination sont comparables à celles trouvés dans la littérature ^[10], représentés dans les figures 4-5 et regroupés dans le tableau 2.

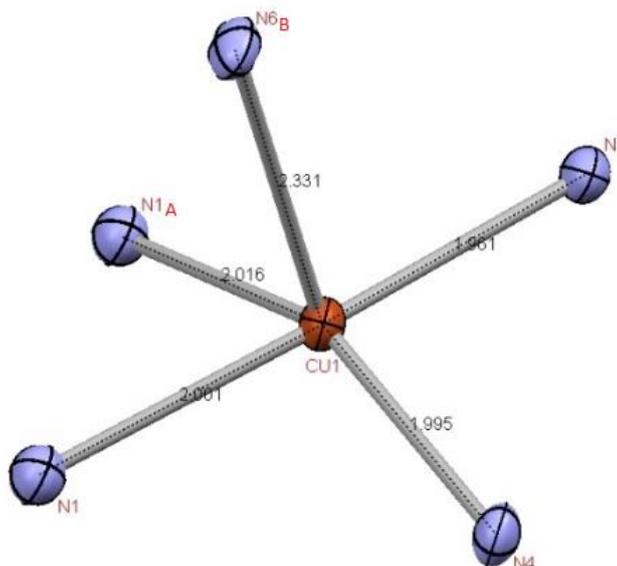


Figure 8 : Distances dans la sphère de coordination

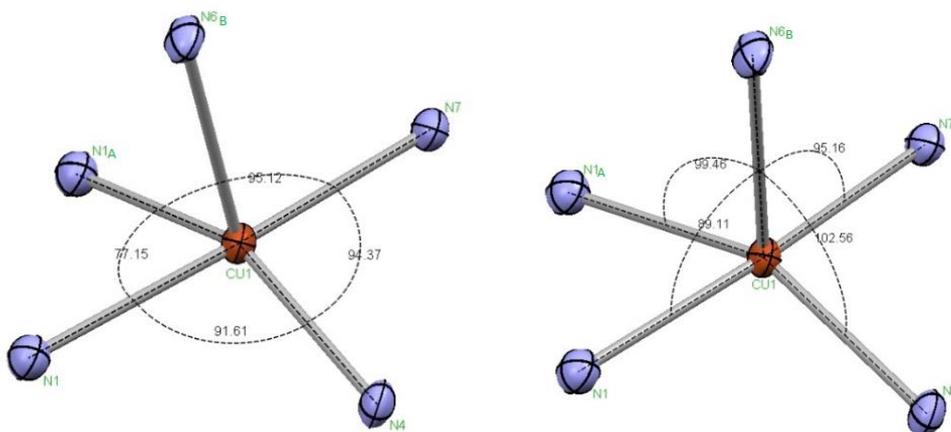


Figure 9 : Angles dans la sphère de coordination

Atomes	Distance (Å ⁰)	Atomes	Angle (°)
N6 _b – Cu1	2.331(3)	N7 – Cu1 – N6 _b	95.16(3)
Cu1 – N4	1.995(3)	N4 – Cu1 – N6 _b	102.56(5)
Cu1 – N1	2.001(3)	N1 – Cu1 – N6 _b	89.11(4)
Cu1 – N1 _a	2.016(3)	N1 _a – Cu1 – N6 _b	99.46(4)
Cu1 – N7	1.961(3)	N1 – Cu1 – N1 _a	77.15(4)
N4 – N5	1.201(4)	N1 – Cu1 – N4	91.61(2)
N5 – N6	1.166(4)	N4 – Cu1 – N7	94.37(5)
N1 – N2	1.212(6)	N7 – Cu1 – N1 _a	95.12(4)
N2 – N3	1.150(6)	N1 – N2 – N3	179.12(2)
		N4 – N5 – N6	177.84(4)

Tableau 2 : distances et angles dans la sphère de coordination

IV-4-Liaisons hydrogène :

Les liaisons hydrogène dans ce complexe ont été analysées à l'aide du programme PLATON^[8], le complexe est engagé dans deux liaisons hydrogène faibles, électrostatique de type Van der Waals.

D-HA	D-H (Å°)	H...A (Å°)	D – A (Å°)	D-H.....A (°)
C5-H5.....N6	0.93	2.60	3.2100	124
C7-H7.....N3 ⁱ	0.96	2.60	3.2523	126

Tableau 1 : les liaisons hydrogène

Code de symétrie : i 1-x, 1/2 + y, 1/2 – z

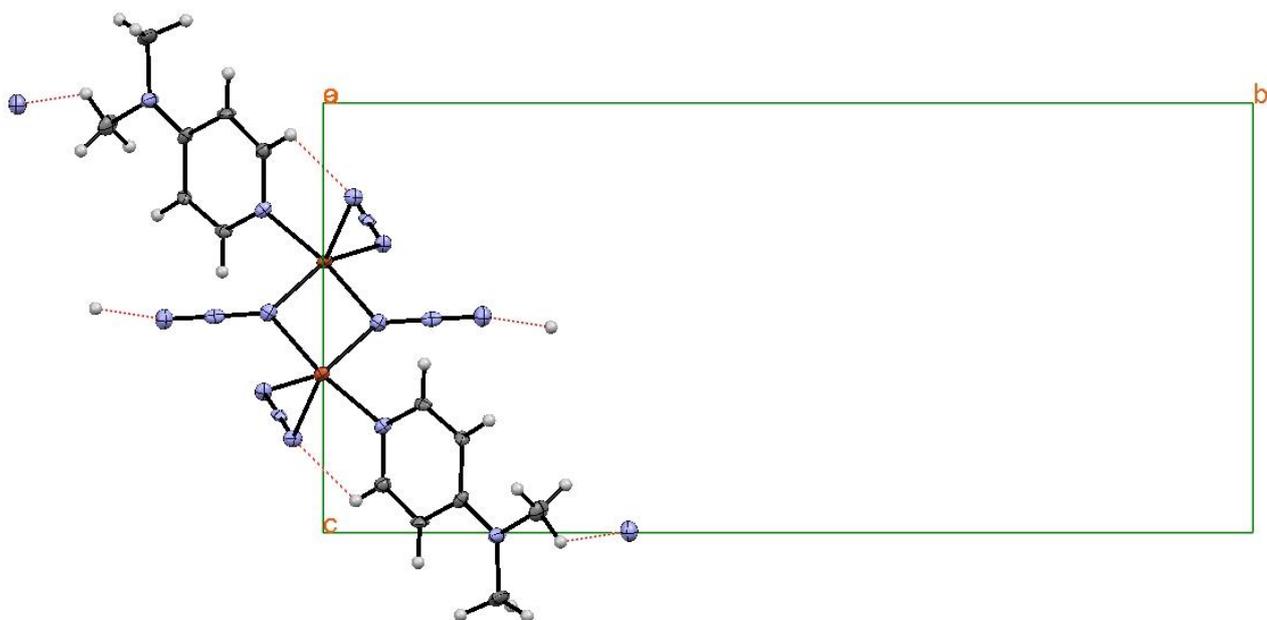


Figure 10 : liaisons hydrogène, projection sur le plan (b, c)

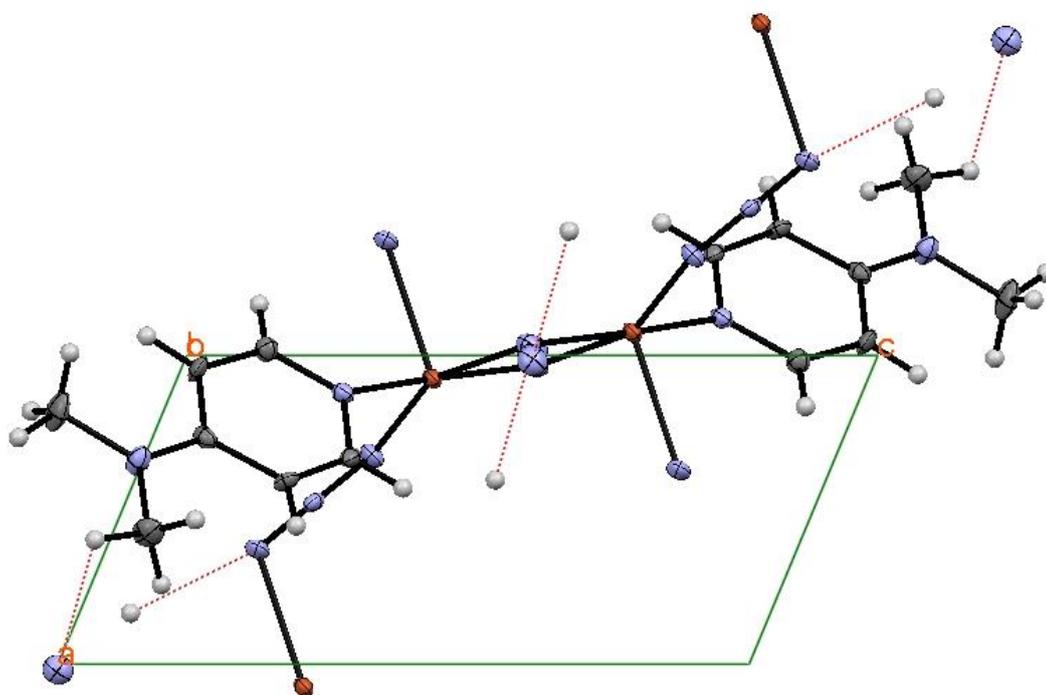


Figure 11 : liaisons hydrogène, projection sur le plan (b, c)

