



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ «Abbés LAGHROUR» DE KHENCHELA  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



Département des Sciences de la matière

N° de série :.....

## Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Filière : *Chimie*  
Spécialité : *Chimie des matériaux*

*Synthèse, étude structurale et activité biologique de complexes  
de coordination à base de ligands hétérocycliques*

Réalisé par : -MALKIA chahinez  
-MOUSSAOUI Kamilia

Dirigé par : - *Dr. DIREM Amani*

Membres de jury :  
-Dr. *GOLEA Linda*  
-Melle. *ALLOUCHE Fatima*

Présenté le 15/06 /2019

# Remerciement

Que L'éternel de l'armée, ALLAH, tout puissant soit loué et honoré, pour sa sécurité, sa contribution et sa miséricorde qu'il nous a offerte durant la réalisation de ce modeste travail et pour tout ce qu'il a fait pour nous durant toute notre vie

Nos vifs remerciement a Dr. DIREM AMANI, d'avoir accepté d'examiner et corriger notre travail Et pour ses orientation et ses conseils.

Nos remerciements vont également aux membres du jury « Dr .Golea Lynda et Melle. Allouche Fatima » pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger ce modeste travail

On exprime nos profondes gratitudes à tous les enseignants qui nous ont enseigné, durant notre période d'étude.

Enfin on remercie bien évidemment nos parents et l'équipe du laboratoire de recherche et à toutes les personnes qui nous ont secondées de près et de loin pour l'élaboration de ce modeste travail.

Encore merci



# Dédicace

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers,

## A MA CHERE MERE TEFEHA ET MON PÈRE BACHIR

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours

Que ce modeste travail soit L'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

## A LA MEMOIRE DE MON FRERE ABED EL HALIM

Ce travail est dédié à mon frère, décédé trop tôt, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études, J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une sœur qui a toujours prié pour le salut de son âme.

Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde

A MON FRERE YACINE ET MES SŒUR SAMIRA, WAHIBA, IBTISSEM et leur époux, enfants respectifs

Merci énormément pour votre soutien plus que précieux, toutes vos qualités qui seraient trop longues à énumérer. Ma vie ne serait pas aussi magique sans votre présence et votre amour.



Je vous aime de tout mon cœur.



# *Dédicace*

*Grace à l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu achever ce  
Travail que je dédie :*

*A mes très chers maman " FATIHA " et spécialement mon père " KADA " en  
reconnaissance de leurs divers sacrifices, de leurs précieux conseils, de leur  
soutien moral*

*Et de leurs encouragements.*

*A mes chers sœurs " HAYET, WEAM, DOUAA "*

*A ma grand'mère " BAHIA FETOUM " et mon grand-père Allah yarhmo "   
HAMIDOU " et ma tante " LAMIA " et toute la famille et DJEDOU et  
NANNA du côté paternelle Allah yarhamhom*

*A toute la famille lamid " Dr.ABDELAZIZ et sa femme ISMAHAN et leur  
enfants Allah yarhamhom " et sa sœur " BARKAHOM "*

*A mon binôme " MALKIA CHAHINEZE " et tous mes amies Qui m'ont donné  
(ou non) un coup de main pour la relecture*

*De ce mémoire*

*Et m'ont toujours apporté leur soutien.*

*A tous mes collègues de promotions avec lesquels*

*J'ai passé d'agréables moments.*

*A ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration*

*De ce modeste travail.*

*Avec tous mes respects*

*MOUSAOUI KAMILIA*



## Table des illustrations

### A. Table des figures

#### Partie théorique chapitre I : Les complexes à base de cuivre

Figure 1 : Structure du  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$  selon Werner La liaison de coordination

Figure 2 : Géométries linéaire et trigonale plane des coordinences 2 et 3

Figure 3 : Géométries tétraédrique et plan carré

Figure 4 : Géométries pyramide à base carrée et bipyramide trigonale

Figure 5 : Géométrie octaédrique

Figure 6 : Ges exemples d'arrangements octaédriques

Figure 7 : Géométrie en 3D du complexe  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  présentant un effet Jahn-Teller

Figure 8: Exemple d'un complexe Agrégat

Figure 9 : Champ cristallin octaédrique octaédrique dur les niveaux orbitales d

Figure 10 : La relation entre les couleurs observées et les spectres d'absorption

Figure 11: (A):Chrysocolle (silicate hydratée), (B) : cuprite, (c) : malachite et azurite (carbonate)

Figure 12: La chalchopyrite  $\text{CuFeS}_2$

#### Partie théorique chapitre II : Imidazole et ses dérivés

Figure 1 :Synthèse de l'imidazole.

Figure 2 : Schéma de résonance de l'imidazole.

Figure 3 : Structure chimique du motif imidazole.

Figure 4 : Synthèse de Re-Diszewski .

Figure 5 : Synthèse de Wallach.

Figure 6 : Synthèse de Markwald.

Figure 7 : Synthèse Maquenne.

Figure 8 : Méthode du sel salé.

Figure 9 : D'imidazoline: Imidazoline de cyanoalcane et 1,2-diaminoéthane.

Figure 10 : Parmi les alcènes, le monoxyde de carbone et l'ammoniac.

Figure 11 : De 1,2-diamino alcanes [22].

Figure 12 : A partir de diaminomaléonitrile (DAMN) [23,24].

Figure 13 : Structure du benzimidazole.

Figure 14 : Structure générale des sels d'imidazolium.

### Partie théorique chapitre III : Liaisons hydrogène et surface de Hirshfeld

Figure 1: Synthons supramoléculaires contenant des liaisons hydrogène modérées.

Figure 2 : Synthons supramoléculaires contenant des liaisons hydrogène faibles.

Figure 3: Liaisons hydrogène avec interactions secondaires attractives et répulsives.

Figure 4. Représentations a)  $d_e$  et b)  $d_i$  d'un acide aminé sujet de cette thèse (composé (P1)).

Figure 5. Représentation  $d_{norm}$  de la surface Hirshfeld du composé (P1).

Figure 6. Gradient de couleur employé pour couvrir la surface ( $d_{norm}$ ).

Figure 7. Empreintes digitales des interactions intermoléculaires observées dans le composé (P1).

### Partie expérimentale chapitre I : techniques de caractérisations

Figure 1 : sel de Chlorure de cuivre(II) commercialisé sous forme de poudre

Figure 2 : (A) et (B) Formule topologique et représentation 3D de l'acide citrique

Figure 3: l'acide citrique commercialisé sous forme de poudre

Figure 4 : Formule topologique et représentation 3D de l'imidazole

Figure 5: (a) et (b) l'imidazole commercialisé sous forme de solide.

Figure 6 : (a)et(b) : La formule topologique et représentation 3D de l'éthanol

Figure 7: Bouteille de l'éthanol liquide

Figure 8 : réactif et produit dans notre synthèse

Figure 9 : Le montage à reflux.

Figure.10 - Schéma du principe d'un tube à rayons X.

Figure 11: schéma de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

Figure 12: Diffractomètre de RX sur monocristal

Figure 13 : des tiges en verre polarisant

Figure 14 : microscope

Figure 15 : Un spectromètre de IR.

Figure 16 : spectre IR de KBr

Figure 17 : Moule à pastiller (pastilleuse)

Figure 18 : broyage d'une poudre d'un échantillon dans un mortier en agathe

Figure 19 : l'ajout de la poudre dans la pastilleuse

Figure 20 : (a), (b), (c) Pastilleuse sous presse avec application de vide

Figure 21: (a), (b), (c), (d), (e), (f) les étapes suivies après compression de la poudre

Figure 22 : Photographie au microscope optique de bactéries Staphylococcus aureus

Figure 23: forme typique d'un panaris à S. aureus

Figure 24 : Escherichia coli (Grossissement  $\times 15\ 000$ )

Figure 25 : Escherichia coli (grossissement  $\times 10000$ )

Figure 26 : Image à la microscopie optique d'A. niger, grossie 100 fois

### Partie expérimentale chapitre II: synthèse du composé 1

Figure 1: Spectre FT-IR du composé 1.

Figure 2 : Unité asymétrique du complexe (1).

Figure 3: vue en perspective de la structure cristalline du composé 1

Figure 4: Empilement de la structure cristalline suivant les plans a) (ac), et b) (ab).

Figure 5: Projection de la structure suivant (bc)

Figure 6: la projection des éléments de symétrie du complexe 1.

Figure 7 : Différentes liaisons hydrogène présentes dans le complexe (1).

Figure 8 : Propriété d norm cartographiée sur la surface de Hirshfeld autour du composé 1

Figure 9 : Contributions relatives des contacts intermoléculaires à la surface de Hirshfeld dans le complexe 1.

Figure 10 : Décomposition complète des empreintes digitales 2D en (a) O...H/H...O, (b) H...H, (c) C...H/H...C et (d) N...H/H...N contacts dans complexe 1.

## Partie expérimentale chapitre III: synthèse du composé 2

Figure 1 : Spectre FT-IR du composé 2

Figure 2 : Une vue de l'unité asymétrique de (2) montrant la numérotation des atomes et les ellipsoïdes à déplacement thermique dessinés à 30% de probabilité.

Figure 3: vue en perspective de la structure cristalline du composé 2

Figure 4: La projection de la structure cristalline suivant le plan (bc)

Figure 5: La projection de la structure cristalline suivant le plan (ac)

Figure 6: La projection de la structure cristalline suivant le plan (ab)

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

Figure 8: empilement de la structure cristalline suivant le plan (ac).

Figure 9 : projection des éléments de symétrie au sein du complexe 2

Figure 10: Différentes liaisons hydrogène présentes dans le complexe 2

## B. Liste des tableaux

### Partie théorique chapitre I : Les complexes à base de cuivre

Tableau 1: Exemples de complexes métalliques

Tableau 2 : Les propriétés physico-chimiques de cuivre

### Partie expérimentale chapitre I : techniques de caractérisation

Tableau 1 : Les propriétés physicochimiques du chlorure de cuivre

Tableau 2 : Les propriétés physicochimiques de l'acide citrique

Tableau 3 : Les propriétés physicochimiques de l'imidazole

Tableau 4 : propriétés physicochimiques de l'éthanol

### Partie expérimentale chapitre II: synthèse du composé 1

Tableau 1 : Attribution des bandes d'absorption caractéristiques à la structure du composé1.

Tableau 2 : Données cristallographiques.

Tableau 3 : Collecte des données.

Tableau 4 : Résultats d'affinement du composé1.

Tableau 5 : Longueurs de liaisons interatomiques.

Tableau 6 : Angles de liaisons interatomiques (°).

Tableau 7: Liaisons hydrogène ( °).

Tableau 8 : Diamètre de la zone d'inhibition (mm) pour complexe1

### Partie expérimentale chapitre III: synthèse du composé 2

Tableau 1 : Attribution des bandes d'absorption FT-IR pour le composé 2

Tableau 2 : Données cristallographiques

Tableau 3 : Collecte des données

Tableau 4. L'affinement

Tableau 5 : Longueurs de liaisons (Å°).

Tableau 6 : Angles de liaisons (A°)

Tableau 7. Géométrie des liaisons hydrogène

Tableau 8 : Diamètre de la zone d'inhibition (mm) pour le complexe 2

### C. Table des images

#### Partie expérimentale chapitre I : techniques de caractérisations

Image 1 : cristaux maclés

Image 2: cristaux avec aspect homogène

### D. Table des schémas

#### Partie théorique chapitre I : Les complexes à base de cuivre

Schéma 1: l'influence du Champ cristallin

#### Partie expérimentale chapitre I : techniques et méthodes de caractérisations

Schéma 1 : spectre électromagnétique présentant les différentes régions de l'infrarouge

# Sommaire

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduction generale .....</b>                                   | <b>1</b>  |
| <b>Première partie : Rappeles bibliographique .....</b>              | <b>3</b>  |
| <b>Chapitre I : les complexes a base de cuivre .....</b>             | <b>4</b>  |
| I. Introduction .....  | 5         |
| II. Définition d'un complexe métallique.....                         | 5         |
| III. Historique.....   | 6         |
| IV. La Coordinence des complexes.....                                | 6         |
| V. Formation de complexes de coordination.....                       | 9         |
| V.1.Définition de liaison de coordination.....                       | 9         |
| V.2.Classifications des complexes.....                               | 10        |
| VI. Les éléments de transition et leurs complexes.....               | 10        |
| VII. La théorie du champ cristallin.....                             | 11        |
| VII.1.Champ cristallin octaédrique.....                              | 11        |
| VII.2. Théorie du champ cristallin : explication de la couleur.....  | 12        |
| VIII. Généralité sur le cuivre.....                                  | 13        |
| VIII.1. Définition.....  | 13        |
| VIII.2. Propriétés physiques.....                                    | 14        |
| VIII.3. Nombres d'oxydation du cuivre.....                           | 16        |
| VIII.4. Le cuivre(II) .....  | 17        |
| VIII.5. Intérêts biologiques.....                                    | 17        |
| VIII.6. Complexes de cuivre (II) .....                               | 18        |
| <b>Chapitre 02 : Imidazole.....</b>                                  | <b>21</b> |
| I.Introduction.....  | 22        |
| II.Definition et utilisations courantes.....                         | 23        |
| III.Synthèse d'imidazole et de ses dérivés.....                      | 23        |
| IV.Propriétés.....   | 26        |
| <b>Chapitre 03 : liaisons hydrogène et surface de Hirshfeld.....</b> | <b>31</b> |
| I.Liaisons hydrogène.....  | 32        |
| II.Surface de Hirshfeld :.....                                       | 35        |
| II.1.Introduction :.....   | 35        |
| II.2.Fondements :.....   | 35        |

|  |            |
|--|------------|
| II.3. Notes sur les longueurs de liaisons C–H, N–H ET O–H.....       | 39         |
| <b>Deuxième partie : partie expérimentale.....</b>                   | <b>43</b>  |
| <b>Chapitre 01 : Techniques et méthodes de caractérisations.....</b> | <b>44</b>  |
| I. Réactifs et produits utilisés :.....                              | 45         |
| II. La diffraction des rayons X :.....                               | 51         |
| III. La spectroscopie infrarouge:.....                               | 56         |
| IV. Techniques Bactériologiques :.....                               | 63         |
| <b>Chapitre 02: Synthèse du composé 1.....</b>                       | <b>68</b>  |
| I. Introduction:.....  | 69         |
| II. La synthèse:.....  | 69         |
| III. Spectroscopie IR:.....  | 69         |
| III.1. Etude spectroscopique IR:.....                                | 70         |
| IV. Diffraction des rayons X :.....                                  | 72         |
| V. Les tests biologiques:.....                                       | 82         |
| <b>Chapitre 03 : Synthèse de complexe 2.....</b>                     | <b>86</b>  |
| I. La synthèse:.....   | 87         |
| II. Spectroscopie IR:.....   | 88         |
| III. Diffraction des rayons X:.....                                  | 89         |
| IV. Les tests biologiques:.....                                      | 101        |
| <b>Conclusion générale.....</b>                                      | <b>104</b> |
| <b>Annexes.....</b>  | <b>107</b> |
| <b>Références bibliographiques.....</b>                              | <b>124</b> |
| <b>Résumé.....</b>   | <b>130</b> |

# Introduction générale

### Introduction générale:

La chimie de coordination, est l'un des domaines qui suscite le plus d'intérêt en chimie inorganique essentiellement celle des métaux de transition, elle doit son nom à la nature des liaisons dans les composés formés (liaison de coordination, liaison dative ou encore liaison donneur accepteur) [1,2].

Elle reste à ce jour un domaine d'investigation considérable, que ce soit dans le cadre de recherches fondamentales ou d'applications industrielles. Dans les deux cas, le paramètre que l'on cherche à contrôler et à comprendre est l'interaction entre le ligand et le centre métallique. Cette interaction est contrôlée par plusieurs facteurs, dont les plus importants sont les propriétés électroniques et stériques du ligand. C'est en modulant ces propriétés, en fonction du centre métallique étudiée, que les chimistes peuvent espérer et contrôler les architectures résultantes l'état solide de ces composés.

Vers le début du XIX<sup>ème</sup> siècle et plus précisément en 1893, les notions de la chimie de coordination sont apparues grâce aux travaux d'Alfred Werner [3]. Les complexes qui résultent de la fixation des ligands sur des cations métalliques ont été synthétisés et dûment étudiés afin de comprendre leurs structures, composition, conformations et même leurs applications biologiques [4]. De nos jours, les complexes des métaux de transition connaissent un développement spectaculaire. Ce développement est observé dans un grand nombre de domaines : en biologie [5], en médecine [6], en catalyse [7], dans l'industrie pharmaceutique [8], en métallurgie [9] et pour l'environnement [10].

Durant les dernières décennies, les progrès de la physique ont permis l'essor de nouvelles techniques d'analyses toujours plus performantes. Elles ont fait progresser la chimie en permettant des analyses plus variées et plus précises, y compris en cours de réaction. La diffraction des rayons X, est la technique la plus puissante pour étudier la structure de ces composés à l'état solide.

Le but du présent travail est de mener une étude structurale de deux composés issus de la complexation d'un ligand hétérocyclique « l'imidazole » et de l'acide citrique avec le cation métallique Cu(II) par diffraction des rayons X sur monocristaux.

Les complexes obtenus ont été en outre caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier « FTIR » et ensuite testés biologiquement contre certains micro-organismes.

En plus de l'introduction et de la conclusion générale, le présent mémoire est structuré de la façon suivante :

La première partie bibliographique, comprend trois chapitres :

- Ø Chapitre I: généralité sur le cuivre, métal essentiellement utilisé pour la synthèse de nos composés.
- Ø Chapitre II : présentation détaillée du ligand « imidazole » et de ses dérivés.
- Ø Chapitre III : généralité sur les liaisons hydrogène et la Surface de Hirshfeld

La deuxième partie expérimentale, comporte trois chapitres également :

- Ø Chapitre I: présente un bref aperçu sur les techniques et méthodes de caractérisations utilisées pour l'étude de nos composés.
- Ø Chapitre II : Nous présentons dans ce chapitre une étude relative au premier composé obtenu : la synthèse, la caractérisation par spectroscopie FTIR et par diffraction des RX sur monocristaux, l'étude structurale des interactions intermoléculaires et l'analyse de leurs surfaces de Hirshfeld ainsi que l'étude de son activité antibactérienne et antifongique.
- Ø Chapitre III : Une étude relative au deuxième composé : la synthèse, la caractérisation par diffraction des RX et par spectroscopie FTIR, l'étude structurale et des réseaux de liaisons hydrogène ainsi que l'étude de l'activité biologique du complexe en question.

### Référence :

- [1] F. A. K. Sidney, Physico-Chimie Inorganique, une Approche Basée sur la Chimie de Coordination, 2 e édition. Belgique, 1999.
- [2] J. McCleverty, Comprehensive Coordination Chemistry II, vol. 1. 2003.
- [3]. M, Vérot, Description orbitale, Structure, Réactivité, Spectroscopie, cours,
- [4]. F. Oudjedi Damerdj, Etude conductimétrique de complexes de chrome et de cuivre avec deux ligands à base de Schiff, mémoire de magister, université de Tlemcen, 2012.
- [5] A.Z.Werner, Anorg Chem. 3, (1893) 267.
- [6] S.F.A.Kettle, Physico-chimie inorganique.Ed.DeBoek (1999).
- [7] I.I.Cheryaev, T.N.Leonova, Zh.Neorg.Khim 10, (1965) 1935.
- [8] G.Paiaro, A.de Renzi, R.Palubo, Chem.Comm, (1967) 1150.
- [9] R.F.Busch, Introduction to the chemistry of complexe compounds, Pergammon press London (1962).
- [10] H.J.Eméleus,J.S.Anderson Modern aspects of inorganic chemistry London (1938/1952).

Première partie :  
Rappels bibliographiques

# Chapitre I :

Les complexes à base de cuivre

## I. Introduction

Les complexes de coordination constituent le groupe le plus nombreux et le plus varié des composés inorganiques ainsi que de nombreux composés organométalliques qui établissent un lien entre la chimie minérale et la chimie organique [1].

Pour une meilleure approche de la chimie des complexes, il est nécessaire de faire appel à leurs notions élémentaires qui sont étudiés en chimie de coordination. Cette dernière a été fondée par le chimiste alsacien Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913) [2].

Il y a eu différents types des métaux de transition utilisés dans la littérature pour les études de complexes de coordination [3]. Récemment, beaucoup d'attention a été accordée à l'étude des complexes organométalliques formés à partir des réactions de composés organiques avec les métaux de transition. Ceci est en raison de leurs propriétés chimiques et physiques importantes [4].

Dans notre étude, nous focaliserons le rappel bibliographique sur les composés de coordination issus du cuivre(II).

## II. Définition d'un complexe métallique :

Un complexe est un édifice poly atomique constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés ligands. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique, les ligands et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands.

Lorsqu'un ion s'entoure de ligands pour former un complexe, on parle de réaction de complexation. Ces réactions provoquent souvent des changements de couleur, démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ.

Les métaux de transition forment facilement des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons. Celles-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de coordination ou dative.

### III. Historique

Alfred Werner est un chimiste suisse. Il est lauréat du prix Nobel de chimie en 1913. Il fut le premier à recevoir un prix Nobel pour des travaux en chimie inorganique, et le seul jusqu'à 1973. [5].

Vers 1893, il était le premier à bien formuler les structures des composés de coordination contenant des ions complexes, auquel un atome central d'un métal de transition est entouré par des ligands neutres ou ioniques.

Par exemple, il était déjà connu que le cobalt(III) peut former un « complexe »  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ , mais la nature de l'association indiquée par le point était mystérieuse. Werner proposa la structure  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ , avec le  $\text{Co}^{3+}$  entouré par 6  $\text{NH}_3$  aux 6 sommets d'un octaèdre. Les trois  $\text{Cl}^-$  sont des ions dissociés, ce qui fut confirmé par mesure de la conductivité électrique en solution aqueuse.

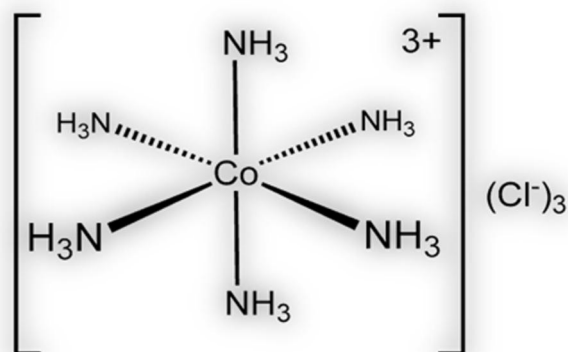


Figure 1 : Structure de  $([\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3)$  selon Werner

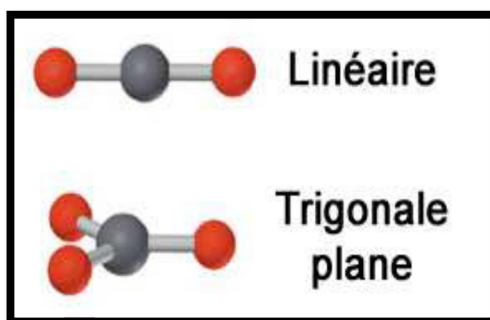
### IV. La Coordination des complexes :

Trois facteurs influencent principalement la coordination d'un complexe : la taille de l'atome central, les interactions stériques et les interactions électroniques.

#### IV.1. Faibles coordinences :

Les coordinences faibles (1, 2 ou 3) sont rares.

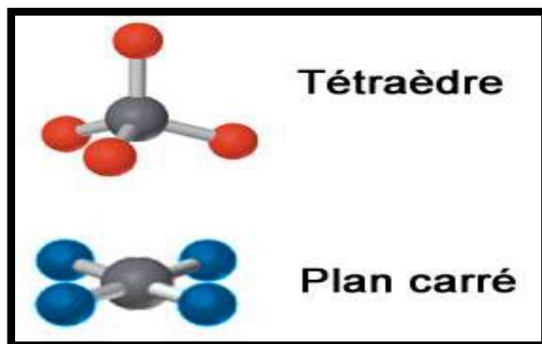
- ✚ Les coordinences 2 ont une géométrie linéaire,
- ✚ Les coordinences 3 ont une géométrie trigonale plane.



**Figure 2** : géométries linéaire et trigonale plane des coordinences 2 et 3.

#### IV.2. Coordination 4 :

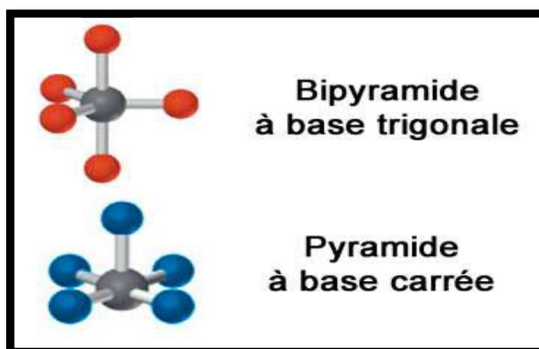
C'est une coordination très répandue. Les ligands peuvent s'organiser de manière tétraédrique ou plan carré. La forme tétraédrique est favorisée, elle est moins encombrée (Figure 3).



**Figure 3** : géométries tétraédrique et plan carré.

#### IV.3. Coordination 5 :

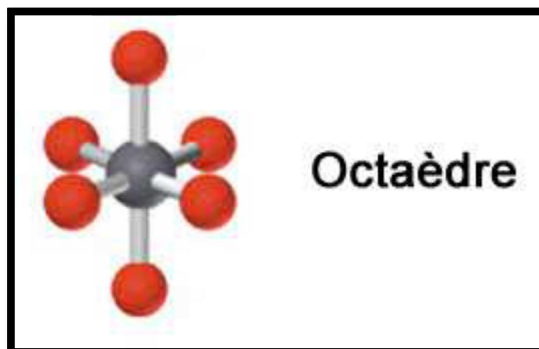
Les complexes de coordination 5 peuvent adopter une forme pyramide à base carrée ou bipyramide trigonale.



**Figure 4** : géométries pyramide à base carrée et bipyramide trigonale.

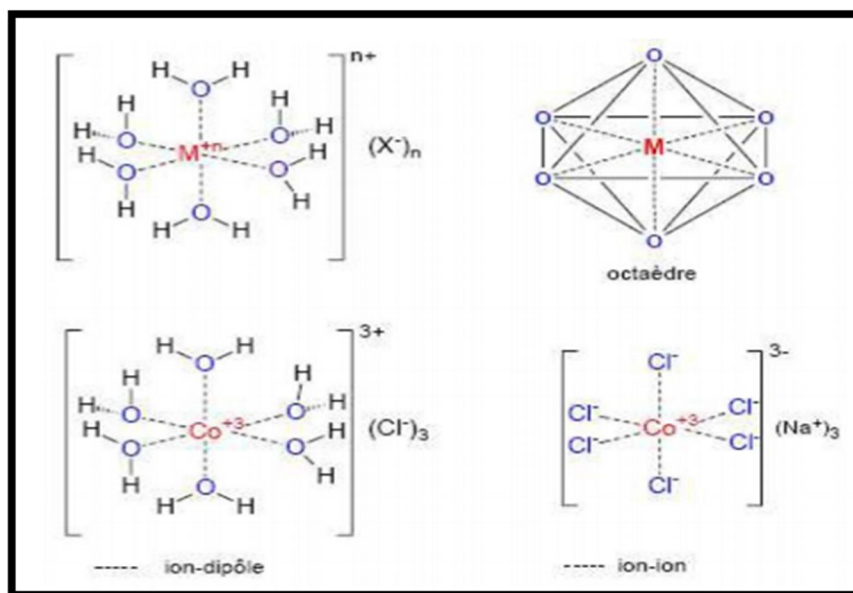
#### IV.4. Coordination 6 :

La majorité des composés de coordination sont hexacoordinés. La structure adoptée est en général un octaèdre, plus ou moins régulier. On forme quelque fois un prisme triangulaire. [6]



**Figure 5** : géométrie octaédrique

Des exemples d'arrangements octaédriques sont présentés ci-dessous, dans lesquels l'assemblage se fait soit par liaisons ion-dipôle (ici entre le cation et le dipôle de l'eau) ou ion-ion (entre le cation et le chlorure). L'arrangement choisi est octaédrique, une géométrie que l'on retrouve souvent dans les complexes des cations métalliques 3d [7-9].