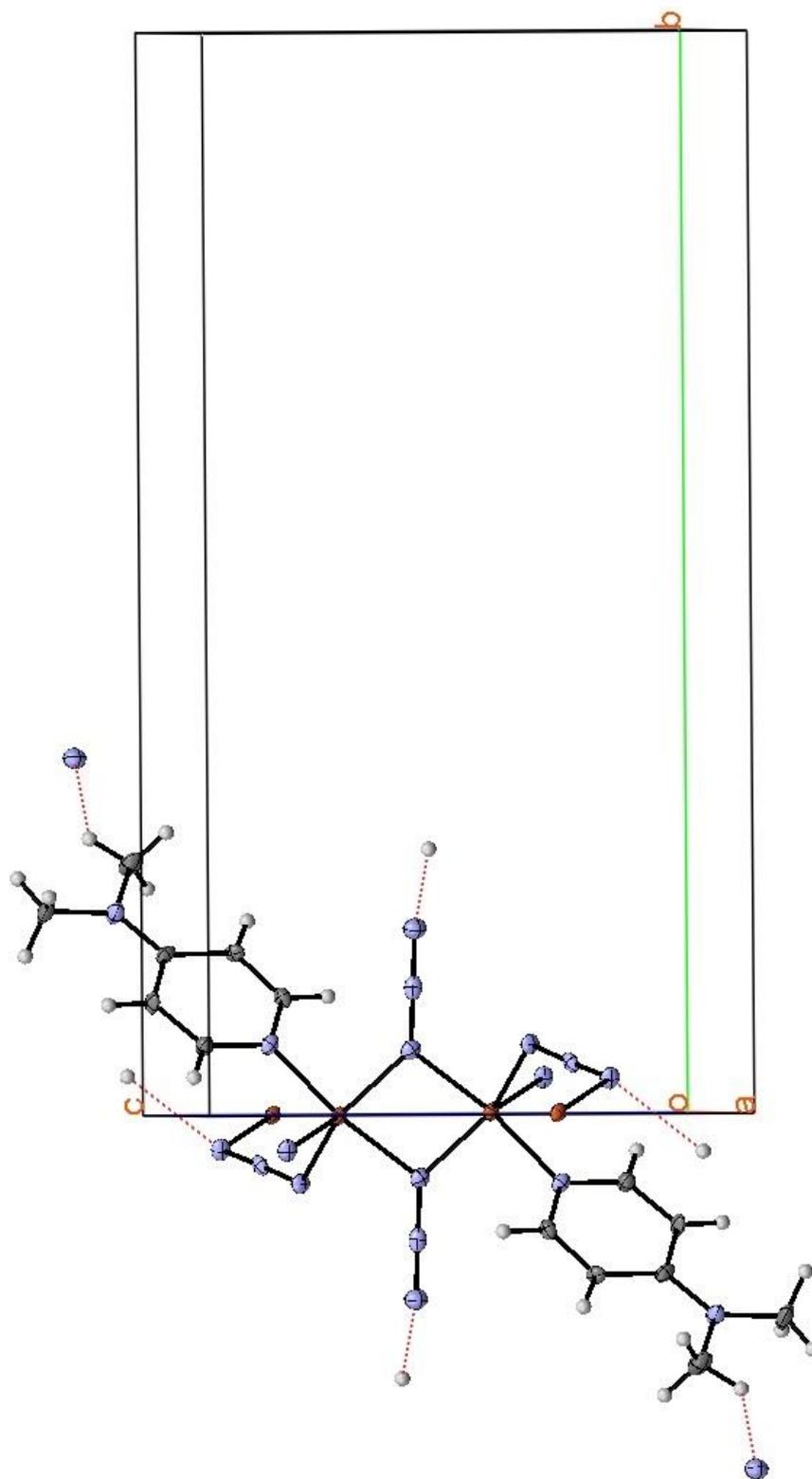


Figure 12 : liaisons hydrogène, vue en perspective

IV-5-Conclusion :

- La résolution structurale par diffraction des rayons X de la structure, montre qu'il cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique.
- Le complexe est polymérique, ou l'atome central est l'atome de cuivre.
- L'unité asymétrique se compose d'une molécule de 4-diméthylaminopyridine et de deux ponts azide et un atome central qui est le cuivre.
- L'atome de cuivre adopte une géométrie pyramide à base carrée.
- La structure du complexe consiste à des chaînes 1D polymériques du dimère qui se développe le long de l'axe a assurés par le mode End to End du pont azoture, et en zig-zag suivant l'axe b.
- Les distances et les angles interatomiques du composé $[Cu (DMAP)(N_3)_2]_n$ sont comparables à la littérature.
- L'enchaînement des molécules dans le réseau tridimensionnel est assuré par de faibles interactions de type C-H...N et de type Van der Waals.
- La détermination structurale par diffraction des rayons X, nous a permis d'évaluer les distances C-H...N qui assurent l'enchaînement des molécules dans le réseau tridimensionnel.

REFERENCES :

- [1] H. A. Jahn, E. Teller, «Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy. », *Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 161, 220-235, (1937).
- [2] A. Escuer, M. Font-Bardia, S. S. Massoud, F. A. Mautner, E. Penalba, X. Solans, R. Vicente, *New. J. Chem.* 28, 681, (2004).
- [3] L. Li, D. Liao, Z. Jiang, S. Yan, G. wang, Q. Zhao, *Trans. Met. Chem*, 25, 630, (2000).
- [4] A. Escuer, M. Font-Bardia, E. Penalba, X. Solans, R. Vicente, *Inorg. Chim. Acta.* , 298, 195, (2000).
- [5] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst*, 32, 837, (1999).
- [6] Altomare. A, Cascarano. G, Giacovazzo. C, Guagliardi. A. *J. Appl. Cryst.* 26, 34350, (1993).
- [7]. G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, (1997).
- [8] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr*, 36, 7, (2003).
- [9] F. H. Allen, *Acta Cryst.*, "The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising", B58, 380-388, (2002).
- [10] W. Bauer, B. Weber, *Inorganica Chimica Acta* 362, 2341–234, (2009).

Chapitre IV :

Etude structurale du complexe
[Mn ((N₂C₁₂H₈)₂(N₃))₂]

I-Introduction :

Le Manganèse :

Connu depuis la préhistoire, des peintures datent de 17 000 ans utilisent le dioxyde de manganèse comme pigment. Les Égyptiens et les Romains utilisaient des composés de manganèse dans la fabrication du verre, pour colorer ou décolorer celui-ci. On a trouvé du manganèse dans les minerais de fer utilisés par les Spartiates. Certaines personnes pensent que l'exceptionnelle dureté de l'acier spartiate provenait de la production accidentelle d'un alliage fer-manganèse.

Le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele fut le premier à reconnaître que le manganèse était un élément, et en 1774, son collègue Johan Gottlieb Gahn, isola le manganèse pur par réduction du dioxyde de manganèse avec du carbone.

Vers le début du XIX^e siècle, des scientifiques commencèrent à étudier l'utilisation du manganèse dans la fabrication de l'acier, et obtinrent des brevets. En 1816, on remarqua qu'ajouter du manganèse au fer le durcissait sans le rendre plus cassant.

Le manganèse apparaît également dans ce que l'on appelle des nodules polymétalliques sur le fond de l'océan. Ces nodules comprennent du fer, du nickel, du cobalt, du cuivre et du manganèse à raison de 1,5 à 50 %.



Le manganèse est un élément chimique gris-blanc, de symbole Mn et numéro atomique 25, appartient aux métaux de transition, de structure cubique. C'est un métal dur et fragile, il fond sans difficulté, mais il est facilement oxydé. Le manganèse n'est ferromagnétique qu'après un traitement spécifique. Le métal et ses ions les plus communs sont paramagnétiques. Les états d'oxydation les plus communs sont +2, +3, +4, +6 et +7, bien que tous les états entre +1 et +7 soient observés. Le Mn^{2+} est souvent en compétition avec le Mg^{2+} dans les systèmes biologiques. Les composés de manganèse où celui-ci est en état +7 sont de puissants agents oxydants.

II. Synthèse du composé $[Mn((N_2C_{12}H_8)(N_3))_2]$:

Un mélange de 1,10-phénanthroline (1 mmole, 0.240 g) et de 4-diméthylaminopyridine (1 mmole, 0.1570 g) dissout dans l'éthanol a été ajouté à une solution de $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.54 mmole, 0.05 g) dissout aussi dans l'éthanol, enfin une solution éthanolique de NaN_3 (0.75 mmole, 0.0487g) a été ajoutée, le tout a été maintenu sous agitation à température ambiante. Le mélange a été filtré et la solution résultante a été évaporée jusqu'à formation de cristaux.

III-Etude cristallographique du complexe [Mn ((N₂C₁₂H₈)(N₃))₂] :

III-1-Enregistrement des intensités :

La collection des données a été effectuée à 293K à l'aide d'un diffractomètre à géométrie kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation K_a de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire en θ allant de $2.4^\circ - 33.6^\circ$.

Un monocristal de bonnes dimensions a été choisi et monté sur une tige de verre.

Les conditions d'enregistrement et les paramètres de maille sont consignés dans le tableau 1.

III-2-. Résolution et affinement de la structure :

La structure a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction du complexe [Mn (N₂C₁₂H₈)₂(N₃)₂] à l'aide du logiciel WinGX^[1] où le modèle structural a été proposé par les méthodes directes à l'aide du programme Sir(92)^[2], puis affinées sur la base de F² à l'aide du programme SHELXL97^[3].

Tous les atomes d'hydrogène ont été placés par calcul géométrique, les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermiques anisotropes, distances inter atomique et angles de liaisons sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, (Annexe)

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin Ortep^[4], Mercury^[5], Pluton^[6].