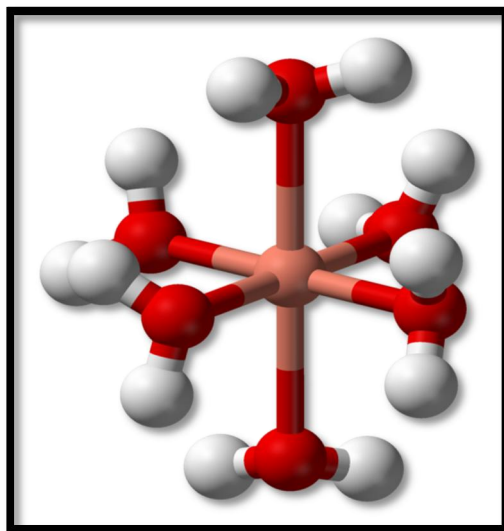


**Figure 6** : des exemples d'arrangements octaédriques

En 1937 Hermann Arthur Jahn et Edward Teller ont proposé un théorème décrivant la distorsion de la géométrie des molécules non-linéaires dans certaines situations. 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 c'est l'effet Jahn-Teller. [10].

Cet effet est observé dans les complexes octaédriques de certains métaux de transition hexacoordonnés, en particulier, le cuivre(II), le chrome(II) et le manganèse(III).

**Par exemple :** L'effet Jahn-Teller est responsable de la distorsion du complexe hexa-aqua cuivre(II),  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ , qui devrait posséder une géométrie octaédrique. Les deux liaisons Cu-O axiales mesurent  $\sim 238$  pm, alors que les quatre liaisons Cu-O équatoriales mesurent  $\sim 195$  pm. [11]



**Figure 7 :** géométrie en 3D du complexe  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  présentant un effet Jahn-Teller.

#### IV.5. Coordinences plus élevées

Les coordinences plus élevées correspondent à des cations de plus en plus gros, qui acceptent plus de ligands. Ceux-ci doivent en retour être aussi plus petits.

- Coordination 7 : bipyramide pentagonale ou octaèdre coiffé
- Coordination 8 : dodécaèdre. [12]

#### V. Formation de complexes de coordination :

Les métaux de transition forment facilement des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons. Celles-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de coordination ou dative.

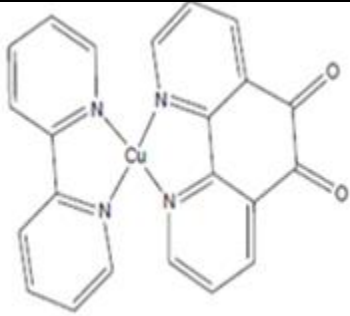
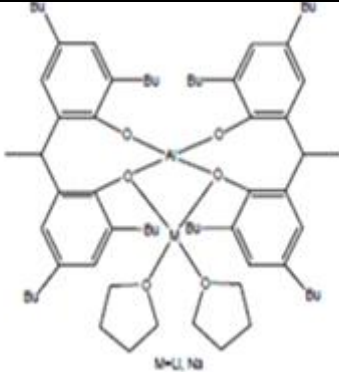
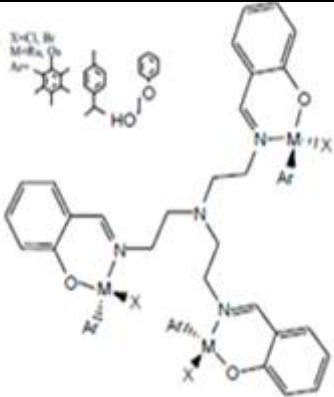
##### V.1. Définition de liaison de coordination :

La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou de plusieurs paires d'électrons, en provenance du ligand, l'atome central la/les reçoit dans une case quantique vide de sa couche de valence [13].

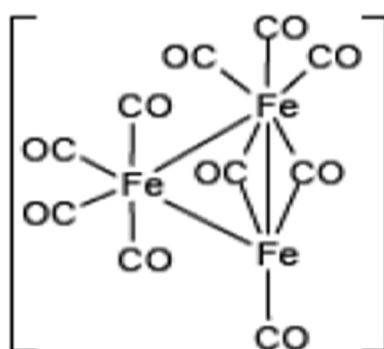
## V.2. Classifications des complexes :

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions centraux qu'ils comportent. On parle d'un complexe monométallique, bimétallique ou polymétallique quand il s'agit respectivement d'un seul ion, de deux ions ou de plusieurs ions métalliques centraux entourés par les ligands. Les complexes dont les formules sont données dans le tableau 1 sont organisés autour d'un seul ion central.

**Tableau 1:** Exemples de complexes métalliques

| Monométallique [14]  | Bimétallique [15]  | Trimétallique[16]  |
|--|--|--|
|  |  |  |

Dans les complexes ci-dessus, les ions métalliques sont plus ou moins éloignés les uns des autres [17]. Par contre Lorsque la distance diminue, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé Agrégat (cluster en anglais).



**Figure 8:**exemple d'un complexe Agrégat

## VI. Les éléments de transition et leurs complexes:

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

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

Trois géométries de complexes sont courantes, octaédrique, tétraédrique et plan carré. Les complexes de métaux de transition sont généralement colorés en raison de transitions énergétiques dans le domaine du visible. Ce phénomène s'explique par la théorie électrostatique du champ cristallin ou plus encore par la théorie des orbitales moléculaires. [18]

On trouve les éléments de transition vraiment partout, de l'industrie mécanique comme éléments structuraux (fer, aciers, fonte) aux industries électriques et électrotechniques (conductivité magnétique), de l'industrie des pigments (fer-bleu de Prusse, titane, zinc...) à la catalyse homogène et hétérogène.

## **VII. La théorie du champ cristallin :**

Ce modèle est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le centre métallique et les ligands c'est à dire une interaction ionique (atome central= charge positive ; ligand avec doublets libres =charge négative)

### **VII.1.Champ cristallin octaédrique :**

Dans un atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d sont dégénérés (même énergie) sous l'effet d'un champ électronique sphérique, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité d'énergie  $\Delta E$ . maintenant, si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands vont créer un champ électrostatique (figure 9) dont l'influence sur les 5 orbitales d du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalents vis-à-vis des six ligands : il y a levée de dégénérescence (schéma 1).

Les orbitales  $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$  sont stabilisées elles pointent entre les ligands. Un électron occupant l'une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée ; elles sont appelées  $t_{eg}$ .

Les orbitales  $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$  sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands .un électron occupant l'une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligand donc l'énergie de ces orbitales est augmentée ;elles sont appelées  $e_g$

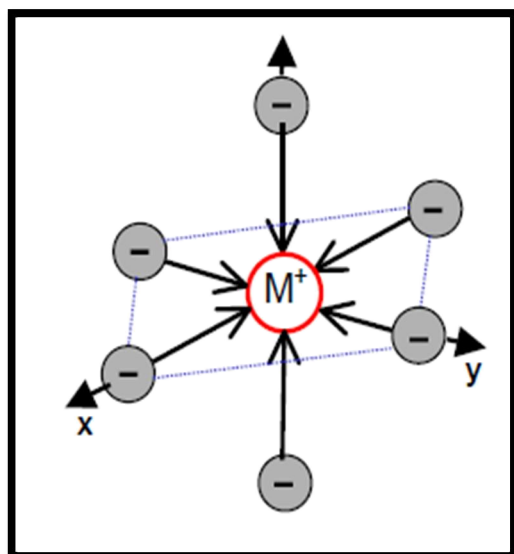


Figure 9 : Champ cristallin octaédrique

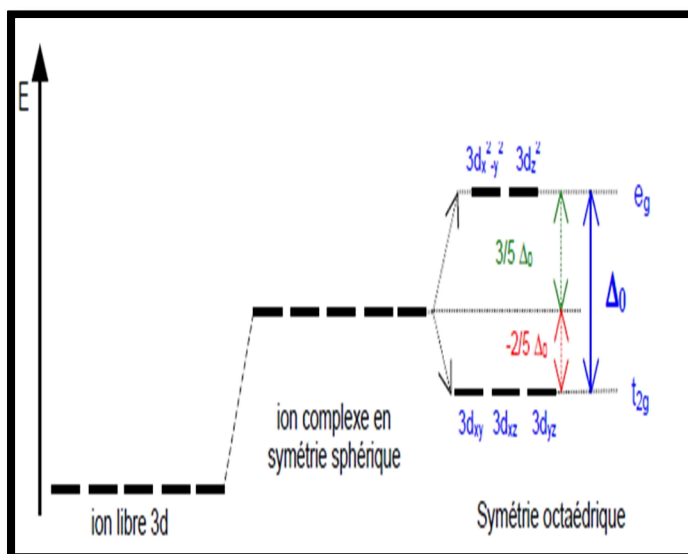


schéma 1: l'influence du Champ cristallin sur les niveaux orbitaires d

Dans ce cas : les orbitales  $t_{2g}$  abaissent leur énergie, elles seront donc plus stables et cette stabilisation correspond à  $-2\Delta_0/5$  par électron. Par contre, l'énergie des orbitales  $e_g$  va monter et la déstabilisation va correspondre à  $+3\Delta_0/5$  par électron. [22]

## VII.2. Théorie du champ cristallin : explication de la couleur :

On explique la couleur des complexes des éléments de transition par une transition électronique de type d-d au cours de laquelle un électron passe du niveau  $e_g$  pour une géométrie octaédrique. Ces transitions résultant de l'absorption d'un photon de lumière visible et la couleur observée correspond à la couleur complémentaire de la lumière absorbée.

On explique dans la figure suivante la relation entre les couleurs observées et les spectres d'absorption :

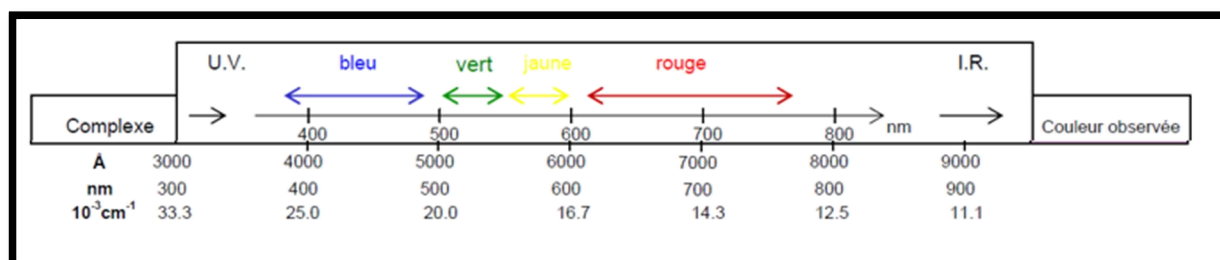
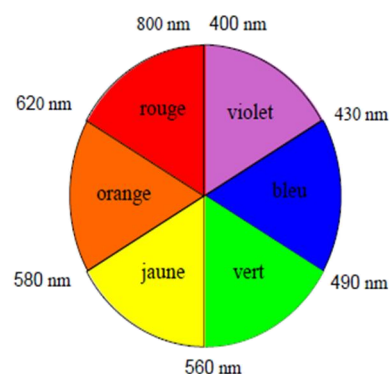
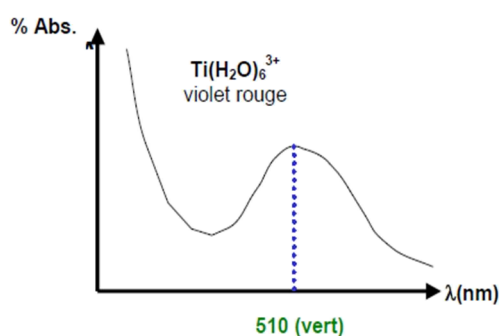


Figure 10 : relation entre les couleurs observées et les spectres d'absorption

Exemple : cas de  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$



Le spectre d'absorption de l'ion  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  ne présente qu'une bande autour de 510nm (région verte du spectre visible), il apparaît donc à notre œil sa couleur complémentaire ; le rouge-violet. [23]

## VIII. Généralité sur le cuivre:

### VIII.1. Définition :

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Naturellement présent dans la croûte terrestre, il est essentiel au développement de toute forme de vie. Avec l'or, le cuivre pur est le seul métal coloré; il présente sur ses surfaces fraîches une teinte rose saumon [24].

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. Ce fait d'ailleurs expliquant probablement qu'il fut le premier métal utilisé par les hommes. Il a été trouvé dans plusieurs sites, et notamment à Chypre, ce qui lui a donné son nom.

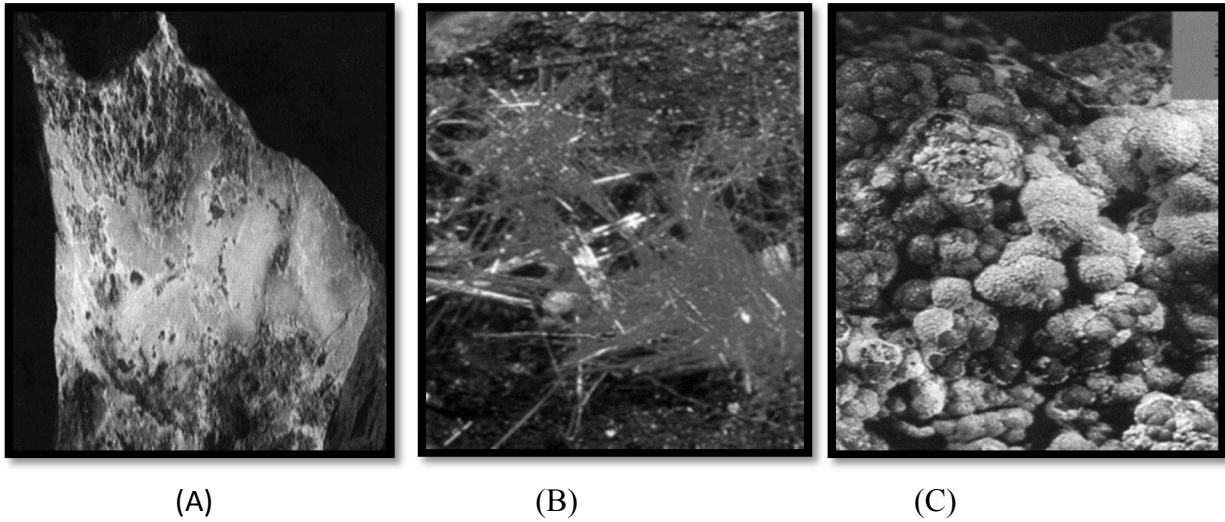
L'occurrence du cuivre natif est assez faible. On le trouve le plus fréquemment sous 2 formes :

- Les minerais sulfurés,
- Les minerais oxydés.

1/- Les principaux minerais oxydes :

- Malachite  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ,
- Azurite  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ,
- cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$  (rouge),
- Mélaconite  $\text{CuO}$  (noir),

- Dioptase  $\text{CuO}_3\text{H}_2\text{O}$  dont les teneurs sont d'environ 1 à 2 %.



**Figure 11:** (A):Chrysocolle (silicate hydratée), (B) : cuprite, (c) : malachite et azurite (carbonate)

## 2/- Les principaux minerais sulfurés :

- La chalcopirite  $\text{CuFeS}_2$ ,
- La chalcosine  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,
- La covelline  $\text{CuS}$ ,
- La bornite  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ,
- L'énargite  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ .



**Figure12:** La chalcopirite  $\text{CuFeS}_2$ ,

Ces différents minerais se trouvent assez souvent mélangés et leurs teneurs moyennes en cuivre varient généralement de 0,7 à 2%. [25]

## VIII.2. Propriétés physiques :

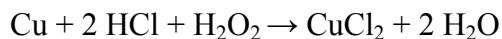
Le cuivre est un métal qui a une couleur rose très particulière, de structure électronique  $3d^{10} 4s^1$  et qui a des degrés d'oxydation égaux à I, II et III. Sa structure est cubique à face centrée (CFC), il réagit très lentement avec l'acide chlorhydrique concentré.

La plupart des composés de cuivre (II) se dissolvent facilement dans l'eau en donnant l'ion hydraté bleu  $[(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6)]^{+2}$  et  $(\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O})$ .

Le cuivre réagit en présence d'une association d'oxygène et d'acide chlorhydrique pour former toute une série de chlorures de cuivre. Le chlorure de cuivre(II) bleu-vert,

lorsqu'il est porté à ébullition en présence de cuivre métallique, subit une réaction de rétro-dismutation produisant un chlorure de cuivre(I) blanc.

Le cuivre réagit avec une solution acide de peroxyde d'hydrogène qui produit le sel correspondant :



Le cuivre a une grande aptitude à la construction d'alliage dont les laitons et les bronzes sont les plus répandus, et c'est le meilleur conducteur d'électricité et de chaleur après l'argent. Il confère aussi des débouchés très importants dans l'industrie et le bâtiment grâce à ses propriétés remarquables anticorrosives. On peut obtenir plusieurs complexes de cuivre (II) en traitant les solutions hydratées avec des ligands [26].

Les propriétés physico-chimiques de cuivre sont regroupées dans le tableau 2 suivant : [27]

**Tableau 2** : Les propriétés physico-chimiques de cuivre

|                                       |                                       |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>Symbole</b>                        | Cu                                    |
| <b>Nom</b>                            | Cuivre                                |
| <b>Numéro atomique</b>                | 29                                    |
| <b>Groupe</b>                         | 11                                    |
| <b>Période</b>                        | 4 <sup>e</sup> période                |
| <b>Bloc</b>                           | Bloc d                                |
| <b>Famille d'éléments</b>             | Métal de transition                   |
| <b>Configuration électronique</b>     | [Ar] 4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup> |
| <b>Electrons par niveau d'énergie</b> | 2, 8, 18,                             |
| <b>Masse atomique</b>                 | 63,546 ± 0,003 u                      |
| <b>Rayon atomique (calc)</b>          | 135 pm (145 pm)                       |
| <b>Rayon de covalence</b>             | 132 ± 4 pm <sup>2</sup>               |
| <b>Rayon de van der Waals</b>         | 140 pm                                |
| <b>Etat(s) d'oxydation</b>            | 2, 1                                  |
| <b>Electronegativité (Pauling)</b>    | 1,9                                   |
| <b>Oxyde</b>                          | Faiblement basique                    |
| <b>Etat ordinaire</b>                 | Solide                                |

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| <b>Masse volumique</b>         | 8,96 g·cm <sup>-3</sup> (20 °C)   |
| <b>Système cristallin</b>      | Cubique à faces centrées  |
| <b>Dureté</b>                  | 3   |
| <b>Couleur</b>                 | Rouge brun  |
| <b>Point de fusion</b>         | 1 084,62 °C (congélation)   |
| <b>Point d'ébullition</b>      | 2 562 °C  |
| <b>Energie de fusion</b>       | 13,05 KJ·mol <sup>-1</sup>  |
| <b>Energie de vaporisation</b> | 300,3 KJ·mol <sup>-1</sup>  |
| <b>Volume molaire</b>          | 7,11×10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>   |
| <b>Pression de vapeur</b>      | 0,0505 Pa à 1 084,45 °C   |
| <b>Vitesse du son</b>          | 3 570 m·s <sup>-1</sup> à 20 °C   |
| <b>Chaleur massique</b>        | 380 J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>   |
| <b>Conductivité électrique</b> | 59,6×10 <sup>6</sup> S·m <sup>-1</sup>  |
| <b>Conductivité thermique</b>  | 401 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>  |
| <b>Solubilité</b>              | sol. Dans HNO <sub>3</sub> , HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dilué + ions Hg(II),<br>NH <sub>4</sub> OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |

### VIII.3. Nombres d'oxydation du cuivre:

Le cuivre possède une orbitale s occupée par un seul électron sur des sous-couches totalement remplies, ce qui permet la formation de liaisons métalliques. On le trouve usuellement, comme la plupart des métaux à usage industriel ou commercial, sous une forme poly cristalline.

- Les composés de cuivre présentent quatre états d'oxydation :
  - Cu(I) souvent nommé cuivreux : La coordination du cuivre(I) est liée à sa configuration électronique d<sup>10</sup> produisant une répartition symétrique de la charge électronique. Cette situation favorise une disposition tétraédrique,
  - Cu(II) souvent nommé cuivrique : Le cuivre(II) est le plus utile en comparaison avec les autres composés, il adopte typiquement une géométrie de coordination plan carré, parfois octaédrique (exemple : l'acétate de cuivre(II)).

- Cu(III) : Les composés de cuivre(III) sont peu courants mais sont impliqués dans une grande variété de réactions en biochimie non organique et en catalyse homogène. Le cuivre (III) peut avoir une géométrie octaédrique (exemple : l'hexafluorocuprate de potassium (III)  $K_3CuF_6$ ).
- Cu(IV) : Tels que les sels de  $CuF_6^{2-}$  l'hexafluorocuprate(IV), il est très rare [28].

#### **VIII.4. Le cuivre(II) :**

Le cuivre (II) se rencontre très couramment dans notre vie de tous les jours. Le carbonate de cuivre(II) constitue le dépôt vert. Le sulfate de cuivre (II) est constitué d'un pentahydrate bleu cristallin. En lui ajoutant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, on obtient la précipitation d'hydroxyde de cuivre(II), bleu solide.

D'autres composés bien connus de cuivre(II) comprennent l'acétate de cuivre(II), le carbonate de cuivre(II), le chlorure de cuivre(II), le nitrate de cuivre(II) et l'oxyde de cuivre(II). Il existe de nombreuses méthodes de détection des ions cuivre, l'une faisant intervenir le ferrocyanure de potassium, qui donne un précipité brun et des sels de cuivre.

#### **VIII.5. Intérêts biologiques :**

Parmi les métaux de la première série de transition, le cuivre est un élément chimique indispensable à de nombreux processus vitaux, en particulier au corps humain ; tel que chaque individu doit normalement absorber quotidiennement une certaine quantité pour rester en bonne santé. Il est connu depuis l'antiquité pour ses propriétés anti-inflammatoires et anti-infectieuses ainsi il est notable comme élément qui doit être associé à certaines enzymes pour permettre à celles-ci de jouer pleinement leur rôle dans le métabolisme. Aussi, il est incontournable pour lutter contre les radicaux libres [29].

L'utilisation des particules de cuivre noyées dans une matrice polymère permet le développement de nouveaux matériaux plastiques ayant un comportement antimicrobien contrôlée [19]. En outre, c'est un élément indispensable à de nombreux processus vitaux, il est le coenzyme de nombreuses métalloprotéines comme l'acide ascorbique oxydase et la tyrosinase, mais son rôle principal est la stimulation de la synthèse de l'hémoglobine. Par ailleurs, les complexes de cuivre (II) ont particulièrement attiré l'attention comme des alternatives prometteuses pour agent anti-tumoral [20] et comme agents antiviraux et agents anti-inflammatoires [21].

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie. Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le fer pour le

transport de l'oxygène chez une espèce d'arthropode, le limule, dont le sang est bleu. [30] Chez l'homme et les mammifères, régulés par le foie, le cuivre intervient dans la fonction immunitaire (démonstré chez le rat) et contre le stress oxydatif.

Il est stocké, excrété via la bile ou distribué vers les organes. Le cuivre est aussi à dose plus élevée et sous ses formes oxydées (vert-de-gris, oxyde cuivreux) un puissant poison pour l'Homme, comme à des doses parfois infimes pour de nombreux organismes (algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques). Ce fait connu depuis l'antiquité a justifié son utilisation comme pesticide et antifongique. La bouillie bordelaise [31] est certainement l'exemple le plus connu. Ce fongicide est fabriqué par neutralisation d'une solution de sulfate de cuivre par de la chaux éteinte. Elle a été découverte par le chimiste bordelais Ulysse Gayon et le botaniste Millardet au début des années 1880. Elle a été utilisée à l'origine, pour protéger les vignes du mildiou. Elle est aussi efficace contre certaines maladies cryptogamiques (cloque du pêcher, tavelure, chancre ...) et quelques maladies bactériennes (bactériose...).

### **VIII.6. Complexes de cuivre (II) :**

Le cuivre(II) se trouve dans les sels et les complexes les plus stables du cuivre dans l'état solide et en solutions. Les complexes de cuivre(II) sont habituellement plans carrés, cependant il y a souvent deux ligands supplémentaires ou des molécules des solvants à des distances légèrement plus grandes-un au-dessus et un au-dessous du plan des quatre ligands les plus proches.

La configuration  $d^9$  fait du Cu(II) un sujet d'une distorsion de Jahn-Teller [32]. S'il est placé dans un environnement avec une symétrie cubique octaédrique régulier ou tétraédrique. Et cela a des effets profonds sur toutes ses stéréochimies. Il n'est jamais observé dans ces environnements réguliers.

Reference :

- [1]. S. Cherrat, Etude du pouvoir complexant du ligand P2,6CL4 vis-à-vis du cation Ca(II), mémoire de Deua, université de Bejaia, 1999
- [2]. J-C. Bunzli, Chimie de coordination, cours destiné aux étudiant-e-s en chimie de polytechnique fédérale de Lausanne (3ème semestre, Bachelor), 2005/2006.
- [3] José, A. ; García-Vázquez, Manuel ; López-Becerra and José R. Masaguer, Transition metal Chemistry, 8, 1983, 4.
- [4]. <http://mon.ftp.a.moi.chez-alice.fr/Ecole/LSM3/Chimie/Chimie2.pdf>
- [5]. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Alfred\\_Werner](https://fr.wikipedia.org/wiki/Alfred_Werner)
- [6]. [http://cmcp.uca.ma/descript/web\\_descriptive/chimie\\_de\\_coordination.pdf](http://cmcp.uca.ma/descript/web_descriptive/chimie_de_coordination.pdf)
- [7] S. F. A. Kettle ; Physico-chimie inorganique, une approche basée sur la chimie de coordination, traduction française, De Boeck Université, Paris, 1999.
- [8] D.F. Shriver et P.W. Atkins ; Chimie inorganique, Traduction française, De Boeck Université, Paris, 2001.
- [9] P. H. Walton; Beginning Group Theory for Chemistry, Workbooks in Chemistry, Oxford University Press, [10]. 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, vol.161, 1937, p. 220-23
- [11]. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Effet\\_Jahn-Teller](https://fr.wikipedia.org/wiki/Effet_Jahn-Teller)
- [12]. [http://cmcp.uca.ma/descript/web\\_descriptive/chimie\\_de\\_coordination.pdf](http://cmcp.uca.ma/descript/web_descriptive/chimie_de_coordination.pdf) Oxford, 1998.
- [13] M, Vérot, Description orbitale, Structure, Réactivité, Spectroscopie, cours, école normale supérieure (ENS) de Lyon.
- [14]. Rupesh, K. R.; Deepalatha, S., European Journal of Medicinal Chemistry 2006, 41 (12), 1494–1503.
- [15]. Pan, X.; Liu, A., Inorganic Chemistry Communications 2011, 14 (05), 763-766.
- [16]. Makhubela, B. C. E.; Meyer, M., Journal of Organometallic Chemistry 2014, 772-773, 229-241.
- [17]. Siham Badeche 04/01/2010 mémoire Synthèse et étude structurale de nouveaux complexes à base de palladium et platine. Pour obtenir le diplôme de doctorat en chimie de coordination
- [18]. Hamlaoui Meriem. 17/06/2009. Magister en chimie. Mémoire: Elaboration et caractérisation par diffraction des rayons X de nouveaux polymères de coordinations à base de Cuivre(II), Pour obtenir Le grade de magister en chimie.