<p><u>Données cristallographiques :</u></p> <p>[Mn ((N₂C₁₂H₈)₂(N₃))₂] Masse molaire = 498.9 g/mole orthorhombique P bcn N^o60 Paramètres de maille :</p> <p>a = 13.6460 (5)Å b = 9.3090 (5)Å c = 16.7750 (5)Å</p> <p>V = 2130.94(15) Å³ Z = 8 d_c = 1.56</p> <p><u>Condition d'enregistrement :</u></p> <p>Diffractomètre Apex II Kappa CCD T = 293 K Mode de balayage : ω/2θ</p> <p>18638 réflexions mesurées. 4208 réflexions indépendantes. 3318 réflexions avec I>2σ(I).</p> <p><u>Affinement :</u></p> <p>R_{int} = 0.0190 R1 (all data) = 0.0499 R1 (obs data) = 0.0350 R_(sigma) = 0.0182 wR2 = 0.1118 S (GooF) = 1.1000 4208 réflexions 160 paramètres</p>	<p>F(000) = 1020.0 Radiation : Kα du Mo Facteur d'absorption : 2.059 mm⁻¹</p> <p>θ_{max} = 33.6 ° θ_{min} = 2.4 °</p> <p>h = -21 -----21 k = -14-----13 l = -17-----25</p>
---	--

Tableau 1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

IV-Description de la Structure :

IV-1-Unité asymétrique :

Le Complexe cristallise dans le système Orthorhombique, groupe d'espace P_{bcn} avec les paramètres de maille donnés dans le tableau [1]. Ce complexe dont l'unité asymétrique est représentée sur la **figure 1**.

L'unité est une molécule de Phénantroline lié à un atome de Manganèse via les atomes d'azote N1 et N2, et a un pont azoture lié aussi à l'atome de Manganèse via N3.

Les distances et les angles entre les atomes de carbone et d'azote sont comparables à la littérature ^[7,8,9], les liaisons C-C de la Phénantroline varient entre 1.350 - 1.409 Å pour les liaisons doubles, et entre 1.398-1.440 Å pour les liaisons simples, les liaisons N-C varient entre 1.323-1.328 Å pour les liaisons doubles et 1.355-1.356 Å pour les liaisons simples.

Les angles C-C-C du noyau aromatique varient entre 117.43° – 123.12°.

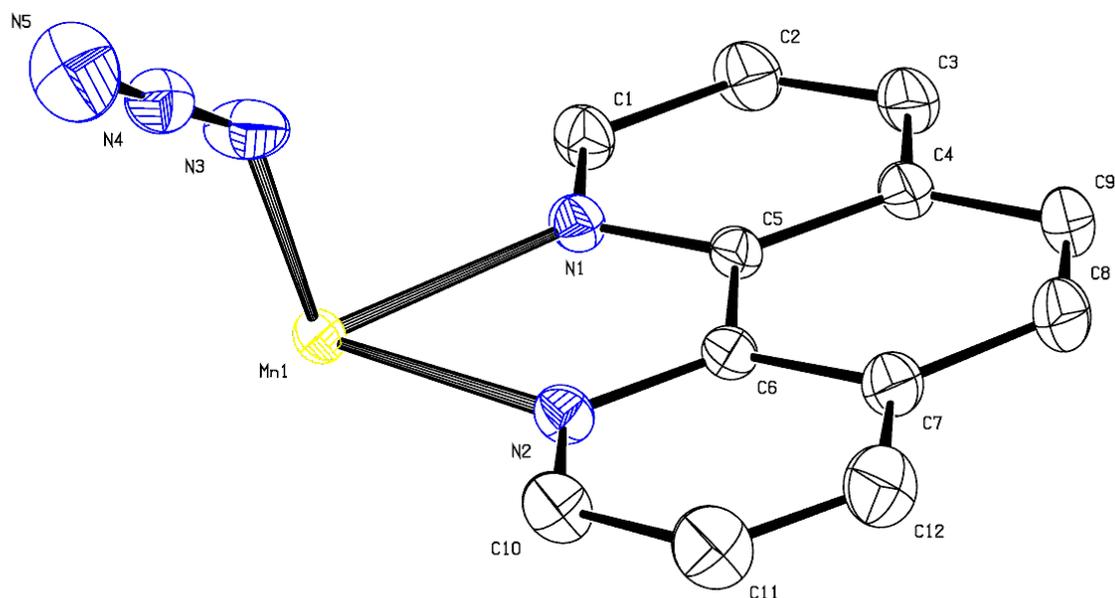


Figure 1 : l'unité asymétrique du $[\text{Mn}((\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{N}_3))_2]$

IV-2-Le complexe :

Le complexe est constitué de deux molécules de phénantroline liées au centre métallique par leurs atomes d'azote via N1_a et N2_b, N1 et N2, le centre métallique est aussi lié à deux ponts azoture via les atomes N3 et N3_a (**Figure 2**).

L'atome de manganèse occupe une position de Wyckoff, d'où l'unité symétrique est générée par l'élément de symétrie de cette position. L'élément est un axe 2, les positions occupées des atomes de manganèse sont : Deux qui occupent les faces $(1/4, 0, 3/4)$; $(3/4, 0, 1/4)$ et les deux autres occupent $(1/2, 1/4 ; 1/4)$; $(1/2, 3/4, 3/4)$ (**Figure 3**)

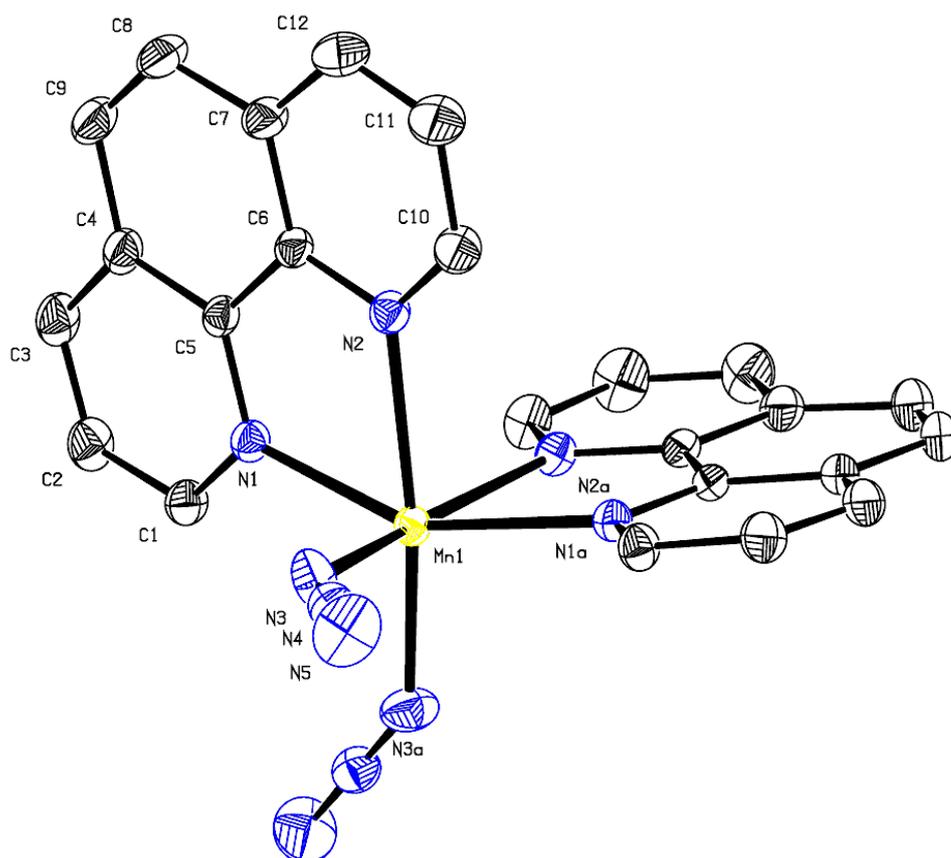


Figure 2 : représentation ORTEP du complexe $[Mn((N_2C_{12}H_8)(N_3))_2]$

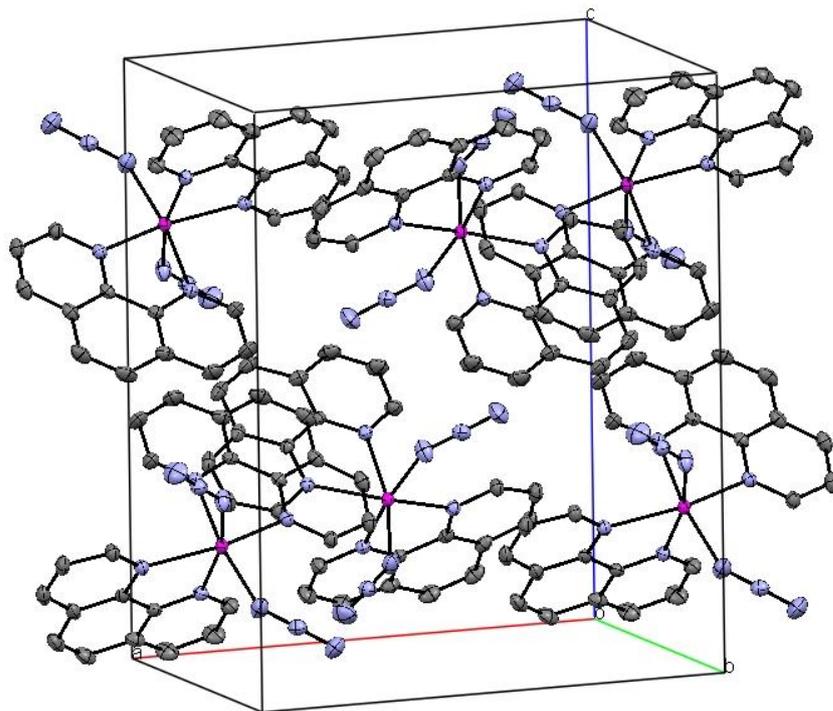


Figure 3 : vue en perspective de la maille, les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté

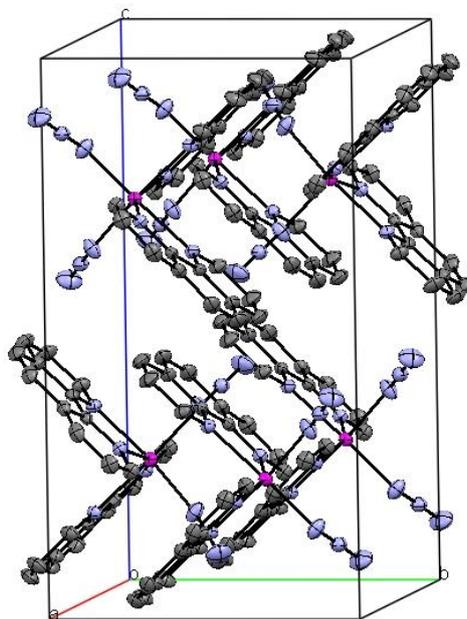


Figure 4 : vue en perspective du complexe
Les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté

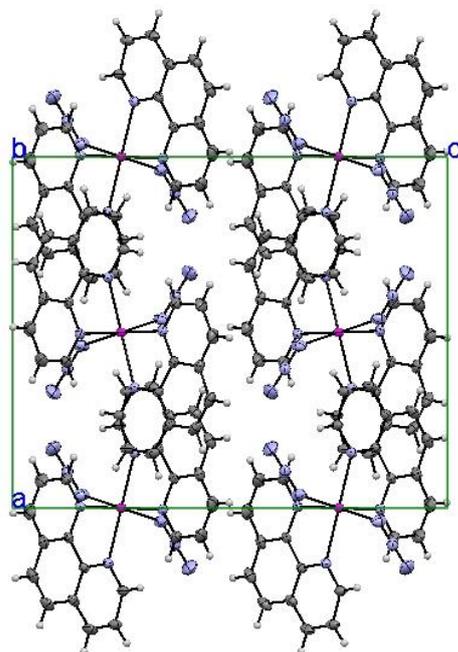


Figure 5 : projection sur le plan (a, c)

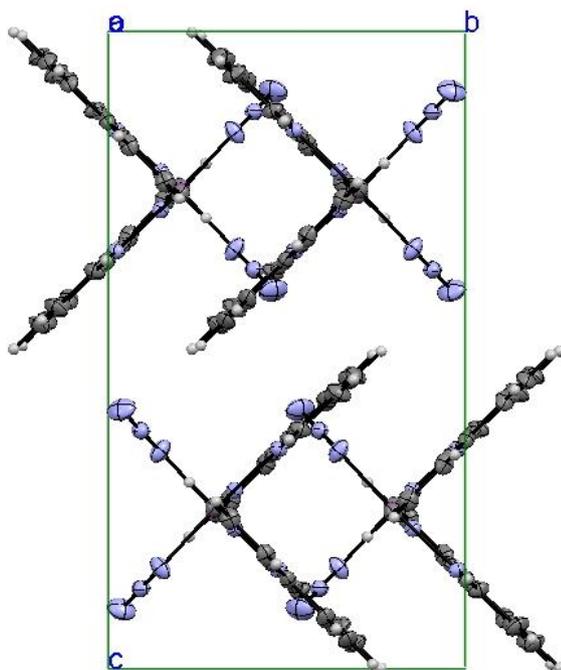


Figure 6 : projection sur le plan (b, c)

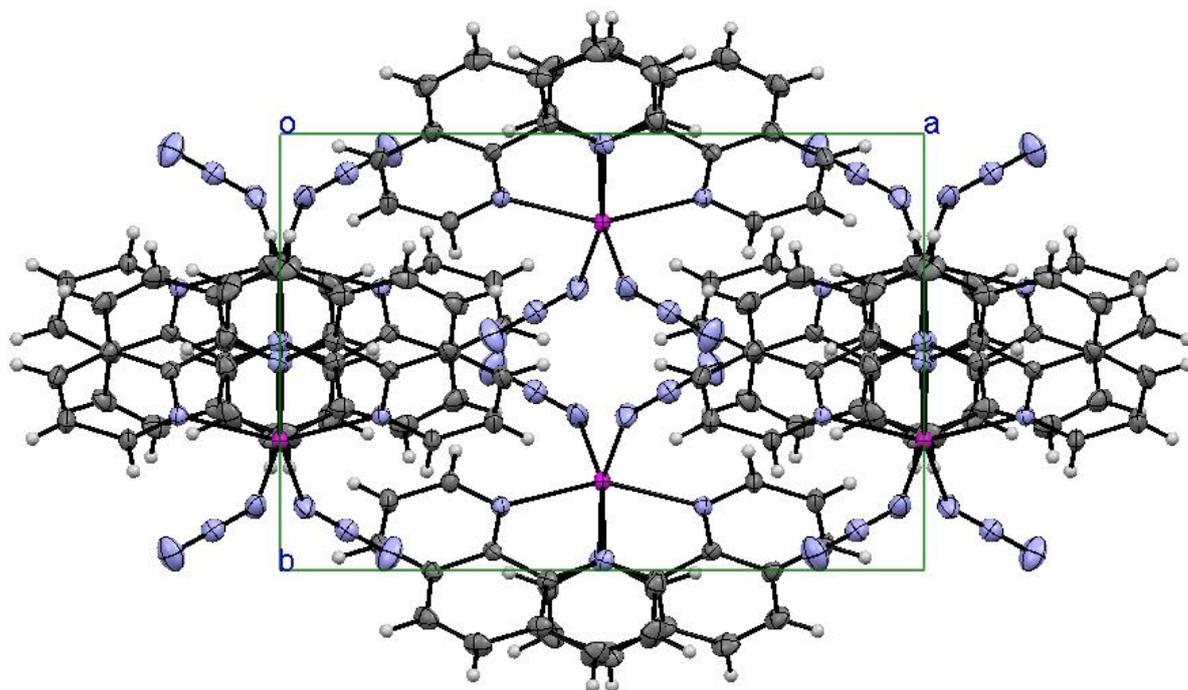


Figure 7 : projection sur le plan (a, b)

IV-3-La sphère de coordination :

Chaque atome de Manganèse est entouré par six atomes d'azote, formant un octaèdre (**Figure 8**), l'atome central est lié à deux ponts azide [(N3-N4-N5) ; (N3_b-N4_b-N5_b)] via les atomes N3, N3_b, et a deux molécules de phénantroline, via les atomes N1, N2 et N1_a, N2_b, toutes les distances de la sphère de coordination sont représentées sur la **Figure 8**. Elles sont comparables aux distances trouvées dans la littérature [10, 11, 12, 13].

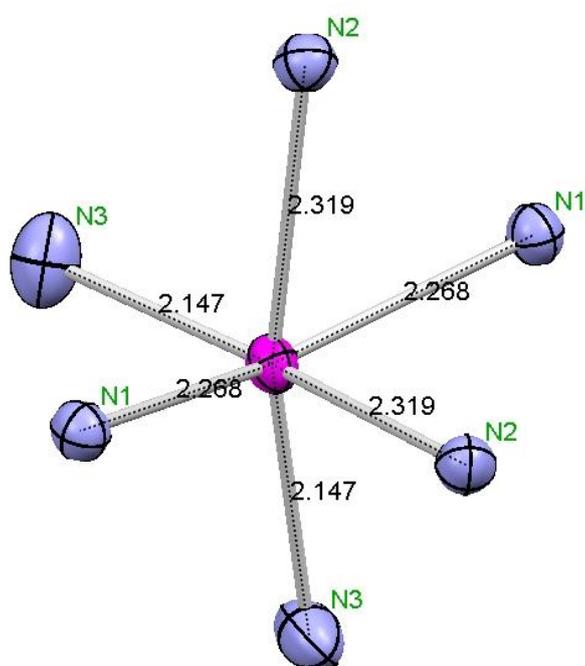


Figure 8 : Distances dans la sphère de coordination

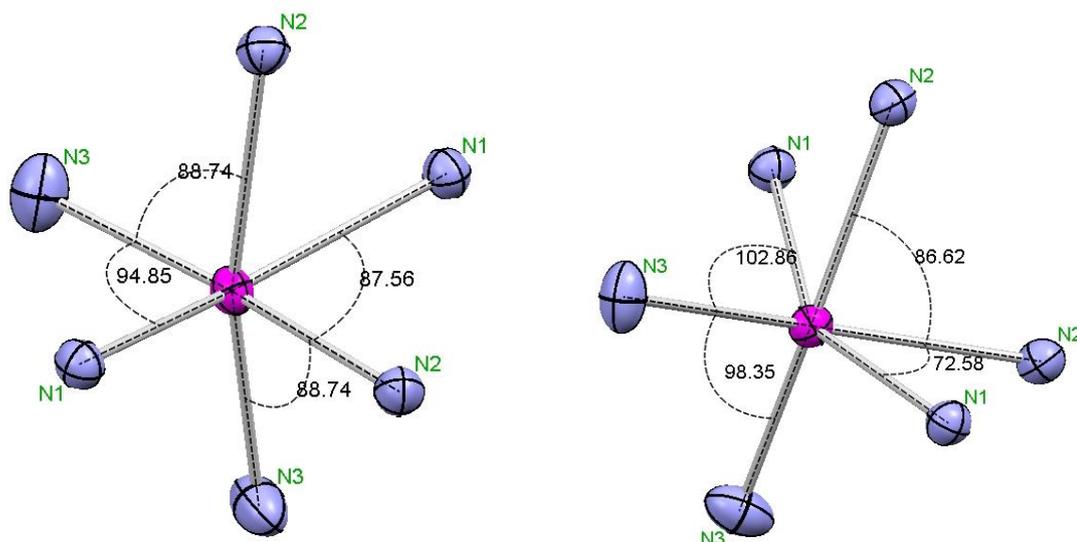


Figure 9 : Angles dans la sphère de coordination

Les distances et les angles de la sphère de coordination sont représentés dans les figures 5-6 Et regroupés dans le tableau 2.

Atomes	Distance (Å ⁰)	Atomes	Angle (°)
Mn1 – N3	2.1470(3)	N2 – Mn1 – N3	88.74 (5)
Mn1 – N3 ⁱ	2.1470(3)	N2 ⁱ – Mn1 – N3 ⁱ	88.74 (5)
Mn1 – N1	2.2675(2)	N1 – Mn1 – N2 ⁱ	87.56 (3)
Mn1 – N1 ⁱ	2.2675(2)	N1 – Mn1 – N3 ⁱ	94.85 (4)
Mn1 – N2	2.3185(2)	N1 ⁱ – Mn1 – N3 ⁱ	102.86 (4)
Mn1 – N2 ⁱ	2.3185(2)	N3 – Mn1 – N3 ⁱ	98.35 (8)
N3 – N4	1.1660(6)	N2 – Mn1 – N2 ⁱ	86.62 (6)
N4 – N5	1.1609(6)	N1 – Mn1 – N2	72.58 (3)
		N3 – N4 – N5	179.10 (4)

Tableau 2 : distances et angles dans la sphère de coordination

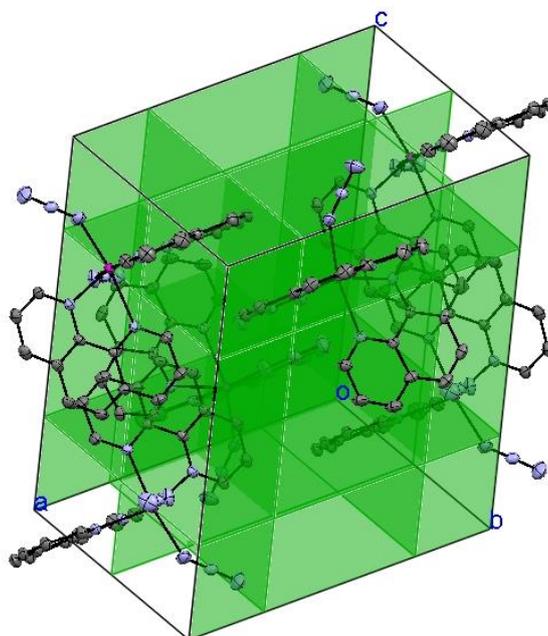
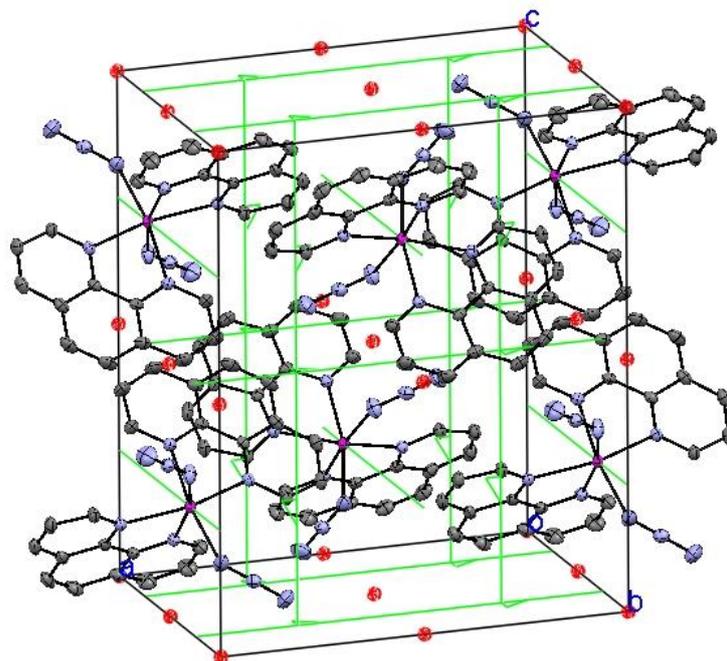


Figure 10-11 : éléments de symétrie du complexe $[\text{Mn} ((\text{N}_3)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2))_2]$. (les plans en vert sont des plans de glissement et les points rouge sont des centres d'inversions i]. Les atomes d'hydrogène sont volontairement omis par souci de clarté.)

IV-4-Liaisons hydrogène :

Les liaisons hydrogène (**Figure 12-13**) dans ce complexe ont été analysées à l'aide du programme PLATON^[6], le complexe est engagé dans deux liaisons hydrogène faibles, électrostatique de type Van der Waals tableau 1.

D-HA	D-H (A°)	H...A (A°)	D – A (A°)	D-H.....A (°)
C1-H1.....N4 i	0.93	2.51	3.312	124
C3-H3.....N3 ii	0.93	2.40	3.255	126

Tableau 1 : les liaisons hydrogène

Code de symétrie : i -x, y, 3/2 -z

ii 1/2 -x, 1/2 +y, z

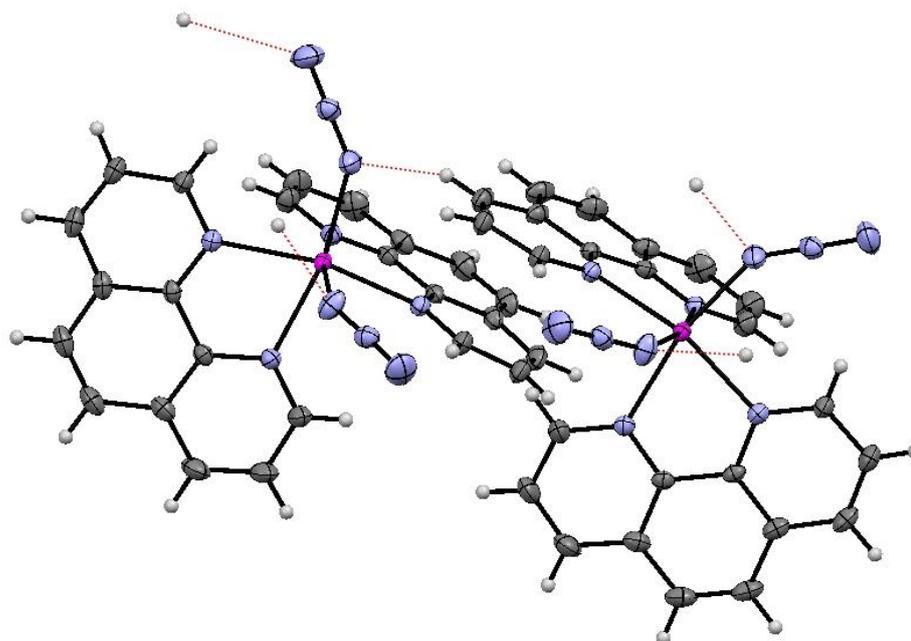


Figure 12 : Liaisons hydrogène

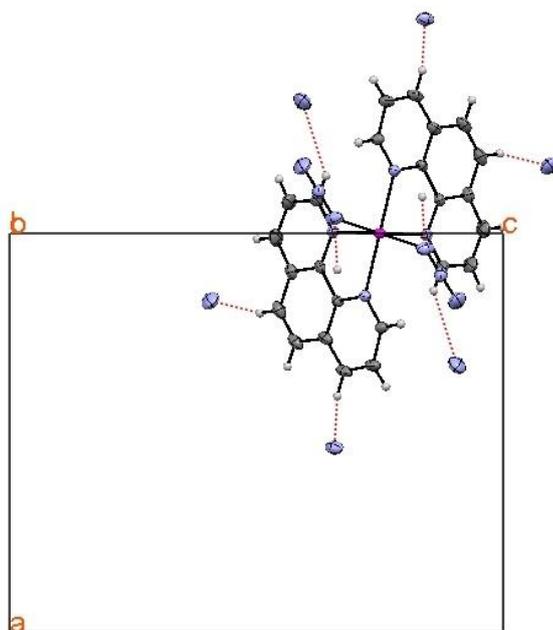


Figure 13 : liaisons hydrogène, projection suivant le plan (a,c)

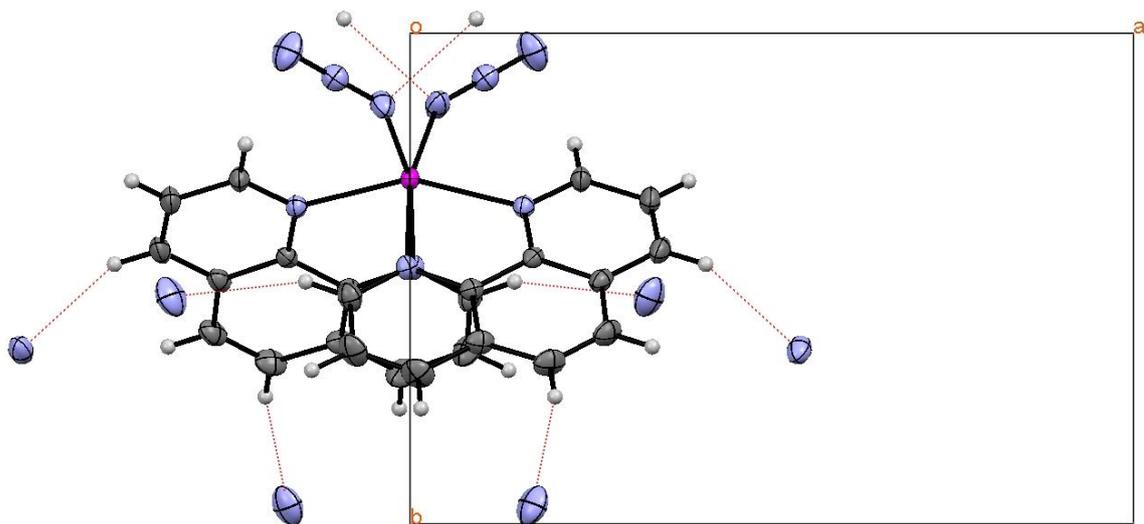


Figure 14 : liaisons hydrogène, projection suivant le plan (a,b)