- [19]. Palza, H.; Delgado, K., In *Polymeric Materials with Antimicrobial Activity*, 2014; p 351.
- [20]. Santini, C.; Pellei, M.; Gandin, V.; Porchia, M.; Tisato, F.; C. Marzano, *Chem. Rev* 2014, 114, 815–862.
- [21]. Vosburg, W. C.; Cooper, G. R.; *J. Am. Chem. Soc* 1941, (63), 437-444.
- [22]. <http://ressources.univ-lemans.fr/AccessLibre/UM/Pedago/chimie/06/deug/CHIM204B/pdf/el3d-02.pdf> (champ cristallin)
- [23]. [http://ressources.univlemans.fr/AccessLibre/UM/Pedago/chimie/01/04Chimie\\_descriptive/res/Chimie\\_descriptive-el3d.pdf](http://ressources.univlemans.fr/AccessLibre/UM/Pedago/chimie/01/04Chimie_descriptive/res/Chimie_descriptive-el3d.pdf)
- [24] Cotton, F. A ; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 471, 1988, 798.
- [28] A. F. Diaz, K. K. Nanazawa et G. P. Gardini; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, ( 1979).635.
- [29] Mc Guinness, D. S. ; Saendig, N. ; Yates, B. F. ; Cavell, K. J. *J. Am. Chem. Soc*, 123,2001, 4029.
- [30] Encyclopédie Universalis.
- [31] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cuivre>
- [32] Kahn, A. *Chem. Rev*, 47, 1982,239

# Chapitre II :

L'imidazole et ses dérivés

## I. Introduction :

Le noyau imidazole constitue la structure principale de certains composants bien connus d'organismes humains, à savoir l'acide aminé histidine, Vit-B12, composant de la structure de base de l'ADN et des purines, de l'histamine et de la biotine. Il est également présent dans la structure de nombreuses molécules de médicament naturelles ou synthétiques, à savoir la cimétidine, l'azomycine et le métronidazole. Les médicaments contenant de l'imidazole ont une portée plus large pour remédier à diverses dispositions en médecine clinique [1]. L'imidazole a été synthétisé pour la première fois par Heinrich Debus en 1858, mais divers dérivés de l'imidazole avaient été découverts dès les années 1840. Sa synthèse utilisait du glyoxal et du formaldéhyde dans l'ammoniac pour former de l'imidazole [2]. Cette synthèse, tout en produisant des rendements relativement faibles, est toujours utilisée pour créer des imidazoles substitués en C (voir la figure1).

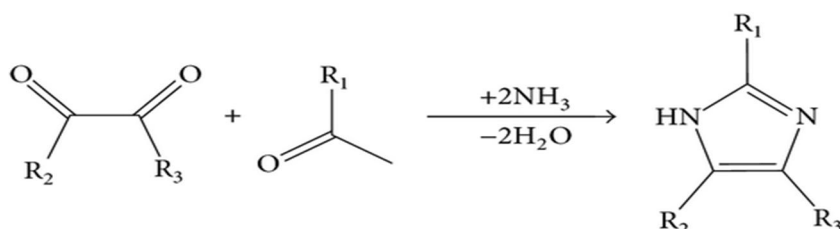


Figure 1 : synthèse de l'imidazole

L'imidazole est un cycle planaire à 5 chaînons, soluble dans l'eau et les autres solvants polaires. Il existe sous deux formes tautomères équivalentes, car l'atome d'hydrogène peut être situé sur l'un ou l'autre des deux atomes d'azote. L'imidazole est amphotère; c'est-à-dire qu'il peut fonctionner à la fois comme un acide et une base.

Certaines structures de résonance de l'imidazole sont illustrées dans la figure 2.

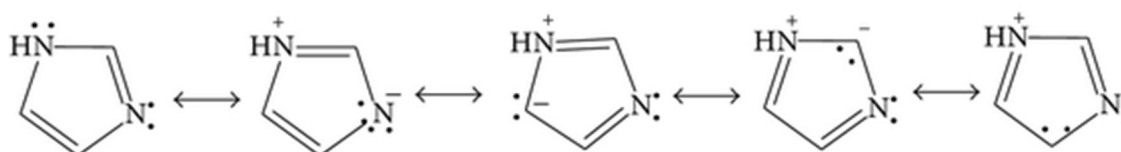


Figure 2 : schéma de résonance de l'imidazole

La chimie médicinale concerne la découverte, le développement, l'interprétation et l'identification du mécanisme d'action des composés biologiquement actifs au niveau moléculaire [3].

## II. Définition et utilisations courantes:

La molécule d'imidazole est définie comme un composé aromatique hétérocyclique, étant formé de trois atomes de carbone et de deux atomes d'azote en positions 1 et 3 (figure 3). Ses propriétés physico-chimiques particulières en font un composé chimique de prédilection pour plusieurs utilisations. Tout d'abord, il est largement utilisé en chimie organométallique, en tant que précurseur de différents ligands. Depuis l'isolation du premier carbène cristallin stable par Arduengo en 1991, [4] les carbènes N-hétérocycliques (NHCs) ont connu un essor grandissant. À ce jour, les études ont démontré que les composés de type imidazol-2-ylidènes peuvent se coordonner à une panoplie d'éléments incluant des métaux alcalins, métaux de transition, éléments des blocs s et p, actinides et lanthanides. [5-7]

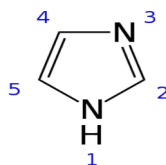


Figure 3 : Structure chimique du motif imidazole.

D'autre part, l'imidazole et ses dérivés forment une famille de composés qui se retrouvent couramment dans plusieurs molécules naturelles telles l'acide aminé histidine, la caféine, les purines ou encore la vitamine B12. D'un point de vue biologique, il s'agit d'un pharmacophore dont la reconnaissance biologique est aisée et la toxicité est plutôt faible. [8] À cet effet, l'imidazole est utilisé dans la formulation de nombreux médicaments, notamment des antifongiques, des anti-inflammatoires, des antihypertenseurs et même des anticancéreux. [9-11] De plus, il est connu depuis quelques années que son activité biologique s'étend également au traitement de « canalopathies » [12] par régulation des flux de calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et de potassium ( $\text{K}^+$ ). [13] Par ailleurs, certaines maladies semblables, telle la fibrose kystique, proviennent d'une dysfonction des protéines qui régulent le transport d'anions à travers de la membrane cellulaire. [14]

## III. Méthode de synthèse d'imidazole et ses dérivés :

Les chercheurs, partout dans les laboratoires réputés à travers le monde, ont étudié l'action biologique et physiologique de l'imidazole en synthétisant ses dérivés. La première fois, l'imidazole a été préparé en 1858. De nos jours, plusieurs méthodes de synthèse d'imidazoles ont été rapportées certaines d'entre elles sont donnés ci-dessous dans les figure 4-12 [15-24].

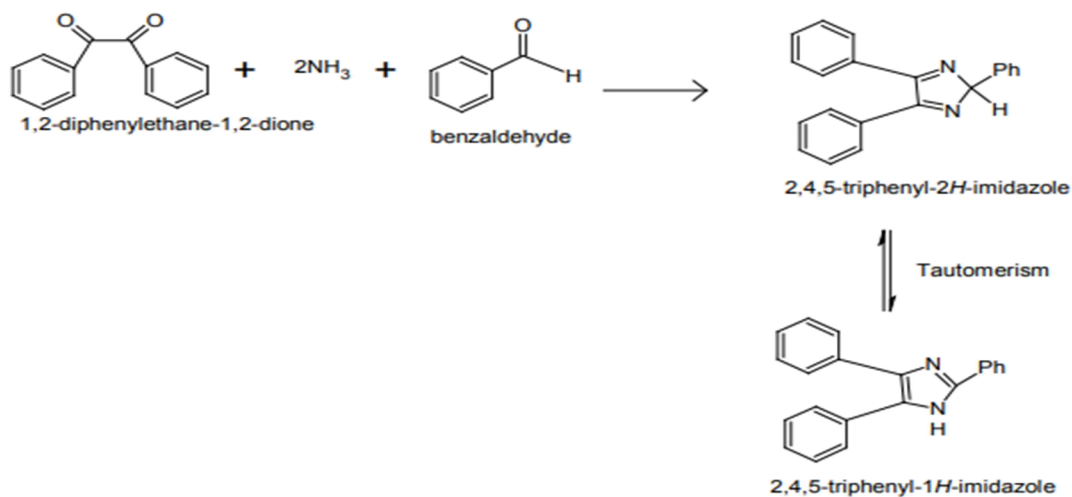


Figure 4 : Synthèse de Re-Diszewski [15-17].

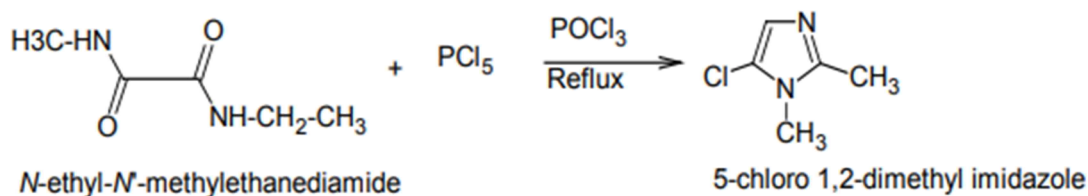


Figure 5 : Synthèse de Wallach [18-21]

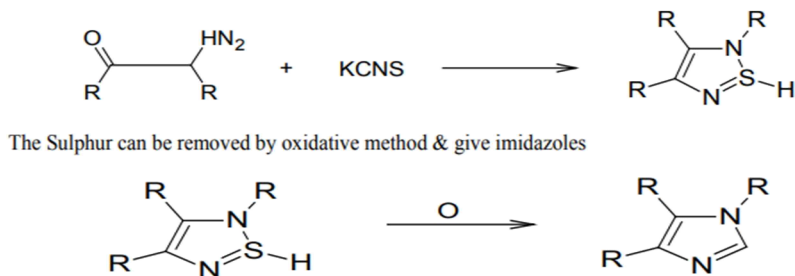


Figure 6 : Synthèse de Markwald [18]

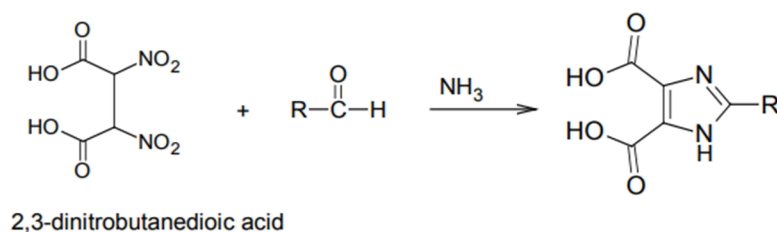


Figure 7 : Synthèse Maquenne [22]

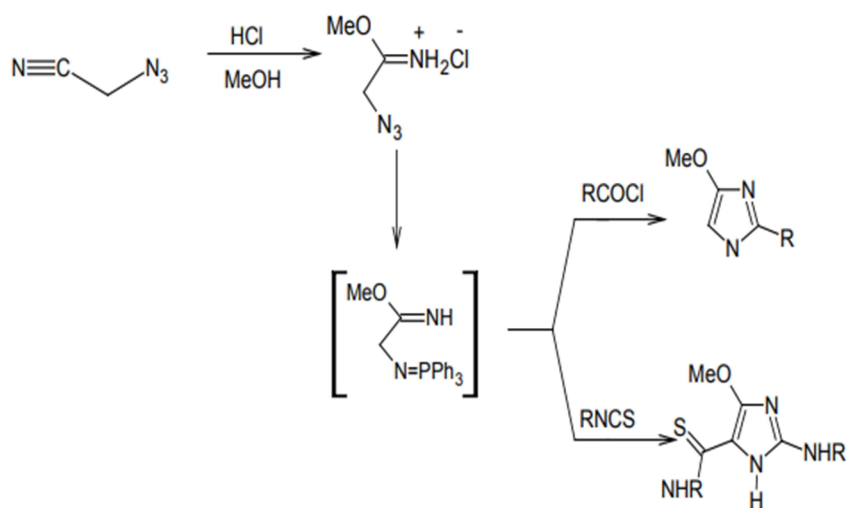
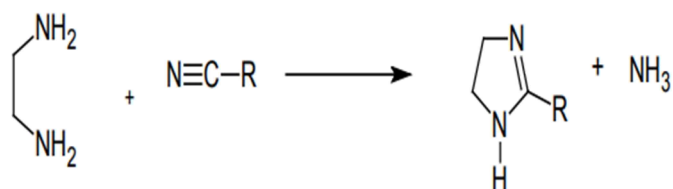


Figure 8 : Méthode du sel salé [18]



Knapp used Barium magnate in presence of sulphur for conversion of Imidazole in to imidazole.

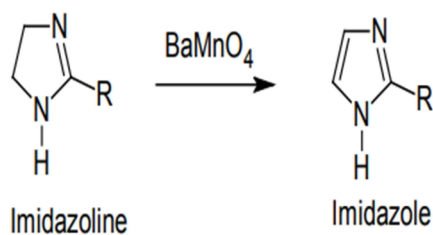


Figure 9 : à partir d'imidazoline (Imidazoline de cyanoalcane et 1,2-diamino Ethane).

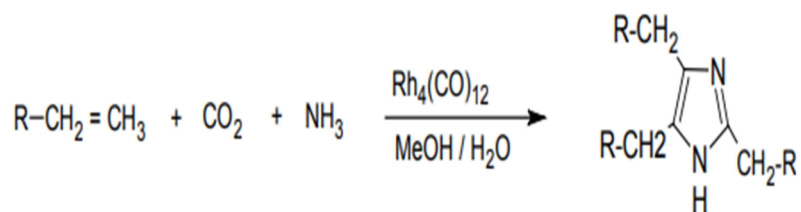


Figure 10 : à partir des alcènes, le monoxyde de carbone et l'ammoniac [20].

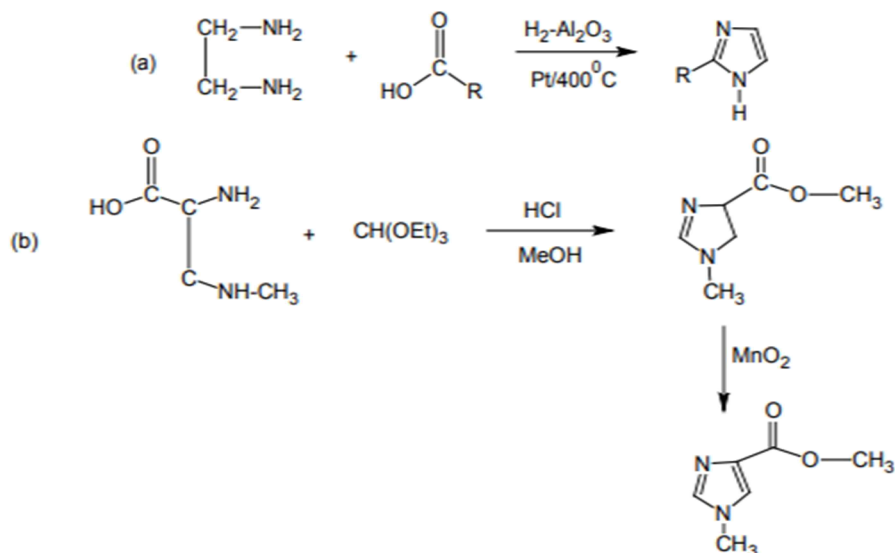


Figure 11 : à partir de 1,2-diamino alcanes [22].

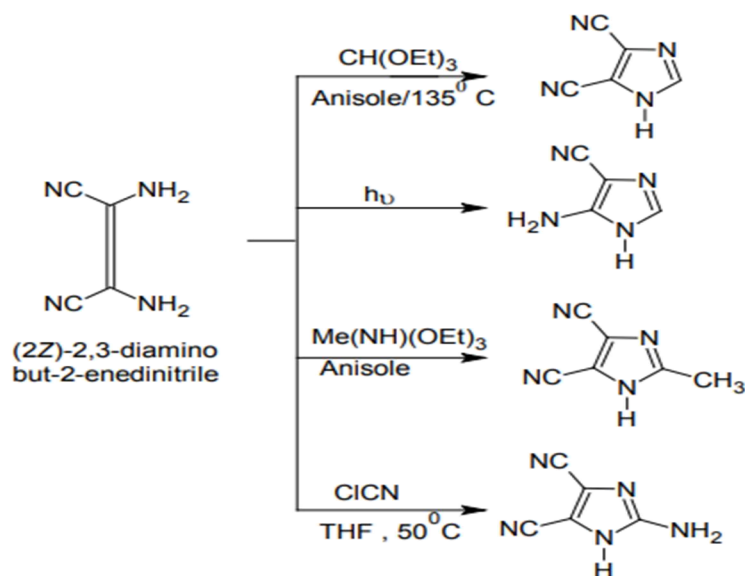


Figure 12 : à partir de diaminomaléonitrile (DAMN) [23,24].

#### IV. Propriétés:

À prime abord, l'imidazole est un cycle aromatique planaire de formule  $C_3H_4N_2$  qui présente deux tautomères. Cet aspect devient très important lorsqu'on regarde des composés imidazoles substitués en position 4- ou 5-. La tautométrie de l'imidazole exclut alors un assignement définitif de la structure, ce qui peut causer de la confusion dans le cas des composés 4,5- disubstitués, puisque la numérotation dépend de la position de l'hydrogène du groupement imine. [25] Lorsqu'il y a substitution en position 1, l'imidazole perd son caractère tautomérique et la nomenclature du composé est alors simplifiée.

La solubilité de l'imidazole est élevée en milieu polaire et basse en milieu non polaire. À température ambiante, ce composé est très soluble dans l'eau ( 750 g/L) [26] et sa température d'ébullition est très élevée (256 °C) en raison de sa forte propension à faire des ponts hydrogène pour former une association linéaire des molécules.

Ce composé possède également un caractère amphotère, c'est-à-dire qu'il peut agir en tant qu'acide ou que base. En tant qu'acide, le pKa du proton en position 1 est de 14.5, alors qu'en tant que base, le pKa de son acide conjugué est d'environ 7. Le site basique de la molécule se trouve en position 3, sur l'azote non substitué.

### 1. Réactivité :

En termes de réactivité, l'imidazole peut être considéré comme ayant des propriétés similaires à celles du pyrrole et de la pyridine. En effet, les réactifs électrophiles seront attaqués préalablement par le doublet d'électrons libres en position 3 plutôt que celui appartenant à l'azote en position 1, qui est impliqué dans l'aromaticité du cycle. [27] À l'opposé, le cycle imidazole n'est que rarement impliqué dans des réactions de substitution nucléophiles à moins de présenter un groupement fortement électroattracteur. La position la plus propice aux attaques nucléophiles est le carbone en position 2.

### 2. Fonctionnalisation de l'imidazole en benzimidazole:

La molécule benzimidazole (figure 13) est une extension de l'imidazole, soit la combinaison de ce dernier et d'un cycle de benzène. Bien que de nature semblable, celui-ci n'est pas préparé par fonctionnalisation de l'imidazole, mais plutôt par condensation d'acide formique avec l'o-phénylènediamine. [28] Le composé résultant possède des propriétés semblables à celles de l'imidazole, mais sa délocalisation est plus étendue, impliquant une conjugaison entre plus d'atomes. Cette délocalisation accrue acidifie légèrement le proton en position 1, son pKa passant à 12.8. [29]

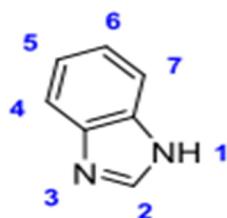


Figure 13 : Structure du benzimidazole.

Ce composé est également utilisé dans la composition d'antifongiques et de ligands pour des métaux de transition. Le groupement phényle ajouté au motif imidazole permet un meilleur empilement des molécules par interactions  $\pi$ - $\pi$ , propriété utile pour le transport ionique.

### 3. Fonctionnalisation de l'imidazole en sels d'imidazolium :

Par ailleurs, la propension de l'imidazole à prendre part à des attaques sur les composés électrophiles rend très simple l'alkylation des amines (N-alkylation) en utilisant des halogénures d'alkyle. Ces réactions consistent en des substitutions nucléophiles aliphatiques de l'halogène du second réactif. Afin de faciliter la réaction, la première substitution a normalement lieu en présence d'une base permettant de déprotoner l'amine en position 1, alors que la deuxième nécessite des conditions plus dures telles qu'un temps de réaction accru et une température plus élevée.

Cette seconde alkylation, une réaction de Menshutkin, mène à la formation d'un sel d'ammonium quaternaire (figure14). [30] Elle est facilitée par l'utilisation de solvants polaires aprotiques tels que l'acétonitrile (ACN), le diméthylformamide (DMF) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO).

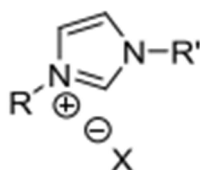


Figure 14 : Structure générale des sels d'imidazolium.

### Reference:

- [1] A. Kleeman, J. Engel, B. Kutscher, and D. Reichert, *Pharmaceutical Substances: Syntheses, Patents, Applications of the Most Relevant APIs*, Thieme Medical, New York, NY, USA, 3rd edition, 1999.
- [2] H. Debus, "Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal," *Annalen der Chemie und Pharmacie*, vol. 107, no. 2, pp. 199–208, 1858.
- [3] H. Singh and V. K. Kapoor, *Medicinal and Pharmaceutical Chemistry*, vol. 2, VallabhPrakashan, Delhi, India, 2008.
- [4]. Arduengo, A. J., Harlow, R. L., Kline, M., *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 361-363.
- [5]. Alder, R. W., Blake, M. E., Bortolotti, C., Buffali, S., Butts, C. P., Lineham, E., Oliva, J. M., Orpen, A.G., Quayle, M. J., *Chem. Commun.* 1999, 3, 241.
- [6]. Herrmann, W. A., Köcher, C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2162-2187.
- [7]. Boche, G., Hilf, C., Harms, K., Marsch, M., Lohrenz, J. C. W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 487-489.
- [8]. OECD, *Screening Information Dataset Imidazole*, CAS N°: 288-32-4: UNEP Publications, 2003.
- [9]. Shargel, L., Mutnick, A. H., Souney, P. F., Swanson, L. N., *Comprehensive Pharmacy Review*. 6e édition ed. 2006.
- [10]. Castaño, T., Encinas, A., Pérez, C., Castro, A., Campillo, N. E., Gil, C., *Bioorg. Med. Chem.* 2008, 16, 6193-6206.
- [11]. Bogle, R. G., Whitley, G. S., Soo, S. C., Johnstone, A. P., Vallance, P., *Br. J. Pharmacol.* 1994, 111, 1257-1261.
- [12]. Ashcroft, F. M., *Ion Channels and Disease Channelopathies*: Academic Press: San Diego, 2000.
- [13]. Khalid, M., Tokunaga, Y., Caputy, A.J., Walters, E., *J. Neurosurg.* 2005, 103, 79-86.
- [14]. Childers, M., Eckel, G., Himmel, A., Caldwell, J., *Med. Hypotheses* 2007, 68, 101-112.
- [12]. Wagner, E. E., Millett, W. H., *Org. Synth.; Coll.* 1939, 19, 12.
- [13]. Walba, H., Isensee, R. W., *J. Org. Chem.* 1961, 26, 2789-2791.
- [14]. Menshutkin, N., *Z. Physik. Chem.* 1890, 5, 589
- [15]. Munk SA, Harcourt D, Ambrus G, Denys L, Gluchowski C, et al. (1996) Synthesis and evaluation of 2-[(5-Methylbenz-1-ox-4-azin-6-yl) imino] imidazoline, a potent, peripherally acting  $\alpha_2$  adrenoceptor agonist. *J Med Chem* 39: 3533-3538.

- [16]. Lunt E, Newton CG, Smith C, Stevens GP, Stevens MP, et al. Review: A convenient approach for the synthesis of imidazole derivatives using microwaves. *J Med Chem* 30: 357-366.
- [17]. Hoffman K (1953) Imidazole's and its derivatives. Interscience, New York. pp. 143-1457
- [18]. Brederick H, Gompper R, Hayer D (1959) Formamid-Reaktionen, XIII. Imidazole aus - Diketonen. *Eur J InorgChem* 92: 338-343.
- [19]. Robert C (1957) Heterocyclic compounds. Wallach, Berlin. 184: 33-35.
- [20]. Eissenstat MA, Weaver III JD (1993) A retro-Diels-Alder approach to oxazoles and imidazoles. *J Org Chem* 58: 3387-3390.
- [21]. De vries L (1971) Synthetic reactions by complex catalysts. *J Org Chem* 36: 25.
- [22]. Begland RW, Hartter DR, Jones FN, Sam DJ, Sheppard WA (1974) Hydrogen cyanide chemistry. VIII. New chemistry of diaminomaleonitrile. Heterocyclic synthesis. *J Org Chem* 39: 2341-2350.
- [23]. Dixon D, Shadomy S, Shadomy HJ, Espinel-Ingroff A, Kerkering TM (1978) Comparison of the in vitro antifungal activities of miconazole and a new imidazole, R41, 400. *J Infect Dis* 138: 245-248.
- [24]. Wyler R, Murbach A, Möhl H (1979) An imidazole derivative (Econazole) as an antifungal agent in cell culture systems. *In Vitro Cell DevBiol Plant* 15: 745-750.
- [25]. Hofmann, K., *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Imidazole and Its Derivatives, Part 1*. 1953.
- [26]. Doma ska, U., Kozłowska, M. K., *J. Chem. Eng. Data* 2002, 47, 456-466.
- [27]. Bhatnagar, A., Sharma, P. K., Kumar, N., *Int. J. PharmTech Res.* 2011, 3, 268- 282.

# Chapitre III :

Liaisons hydrogène et surface de Hirshfeld

### Liaisons hydrogène et surface de Hirshfeld

#### A. liaisons hydrogène :

##### I-Introduction :

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

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

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

##### II- Définition et catégories des liaisons hydrogène:

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

Pour qu'un atome A soit accepteur, il doit avoir un doublet libre ou des électrons  $\pi$  polarisables.

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

La liaison hydrogène est directionnelle : elle s'aligne dans l'axe de la liaison de valence qui lui est associé, et sa force dépend de la distance entre les sites donneur et accepteur. Cette propriété permet d'avoir des architectures moléculaires très bien définies [2].

Desiraju et Steiner [3], ont classé les liaisons hydrogène en trois catégories (tableau 1):

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

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

|  | Liaisons fortes  | Liaisons modérées                   | Liaison faibles                  |
|--|--|-------------------------------------|----------------------------------|
| Energie de la liaison (kcal/mol).  | 15 – 40  | 4 – 15                              | < 4                              |
| Exemples :   | [F...H...F]<br>[N...H...N] <sup>+</sup><br>P- OH...O=P | O-H...O=C<br>N-H...O=C<br>O-H...O-H | C-H...O<br>N-H... F-C<br>O-H...π |
| Distance :   | D-H ≈ H...A  | D-H < H...A                         | D-H << H...A                     |
| H...A (Å)  | ~1.2-1.5   | ~ 1.5-2.2                           | 2.2-3.2                          |
| D...A (Å)  | 2.2-2.5  | 2.5-3.2                             | 3.2-4.0                          |
| D-H...A (°)  | 175-180  | 130-180                             | 90-150                           |
| Vibrations symétriques de valence ν <sub>S</sub> en IR (cm <sup>-1</sup> ) | > 25   | 5-25                                | < 5                              |

### II.1. Les liaisons hydrogène fortes :

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

O-H... $\bar{O}$ , +O-H...O, +N-H...N ou bien N-H...N<sup>-</sup>. On les considère des fois comme étant des liaisons ioniques [5].

### II.2. Les liaisons hydrogène modérées :

Les liaisons hydrogène modérées sont formées entre des groupements donneurs neutres A-H et des atomes contenant une paire libre d'électrons. La liaison la plus étudiée est de type O-H...O, pour laquelle des informations spectroscopiques et structurales sont disponibles [5a].

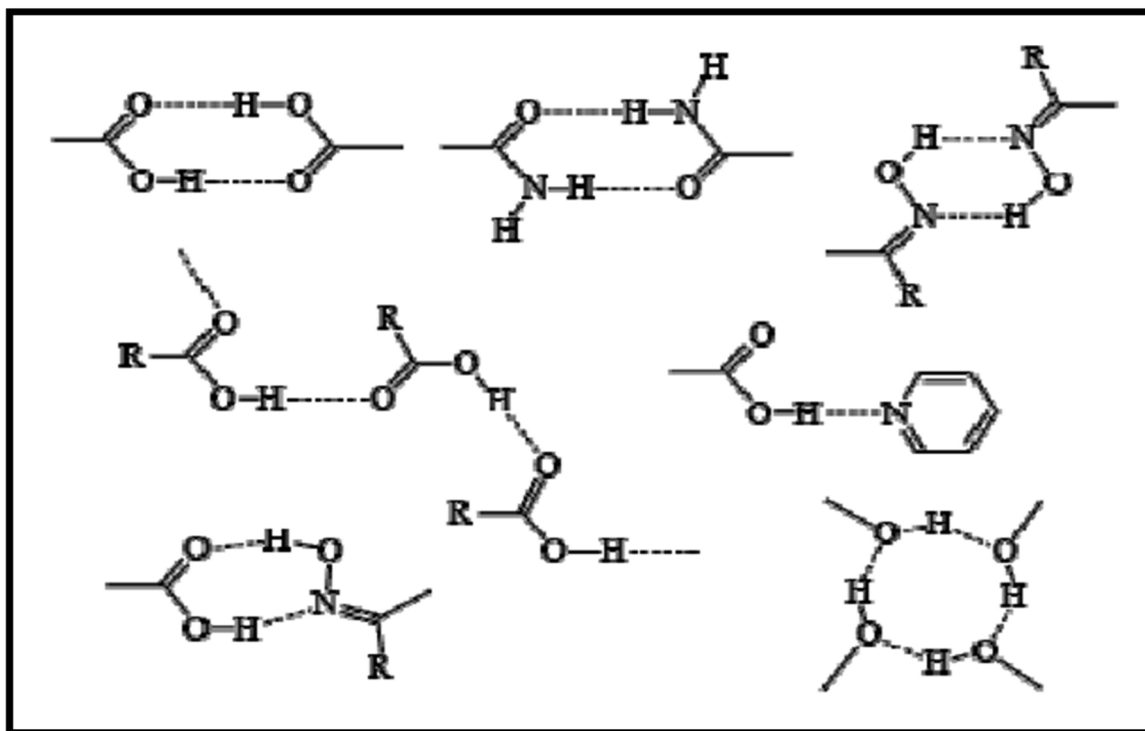
### II.3. Les liaisons hydrogène faibles :

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

Les liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires lorsqu'ils font partie de deux molécules

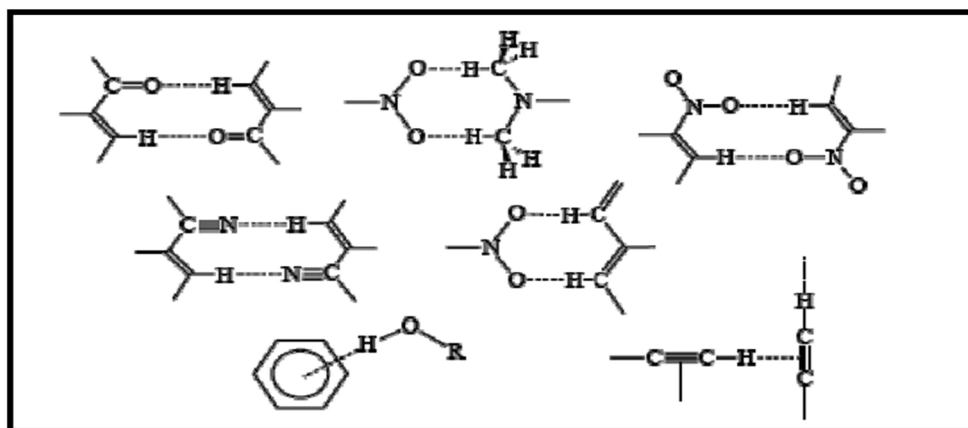
différentes. Quand D et A sont identiques les liaisons hydrogène sont dites homonucléaires, et hétéronucléaires s'ils sont différents [5a].

Le nombre et la disposition des sites donneurs D ou accepteurs A de la liaison hydrogène définissent les processus de la reconnaissance moléculaire. Les liaisons hydrogène modérées peuvent être efficaces à diriger les composés, quand elles font partie de synthons supramoléculaires fiables [6] (Figure 1).



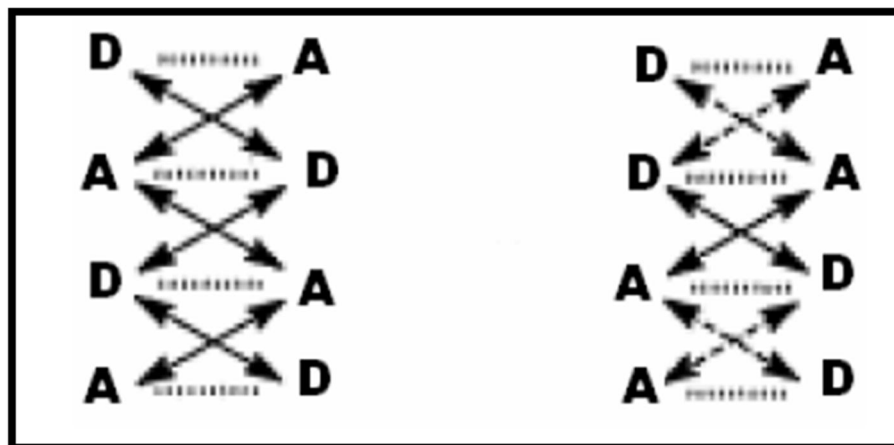
**Figure 1:** Synthons supramoléculaires contenant des liaisons hydrogène modérées.

Beaucoup de synthons supramoléculaires sont basés sur des liaisons hydrogène faibles [7] comme illustré dans (la figure 2).



**Figure 2 :** Synthons supramoléculaires contenant des liaisons hydrogène faibles.

Les liaisons hydrogène directes (pointillés) sont accompagnées d'interactions secondaires attractives (flèche en tirets) ou répulsives (flèche continue) qui influencent notablement la stabilité d'une interaction, en fonction de la séquence des sites D et A (Figure 3).



**Figure 3:** Liaisons hydrogène avec interactions secondaires attractives et répulsives.

## B. Surface de Hirshfeld :

### I. Introduction:

Le but du travail effectué dans le cadre de ce mémoire de fin d'étude était d'étudier les interactions intermoléculaires dans les structures cristallographiques des complexes de coordination que nous avons synthétisés. Pour ce, une méthode consacrée à l'étude des structures cristallines et développée récemment, sur la base des calculs de surfaces moléculaires à partir de la partition de *Hirshfeld* [8], a été adoptée. De ce fait, les représentations des surfaces *Hirshfeld* seront analysées afin d'identifier l'ensemble des contacts intermoléculaires ayant lieu au sein de ces cristaux.

### II. Fondements :

Au sein d'un cristal, la surface de *Hirshfeld* d'une molécule (la promolécule) résulte d'une partition de l'espace séparant les atomes constituant cette molécule de ceux composant le reste du cristal (le procrystal) suivant la distribution électronique des atomes considérés.

Cette partition est définie par le rapport entre la somme de la densité électronique moyennée des noyaux atomiques composant la promolécule et la somme de la densité

électronique moyennée des atomes constituant le procrystal [9- 11].

En considérant  $\rho_A(\mathbf{r})$  comme étant la densité électronique moyennée d'un noyau atomique A centré sur ce noyau, la surface de *Hirshfeld* résulte d'une fonction de distribution  $\omega(\mathbf{r})$  définie par l'équation (1).

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

La surface de *Hirshfeld*, entourant une molécule, est définie lorsque  $\omega(\mathbf{r}) \geq 0.5$ , ce qui correspond à la région où la contribution de la promolécule à la densité électronique du procrystal excède celle des autres molécules du cristal. Afin de tirer un maximum d'informations de façon pratique, il s'avère impératif de transposer les résultats qui en résultent sous forme graphique.

### II.1. Propriétés des surfaces $d_e$ et $d_i$ :

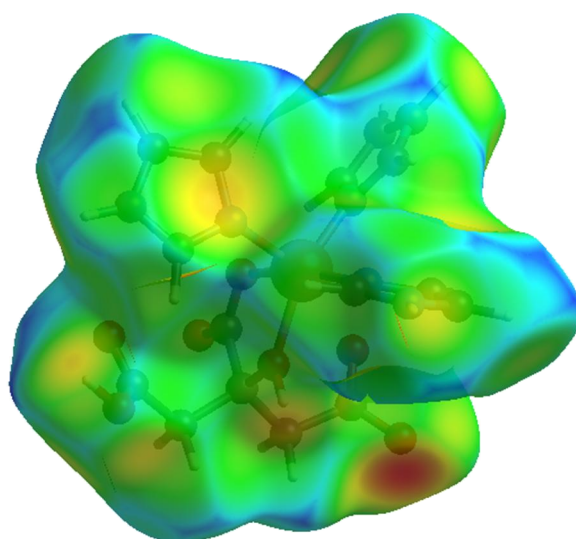
Le terme  $d_e$  correspond à la distance séparant la surface de *Hirshfeld* et le noyau atomique le plus près situé à l'extérieur par rapport à cette surface. Quant au terme  $d_i$ , il correspond à la distance séparant la surface de *Hirshfeld* du noyau atomique le plus près situé à l'intérieur de celle-ci.

Lorsque  $d_e$  est utilisé pour représenter la surface de la molécule analysée, l'image qui en résulte donne accès à une multitude d'informations quant à la nature de contacts intermoléculaires ayant lieu au sein du cristal. L'observation de la surface qui en découle permet de mettre en évidence les types d'interactions présentes dans la structure [9,10].

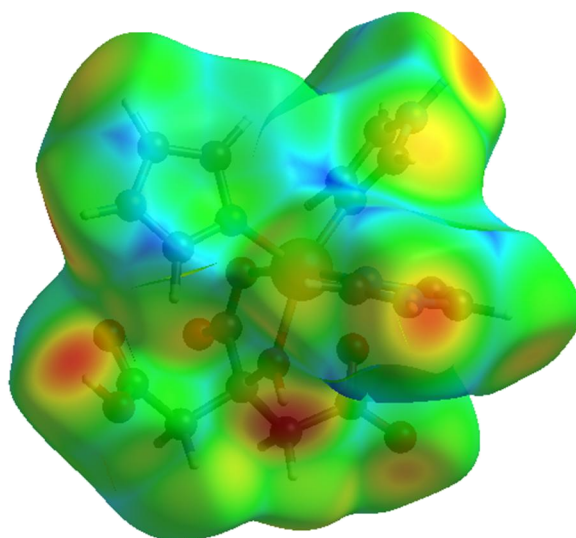
La (Figure 4) est un exemple typique des images obtenues en considérant  $d_e$  comme mode de représentation de la surface de *Hirshfeld* de l'une des molécules analysées. Un gradient de couleur est employé afin d'illustrer la relation qui existe entre les atomes des molécules extérieures à cette surface et la molécule cernée par cette dernière. Le gradient va du bleu au rouge en passant par le vert et le jaune à la manière de la distribution des couleurs dans la lumière visible.

La (Figure 4.a) est une représentation laissant voir la molécule du complexe 1 logée à l'intérieur de la surface de *Hirshfeld*. Dans cette figure, il est possible d'observer des interactions de type N-H...O et O-H...O. Cela est mis en évidence en rouge suivant une

interpénétration importante des atomes d'hydrogène considérés au sein de la surface étudiée [10].



(a)



(b)

**Figure 4.** Représentations (a)  $d_e$  et (b)  $d_i$  du complexe 1.

L'emploi de la couleur bleue sur une plus grande surface est un indicateur de l'absence de contacts rapprochés en cette région vu la trop grande distance séparant les atomes voisins d'un point de vue intermoléculaire. De façon similaire, il est possible de générer des représentations graphiques en employant  $d_i$  comme élément servant à dépendre la surface de *Hirshfeld* (Figure 4.b).

## II.2. Propriétés des surfaces $d_{norm}$ :

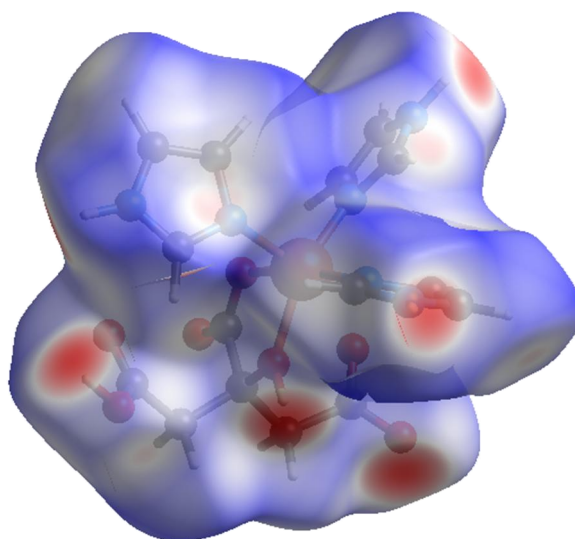
Une autre façon d'illustrer les surfaces de *Hirshfeld* est de générer une représentation qui implique des distances de contact normalisées en tenant compte du rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'analyse. Cette façon de dépendre la surface est nommée  $d_{norm}$  [11].

Cette propriété est construite par la sommation de la contribution normalisée de  $d_e$  et  $d_i$  en rapport avec le rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'expression.

Le terme  $d_{norm}$  est donné par l'équation suivante:

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

De façon plus concrète, ce type d'analyse permet d'illustrer de façon graphique le positionnement relatif des atomes voisins appartenant à des molécules interagissant ensemble. Encore une fois, un gradient de couleur est employé afin de quantifier les interactions ayant lieu entre les atomes au sein du cristal étudié. Tel qu'illustré à la (Figure 5), ce gradient varie du bleu au rouge en passant par le blanc.



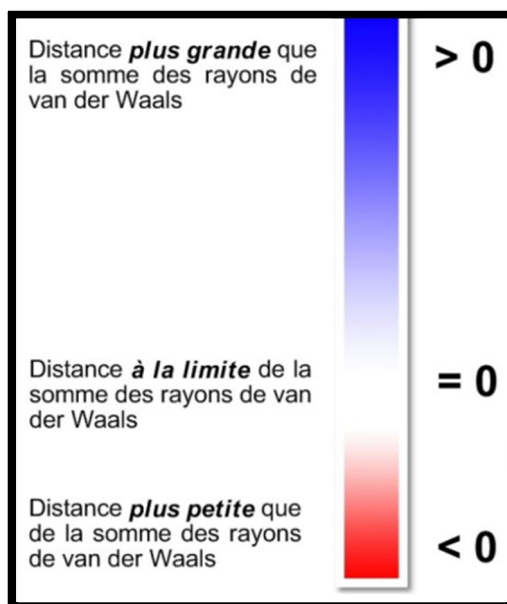
**Figure 5.** Représentation  $d_{norm}$  de la surface de *Hirshfeld* du complexe 1.

En considérant des interactions intermoléculaires, les domaines bleutés indiquent que la distance séparant des atomes voisins dépasse la somme de leurs rayons de van der Waals respectifs. Quant aux zones blanches, elles marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme du rayon de vander Waals des atomes considérés.

Cependant, la couleur rouge est employée pour représenter les endroits où il y a interpénétration des rayons de van der Waals des atomes voisins. De ces faits, il est approprié de suspecter la présence d'interactions non covalentes entre les atomes (ou groupe d'atomes)

situés à l'interface des zones représentées en rouge qui mettent en évidence un rapprochement significatif entre ces atomes (Figure 6).

La situation est plus délicate lorsque les domaines considérés sont dépeints en blanc, étant donné l'éloignement des atomes voisins qui est à la limite de la somme des rayons de van der Waals. Les zones bleutées illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux.



**Figure 6.** Gradient de couleur employé pour couvrir la surface ( $d_{norm}$ ).

### III. Notes sur les longueurs de liaisons C-H, N-H et O-H :

Les longueurs des liaisons C-H, N-H et O-H obtenues à partir de structures élucidées par la diffraction des rayons-X, sont plus petites que les valeurs obtenues par diffraction des neutrons. Le logiciel employé pour générer les surfaces de *Hirshfeld* [12], normalise les longueurs des liaisons C-H, N-H et O-H en tenant compte des grandeurs issues de la diffraction des neutrons. Ainsi, ce programme considère une valeur arbitraire de 1.083 Å pour n'importe quelle liaison C-H. Tandis que dans le cas de la diffraction des rayons-X, la longueur des liaisons C-H varie de 0.950 à 1.000 Å. Il s'agit là d'une différence importante de près de 14 %.

Il en est de même pour les liaisons N-H et O-H, dont les longueurs ont les valeurs 1.009 et 0.983 Å. Cette normalisation est motivée par le désir de générer des surfaces représentatives quel que soit la méthode employée pour déterminer les structures. Cette façon de procéder fait ressortir des contacts impliquant des atomes d'hydrogène dont la distance séparant les atomes observés est plus grande que la somme des rayons de van der Waals de

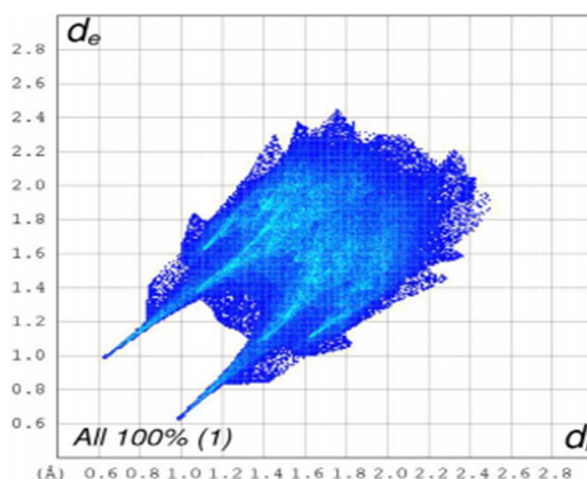
ces atomes.

En conséquence, les surfaces de *Hirshfeld* font apparaître des contacts rapprochés qui ne sont pas observés lorsque le traitement se fait avec un logiciel tel *Mercury*; qui illustre les longueurs des liaisons C–H telles que mesurées par diffraction des rayons-X. Lorsque l'analyse des surfaces de *Hirshfeld* fera apparaître des contacts qui ne sont pas observés en d'autres circonstances, ceux-ci sont définis comme étant des contacts rapprochés limites.

#### IV. Empreintes 2D des surfaces Hirshfeld :

L'*empreinte 2D* des surfaces de *Hirshfeld* constitue une autre façon d'analyser les informations complexes contenues dans la structure d'un cristal moléculaire [2,3]. La distribution, sous forme graphique, de tous les couples ( $d_i$ ,  $d_e$ ) met en évidence les types d'interactions observés dans le cristal de même que la fréquence des recouvrements.

Les diagrammes qui résultent de ce type d'analyse constituent une *empreinte* des interactions intermoléculaires dans le cristal. La (Figure 7) illustre le graphique de l'*empreinte 2D* de tous les contacts contribuant à la surface de *Hirshfeld* du complexe 2 en tenant compte que à chaque point de celle-ci est associée une valeur de  $d_i$  et  $d_e$ .



**Figure 7.** Empreintes digitales des interactions intermoléculaires observées dans le complexe 1.

Un graphique à deux dimensions est obtenu en rapportant tous les points correspondant à une paire unique ( $d_i$ ,  $d_e$ ). La couleur observée est associée à la densité de points occupant une région spécifique du graphique.

Par défaut, les points sont représentés en couleur bleue. Lorsque la densité de points augmente dans une région particulière du graphique, un gradient de couleur allant du bleu au rouge en passant par le vert illustre la densité de ceux-ci. Les points laissés en gris pâle ne contribuent pas à l'analyse.

Ce genre de représentation permet de caractériser des interactions intermoléculaires du fait que plusieurs d'entre elles génèrent un patron particulier dans les graphiques obtenus. En plus de répertorier tous les contacts présents dans le cristal, il est possible d'isoler des contacts particuliers ayant lieu entre certains atomes. Cela permet de mettre en évidence des interactions non covalentes de type C-H... $\pi$ , halogène...halogène, C-halogène...H et des empilements  $\pi$ ... $\pi$  ayant lieu dans les arrangements étudiés.

Lors de l'étude de ce type de graphique, il est important de porter une attention particulière aux contacts dont les valeurs de  $d_i$  et  $d_e$  avoisinent la grandeur des rayons de van der Waals des atomes observés. Pour une paire ( $d_i, d_e$ ), la somme de ces composantes équivaut à la distance séparant les atomes contribuant à ce point.

Il y a présence de contacts rapprochés lorsque la somme de ces composantes est plus petite ou égale à la somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués. Il est à noter que ces contacts prennent la forme de lames qui pointent vers l'origine du graphique étudié. Ce critère est exprimé par l'équation (3).

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

Reference:

- [1]. Bendjeddou L. Thèse d'état 2004, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine.
- [2]. Cherouana A. Thèse d'état 2004, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine.
- [3]. Desiraju G. R., Steiner T., *The Weak Hydrogen Bond*, IUCr Monographs on Crystallography 9, Oxford University Press, 1999.
- [4]. Desiraju G. R., Steiner T. *Classification and properties of hydrogen bonds*. 1999.
- [5]. Desiraju G. R., Steiner T., *The Weak Hydrogen Bond*, IUCr Monographs on Crystallography 9, Oxford University Press, 1999.
- [a]. Moussa Slimane N. (2008). Mémoire de magistère en chimie. Université Mentouri-Constantine.
- [6]. Aakerøy C. B., Leinen D. S., Braga ed. D., Grepioni F., A. G. Orpen, Kluwer, Dordrecht "Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials", 1999. pp. 89-106.
- [7]. Thalladi V. R., Weiss H.-C., Bläser D., Boese R., Nangia A., Desiraju G. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 8702-10.
- [8]. Hirshfeld, F. L. (1977). *Theoretica Chimica Acta*. 44, 129-138.
- [9]. Hirshfeld, F. L. (1977). *Theoretica Chimica Acta*. 44, 129-138. 215-220
- [10]. McKinnon, J. J., Mitchell, A. S. & Spackman, M. A. (1998). *Chem. –Eur. J.* 4, 2136–2141.
- [11]. Spackman, M. A. & Jayatilaka, D. (2009). *Cryst. Eng. Comm.* 11, 19-32.
- [12]. Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012). *CrystalExplorer* (Version 3.1). Perth: University of Western Australia.

Deuxième partie :  
Partie expérimentale

# Chapitre I :

Techniques de caractérisations

## A. Réactifs et produits utilisés :

### A.1. Réactifs et solvant :

Pour réaliser notre synthèse nous avons utilisé les réactifs et les produits suivants:

- ✚ Chlorure de Cuivre,
- ✚ Acide citrique,
- ✚ L'imidazole,
- ✚ Ethanol.

#### 1/- Chlorure de cuivre(II) :

Tableau 1 : Les propriétés physicochimiques du chlorure de cuivre [1]

|                 |   |
|-----------------|---|
| Nom UICPA       | Bichlorure de cuivre  |
| Formule brute   | $\text{CuCl}_2$   |
| Masse molaire1  | $134,452 \pm 0,007 \text{ g/mol}$<br>Cl 52,74 %, Cu 47,26 % |
| T° fusion       | 498 °C (anhydre)  |
| Masse volumique | $3,386 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (anhydre)              |



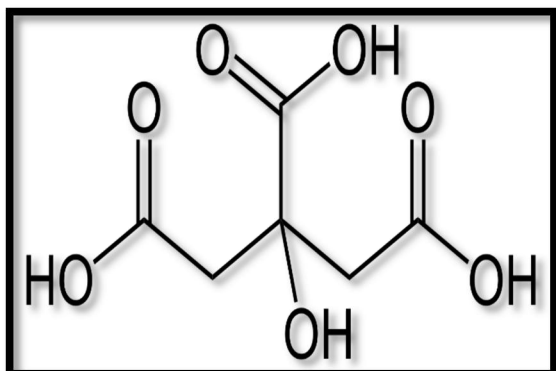
Figure 1: sel de Chlorure de cuivre(II) commercialisé sous forme de poudre.