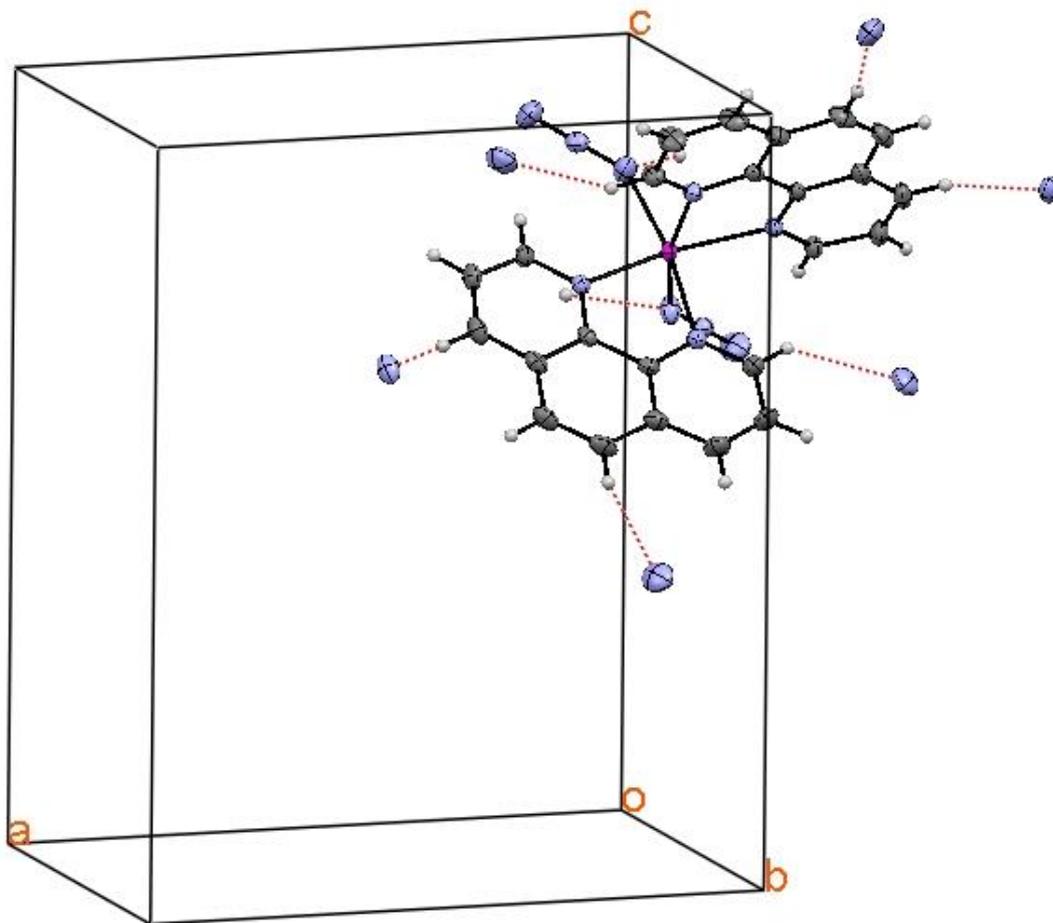


Figure 15 : liaisons hydrogène, vue en perspective

IV-5-Conclusion :

- La résolution structurale par diffraction des rayons X de la structure, montre qu'il cristallise dans le groupe d'espace P_{bcn} du système orthorhombique.
- Le complexe est mono atomique, ou l'atome central est l'atome de manganèse.
- L'unité asymétrique se compose d'une molécule de 1,10-phénantroline et d'un pont azoture et un atome central qui est le manganèse.
- L'atome de manganèse adopte une géométrie Octaédrique.

- L'enchaînement des molécules dans le réseau tridimensionnel est assuré par de faibles interactions de type C-H...N et de type Van der Waals.
- La détermination structurale par diffraction des rayons X, nous a permis d'évaluer les distances C-H...N qui assurent l'enchaînement des molécules dans le réseau tridimensionnel.

REFERENCES :

- [1] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 32, 837, (1999).
- [2] A. Altomare; G. Cascarano, C. Giacovazzo, & A. Guagliardi. SIR92 –A program for crystal structure solution, *J. Appl. Crystallogr.*, 26, 343-350, (1993).
- [3]. G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, (1997).
- [4] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, 36, 7, (2003).
- [5] N. Spadaccini & Hall, S. R. *Star_Base: accessing STAR File data. J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 34, 509-516, (1994).
- [6] A.L. Spek, *Acta Cryst.*, D65, 148-155, (2009).
- [7] Michael Devereux, Malachy McCann, Vanessa Leon, Majella Geraghty, Vickie McKee, Jan Wikaira *Polyhedron* ; 19, 1205–1211, (2000).
- [8] Michael Devereux, Malachy McCann, Vanessa Leon, Rachel Kelly, Denis O Shea, Vickie McKee, *Polyhedron* 22, 3187–3194, (2003).
- [9] Chengbing Ma, Wenguo Wang , Hongping Zhu , Changneng Chen, Qiutian Liu ; *Inorganic Chemistry Communications* 4, 730-733, (2001).
- [10] Michael Devereux, Malachy McCann, Vanessa Leon, Vickie McKee, Richard J. Ball *Polyhedron* 21, 1063–1071, (2002).
- [11] Jin-Mei Yang, Zhao-Hui Zhou, Hui Zhang, Hui-Lin Wan, Shi-Jie Lu, *Inorganica Chimica Acta* 358, 1841–1849, (2005).
- [12] A.R. Biju, M.V. Rajasekharan, *Journal of Molecular Structure*, 875, 456–461, (2008).
- [13] Liwei Xiao, Suyun Jie, Yingxia Song, Xiaoping Cao, Wen-Hua Sun, *Journal of Organometallic Chemistry*, 693, 3858–3866, (2008).

Conclusion Générale

Le but de ce travail est l'élaboration et la caractérisation de complexes de coordination à base de ligands azotés dérivés de la pyridine. Pour y parvenir nous avons utilisé des ligands à savoir la 4-diméthyleaminopyridine (dmap) ; et la 1,10-phénanthroline (o-phen) et un co-ligand pontant soit l'azoture de sodium.

Au cours de ce travail, nous avons obtenu deux complexes mononucléaires le premier étendu (chaines 1D) à base de cuivre (II) : $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bmap})(\text{N}_3)_2]_n$ et le second le complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}((\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{N}_3))_2]$.

Le premier composé est un complexe mononucléaire de Cu(II) et de dérivé de la pyridine (dmap) avec un co-ligand ponteur (N_3): $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmap})(\text{N}_3)_2]_n$, qui cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}2_1/c$ du système monoclinique. L'ion métallique Cu(II) adopte dans le complexe une géométrie trigonale à base carrée déformée due à l'effet Jahn-Teller.

L'azide c'est lié au métal via deux mode de coordination différents : End-On pour former des dimères et le mode End-to-End pour connecter ces dimères sous forme de chaînes le long de l'axe a. le composé de coordination est un polymère.

Le second composé est un complexe mononucléaire de Mn(II) et de dérivé de la pyridine (O-phen) avec un co-ligand ponteur (N_3) : $[\text{Mn}^{\text{II}}((\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{N}_3))_2]$ qui cristallise dans le groupe d'espace P_{bcn} du système orthorhombique. L'ion métallique Mn(II) adopte une géométrie octaédrique déformée due à l'effet Jahn-Teller.

L'azide est lié au métal via le mode de coordination end on.

L'édifice cristallin dans les deux complexes est principalement basé sur des faibles liaisons hydrogène du type C—H...N intramoléculaire et intermoléculaire.