#### 2/-Acide citrique :

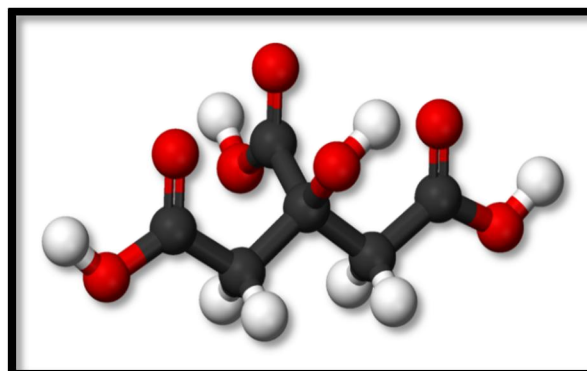
Tableau 2: Les propriétés physicochimiques de l'acide citrique [2]

|                |  |
|----------------|--|
| Nom UICPA      | acide 2-hydroxypropane-1, 2,3-tricarboxylique                        |
| Synonymes      | acide 3-carboxy-3-hydroxypentanedioïque                              |
| Formule brute  | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ [Isomères]                          |
| Masse molaire3 | $192,1235 \pm 0,0075 \text{ g/mol}$<br>C 37,51 %, H 4,2 %, O 58,29 % |
| T° fusion      | 426 K (153 °C)   |

|               |   |
|---------------|---|
| T° ébullition | Se décompose au-dessous du point d'ébullition à 175 °C  |
| Solubilité    | Soluble dans l'eau 592 g·l <sup>-1</sup> à 20 °C)<br>Soluble dans l'éther, l'acétate d'éthyle; insoluble dans le benzène, le chloroforme.<br>Soluble dans l'éthanol (383 g·l <sup>-1</sup> à 25 °C) |



(A)



(B)

Figure 2 : (A) Formule topologique et (B) représentation 3D de l'acide citrique

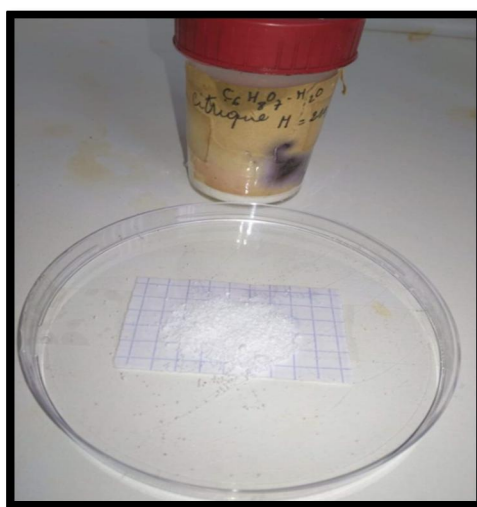


Figure 3: l'acide citrique commercialisé sous forme de poudre

## 3/- Imidazole :

Tableau 3 : Les propriétés physicochimiques de l'imidazole [3] :

|               |  |
|---------------|--|
| Nom UICPA     | Imidazole  |
| Synonymes     | 1,3-diazole  |
| Formule brute | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> [Isomères]  |
| Masse molaire | 68,0773 ± 0,0031 g/mol<br>C 52,93 %, H 5,92 %, N 41,15 % |

|               |              |
|---------------|--------------|
| T° fusion     | 88 à 90 °C   |
| T° ébullition | 255 à 256 °C |

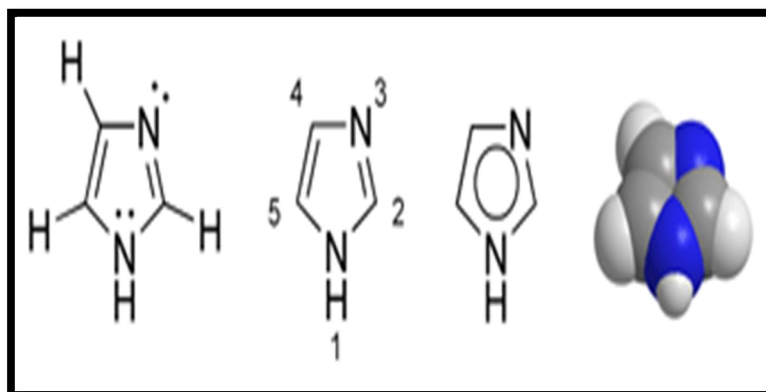


Figure 4 : Formule topologique et représentation 3D de l'imidazole

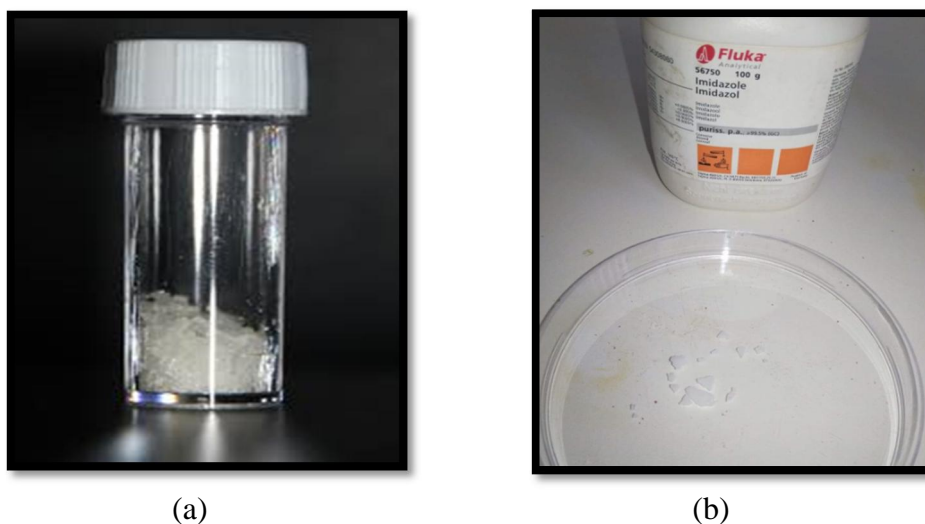


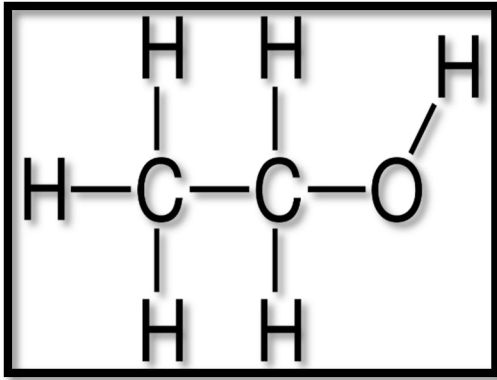
Figure 5: (a) et (b) l'imidazole commercialisé sous forme de solide.

#### 4/- L'éthanol :

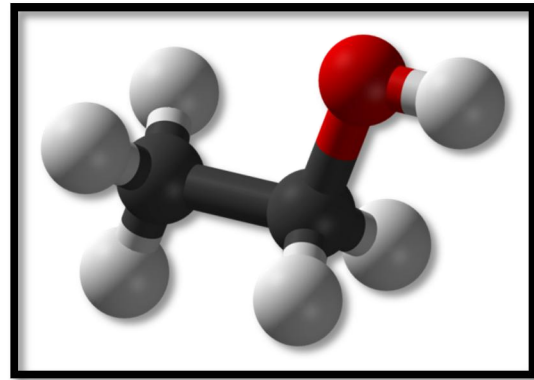
Dans notre étude nous avons utilisé comme solvants l'éthanol et l'eau. Les propriétés physicochimiques de l'éthanol sont récapitulées dans le tableau suivant [4] :

Tableau 4 : propriétés physicochimiques de l'éthanol

| Solvant               | Ethanol                             |
|-----------------------|-------------------------------------|
| Point d'ébullition    | 78°C.                               |
| Densité à 25 °C       | 0.78                                |
| Masse molaire (g/mol) | 46                                  |
| Formule brute         | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH. |



(a)



(b)

Figure 6: (a) formule topologique et (b) représentation 3D de l'éthanol

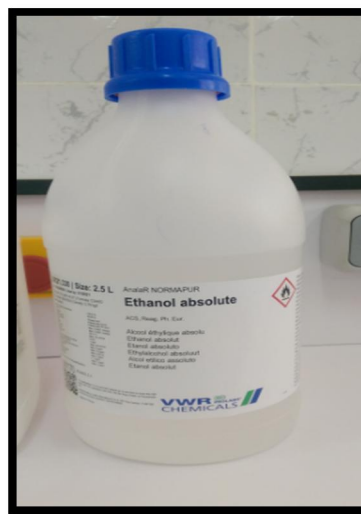


Figure 7: Bouteille de l'éthanol liquide



Figure 8: réactifs et produits dans notre synthèse

## A.2. Matériel utilisé au laboratoire :

1. Tubes à essais.
2. Erlenmeyer.
3. Ballon à fond rond.
4. Becher.
5. Pipette pasteur.
6. verre de montre
7. Pipette jaugée à 2 traits.
8. Pipette graduée.
9. Flacons.
10. Pissette.
11. Entonnoir.
12. Réfrigérant.
13. Chauffe-ballons
14. Agitateur magnétique et barreau aimanté.
15. Plaque chauffante.
16. Balance.

### A.2.1. Montage a reflux :

La réaction de synthèse se fait souvent dans un solvant (pour mettre les réactifs en contact) et à l'aide d'un montage de chauffage à reflux pour chauffer le milieu réactionnel [5]. et pour accélérer une réaction chimique en évitant les pertes de réactifs ou de produits. A l'issue de cette synthèse, on obtient souvent un mélange de produits.



Figure 9:montage à reflux.

### A.2.2. Sécurité :

- § La partie supérieure du réfrigérant ne doit pas être bouchée. Si le système est fermé, L'ébullition provoque une surpression dans le système.
- § Le support élévateur permet de stopper rapidement le chauffage. En abaissant le chauffe-ballon, le ballon n'est plus à son contact et le chauffage est immédiatement stoppé [6].

Après l'utilisation de montage à reflux :

- Ø Il est alors nécessaire de mettre en œuvre des techniques permettant de séparer et d'extraire le produit désiré du mélange réactionnel.
- Ø Il faut ensuite s'assurer que le produit final est bien le produit recherché.
- Ø Il faudra donc connaître les méthodes permettant d'identifier un produit et d'en contrôler la pureté. Si le produit n'est pas pur, on pourra procéder à une purification.

Une fois le produit pur obtenu, on en détermine la quantité de matière pour évaluer le rendement de la synthèse [7].

## B. La diffraction des rayons X

### I. Introduction :

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses, qui sont désignés par leurs indices (hkl) dans un système de repérage de l'espace. [8]

### II. Production et caractéristiques des RX :

Les rayons X ont été découverts en 1895 par W. Röntgen à Würzburg en Allemagne, le symbole "X" venant de l'inconnue en Mathématiques. [9]

Ce sont des ondes électromagnétiques produits en bombardant une anode par un faisceau d'électrons accélérés par une différence de potentiel de quelques dizaines de kilovolts. Le spectre des RX est composé d'une partie continue due au "rayonnement de freinage" ou Bremsstrahlung et de raies caractéristiques du métal de l'anode. [10]

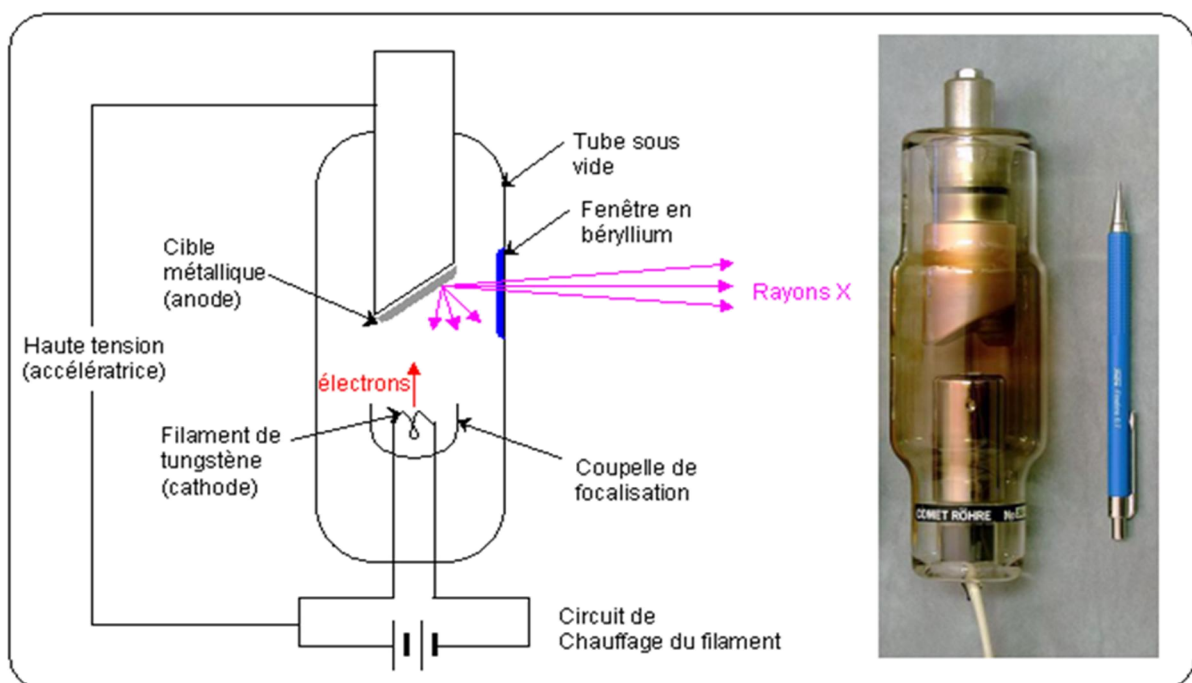


Figure.10 : Schéma du principe d'un tube à rayons X.

Un tube à rayons X génère du rayonnement par deux processus distincts : la fluorescence et le rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung. Ses trois constituants principaux sont :

- Ø une source d'électrons (cathode) constituée par un filament de tungstène et chauffé à environ 2000°C par un courant d'une dizaine d'ampères.
- Ø une anode (ou anticathode) en métal pur (Mo, Cu, Fe, Ag...) recevant les électrons émis par le filament. Les électrons sont accélérés par une différence de potentiel de plusieurs dizaines de kV, obtenue en portant la cathode à un potentiel négatif.
- Ø un dispositif de focalisation des électrons, constitué par un cylindre « Wehnelt » porté au même potentiel que la cathode, dans lequel est logé le filament.

Cet ensemble est enfermé dans une enceinte où règne un vide secondaire ( $\sim 10^{-6}$  mbar). [11]

### III. Principe :

La diffraction des rayons X consiste à faire interagir un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ( $0.1 < \lambda < 10\text{nm}$ ) avec un échantillon cristallin. Le rayonnement pénètre le cristal [12], il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.

### IV. Loi de Bragg :

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple: si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle  $d$  la distance entre ces plans (ou « distance inter réticulaire »), alors les interférences sont constructives si :

$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n.$$

Où  $d_{hkl}$  est la moitié de la déviation,  $n$  est un nombre entier appelé « ordre de diffraction », et

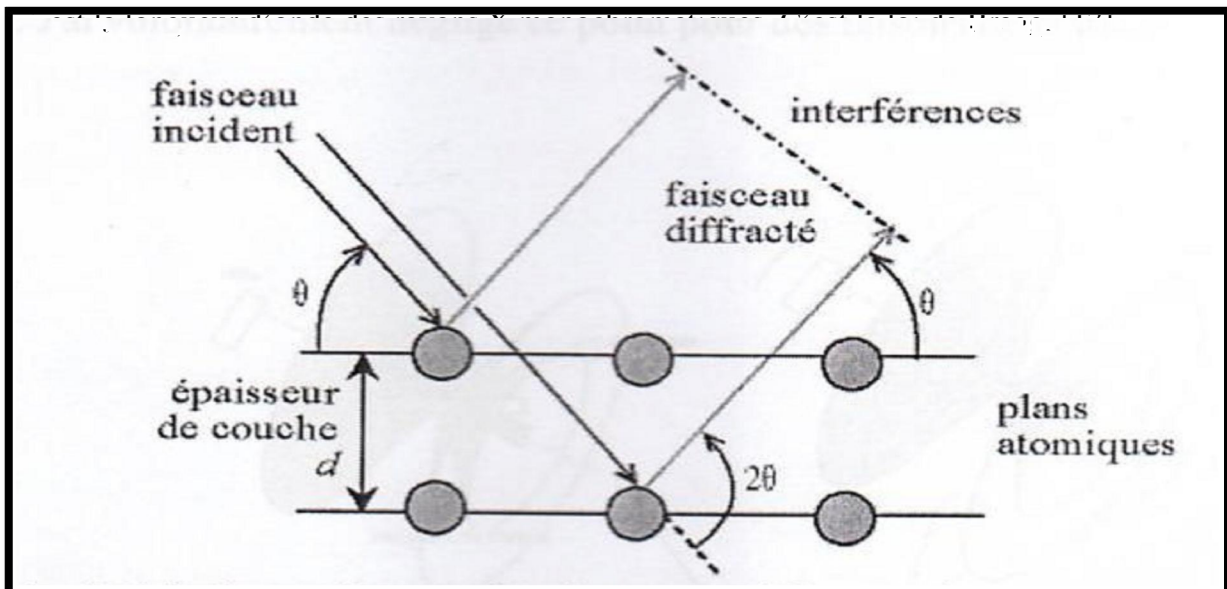


Figure 11: schéma de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

Dans une structure cristalline :

- Les pics de diffraction à des angles bien précis caractérisent le groupe d'espace et les paramètres de maille.
- les intensités relatives des pics de diffraction caractérisent le nuage électronique des atomes constituant le cristal qui diffuse les rayons X, et donnent ainsi il à nature des atomes et leurs positions. [14]

### V. Appareillage :

Les études par DRX sur monocristal s'effectuent sur un diffractomètre. Le diffractomètre est un appareil qui permet de faire la mesure de la diffraction d'une onde sur une cible. Ce terme est surtout utilisé pour la diffraction de rayons X. [15]

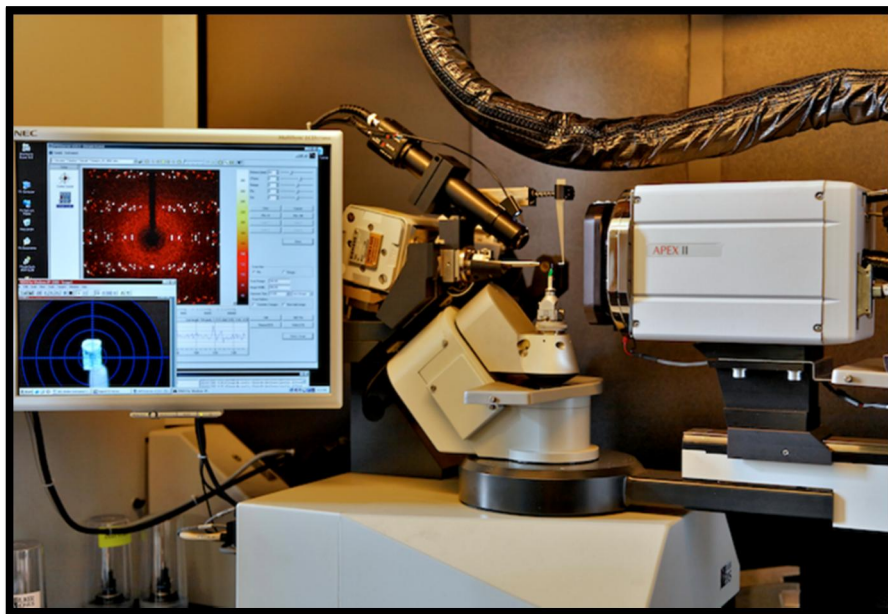


Figure 12: Diffractomètre de RX sur monocristal

### VI. Préparation des échantillons:

Il faut commencer par choisir un monocristal, sans macles ni inclusions apparentes, c'est à dire un cristal sans angles rentrants et d'un aspect homogène. Si on pense avoir deux cristaux accolés, on peut tenter de les séparer à l'aide d'une lame.



Image 1 : cristaux maclés

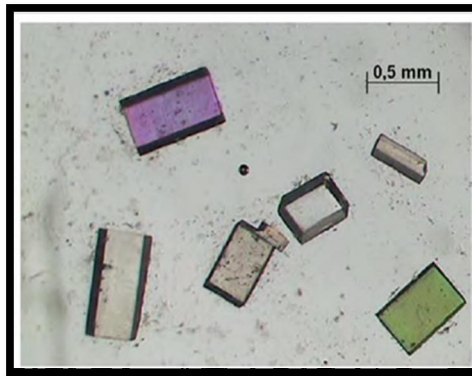


Image 2: cristaux avec aspect homogène

On note la taille et la morphologie du cristal à l'aide d'un microscope polarisant, puis on le colle sur une tige en verre de Lindemann ( $\varnothing = 0,01$  mm), qui absorbe beaucoup moins le rayonnement X que le verre classique [16].



Figure 13 : des tiges en verre



Figure 14 : microscope polarisant

## VII. Résolution structurale :

Les structures cristallines peuvent être résolues par les méthodes directes couplées aux cartes de FOURIER différences à l'aide des programmes SIR97 et SHELXS-97 (ou programmes ultérieurs). Les différents paramètres structuraux (positions automatiques (x,y,z), paramètres de déplacement isotopes (Uiso) ou anisotropes (Uaniso) et occupation statique

des sites Cristallographiques ) peuvent être affinés par méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure à l'aide du programme SHELXL - 97 (ou programmes ultérieurs).

$$|F^2|$$

Les modèles structuraux obtenus peuvent être validés suivant les deux principaux facteurs d'accord :

$$R_1 = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|} .$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o^2| - |F_c^2|)^2}{\sum w|F_o^2|^2}} .$$

$$\text{Avec } w = \frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (0.0401P)^2 + (1.5596P)]}$$

$$\text{et } P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3} \quad 0.02 < P < 0.08 \cdot \sigma(I).$$

$\sigma(I)$  Est l'écart- type sur l'intensité observée [17].

### C. La spectroscopie infrarouge :

Pour analyser un produit synthétisé, on dispose de techniques physicochimiques diverses telles que la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie UV-visible et la RMN. Ces méthodes d'étude physique des composés organiques mettent en jeu l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière selon le domaine d'énergie impliqué, différentes transitions peuvent être excitées.

Le principe consiste en l'enregistrement de l'énergie absorbée ou de l'énergie émise en fonction de la fréquence de l'onde incidente ou de sa longueur d'onde.

### I. La spectroscopie infrarouge :

Les techniques de spectrophotométrie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de proposer la structure d'un composé. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [18].

C'est une spectroscopie d'absorption dont le principe repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par la matière organique. La région de nombres d'onde comprise entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  est particulièrement utile aux chimistes. Les régions du proche infrarouge (14290 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) et de l'infrarouge lointain (700 – 200  $\text{cm}^{-1}$ ) apportent parfois des informations intéressantes [19].

Le schéma (1) explique les différentes régions de l'infrarouge :

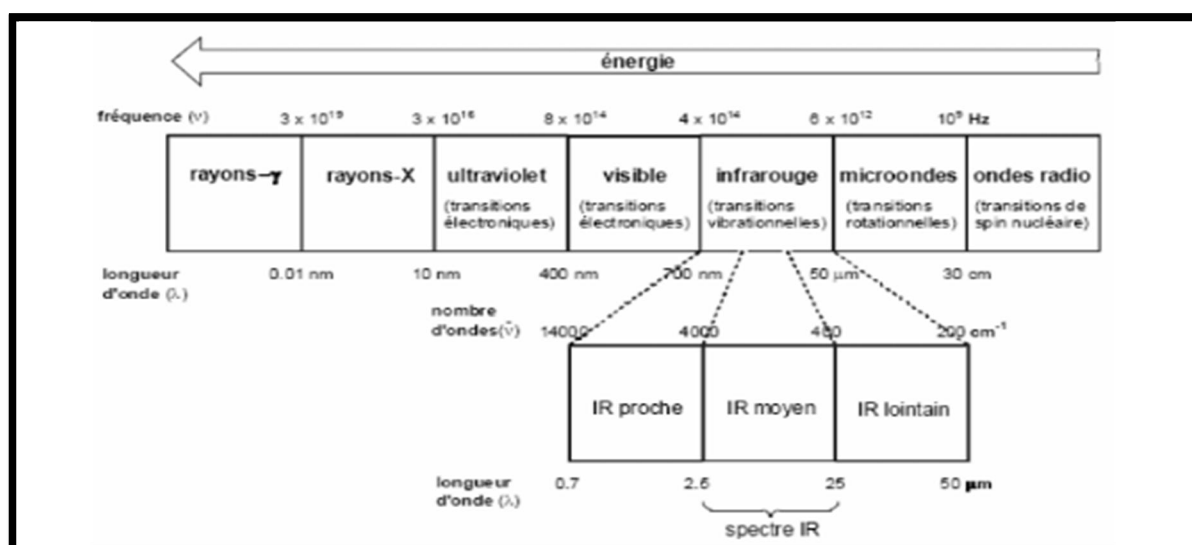


Schéma 1 : spectre électromagnétique présentant les différentes régions de l'infrarouge [20]



Figure 15 : Un spectromètre d'IR.

Deux techniques principales sont utilisées pour l'obtention des spectres infrarouge. La première, et la plus ancienne, est dite à onde continue ou à balayage (on distingue les spectromètres à simple faisceau et les spectromètres à double faisceau). La seconde est dite à transformée de Fourier (FTIR).

## II. Spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) :

Les éléments principaux d'un spectromètre IR à transformée de Fourier sont une source de rayonnement infrarouge, un système interférométrique, un compartiment échantillon, un détecteur, un système d'acquisition et de traitement des données.

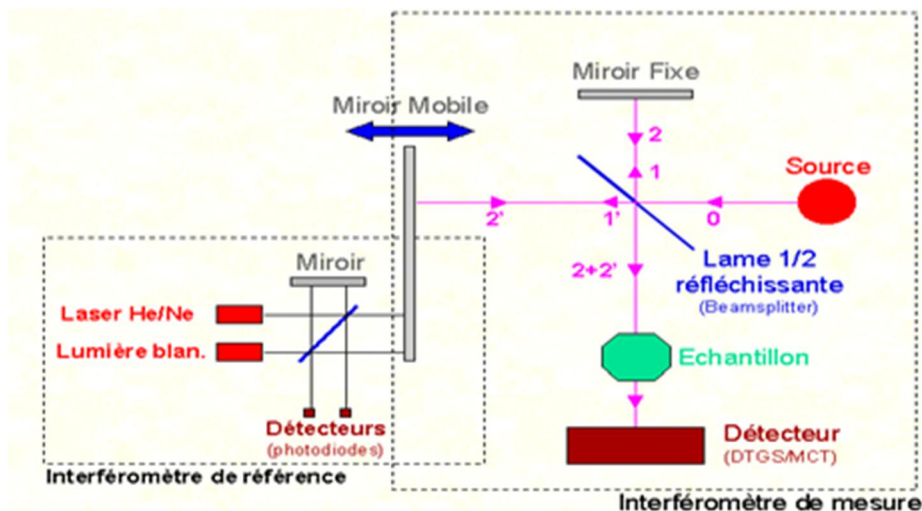


Schéma 2 : Les éléments principaux d'un spectromètre IR à transformée de Fourier

### II.1. L'interféromètre :

Tous les appareils utilisent maintenant un interféromètre de Michelson. Il est constitué de deux miroirs perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. Un des miroirs est mobile alors que l'autre reste fixe. Les deux miroirs sont séparés par une séparatrice (lame semi-réfléchissante) inclinée de 45°. Lorsque la radiation atteint la séparatrice, 50% de la radiation est réfléchi sur le miroir fixe et 50% est transmise. Les deux faisceaux sont ensuite réfléchis par les miroirs et repartent vers la séparatrice où ils se recombinaient et interfèrent. On a un phénomène d'interférence car on a une différence de chemin optique, donc une différence de phase entre les deux faisceaux. L'ensemble des interférences produit un interférogramme. L'interféromètre de référence permet de déterminer avec une grande précision la position du miroir mobile.

Le faisceau résultant traverse l'échantillon et atteint enfin le détecteur.

### II.2. Le détecteur :

Le détecteur le plus communément utilisé est le détecteur DTGS (Deutérium Tryglycine Sulfate). Ce détecteur transforme les variations de température en variation d'intensité. L'interférogramme obtenu est ensuite converti en un spectre infrarouge suite à une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

REMARQUE : L'avantage de cette technique est que l'ensemble des longueurs d'onde est étudié simultanément, ce qui conduit à un gain de temps important et permet l'acquisition de plusieurs spectres augmentant le rapport signal/bruit de celui-ci. La résolution est aussi meilleure.

### III. Spectre d'absorption dans l'infrarouge :

Un spectre IR est traditionnellement présenté en transmittance (fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente exprimée en pourcentage); l'axe des abscisses est donné en fonction du nombre d'onde (on utilise souvent de façon impropre l'appellation "fréquence »), sur un axe dirigé vers le gauche [20], ou bien nombre d'onde dirigé vers la droite. [21]

#### IV. Echantillonnage :

Il est possible de faire des spectres IR de composés solides, liquides ou gazeux. Suivant l'état physique de l'échantillon, les techniques diffèrent. Pour les cellules, il faut choisir un matériau n'absorbant pas en IR comme KBr (Figure 16).

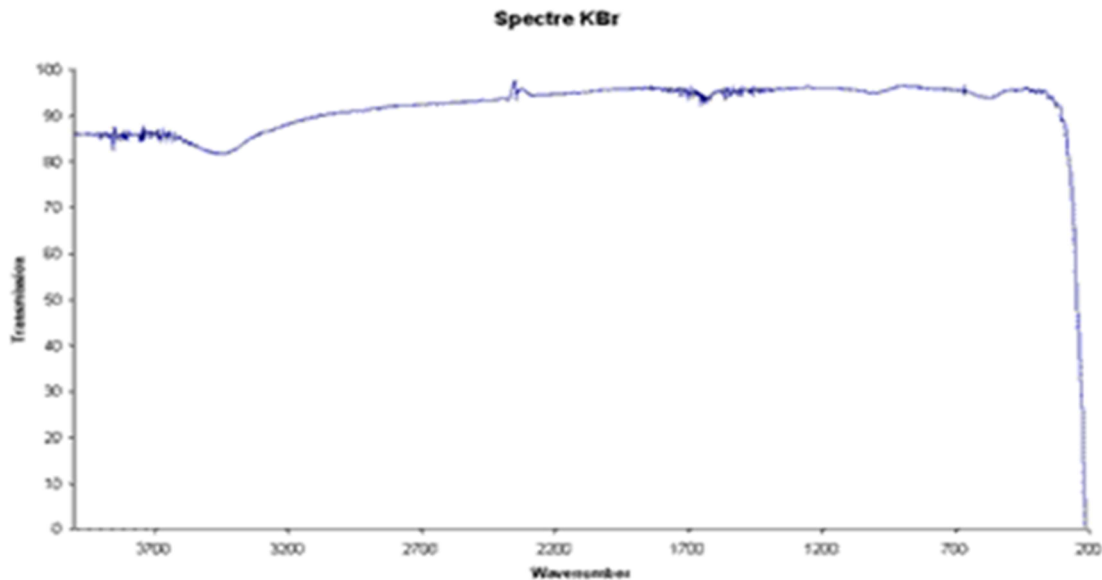


Figure 16 : spectre IR de KBr

- S'il est solide, il pourra soit être mis en solution dans un solvant, soit être mélangé à du KBr anhydre [22], Il est transparent jusqu'à  $300\text{ cm}^{-1}$ . La figure ci-dessus montre le spectre de KBr. L'absorption vers  $3500\text{ cm}^{-1}$  résulte de l'humidité. L'échantillon doit être sec car l'eau absorbe beaucoup.

#### IV.1. Préparation des solides en pastille : [23]

La préparation d'une pastille nécessite l'utilisation d'un moule à pastiller appelé aussi pastilleuse.

- 1 Piston
- 2 Pastilles métalliques
- 3 Cylindre
- 4 Branchement du vide

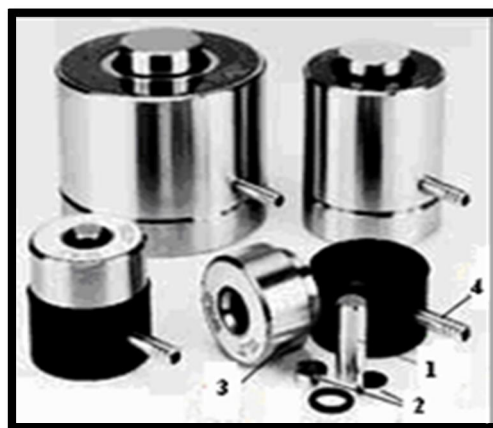


Figure 17 : Moule à pastiller (pastilleuse)

1/-La pastilleuse préalablement nettoyée est assemblée : le cylindre 3 est placé sur son socle et une pastille métallique 2 est introduite avec la face polie vers le haut.

2/-Dans un mortier en Agathe après nettoyage, 1 à 2 mg de la substance à analyser est mélangée avec 100 mg de KBr. Le mélange est finement broyé comme on le voit sur la figure suivante :



Figure 18 : broyage d'une poudre d'un échantillon dans un mortier en agathe

3/- On ajoute dans la pastilleuse et à l'aide d'une spatule la poudre que l'on étale d'une manière homogène.



Figure 19 : ajout de la poudre dans la pastilleuse

4/-La deuxième pastille métallique 2 est posée sur la poudre avec la face polie vers le bas. Il est impératif de placer la poudre entre les deux faces polies. On ajoute enfin le piston 1.

5/-Avant de compresser la poudre pour fabriquer une pastille, on fait le vide à partir de la connexion latérale 4 pour éliminer toute trace d'eau puis on met l'ensemble sous une pression de 8 tonnes à l'aide d'une presse hydraulique comme on le voit sur la figure suivante :

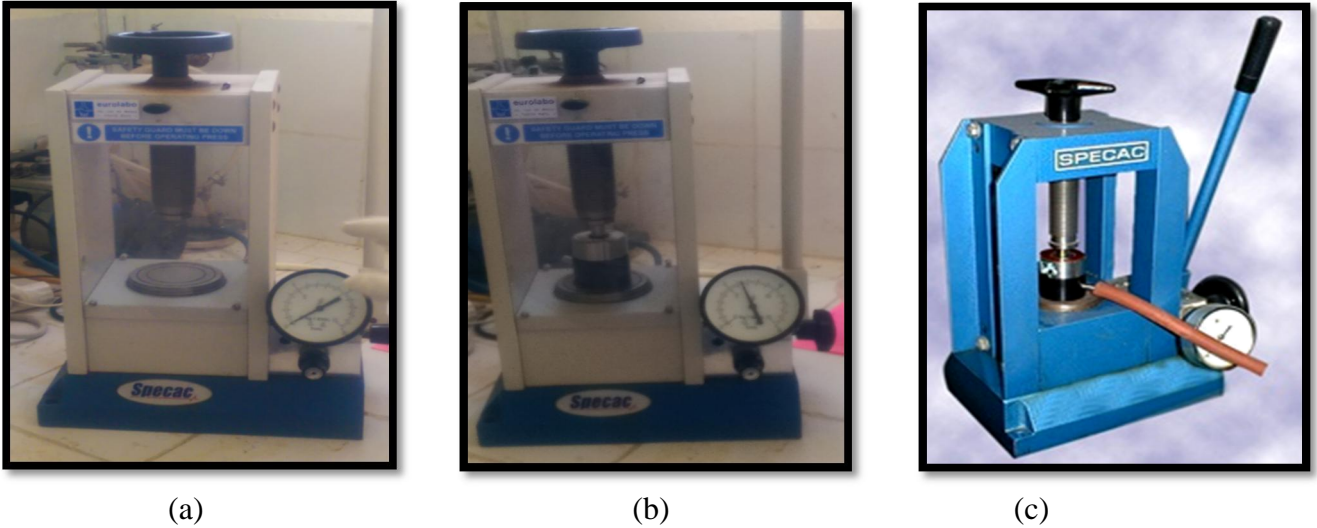


Figure 20 : (a), (b), (c) Pastilleuse sous presse avec application de vide

6/-La formation de la pastille de KBr prend environ 5 minutes. Au bout de ce temps, on extrait la pastille de la pastilleuse et on la place dans un support adapté au spectromètre.

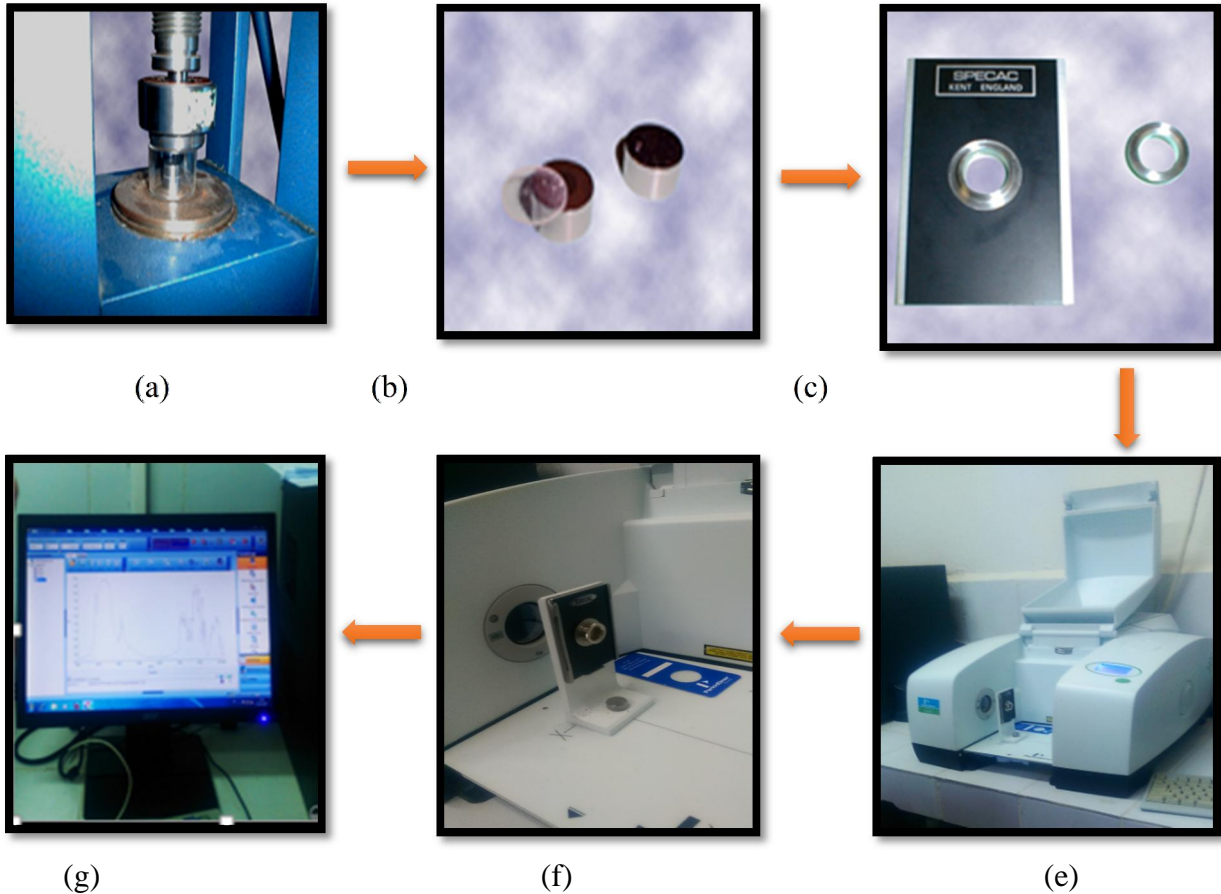


Figure 21 : (a), (b), (c), (d), (e), (f) les étapes suivies après compression de la poudre

### IV.2. RECOMMANDATIONS :

F Des précautions particulières doivent être prises lors de la manipulation des lames et des cellules constituées par des cristaux d'halogénures alcalins (en général, chlorure de sodium ou bromure de potassium), représentant des composés très hygroscopiques.

F Les substances à analyser doivent être anhydres et l'on doit éviter le contact des doigts sur les surfaces optiques.

F Après chaque utilisation il faudra prendre soin de bien nettoyer les lames et les cellules utilisées. Ne jamais rincer les lames ou les cellules avec de l'eau. Utiliser de l'alcool anhydre.

F Il faut bien broyer le solide à étudier puis le mélange dispersif +solide afin de réduire la diffusion de la lumière et de minimiser la perte en énergie incidente. [19]

### V. Fréquence de vibration caractéristique :

L'analyse repose sur ce que l'on appelle les « fréquences de groupe ». On s'est vite aperçu que les molécules possédant en commun une certaine fonction organique présentaient toutes, au moins, une absorption dans la même région.

On peut distinguer quatre régions principales :

- 1) - 4000-2500  $\text{cm}^{-1}$  : Elongations X-H (O-H , N-H, C-H).
- 2)- 2500-1900- $\text{cm}^{-1}$  : Elongations des triples liaisons C C et C N et des doubles liaisons cumulées X=Y=Z (allènes, isocyanates....).
- 3)- 1900-1500  $\text{cm}^{-1}$  : Elongations des doubles liaisons (C=O, C=N, C=C, NO<sub>2</sub>)
- 4)- 1500-200  $\text{cm}^{-1}$  : Elongations des simples liaisons (C-N (NO<sub>2</sub> : forte à 1350  $\text{cm}^{-1}$ ) ; C-O : forte entre 1000 et 1300  $\text{cm}^{-1}$ ...). Cette zone, appelée région des empreintes digitales, est utilisée pour identifier avec certitude un composé et attester de sa pureté [23].

### D. Techniques Bactériologiques :

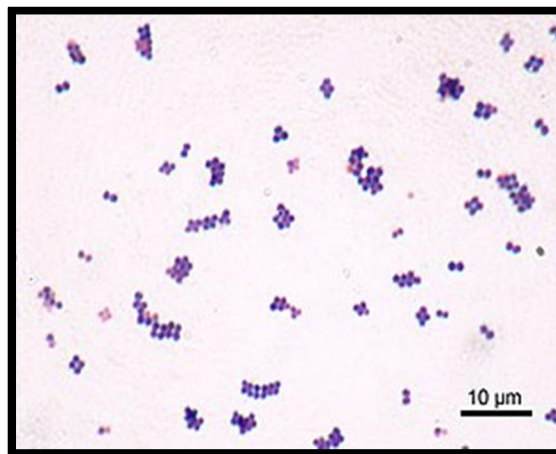
#### I. Activité antibactérienne :

C'est l'action de destruction ou d'inhibition des bactéries. Pour débiter, il est important d'introduire les termes et les aspects biologiques qui vont intervenir pour la présentation des résultats issus des tests antibactériens menés sur nos complexes. On introduit ici une terminologie liée à la bactérie ainsi que ses genres et ses espèces.

L'ensemble des bactéries utilisé dans nos tests sont :

##### I.1. Staphylococcus aureus :

Le staphylocoque doré (*Staphylococcus aureus*) est une Bactérie responsable des intoxications alimentaires, des infections localisées suppurées et, dans certains cas extrêmes, des infections potentiellement mortelles (patients immunodéprimés, prothèses cardiaques, etc.).[24]



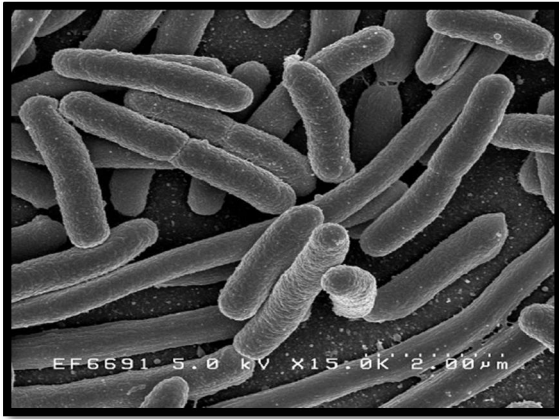
**Figure 22** : Photographie au microscope optique de bactéries *Staphylococcus aureus*



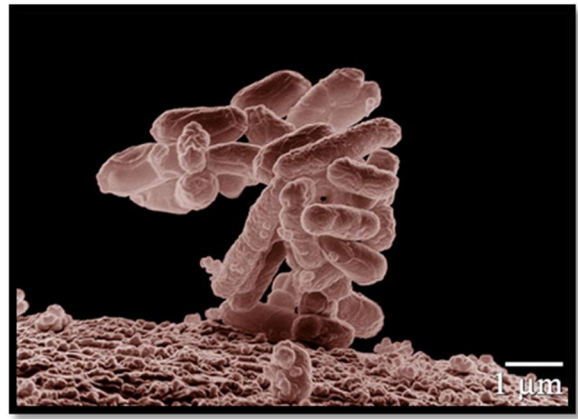
**Figure 23**:forme typique d'un panaris à *S. aureus*

### I.2. Escherichia coli :

Également appelée colibacille et abrégée coli ; est une bactérie intestinale (Gram négatif) des mammifères, très commune chez l'être humain. En effet, elle compose environ 80 % de notre flore intestinale aérobie. [25]



**Figure 24** : Escherichia coli (Grossissement × 15 000)



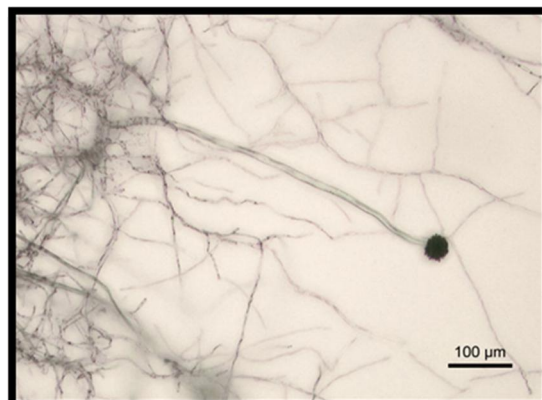
**figure 25** : Escherichia coli (grossissement × 10000)

### I.3. Candida specie:

Au laboratoire médical, la culture en boîte de Pétri des Candida donne des colonies grandes, rondes et de couleur blanche ou crème (d'où le choix par Christine Marie Berkhout du terme latin *candidus* [26]). C'est un champignon unicellulaire qui se trouve dans le tube digestif et dans la bouche de la plupart des humains. Il ne provoque cependant aucune pathologie chez les individus ayant un système immunitaire normal. Il peut se trouver sous plusieurs formes : levure, pseudohyphe ou hyphe. [27].

### I.3. Aspergillus niger :

L'aspergillus niger est un champignon filamenteux.il apparait sous forme d'une moisissure de couleur noire sur les fruits et légumes et est utilisé en fermentation industrielle pour produire de l'acide citrique et gluconique ou des enzymes. [28]



**Figure 26** : Image aumicroscopie optique d'A. niger, grossie 100 fois

### II. Les tests biologiques

Nous avons étudié la sensibilité des souches vis-à-vis des complexes en utilisant des antibiogrammes standards. Ainsi, on mesure la zone circulaire autour des disques correspondant à chaque souche en mm, puis il sera possible de calculer les concentrations critiques du complexe.

On définit deux concentrations critiques:

**CMI** : concentration minimale inhibitrice ou CMI (en anglais MIC, pour Minimal inhibitory concentration). Dans la pratique, on définit la CMI comme la concentration minimale d'antibiotique permettant d'inhiber (bactériostase) totalement la multiplication bactérienne, après 18 à 24 heures de contact à 37 °C.

**CMB** : la concentration minimale bactéricide, qui est la plus faible concentration permettant de détruire ou de tuer (bactéricide) 99,99 % des bactéries après 18 à 24 heures de contact avec l'antibiotique.

L'analyse de la concentration minimale bactéricide et de la concentration minimale inhibitrice (CMB/CMI) permet de caractériser l'effet de l'antibiotique étudié sur une souche bactérienne donnée:

- ✚ Lorsque le rapport  $CMB / CMI = 1$ , l'antibiotique est dit « bactéricide absolu »
- ✚ S'il est proche de 1, l'antibiotique est dit « bactéricide »
- ✚ S'il est supérieur à 2, l'antibiotique est dit simplement « bactériostatique » [29].

### III. Solvants et réactifs :

Les solvants utilisés dans ce travail sont les suivants :

Le diméthylsulfoxyde (DMSO).

### IV. Appareils :

Etuve bactériologique à 37 ° C [30].

### V. Le mode opératoire

- Préparation du milieu de culture (Solide Mueller Hinton)

On met le milieu de culture Mueller Hinton dans l'autoclave pendant 15 min, après refroidissement à 45-50°C on le fait coulé en boîtes de pétri stériles et on laisse solidifier pendant quelques minutes. Cette opération doit se faire à côté d'un bec Bunsen.

- Préparation des disques de papier

On prépare des disques de papier filtre de 5mm de diamètre, puis on les stérilise à une température de 130°C pendant 45 minute.

- Les isolats purs ont été inoculés dans du bouillon nutritif et incubés pendant 18-24 heures.
- On a ensuiteensemencé les plaques de gélose Mueller Hinton avec l'organisme d'essai (souche bactérienne ou champignon selon le cas) : environ 0,5 ml de chaque bactérie ou isolat de champignons ont été utilisés pour inoculer le milieu en fonction du complexe métallique sujet de ce mémoire de fin d'étude.
- Un épandeur stérile a été utilisé pour répandre l'inoculum sur la surface du milieu de culture de manière à obtenir une répartition uniforme des isolats.
- Des disques imbibés dans le composé à tester à différentes concentrations ont été ensuite placés sur les plaques ensemencées en fonction du nombre des échantillons.
- Les boîtes de pétri ont été enfin incubées à 37 °C pendant 24 heures.

### Reference:

[1]. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Chlorure\\_de\\_cuivre\\_\(II\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Chlorure_de_cuivre_(II))

[2]. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide\\_citrique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_citrique)

[3]. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Imidazole>

[4]. <https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89thanol>

[5]. K. C. Nicolaou et Sorensen, E. J., Classics in Total Synthesis, New York, VCH, (1996).

[6]. [clemspcreims.free.fr/chimie-montage/Reflux.html](http://clemspcreims.free.fr/chimie-montage/Reflux.html).

[7]. K. C. Nicolaou et Sorensen, E. J., Classics in Total Synthesis, New York, VCH, (1996).

[8]. Mohammed Cherif ouiza «élaboration de complexes de coordination a base de métaux de transition, synthèse etude structurale et propriétes biologique» Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master Chimie-physique de la matière condensée le 01 /07/ 2017

[9]. Simon Haziza et Emmanuelle Deleporte ns Cachan Septembre 2014. « Introduction à la Diffraction par Rayon X »

[10]. [http://lphe.epfl.ch/~mtran/phy\\_gen\\_III/Cours/PhysIII\\_chap-7.pdf](http://lphe.epfl.ch/~mtran/phy_gen_III/Cours/PhysIII_chap-7.pdf)

[11]. Simon Haziza et Emmanuelle Deleporte ns « Introduction à la Diffraction par Rayon X » ENS Cachan Septembre 2014

- [12]. J. W. Jeffry, Method In X-R Cristallography Et Radiographie, 2000.
- [13]. <http://dspace.univdjelfa.dz:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/924/CHAPITRE%20II.pdf?sequence=4&isAllowed=y>
- [14]. <https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00671294/document>
- [15]. Mohammed Cherif ouiza «élaboration de complexes de coordination a base de métaux de transition, synthèse etude structurale et propriétes biologique» Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master Chimie-physique de la matière condensée le 01 /07/ 2017
- [16]. Introduction to X-ray Powder Diffraction, R. Jenkins, R. L. Snyder, éd. WileyInterscience, (1996), p335.
- [17]. P. Caussin, J. Nusinovici, D. W. Beard, Adv. X-Ray Anal. vol. 31, pp 423–430, 1988
- [18]. Sutter, J. P.; Dhers, S., Inorgchem 2009, 48, 5820-5828.
- [19]. Gillet Steve, D.Sc. Chapitre 4 : La spectroscopie.
- [20]. A. El Hajji « Analyse et contrôle qualité des médicaments et produits de santé à base de produits naturels » travaux pratiques de spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge Université Mohammed Master 2016/2017
- [21]. [https://www.google.com/search?q= Spectre+d%E2%80%99absorption+dans+l%E2%80%99infrarouge&rlz=1C1GGRV\\_enDZ752DZ752&source=Inms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiq1YyskNXiAhWHmBQKHW7GCRoQ\\_AUIECgB&biw=1707&bih=821#imgrc=ZdIYZVtCtIORDM](https://www.google.com/search?q= Spectre+d%E2%80%99absorption+dans+l%E2%80%99infrarouge&rlz=1C1GGRV_enDZ752DZ752&source=Inms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiq1YyskNXiAhWHmBQKHW7GCRoQ_AUIECgB&biw=1707&bih=821#imgrc=ZdIYZVtCtIORDM)
- [22]. La spectroscopie, Sutter, J. P.; Dhers, S., Inorgchem, (2009), 48, 5820-5828
- [23]. N. Demirdöven, C. M. Cheatum, H. S. Chung, M. Khalil, J. Knoester, A. Tokmakoff, « Two-dimensional infrared spectroscopy of antiparallel beta-sheet secondary structure », Journal of the American Chemical Society, vol. 126, (2004), p. 7981
- [24]. « Staphylococcus aureus golden pigment impairs neutrophil killing and promotes virulence through its antioxidant activity » [archive] Journal of Experimental Medecine
- [25]. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Escherichia\\_coli](https://fr.wikipedia.org/wiki/Escherichia_coli)
- [26]. Christopher B. Wilson, Victor Nizet, Yvonne Maldonado, Jack S. Remington, Jerome O. Klein, Remington and Klein's Infectious Diseases of the Fetus and Newborn, Elsevier Health Sciences, 2014, p. 1059.
- [27]. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Candida\\_\(genre\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Candida_(genre))
- [28]. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Aspergillus\\_nige](https://fr.wikipedia.org/wiki/Aspergillus_nige)
- [29]. Ghose, S., Chakrabarti, C., Dattagupta, J.K., Le Page, Y.&Trotter, J. (1988).Acta Cryst. C44, 1810.
- [30]. J.-L. Moroh et al. : Étude de l'activité antibactérienne, Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège, Vol. 77, (2008), pp. 44 – 61.

# Chapitre II:

## Synthèse du composé 1

### Introduction :

Nous nous sommes proposé dans ce travail d'élaborer un complexe métallique issu d'un métal de transition, à savoir le cuivre en utilisant un ligand hétérocyclique « l'imidazole » comme agent complexant et ensuite d'étudier la structure cristalline du complexe résultant : [Cu(Im)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>Cit)].

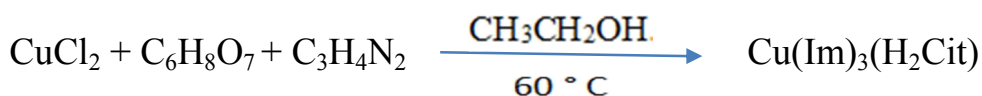
Le produit synthétisé a été caractérisé par :

- Spectroscopie infrarouge FTIR.
- Diffraction des rayons X sur monocristaux.
- et ensuite son activité biologique a été évaluée.

### I. La synthèse:

Des Quantités équimolaires d'imidazole (0,136 g, 2 mmol), d'acide citrique (0,384 g, 2 mmol) et de chlorure de cuivre CuCl<sub>2</sub> (0,268 g, 2 mmol) ont été mélangées dans environ 20 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel a été agité à 60 ° C pendant une heure en donnant une solution de couleur bleue. Après avoir refroidi le mélange résultant à température ambiante, il a été filtré afin d'éliminer toute trace de matière insoluble et ensuite laissé évaporer à température ambiante pendant plusieurs jours, conduisant à deux complexes concomitants. Dans ce chapitre on se propose d'étudier l'un d'eux, [Cu(Im)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>Cit)] (1) (Imd =imidazole C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Cit = acide citrique C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), dont les cristaux sont prismatiques de couleur bleu-vert claire.

La réaction de synthèse :

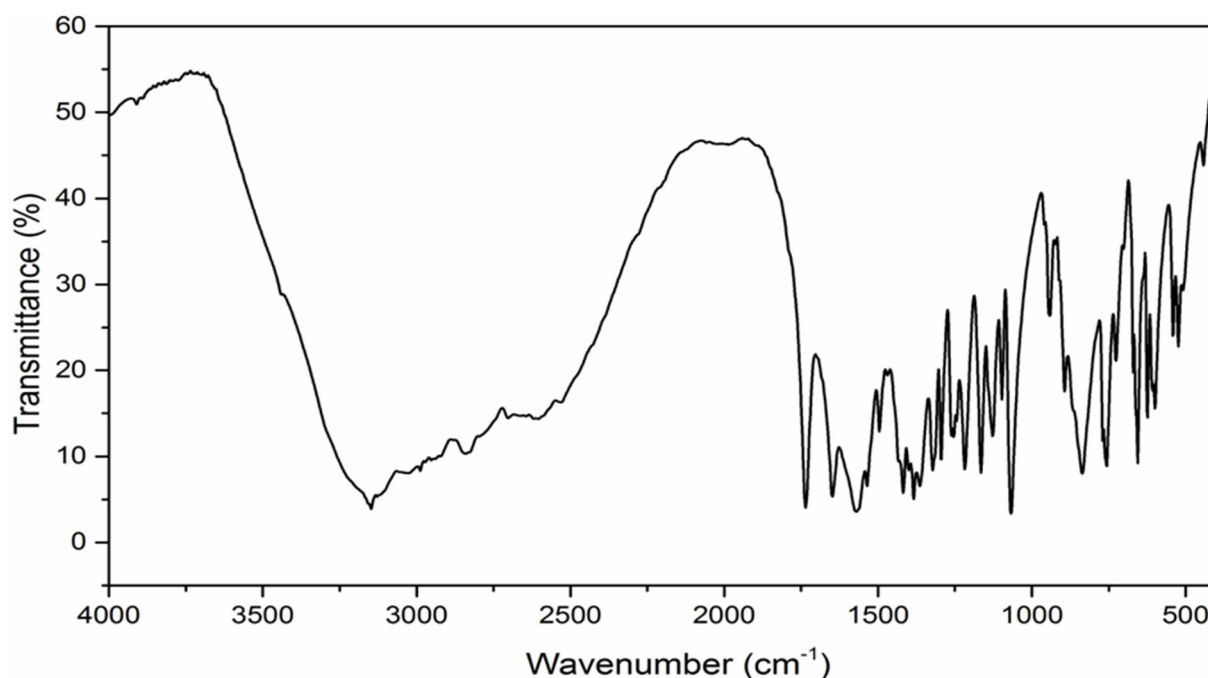


### A. Spectroscopie IR:

Le spectre infrarouge à transformée de Fourier du composé 1a été enregistré à température ambiante sur un spectrophotomètre FTIR Perkin-Elmer dans le domaine 400-4000 cm<sup>-1</sup> en utilisant des pastilles de KBr.