Annexe : Données Cristallographiques

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination

For : [Cu (DMAP) (N₃)₂]_n

Crystal data

Formula	[Cu (DMAP) (N ₃) ₂]
Formula Weight	693.52
Crystal System	monoclinic
Space group	P 2 ₁ /C (No.14)
a, b, c [Angstrom]	5.148(5), 20.965(5), 10.568(5)
alpha, beta, gamma [deg]	90, 112.481(5), 90
V [Ang**3]	1053.9(12)
Z	4
D(calc) [g/cm**3]	1.7003(1)
Mu(MoKa) [/mm ⁻¹]	2.058
F(000)	548.0
Crystal Size [mm ³]	0.1 x 0.3 x 0.2

Data Collection

Temperature (K)	293
Radiation [Angstrom] MoKa	0.71069
Theta Min-Max [Deg]	1.9, 29.0
Dataset	-6:6 ; -24:24 ; -11:11
Tot., Uniq. Data, R(int)	5595, 1851, 0.025
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	1611

Refinement

Nref, Npar	1851, 148
R, wR2, S	0.0424, 0.1669, 1.08
w = 1/[s ² (Fo ²) + (0.1251P) ² + 0.6026P] where P = (Fo ² + 2Fc ²)/3	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-1.05, 0.79

**Table 1 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: [Cu (DMAP) (N₃)₂]_n**

	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} [*] / <i>U</i> _{eq}
Cu1	0.20551 (8)	0.001700 (7)	0.13081 (5)	0.0124 (3)
N5	0.7037 (6)	0.04732 (4)	0.2273 (3)	0.0131 (7)
N8	0.8475 (6)	-0.18682 (6)	0.5068 (3)	0.0194 (8)
N7	0.3732 (6)	-0.06473 (5)	0.2514 (3)	0.0146 (8)
N2	0.0027 (5)	0.1166 (2)	-0.0033 (3)	0.0164 (9)
N6	0.9093 (5)	0.03269 (4)	0.2808 (3)	0.0156 (8)
N1	0.0222 (6)	0.05914 (8)	-0.0120 (3)	0.0164 (9)
N3	-0.0152 (5)	0.1710 (2)	0.0031 (3)	0.0217 (10)
N4	0.4955 (6)	0.06432 (4)	0.1713 (3)	0.0161 (8)
C2	0.6876 (6)	-0.14910 (7)	0.2800 (4)	0.0129 (8)
H2	0.7920	-0.1780	0.2521	0.015*
C4	0.5186 (7)	-0.1039 (2)	0.4756 (4)	0.0160 (9)
H4	0.5228	-0.1062	0.5643	0.019*
C3	0.6896 (6)	-0.14792 (7)	0.4233 (4)	0.0148 (8)
C1	0.5316 (6)	-0.10728 (7)	0.2016 (4)	0.0137 (8)
H1	0.5191	-0.1040	0.1117	0.016*
C7	0.8343 (9)	-0.1889 (2)	0.6535 (4)	0.0305 (11)
H7A	0.9639	-0.2204	0.7085	0.13 (3)*
H7B	0.6472	-0.1998	0.6450	0.24 (7)*
H7C	0.8837	-0.1479	0.6962	0.049 (6)*
C6	1.0217 (8)	-0.2316 (2)	0.4488 (5)	0.0244 (10)
H6A	1.1363	-0.2598	0.5198	0.037*
H6C	1.1397	-0.2061	0.4172	0.037*
H6B	0.8953	-0.2562	0.3740	0.037*
C5	0.3702 (7)	-0.06399 (7)	0.3887 (4)	0.0160 (9)
H5	0.2606	-0.0345	0.4118	0.019*

Annexe : Données cristallographiques
Table 2 - (An)isotropic Displacement Parameters
for: [Cu (DMAP) (N₃)₂]_n

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.0042 (4)	0.0132 (4)	0.0117 (4)	0.00022 (2)	-0.0062 (2)	0.00160(6)
N5	0.0083 (4)	0.0149 (5)	0.0115(6)	-0.0018(10)	-0.0011(2)	-0.0034(3)
N8	0.0173 (4)	0.0180 (6)	0.0140 (6)	0.0071 (2)	-0.0041 (2)	0.0013 (4)
N7	0.0053 (2)	0.0160 (6)	0.0148 (6)	0.0009 (1)	-0.0047 (1)	0.0026 (4)
N2	0.0040 (5)	0.025 (3)	0.0131 (9)	-0.0005 (1)	-0.0045 (3)	0.0006 (2)
N6	0.0049 (3)	0.0177 (6)	0.0161 (7)	0.0037 (1)	-0.0049 (2)	0.0001 (4)
N1	0.0074 (4)	0.016 (2)	0.0170 (9)	0.0009 (1)	-0.0056 (3)	0.0010 (2)
N3	0.0135 (7)	0.017 (2)	0.024 (2)	-0.0008 (1)	-0.0047 (5)	0.0001 (3)
N4	0.0051 (3)	0.0150 (6)	0.0181 (7)	0.0010 (1)	-0.0070 (2)	0.0003 (4)
C2	0.0103 (5)	0.0108 (6)	0.0150 (9)	0.0024 (2)	0.0020 (3)	0.0000 (5)
C4	0.0166 (7)	0.021 (2)	0.0060 (6)	0.0043 (3)	-0.0006 (4)	0.0027 (6)
C3	0.0075 (4)	0.0138 (8)	0.0149 (9)	0.0008 (2)	-0.0048 (3)	0.0046 (5)
C1	0.0091 (5)	0.0175 (9)	0.0092 (8)	-0.0031 (3)	-0.0024 (3)	0.0006 (5)
C7	0.039 (2)	0.024 (2)	0.014 (2)	0.0112 (8)	-0.0073 (7)	0.0048 (9)
C6	0.0161 (7)	0.024 (2)	0.025 (2)	0.0102 (5)	-0.0014 (5)	0.005 (2)
C5	0.0111 (5)	0.0150 (9)	0.0147 (8)	0.0029 (3)	-0.0031 (3)	0.0015 (6)

=====

Table 3 - Bond Distances (Angstrom)
for: [Cu (DMAP) (N₃)₂]_n

Cu1—N1 ⁱ	1.858 (3)	N7—C1	1.437 (5)
Cu1—N7	1.862 (3)	N7—C5	1.457 (5)
Cu1—N1	1.879 (3)	N2—N3	1.149 (6)
Cu1—N4	1.910 (3)	N2—N1	1.215 (6)
Cu1—Cu1 ⁱ	2.7661 (5)	N1—Cu1 ⁱ	1.858 (3)
N5—N6	1.038 (4)	C2—C1	1.261 (5)
N5—N4	1.068 (4)	C2—C3	1.510 (6)
N8—C3	1.247 (4)	C4—C5	1.262 (5)
N8—C6	1.575 (6)	C4—C3	1.518 (6)
N8—C7	1.579 (6)		
N1 ⁱ —Cu1—N7	87.51 (5)	C1—N7—Cu1	113.2 (3)
N1 ⁱ —Cu1—N1	84.49 (8)	C5—N7—Cu1	119.7 (2)
N7—Cu1—N1	171.20 (4)	N3—N2—N1	178.9 (4)
N1 ⁱ —Cu1—N4	149.38 (7)	N2—N1—Cu1 ⁱ	133.0 (2)
N7—Cu1—N4	104.05 (3)	N2—N1—Cu1	127.3 (2)
N1—Cu1—N4	81.30 (3)	Cu1 ⁱ —N1—Cu1	95.51 (18)
N1 ⁱ —Cu1—Cu1 ⁱ	42.53 (11)	N5—N4—Cu1	115.3 (3)
N7—Cu1—Cu1 ⁱ	129.93 (10)	C1—C2—C3	113.9 (3)
N1—Cu1—Cu1 ⁱ	41.96 (10)	C5—C4—C3	114.3 (4)
N4—Cu1—Cu1 ⁱ	118.38 (10)	N8—C3—C2	116.8 (3)
N6—N5—N4	177.5 (4)	N8—C3—C4	116.8 (4)
C3—N8—C6	115.4 (3)	C2—C3—C4	126.3 (3)
C3—N8—C7	116.9 (3)	C2—C1—N7	119.9 (4)
C6—N8—C7	127.6 (3)	C4—C5—N7	119.0 (4)
C1—N7—C5	126.5 (3)		
Symmetry code: (i) -x, -y, -z.			

Annexe : Données Cristallographiques

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination

For : Mn^{II} ((C₁₂H₈N₂) (N₃))₂

Crystal data

Formula	Mn ((C ₁₂ H ₈ N ₂) (N ₃)) ₂
Formula Weight	498.90
Crystal System	Orthorhombic
Space group	P _{bcn} (No.60)
a, b, c [Angstrom]	13.646(5), 9.309(5), 16.775(5)
alpha, beta, gamma [deg]	90 90.0(5) 90
V [Ang**3]	2130.9(15)
Z	8
D(calc) [g/cm**3]	1.5567(11)
Mu(MoKa) [/mm ⁻¹]	0.657
F(000)	1020.0
Crystal Size [mm]	

Data Collection

Temperature (K)	293
Radiation [Angstrom] MoKa	0.71069
Theta Min-Max [Deg]	1.9, 30.0
Dataset	-11:10 ; -13:11 ; -30:27
Tot., Uniq. Data, R(int)	14564, 4574, 0,0684
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	2277

Refinement

Nref, Npar	4574, 191
R, wR2, S	0,0545, 0,1714, 0,9520
w =	
Max. and Av. Shift/Error	0.004, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	0.444, -0.783

Table 1 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: $\text{Mn}^{\text{II}}((\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{N}_3))_2$

	X	Y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Mn1	0.0000	0.29659 (2)	0.7500	0.01632 (8)
N1	0.15725 (6)	0.35381 (10)	0.71998 (6)	0.01875 (17)
N2	-0.00428 (6)	0.47783 (11)	0.65526 (6)	0.01955 (18)
N3	-0.03795 (8)	0.14581 (13)	0.65820 (7)	0.0309 (2)
C5	0.17022 (7)	0.45725 (11)	0.66415 (6)	0.01782 (18)
N4	-0.10398 (8)	0.09111 (11)	0.62619 (6)	0.02441 (19)
C4	0.26392 (8)	0.50369 (12)	0.64011 (7)	0.0226 (2)
C7	0.09632 (10)	0.62992 (13)	0.57099 (7)	0.0246 (2)
C3	0.34550 (8)	0.44246 (14)	0.67820 (8)	0.0271 (2)
H3	0.4086	0.4708	0.6642	0.033*
C12	0.01073 (11)	0.69288 (16)	0.53982 (9)	0.0333 (3)
H12	0.0149	0.7651	0.5017	0.040*
C6	0.08474 (8)	0.52260 (11)	0.62924 (6)	0.01824 (19)
C8	0.19255 (11)	0.67128 (14)	0.54644 (8)	0.0306 (3)
H8	0.2001	0.7408	0.5071	0.037*
C9	0.27264 (10)	0.61062 (14)	0.57965 (8)	0.0293 (3)
H9	0.3346	0.6391	0.5628	0.035*
C1	0.23612 (9)	0.29792 (13)	0.75439 (7)	0.0219 (2)
H1	0.2275	0.2267	0.7926	0.026*
C2	0.33155 (8)	0.34115 (15)	0.73585 (8)	0.0266 (2)
H2	0.3848	0.3014	0.7625	0.032*
C10	-0.08312 (9)	0.53797 (14)	0.62373 (7)	0.0259 (2)
H10	-0.1444	0.5065	0.6406	0.031*
C11	-0.07869 (11)	0.64656 (16)	0.56633 (8)	0.0341 (3)
H11	-0.1360	0.6870	0.5463	0.041*
N5	-0.16922 (10)	0.03721 (17)	0.59335 (8)	0.0446 (3)