### II. Etude spectroscopique IR:

Le spectre FT-IR du complexe 1 est illustré dans la (Figure 1). L'attribution de ses bandes d'absorption a été faite par comparaison avec les modes de vibrations rapportés précédemment pour des systèmes similaires d'imidazoles et d'anions citrate. Pareillement à d'autres complexes de citrate [1],



**Figure 1:** Spectre FT-IR du composé 1.

L'élongation  $\nu$  (O-H) du groupement hydroxyle du citrate se présente sous la forme d'une bande forte et large vers  $3157 \text{ cm}^{-1}$ . De plus, la vibration  $\nu$  (O-H) du groupement carboxyle se chevauche avec le domaine du mode de vibration précédent. En outre, les vibrations d'élongation asymétrique  $\nu_{\text{as}}(-\text{CO}_2)$  et symétrique  $\nu_{\text{s}}(-\text{CO}_2)$  du groupement carboxylate se produisent à  $1647$  et  $1419 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement. Les positions des vibrations d'élongation sont comparables à celles observées pour des composés ayant des groupements carboxylate [2] et sont décalés vers les basses fréquences par rapport à l'acide citrique libre [3], suite à la coordination avec le centre métallique. Dans le spectre FTIR du complexe 1, il existe une forte bande d'absorption à  $1735 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique à l'élongation  $\nu(\text{CO}_2\text{H})$ . Cette vibration résulte principalement de l'élongation du groupement acide  $\beta$ -carboxylique non-coordinat ( $1720 \text{ cm}^{-1}$  dans la réf. [4]). En outre, des bandes fines à moyennes vers  $523, 599$  et  $670 \text{ cm}^{-1}$  sont principalement générés par les vibrations (-CO) de basculement (rocking), de balancement (wagging) et de déformation (bending)[5] dans le complexe 1. D'autre part, le complexe 1

## Chapitre II : Synthèse du composé 1 : [Cu(Im)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>Cit)]

présente des fréquences infrarouges apparaissant sous forme de doublets, à 3148, 3127 cm<sup>-1</sup>, qui sont attribuées au mode d'élongation  $\nu$  (N-H) des ligands imidazole. Ces fréquences couvrent le même domaine comme ce qui a été observé dans des complexes similaires base d'imidazole [6] (3166–3155 cm<sup>-1</sup>)...Il convient de noter que les bandes moyennement larges apparaissant aux alentours de 3025–2971 cm<sup>-1</sup> sont dues aux vibrations  $\nu$ (C-H) des ligands citrate et imidazole, comme indiqué dans [3] et [8] (2994 et 3122–2973 cm<sup>-1</sup>, respectivement).

De plus, la bande large 1571 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations de déformation dans le plan de la liaison (N-H) [17]. Le spectre montre également la présence de vibrations d'étirement  $\nu$ (C = C) et  $\nu$ (C = N) dans les régions 1535–1495 cm<sup>-1</sup> et 1491–1447 cm<sup>-1</sup>, respectivement [9]. Le spectre présente également des bandes d'absorption à 1418, 1383, 1364 et 941 cm<sup>-1</sup> attribuées aux modes de déformation (bending), d'agitation hors du plan (wagging), de torsion (twisting) et de basculement (rocking), de la liaison (-CH<sub>2</sub>) du citrate [3]. La déformation dans le plan de la liaison (-CH) des molécules d'imidazole se produit dans l'intervalle compris entre 1260 et 1128 cm<sup>-1</sup>; la déformation hors du plan correspondante apparaît comme une très forte bande étroite à 1068 cm<sup>-1</sup> [3]. Les bandes autour de 540/441 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation  $\nu$ (Cu-O) et  $\nu$ (Cu-N) [10].

**Tableau 1 :** Attribution des bandes d'absorption caractéristiques à la structure du composé 1.

| Modes de Vibration        | Absorption (cm <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------|--------------------------------|
| $\nu_{OH}$                | 3157                           |
| $\nu_{NH}$                | 3148, 3127                     |
| $\nu_{CH}$ Aromatic       | entre 1260 et 1128             |
| $\nu_{CH}$ Aliphatic      | 3182                           |
| $\nu_{C=O}$               | 1938                           |
| $\nu_{C-C}$ , $\nu_{C=O}$ | 1512                           |

**B. Diffraction des rayons X :**

**III. 1. Étude cristallographique:**

Un cristal bleu-vert clair sous forme prismatique, de dimensions  $0.25 \times 0.25 \times 0.20$  (mm), a été choisi pour l'étude structurale par diffraction des rayons X du composé (1). Cette étude a révélé que ce composé cristallise dans le groupe d'espace  $P 2_1/n$ , avec les paramètres de la maille :  $a = 9.0360(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 23.6063(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.0842(2) \text{ \AA}$  et  $\beta = 110.257(1)^\circ$ . Les données cristallographiques sont données dans le tableau suivant :

**Tableau 2 : Données cristallographiques.**

|                      |  |
|----------------------|--|
| Formule brute        | $C_{15} H_{18} Cu N_6 O_7$   |
| Multiplicité         | $Z=4$  |
| Masse molaire        | $M_r = 457.89 \text{ g.mol}^{-1}$  |
| Densité              | $D_x = 1.673 \text{ mg.m}^{-3}$  |
| Group d'espace       | $P 2_1/n$  |
| Système cristallin   | Monoclinique   |
| Radiation            | $K\alpha \text{ Mo}$   |
| Paramètres de maille | $a=9.0360(2) \text{ \AA}$<br>$b=23.6063(5) \text{ \AA}$<br>$c=9.0842(2) \text{ \AA}$<br>$\beta = 110.257(1)^\circ$ |
| Volume               | $1817.87(7) \text{ \AA}^3$   |
| Dimension du cristal | $0.25 \times 0.25 \times 0.20 \text{ mm}$  |
| Absorption           | $1.26 \text{ mm}^{-1}$   |
| Température          | $T=293 \text{ k}$  |
| Couleur              | Bleu-vert clair  |
| Forme                | Prisme   |

**III. 2. Enregistrement des intensités:**

Les données de diffraction monocristallines ont été recueillies à température ambiante sur un diffractomètre Bruker-Nonius X8 APEX avec un rayonnement  $\text{Mo } K\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Les conditions d'enregistrement sont illustrées dans le tableau suivant.

**Tableau 3 : Collecte des données.**

|                   |   |
|-------------------|---|
| Diffractomètre    | Bruker-Nonius X8APEX  |
| Domaine angulaire | $\theta_{\text{max}} = 32.0^\circ$<br>$\theta_{\text{min}} = 1.7^\circ$ |

|                                  |                                  |
|----------------------------------|----------------------------------|
| réflexions mesurées              | 29009                            |
| réflexions indépendantes         | 6331                             |
| réflexions avec $I > 2\sigma(I)$ | 5272                             |
| $R_{\text{int}}$                 | 0.029                            |
| Domaine des hkl                  | h=-13→12<br>k=-35→33<br>l=-13→13 |

### III. 3. Résolution et affinement:

L'ensemble des données de diffraction de cette molécule ont été traitées à l'aide du programme WinGX [11], Le modèle structurale du composé a été proposé à l'aide des méthodes directes par le programme SHELXS-97. L'affinement final du modèle structural a été effectué au moyen du programme SHELXL97 [12] en utilisant la méthode des moindres carrées sur  $F^2$ . Ce dernier a conduit aux facteurs de réalisabilité non pondéré  $R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.030$  et pondéré  $wR(F^2) = 0.124$  avec une estimation de la variance (goodness of fit) de 1.17. Les résultats de l'affinement sont consignés dans le Tableau 4.

**Tableau 4 :** Résultats d'affinement du composé 1

|   |                                      |
|---|--------------------------------------|
| $R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$  | 0.030                                |
| $wR(F^2)$   | 0.124                                |
| Goodness of fit   | 1.17                                 |
| Réflexions  | 6296                                 |
| Paramètres  | 262                                  |
| Traitement par atome de H   | Paramètres de l'atome H<br>Contraint |
| $\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} (e \text{ \AA}^{-3})$ | 0.68, -1.11                          |

### III. 4. Unité asymétrique:

Le composé [Cu(Im)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>Cit)] cristallise dans le groupe d'espace P21/n du système monoclinique, avec les paramètres de maille :  $a=9.0360(2) \text{ \AA}$ ,  $b=23.6063(5) \text{ \AA}$ ,  $c=9.0842(2) \text{ \AA}$   $\beta=110.257(1)^\circ$ .

L'unité asymétrique de complexe 1 consiste en un complexe de cuivre discret dans lequel le centre métallique est lié à trois ligands d'imidazoles à travers leurs trois atomes d'azote (N1A, N1B, N1C) et à un anion dihydrogénéocitrate agissant en tant que ligand bidenté à travers ces deux d'oxygène: l'atome O6 appartenant au groupement  $\alpha$ -carboxylato et l'oxygène O7 du groupement l'hydroxyle, constituant ainsi un cycle de chélation à cinq chaînons (Figure 2).

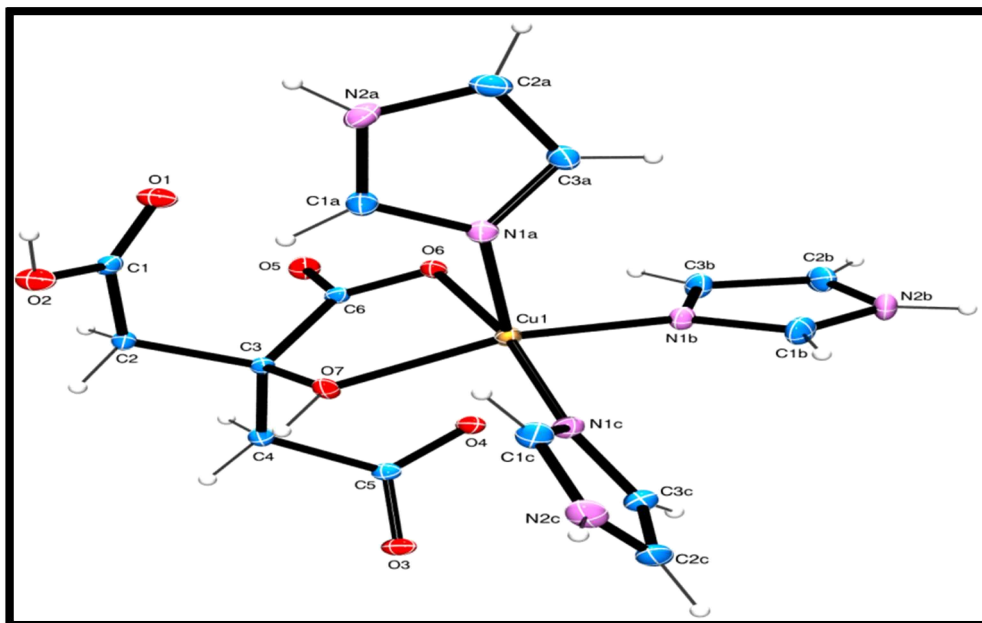
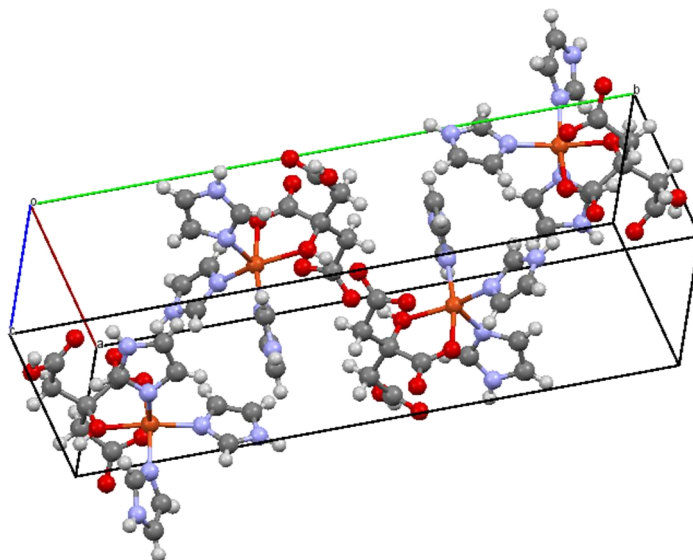


Figure 2 : Unité asymétrique du complexe (1).

### III. 5. Description de la Structure cristalline:

#### a. Représentation de la Structure :

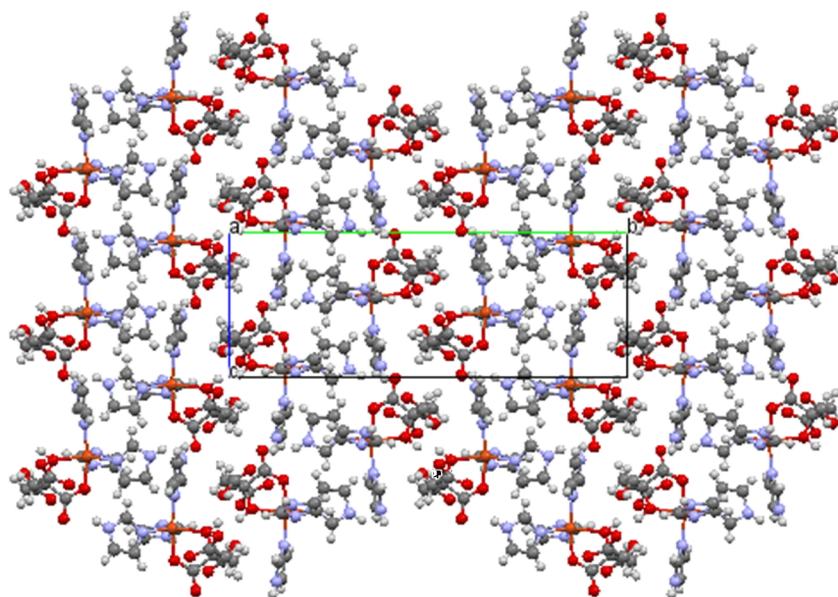
La représentation structurale de la molécule étudiée a été réalisée à l'aide du programme Mercury 3.3 [13]. Une vue en perspective de sa maille est donnée dans la figure suivante.



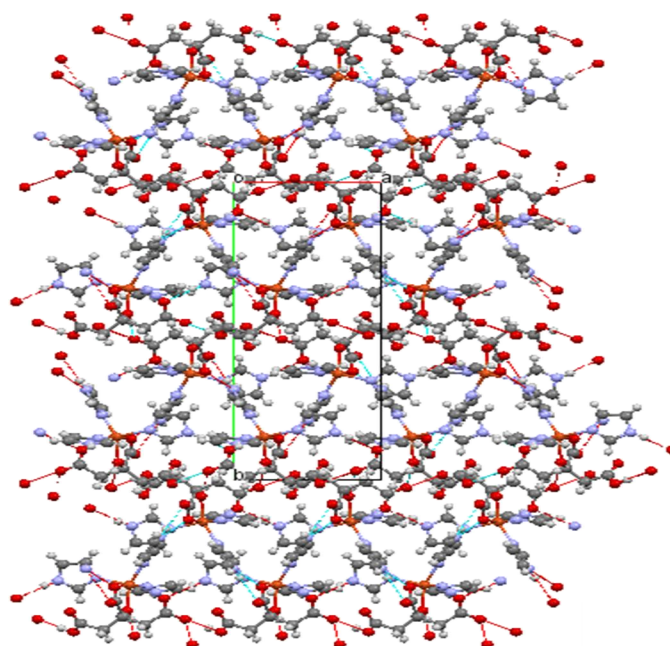
**Figure 3:** vue en perspective de la structure cristalline du composé 1.

Les projections de la molécule suivant les plans (ab), (ac), représentées dans la figure 4 ont permis de décrire son empilement cristallin.

La figure 4 montre que l'empilement de la structure cristalline du complexe 1 est formé par une répétition de doubles couches reliées avec un centre d'inversion. Au sein de chaque double couche, l'axe hélicoïdal  $2_1$  représente l'élément de symétrie qui les engendre.



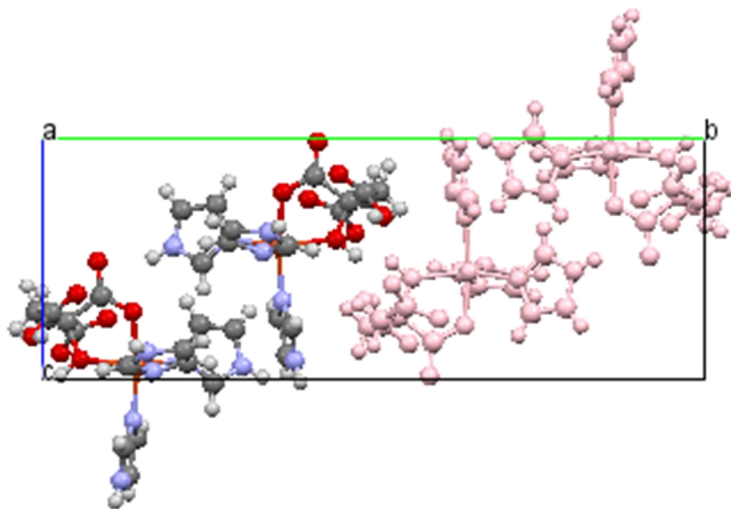
(a)



b)

**Figure 4:** Empilement de la structure cristalline suivant les plans a) (ac), et b) (ab).

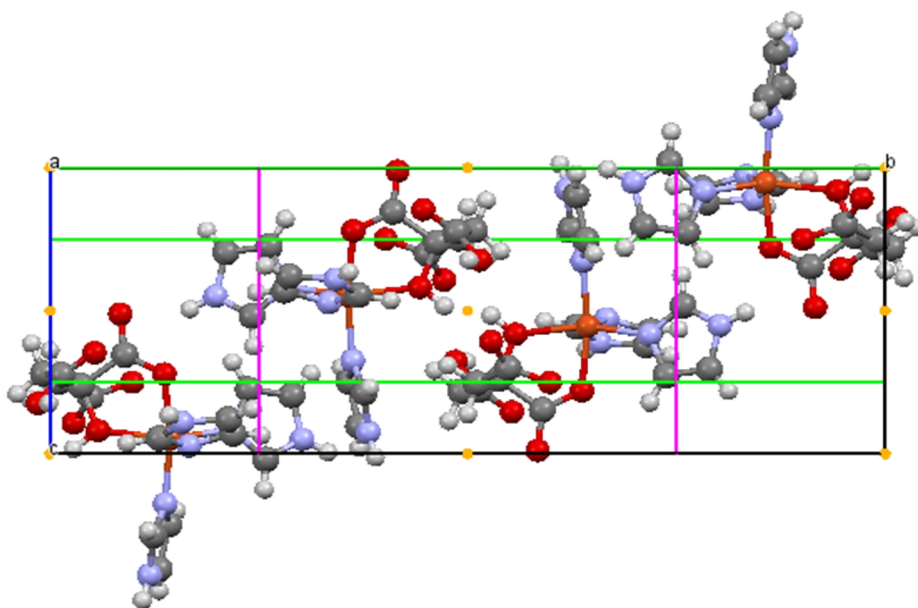
Les paires du complexe 1 reliées par un centre d'inversion sont montrées dans une projection suivant le plan (ab) (Figure 5); où on observe qu'elles se succèdent en alternances suivant l'axe ab.



**Figure 5:**Projection de la structure suivant (ab)

### **b. Les éléments de symétrie:**

La figure (6) représente une projection des éléments de symétrie générant la structure cristalline du complexe 1 tel que les points orange représentent les centres d'inversion dans la maille. Les lignes dessinées en vert sont les axes de translation (les axes hélicoïdaux d'ordre 2<sub>1</sub>) et les lignes en violet sont les plans de glissement de type n.



**Figure 6:** la projection des éléments de symétrie du complexe 1.

### c. Description de la géométrie cristalline:

Pour décrire la géométrie des complexes pentacoordinnés, le paramètre de distorsion  $\tau$  est calculé en fonction de la équation  $\tau = (\beta - \alpha) / 60$ , où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les deux angles les plus grands mesurée autour du centre métallique. Par conséquent, une pyramide idéale à base carré correspond à une valeur  $\tau$  de 0, alors que  $\tau = 1$  correspond à une géométrie bipyramidale trigonale parfaite [14]. à partir des valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  dans (1) (148.09 (5)° et 169.39 (5)°, respectivement), il s'ensuit que  $\tau = 0,355$ . Ceci suggère que l'ion Cu (II) dans (1) adopte une géométrie significativement déformée vers la pyramide carrée, avec un ensemble de donneurs de type N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> dans lequel le plan équatorial est occupé par les deux oxygènes O6 et O7 du citrate, ainsi que les deux atomes d'azote N1B et N1C, avec une distance de liaison Cu-O / N comprise entre 1.9417 (11) et 2.0563 (11) Å. Le troisième azote N1A de l'imidazole se trouve en position apicale, avec une distance de liaison plus longue de 2,1839 (14) Å. Le cuivre est de 0,33 Å au-dessus du plan N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en direction de l'azote N1A coordonné axialement. Les distances sont dans les limites de la normale et concordent avec celles rapportées dans des complexes de Cu(II) pentacoordinnés similaires contenant de l'imidazole et des carboxylates comme le [Cu(Im)<sub>2</sub>(mal)]<sub>n</sub> [15], [Cu (H<sub>2</sub>lac) <sub>2</sub> (Im)], [Cu (H<sub>2</sub>mlac) <sub>2</sub> (Im)] [16] et [Cu(pydc) (H<sub>2</sub>O)(4-mIm) <sub>2</sub>] .H<sub>2</sub>O [17], où (Im, H<sub>2</sub>mal, H<sub>2</sub>lac, H<sub>2</sub>mlac, H<sub>2</sub>pydc, mIm) signifie respectivement (imidazole, acide malonique, acide actique, acide 2-méthyllactique, acide pyridine-2,5-dicarboxylique, acide 4-méthylimidazole). Un résumé des longueurs et angles de liaison les plus pertinents est donné dans le (Tableau 5) et (Tableau 6).

**Tableau 5 :** Longueurs de liaisons interatomiques.

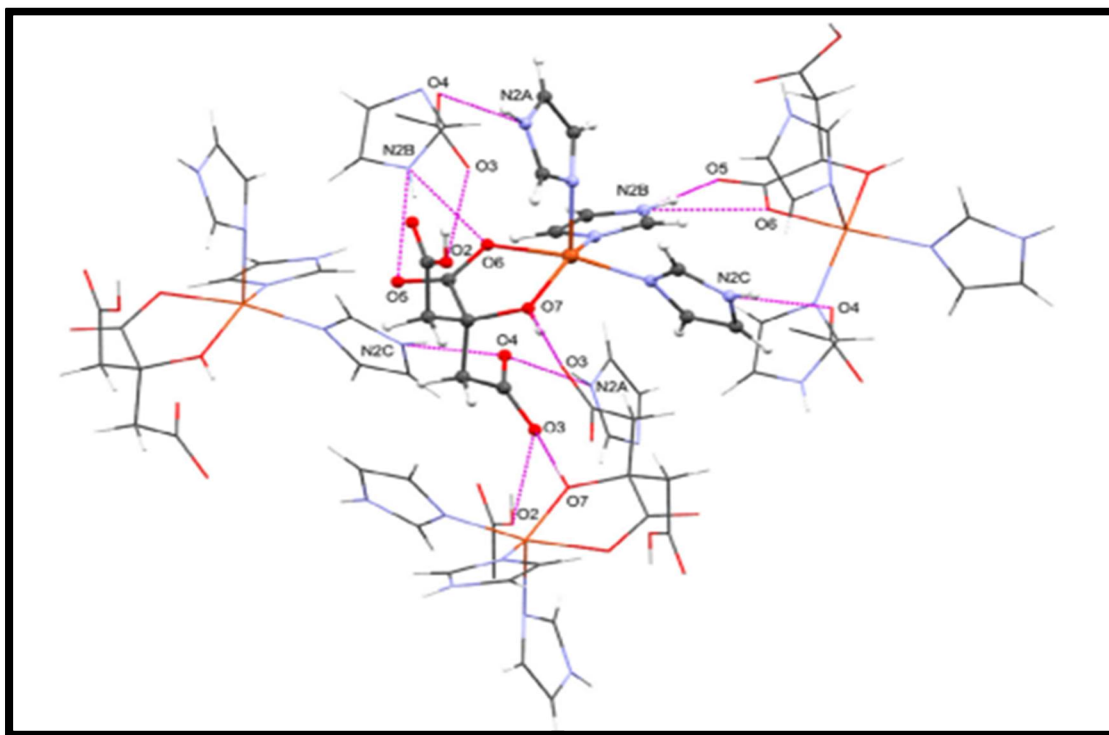
| Distances (Å) | Complexe (1) |
|---------------|--------------|
| Cu1—O6        | 1.9417 (11)  |
| Cu1—O7        | 2.0563 (11)  |
| Cu1—N1A       | 2.1839 (14)  |
| Cu1—N1B       | 2.0170 (13)  |
| Cu1—N1C       | 1.9842 (13)  |

**Tableau 6 :** Angles de liaisons interatomiques (°) :

| Angles (°)  | Complexe (1) |
|-------------|--------------|
| O6—Cu1—O7   | 78.39 (4)    |
| O6—Cu1—N1A  | 91.08 (5)    |
| O6—Cu1—N1B  | 89.59 (5)    |
| O6—Cu1—N1C  | 169.39 (5)   |
| N1A—Cu1—O7  | 104.05 (5)   |
| N1B—Cu1—O7  | 148.09 (5)   |
| N1B—Cu1—N1A | 105.63 (6)   |
| N1C—Cu1—O7  | 92.54 (5)    |
| N1C—Cu1—N1A | 96.50 (6)    |
| N1C—Cu1—N1B | 95.47 (6)    |

### III. 5. Liaisons hydrogène:

La structure cristalline du complexe (1) est principalement dominée par un réseau supramoléculaire de liaisons hydrogène de type N-H...O (Tableau 7 et Figure 7).



**Figure 7** : Différentes liaisons hydrogène présentes dans le complexe (1).

## Chapitre II : Synthèse du composé 1 : [Cu(Im)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>Cit)]

Chaque molécule du complexe (1) est ainsi entourée de sept autres molécules complexes (Figure 7), liées par quatre liaisons hydrogène intermoléculaires de type N-H...O. Parmi celles-ci, on observe une interaction chélatée impliquant le donneur N2B bifurqué de l'imidazole avec les deux oxygènes O5 et O6 du groupement  $\alpha$ -carboxylate du même anion citrate [N2B—H2NB...O5, 3.060 (2) Å, (x + 1/2, y + 1/2, z + 1/2) et N2B-H2NB...O6, 2,878 (2) Å, (x + 1/2, y + 1/2, z + 1/2)]. Ces deux interactions se combinent le long de la direction [001] pour construire des chaînes infinies connectées ensemble au moyen de la liaison hydrogène O7-H7...O3 pour produire ainsi des feuillets bidimensionnels parallèlement au plan (bc). En outre, deux liaisons hydrogène modérés de type O-H...O résultent de l'interaction de l'accepteur bifurqué O3, appartenant au groupement  $\beta$ -carboxylate, avec l'oxygène O7 du groupement hydroxyle [O7-H7-O3, 2,586 (1) Å, (x + 2, y, z + 2)] et l'atome O2 du groupement  $\beta$ -carboxyle protoné [O2-H2...O3, 2,689 (2) Å, (x-1, y, z)]. Il convient de mentionner que le réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène présente également la contribution de quatre interactions faibles de type C-H...O et C-H...N. Celles-ci relient l'atome C2 du citrate avec l'oxygène O2 du groupement  $\beta$ -carboxyle, et un carbone de chacun des trois imidazoles (C1A, C2B, C2C) avec l'atome O2 du carboxyle protoné, l'azote N1A d'un imidazole et l'oxygène O1 du  $\beta$ -carboxyle protoné, respectivement.