Table 2 - (An) isotropic Displacement Parameters

for: $\text{Mn}^{\text{II}}((\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{N}_3))_2$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mn1	0.01227(11)	0.01784(12)	0.01885 (12)	0.000	0.00045 (7)	0.000
N1	0.0163 (4)	0.0199 (4)	0.0201 (4)	-0.0006(3)	0.0011 (3)	-0.0004 (3)
N2	0.0187 (4)	0.0223 (4)	0.0177 (4)	0.0013 (3)	0.0005 (3)	0.0008 (3)
N3	0.0234 (5)	0.0304 (5)	0.0389 (6)	0.0042 (4)	-0.0025(4)	-0.0122(5)
C5	0.0182 (4)	0.0174 (4)	0.0178 (4)	-0.0025(3)	0.0035 (3)	-0.0031(3)
N4	0.0270 (4)	0.0259 (5)	0.0204 (4)	0.0019 (4)	-0.0009(4)	0.0000 (4)
C4	0.0215 (5)	0.0208 (5)	0.0256 (5)	-0.0041(4)	0.0069 (4)	-0.0042 (4)
C7	0.0317 (5)	0.0228 (5)	0.0193 (5)	-0.0002 (4)	0.0045 (4)	0.0023 (4)
C3	0.0177 (5)	0.0273 (5)	0.0365 (6)	-0.0050 (4)	0.0054 (4)	-0.0052 (5)
C12	0.0407 (7)	0.0337 (7)	0.0254 (6)	0.0044 (5)	0.0008 (5)	0.0123 (5)
C6	0.0213 (5)	0.0183 (4)	0.0151 (4)	-0.0006 (3)	0.0028 (3)	-0.0012 (3)
C8	0.0386 (7)	0.0275 (6)	0.0257 (5)	-0.0044 (5)	0.0107 (5)	0.0051 (5)
C9	0.0300 (6)	0.0264 (5)	0.0315 (6)	-0.0069 (5)	0.0126 (5)	0.0000 (5)
C1	0.0153 (5)	0.0247 (5)	0.0256 (5)	-0.0002 (4)	0.0000 (3)	0.0014 (4)
C2	0.0155 (5)	0.0300 (6)	0.0341 (6)	-0.0010 (4)	-0.0005 (4)	-0.0021 (5)
C10	0.0226 (5)	0.0321 (6)	0.0231 (5)	0.0042 (4)	-0.0009 (4)	0.0051 (4)
C11	0.0336 (6)	0.0402 (7)	0.0285 (6)	0.0095 (6)	-0.0033 (5)	0.0127 (5)
N5	0.0380 (7)	0.0584 (9)	0.0373 (6)	-0.0134 (6)	-0.0090 (5)	-0.0085 (6)

Table 3 - Bond Distances (Angstrom) and angles (°)
for: $\text{Mn}^{\text{II}}((\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{N}_3))_2$

Mn1—N3	2.1470 (3)	C5—C6	1.4399 (6)
Mn1—N3 ⁱ	2.1470 (3)	N4—N5	1.1609 (6)
Mn1—N1	2.2675 (2)	C4—C3	1.4045 (8)
Mn1—N1 ⁱ	2.2675 (2)	C4—C9	1.4261 (8)
Mn1—N2 ⁱ	2.3185 (2)	C7—C6	1.4063 (6)
Mn1—N2	2.3185 (2)	C7—C12	1.407 (2)
N1—C1	1.3275 (5)	C7—C8	1.4290 (9)
N1—C5	1.3549 (5)	C3—C2	1.364 (2)
N2—C10	1.3231 (5)	C12—C11	1.369 (2)
N2—C6	1.3564 (4)	C8—C9	1.350 (2)
N3—N4	1.1660 (5)	C1—C2	1.3981 (7)
C5—C4	1.4087 (5)	C10—C11	1.3973 (8)
N3—Mn1—N3 ⁱ	98.35 (8)	N1—C5—C4	122.31 (10)
N3—Mn1—N1	102.86 (4)	N1—C5—C6	118.40 (9)
N3 ⁱ —Mn1—N1	94.85 (4)	C4—C5—C6	119.29 (10)
N3—Mn1—N1 ⁱ	94.85 (4)	N5—N4—N3	179.10 (4)
N3 ⁱ —Mn1—N1 ⁱ	102.86 (4)	C3—C4—C5	117.69 (11)
N1—Mn1—N1 ⁱ	152.83 (5)	C3—C4—C9	122.73 (11)
N3—Mn1—N2 ⁱ	166.76 (4)	C5—C4—C9	119.57 (11)
N3 ⁱ —Mn1—N2 ⁱ	88.74 (5)	C6—C7—C12	117.43 (12)
N1—Mn1—N2 ⁱ	87.56 (3)	C6—C7—C8	119.66 (12)
N1 ⁱ —Mn1—N2 ⁱ	72.58 (3)	C12—C7—C8	122.91 (11)
N3—Mn1—N2	88.74 (5)	C2—C3—C4	119.51 (11)
N3 ⁱ —Mn1—N2	166.76 (4)	C11—C12—C7	119.21 (12)
N1—Mn1—N2	72.58 (3)	N2—C6—C7	122.85 (10)
N1 ⁱ —Mn1—N2	87.56 (3)	N2—C6—C5	117.69 (9)
N2 ⁱ —Mn1—N2	86.62 (6)	C7—C6—C5	119.45 (10)
C1—N1—C5	118.25 (9)	C9—C8—C7	120.81 (11)

C1—N1—Mn1	125.35 (8)	C8—C9—C4	121.17 (11)
C5—N1—Mn1	116.36 (7)	N1—C1—C2	123.07 (11)
C10—N2—C6	118.01 (11)	C3—C2—C1	119.13 (11)
C10—N2—Mn1	127.04 (8)	N2—C10—C11	123.12 (12)
C6—N2—Mn1	114.94 (7)	C12—C11—C10	119.37 (12)
N4—N3—Mn1	143.34 (9)		
Symmetry code: (i) $-x, y, -z+3/2$.			

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

[4556] = $-x, y, 3/2-z$

[1555] = x, y, z

[7545] = $1/2-x, -1/2+y, z$

[7555] = $1/2-x, 1/2+y, z$

[5566] = $-x, 1-y, 1-z$

[6446] = $-1/2+x, -1/2+y, 3/2-z$

[6456] = $-1/2+x, 1/2+y, 3/2-z$

[8565] = $x, 1-y, 1/2+z$

[6546] = $1/2+x, -1/2+y, 3/2-z$

[6556] = $1/2+x, 1/2+y, 3/2-z$

[8564] = $x, 1-y, -1/2+z$

ملخص

يندرج هذا العمل في إطار التحضير لشهادة الماجستير، حيث يتم تحضير معقدات مشتقات البيريدين متنوع بتفاعلات التعقيد مع كل من المعادن الانتقالية النحاس والمنغنيز، بعد ذلك استعمال الأشعة السينية للتعرف على هيكل هذه المعقدات ثم دراستهم دراسة بلورية ومقارنتهم مع معقدات تم تحضيرها من قبل المعقد الأول مكون من مخلب $(HC_3)_2 CN_5 H_4 N$ مع معدن النحاس والذي يمثل المركز المعدني، بعد الدراسة البلورية تبين لنا ان المعقد عبارة عن بوليمير. المعقد الثاني مكون من مخلب $C_{12} H_8 N_2$ مع معدن المنغنيز والذي يمثل المركز المعدني.

الكلمات المفتاحية : بوليميرات التنسيق، مشتقات البيريدين، جسور الازوتور، معقدات النحاس، معقدات المنغنيز

Résumé

Ce travail qui s'inscrit dans le cadre d'une préparation d'un diplôme magister a pour objectif en premier lieu la synthèse de nouveaux complexes à base de ligands azotés dérivés de la pyridine, en utilisant le Cuivre et le Manganèse comme Métaux de transition, et en second lieu l'étude structurale par diffraction des rayons X des deux complexes. Des complexes de cuivre et de manganèse ont été obtenus, le complexe de Cu(II) est un polymère, le second complexe de Mn(II) est un complexe mononucléaire, les deux complexes ont été structurellement caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal et leur chimie de coordination étudiée.

Mots clés : ligands azotés, dérivés de la pyridine, ponts azoture, polymères de coordination, complexes de cuivre, complexes de manganèse,



Abstract

This work is part of a preparation of a magister degree aims firstly the synthesis of new complexes based on nitrogen ligands derived from pyridine, using Copper and Manganese as Transition Metals and secondly, structural study by X-ray diffraction of the two complexes.

Keywords: nitrogen ligands, pyridine derivatives, bridges azotur, coordination polymers,....