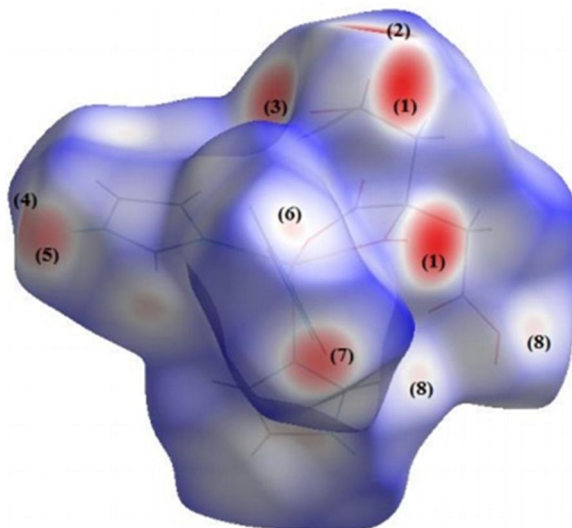
**Tableau 7:** Liaisons hydrogène (Å, °).

| D—H...A                      | D—H  | H...A | D...A      | D—H...A |
|------------------------------|------|-------|------------|---------|
| O2—H2...O3 <sup>i</sup>      | 0.82 | 1.90  | 2.6894 (2) | 161     |
| C2—H2D...O1 <sup>ii</sup>    | 0.97 | 2.49  | 3.452 (2)  | 171     |
| N2A—H2NA...O4 <sup>i</sup>   | 0.86 | 1.97  | 2.7997 (2) | 161     |
| N2C—H2NC...O4 <sup>iii</sup> | 0.86 | 2.05  | 2.868 (2)  | 158     |
| C1A—H1A...O2 <sup>iv</sup>   | 0.93 | 2.62  | 3.414 (2)  | 144     |
| N2B—H2NB...O6 <sup>v</sup>   | 0.86 | 2.16  | 2.878 (2)  | 141     |
| N2B—H2NB...O5 <sup>v</sup>   | 0.86 | 2.26  | 3.060 (2)  | 155     |
| C2C—H2C...O1 <sup>vi</sup>   | 0.93 | 2.56  | 3.276 (2)  | 134     |
| C2B—H2B...N1A <sup>vii</sup> | 0.93 | 2.70  | 3.564 (3)  | 155     |
| O7—H7...O3 <sup>viii</sup>   | 0.89 | 1.70  | 2.586 (1)  | 171     |

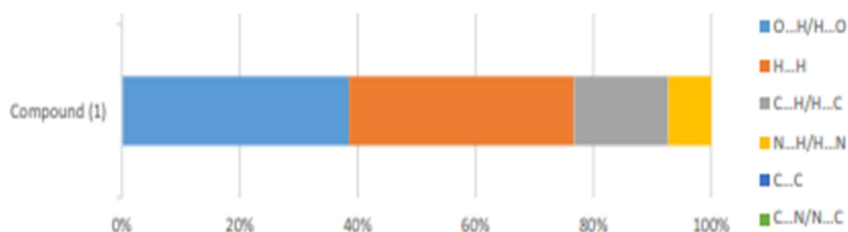
Codes de symétrie : (i) x-1, y, z; (ii) -x+1, -y, -z+1; (iii) x, y, z+1; (iv) -x+1, -y, -z+2; (v) x+1/2, -y+1/2, z+1/2; (vi) x+1, y, z+1; (vii) x+1/2, -y+1/2, z-1/2; (viii) -x+2, -y, -z+2.

### III. 6. Analyse de surface de Hirshfeld :

L'analyse de la surface de Hirshfeld [18] représente une approche attrayante pour la recherche des différents contacts entre les molécules d'un cristal. Elle s'est avérée être un outil utile pour l'analyse et la visualisation des interactions intermoléculaires et donc de l'empilement cristallin, en particulier dans le but de faire des comparaisons structurales entre composés.

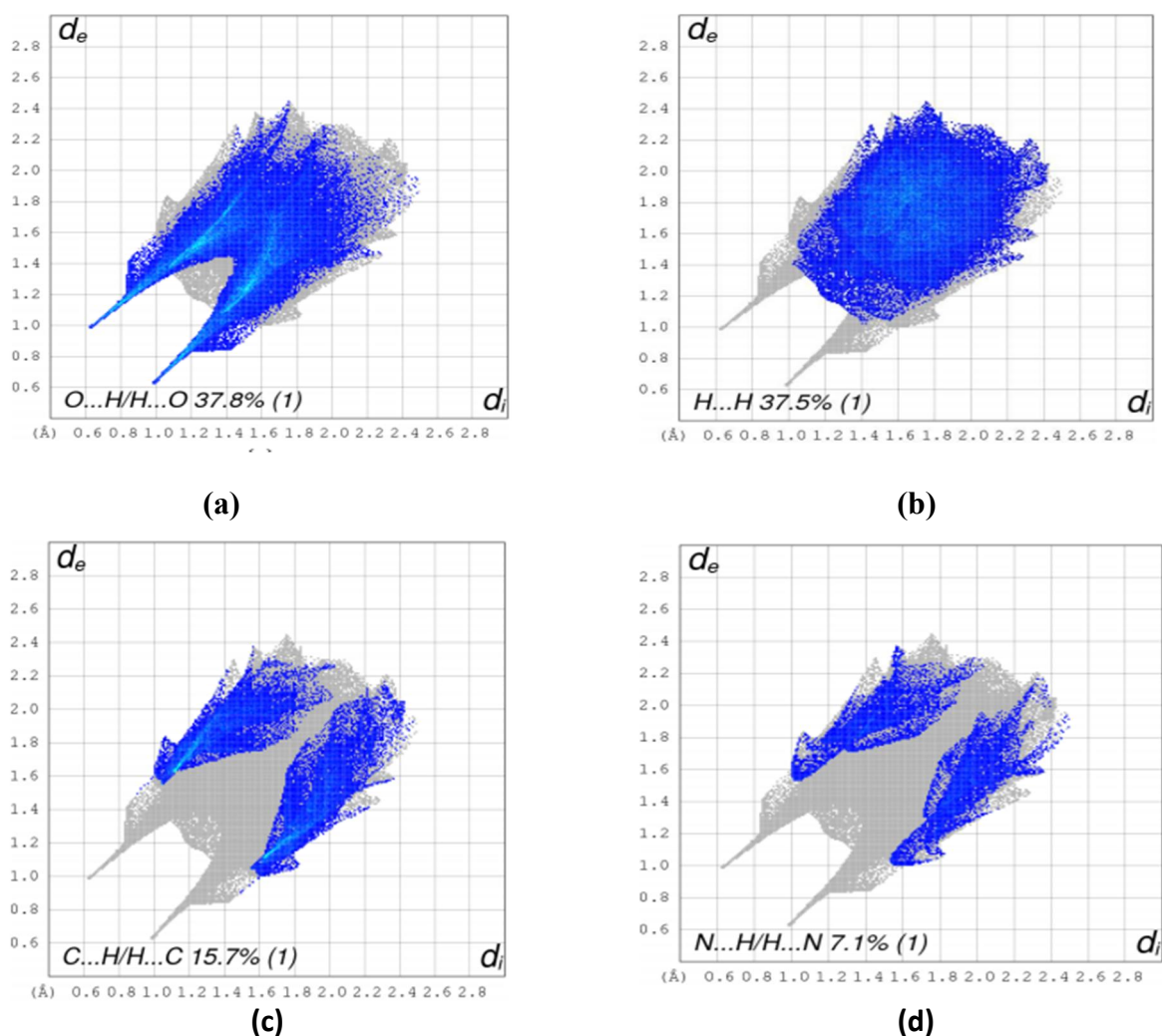


**Figure 8 :** Propriété  $d_{\text{norm}}$  cartographiée sur la surface de Hirshfeld autour du composé 1.



**Figure 9 :** Contributions relatives des contacts intermoléculaires à la surface de Hirshfeld dans le complexe 1

De plus, il est intéressant d'analyser les interactions intermoléculaires présentes dans la structure cristalline en termes d'une visualisation bidimensionnelle de  $d_e$  et de  $d_i$  basée sur la décomposition des surfaces de Hirshfeld en des contributions résultant des différents contacts, et qui sera générée par la suite sous forme des graphes d'empreintes digitales-2D [19]. Les différentes propriétés représentées sur les surfaces de Hirshfeld et les empreintes digitales-2D ont été générées à l'aide du programme Crystal Explorer 3.1 [20]. Les contributions aux surfaces globales de Hirshfeld, relatives aux différentes interactions au sein du complexe 1 (Figure 9) sont données en tant que telles et en suite en des empreintes digitales-2D décomposés, et sont illustrés sur la Figure 10.



**Figure 10** : Décomposition complète des empreintes digitales 2D en (a) O...H/H...O, (b) H...H, (c) C...H/H...C et (d) N...H/H...N contacts dans complexe1.

Les contacts intermoléculaires de type O...H / H...O dans la structure cristalline du complexe1 sont considérés comme dominants et apparaissent comme une paire de pointes symétriques nettes (Figure 10.a), qui sont plus importants sur la surface totale de Hirshfeld autour du complexe1 (37,8%).ces contacts pourraient être attribués aux interactions intermoléculaire S de type O-H...O, N-H...O et C-H...O, et montrent de longues pointes à  $d_e+d_i=1.6\text{\AA}$ , résultant des interactions réciproques O7-H7...O3/O3...H7-O7. Cela se traduit par la présence des deux grandes taches rouges sur la surface  $d_{\text{norm}}$  définies par les étiquettes (1) dans la figure8.Cependant, les petits points rouges (étiquettes (8) dans la (Figure 8)) représentent les liaisons hydrogène faibles de type C-H...O / O...H-C, en considérant que la taille du point et sa couleur dépend de la force de l'interaction. Les points dispersés couvrant une grande région des graphiques bidimensionnels (Figure 10.b) proviennent des contacts H...H et sont considérés comme le deuxième contributeur le plus important dans la surface de

Hirshfeld globale, avec une contribution de 37,5%. Comme on peut le voir à partir de la figure, les contacts les plus courts observés vers  $d_e=d_i=1.19\text{Å}$  ♦ sont associés aux interactions non-conventionnelles C2-H2E...H1A-C1A. Les contacts C...H / H...C apparaissant comme des ailes dans les histogrammes-2D (Figure 10.c) sont moins significatifs et représentent 15,7% de l'ensemble des histogrammes du complexes. Les deux ailes montrent des limites à  $d_e + d_i=2.62\text{Å}$  ♦ résultant des contacts les plus courts qui pourraient être attribués à l'interaction N-H... $\pi$ , impliquant les atomes d'imidazole N2B et C1A dans (1). De plus, il y a 7,1% de participations à la surface globale de complexel provenant des contacts N...H /H...N (Figure 10.d), avec une interaction très courtes, notamment C2B-H2B...N2A apparaissant à  $d_e + d_i\sim 2.55\text{Å}$  ♦.

### c. Les tests biologiques:

Les tests antimicrobiens ont été effectués à l'aide de bactéries et de champignons obtenus à partir d'échantillons cliniques. Chaque complexe a été testé pour son activité antibactérienne *in vitro* contre *Staphylococcus aureus* et *Escherichia coli* comme exemples de Bactéries à Gram positif et bactéries à Gram négatif, respectivement. Après l'incubation des boites, les zones d'inhibition formées ont été mesurées et accumulées dans le tableau 7. En outre, le même tableau présente les résultats d'essais supplémentaires sur deux champignons, à savoir *Candida* et *Aspergillus niger*. Les concentrations utilisées sont  $10\text{ mg.mL}^{-1}$  (concentration 1) et  $20\text{ mg.mL}^{-1}$  (concentration 2).

Sur la base de la concentration minimale inhibitrice (M.I.C) et le diamètre de la zone d'inhibition, le complexe (1) a montré une activité fongicide plus élevée contre *Aspergillus niger* ( $15\text{ mm}$  à  $10\text{mg.mL}^{-1}$ ) par rapport à son inhibition de l'espèce *Candida* ( $10\text{ mm}$  à  $10\text{mg.mL}^{-1}$ ). De plus, le complexe1 il s'est avéré que le complexe1a une activité élevée contre *Staphylococcus aureus* ( $15\text{ mm}$ ). Les résultats obtenus pour le complexe sont en accord avec la littérature [21,22] en supposant que la coordination d'un ligand organique à un centre métallique fait croître son activité antimicrobienne en raison de la nature plus lipophile du complexe. Cette lipophilicité améliore la pénétration des complexes dans la membrane lipidique et inhibe les sites de liaison métalliques sur les enzymes de microorganismes.

Il faut noter que l'activité du complexe est comparable à deux autres complexes de Cu (II) à ligand mixte à base d'imidazole issus de deux agents antibactériens et chimiothérapeutiques synthétiques bien connus pour leur large spectre, à savoir le chlorhydrate de moxifloxacine [23] et la pefloxacine [24]. Leurs deux complexes résultants,

## Chapitre II : Synthèse du composé 1 : [Cu(Im)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>Cit)]

[Cu(MOX) (HIm) Cl H<sub>2</sub>O] 2 2H<sub>2</sub>O [25] et [Cu (PEF) (HIm) Cl] 2,5H<sub>2</sub>O [26] avec (MOX = moxifloxacin et PEF = pefloxacin), ont été testés *in vitro* contre *E. coli* et *S. aureus* et ont montré tous les deux une excellente activité. De même, [Cu (HOr) (H<sub>2</sub>O) 2 (2-meim)] avec (HOr = orotate et 2-méim = 2-méthylimidazole) [27] s'est avéré efficace contre *E. coli* et *S. aureus* avec une CMI de 1800 µg.mL<sup>-1</sup> (le complexe a une activité contre *C. albicans* et *P.aeruginosa* aussi). Cependant, dans le cas de [Cu (pydc) 2 (H<sub>2</sub>O) (4-Meim) 2] H<sub>2</sub>O, avec (pydc = pyridine-2,5-dicarboxylate et 4-Meim = 4-méthylimidazole) [28], le composé a montré une zone floue contre seulement *B. cereus* et *E. aerogenes* (clinique), et n'a montré aucun signe d'activité antibactérienne ou antifongique contre les microorganismes testés dans notre étude.

**Tableau 8 :** Diamètre de la zone d'inhibition (mm) pour complexe 1

|                              | C1 = 10 mg.mL <sup>-1</sup> | C2 = 20 mg.mL <sup>-1</sup> |
|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <i>Staphylococcus aureus</i> | 15                          | 18                          |
| <i>Escherichia coli</i>      | PE                          | 10                          |
| <i>Candida specie</i>        | 10                          | 13                          |
| <i>Aspergillus niger</i>     | 15                          | 18                          |

EP = pas d'effet observé.

### Reference :

- [1]. P. Che, D. Fang, D. Zhang, J. Feng, J. Wang, N. Hu, J. Meng, *J. Coord. Chem.* 58 (17) (2005) 1581–1588.
- [2]. Y.-F. Deng, Z.-H. Zhou, *J. Coord. Chem.* 62 (5) (2009) 778–788.
- [3]. (a) L. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Wiley, New York, 1958; (b) L.C. Bichara, H.E. Lanús, E.G. Ferrer, M.B. Gramajo, S.A. Brandán, *Advan.Phys. Chem.* 347072 (2011) 1–10; (c) R.-H. Zhang, X.-W. Zhou, Y.-C. Guo, M.-L. Chen, Z.-X. Cao, Y.L. Chow, Z.-H. Zhou, *Inorg. Chim. Acta* 406 (2013) 27–36.
- [4]. A. Selvam, S. Pandi, S. Selvakumar, S. Srinivasan, *Arch. Appl. Sci. Res.* 4 (6) (2012) 2474–2478.
- [5]. H.-J. Chen, J. Zhang, W.-L. Feng, M. Fu, *Inorg. Chem. Commun.* 9 (2006) 300–303.
- [6]. H.-J. Chen, J. Zhang, W.-L. Feng, M. Fu, *Inorg. Chem. Commun.* 9 (2006) 300–303.
- [7]. R. Ramasamy, *Armenian J. Phys.* 8 (1) (2015) 51–55.
- [8]. B. Morzyk-Ociepa, E. Rózycka-Sokołowska, D. Michalska, *J. Mol. Struct.* 1028 (2012) 49–56.
- [9]. V. Krishnakumar, R. Ramasamy, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 40 (2002) 252.
- [10]. A.S. Mahdi, A.A. Awad, M.M. Hasson, *Acta Chim. Pharm. Indica* 7 (1) (2017) 1–7.
- [11]. Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837–838.
- [12]. Sheldrick, G. M. (1997). SHELXS97 and SHELXL97. University of Gottingen, Germany.
- [13]. Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst. B* 58, 389–397.
- [14]. A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1349.
- [15]. J. Sanchiz, Y. Rodríguez-Martín, C. Ruiz-Pérez, A. Mederos, F. Lloret, M. Julve, *New J. Chem.* 26 (2002) 1624–1628.
- [16]. R. Carballo, A. Castiñeiras, B. Covelo, E. García-Martínez, J. Niclós, E.M. Vázquez-López, *Polyhedron* 23 (2004) 1505–1518.
- [17]. A.T. Çolak, F. Çolak, D. Akduman, O.Z. Yesilel, O. Büyükgüngör, *Solid State Sci.* 11 (2009) 1908–1918.
- [18]. M.A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* 11 (2009) 19–32.
- [19]. M. Spackman, J.J. McKinnon, *Cryst Eng Comm.* 4 (2002) 378.
- [20]. S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *Crystal Explorer*, University of Western Australia, Perth, 2012.
- [21]. Y. Anjaneyulu, R.P. Rao, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 16 (1986) 257

- [22]. M. Montazerzohori, S. Zahedi, M.N. Esfahani, A. Naghiha, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2463.
- [23]. S.A. Sadeek, W.H. El-Shwiniy, M.S. El-Attar, *Spectrochim. Acta, Part A* 84 (2011) 99.
- [24]. R. Moutafchieva, D. Yarkov, *J. Sci.* 4 (3) (2006) 28.
- [25]. A.A. Soayed, H.M. Refaat, D.A. Noor El-Din, *Inorg. Chim. Acta* 406 (2013) 230–240.
- [26]. A.A. Soayed, H.M. Refaat, D.A. Noor El-Din, *Inorg. Chim. Acta* 421 (2014) 59–66.
- [27]. H. Erer, O.Z. Yesilel, C. Darcan, O. Büyükgüngör, *Polyhedron* 28 (2009) 3087–3093.
- [28]. A.T. Çolak, F. Çolak, D. Akduman, O.Z. Yesilel, O. Büyükgüngör, *Solid State Sci.* 11 (2009) 1908–1918.

# Chapitre III:

## Synthèse du composé 2

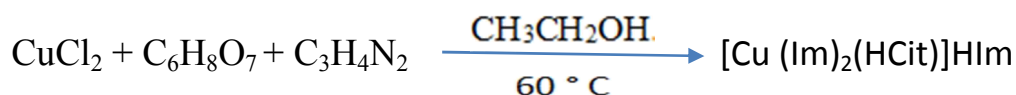
## Le composé 2 : [Cu (Im)<sub>2</sub>(HCit)]HIm

### I. Synthèse :

Le deuxième composé a été obtenu de la réaction de préparation du complexe 1. La solution préparée a donné naissance à deux cristaux concomitants ayant des couleurs différentes ainsi que des structures différentes également. Les cristaux prismatiques du complexe 2, [Cu (Im)<sub>2</sub>(HCit)]HIm (Im =imidazole C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, HCit = acide citrique C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), sont de couleur bleue.

L'analyse élémentaire (C, H et N) pour (2) calc. (exp.): Cu 13,85, O 24,41, N 18,31 (18,57), C 39,26 (39,35), H 4,17 (4,48)%.

La réaction de synthèse :



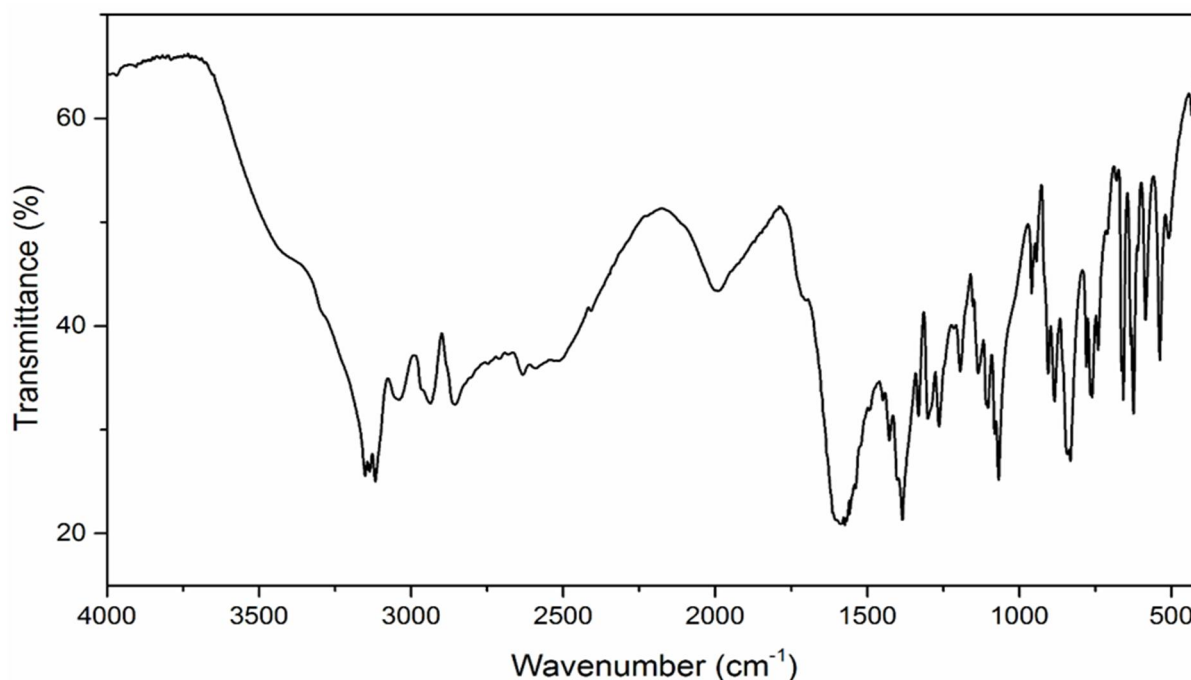
Le produit synthétisé a été caractérisés par :

### A. Spectroscopie IR:

Le spectre infrarouge à transformée de Fourier du composé 2 a été enregistré à température ambiante, sur un spectrophotomètre FTIR Perkin-Elmer dans le domaine 400-4000 cm<sup>-1</sup> en utilisant des pastilles de KBr.

#### I.1. Allure du spectre IR du complexe :

Le spectre FT-IR du composé 2 est indiqué dans la (Figure1). Les bandes d'absorption les plus pertinentes ainsi que l'attribution des modes de vibration correspondants sont données dans le (Tableau 1). L'attribution de ses bandes d'absorption a caractéristiques été réalisée en comparant les modes de vibrations rapportés dans la littérature pour des systèmes similaires issus d'imidazoles et d'anions citrate [1].



**Figure 1 : Spectre FT-IR du composé 2**

## I.2. Attribution des bandes caractéristiques :

La bande d'élongation  $\nu$  (O-H) du groupement hydroxyle apparaît comme une bande étroite et forte vers  $3150\text{ cm}^{-1}$ . En outre, les vibrations d'élongation asymétrique  $\nu_{as}(-\text{CO}_2)$  et antisymétrique  $\nu_s(-\text{CO}_2)$  des groupements carboxylate se produisent vers  $1591/1909$  et  $1381/1544\text{ cm}^{-1}$ , respectivement. Les positions des vibrations d'élongation sont comparables à celles observées pour des composés ayant des groupements carboxylate [1] et sont décalés vers les basses fréquences par rapport à l'acide citrique libre [2], suite à la coordination avec le centre métallique.

En outre, des bandes étroites à moyennes à environ  $537, 625$  et  $657\text{ cm}^{-1}$  sont principalement générés par les vibrations de basculement (rocking), de balancement (wagging) et de déformation (bending) de la fonction  $(-\text{CO}_2)$  [4].

D'autre part, le spectre FTIR du complexe 2 exhibe des bandes d'absorption se présentant sous la forme de doublets à  $3137$  et  $3117\text{ cm}^{-1}$ , qui sont attribuées à l'élongation  $\nu(\text{N-H})$  des ligands imidazole coordonnés ainsi l'imidazolium libre. Ces fréquences couvrent le même domaine comme ce qui a été observé dans des complexes similaires à base d'imidazole [4] ( $3166\text{--}3155\text{ cm}^{-1}$ ). Il est à noter que les bandes de largeur moyenne apparaissant aux alentours de  $3042\text{--}2937\text{ cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations d'élongation  $\nu(\text{C-H})$  des ligands citrate et imidazole, comme indiqué dans [3] et [6] ( $2994$  et  $3122\text{--}2973\text{ cm}^{-1}$ ,

respectivement). De plus, les larges bandes à  $1587\text{ cm}^{-1}$  sont affectées aux vibrations de déformation dans le plan de la liaison  $\nu(\text{N-H})$  [6]. La même bande se situe à  $1223\text{ cm}^{-1}$  pour molécule d'imidazole libre [5]; Le spectre montre la présence de vibrations d'élongation des liaisons ( $\text{C}=\text{C}$ ) et ( $\text{C}=\text{N}$ ) dans la région  $1491\text{--}1447\text{ cm}^{-1}$  [6]. Le spectre présente également des bandes d'absorption à  $1427, 1384, 1331, 959\text{ cm}^{-1}$  pouvant être attribuées aux modes de déformation (bending),

d'agitation hors du plan (wagging), de torsion (twisting) et de basculement (rocking), de la liaison ( $-\text{CH}_2$ ) dans l'anion citrate [4]. La déformation dans le plan de la liaison ( $-\text{CH}$ ) des molécules d'imidazole se produit à  $1263\text{--}1108\text{ cm}^{-1}$ . Cependant, la déformation hors du plan de la même liaison apparaît comme une très forte bande pointue à  $1068\text{ cm}^{-1}$  dans le complexe 2 [4]. Les bandes observées aux alentours de  $584/432\text{ cm}^{-1}$  peuvent être affectées aux vibrations d'élongation suivantes  $\nu(\text{Cu-O})$  et  $\nu(\text{Cu-N})$  [8].

**Tableau 1 :** Attribution des bandes d'absorption FT-IR pour le composé 2.

| Modes de Vibration                   | Absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--------------------------------------|---------------------------------|
| $\nu_{\text{OH}}$                    | 3070                            |
| $\nu_{\text{NH}}$                    | 3914                            |
| $\nu_{\text{CH Aromatic}}$           | 3488                            |
| $\nu_{\text{CH Aliphatic}}$          | 3158                            |
| $\nu_{\text{C=O}}$                   | 1909                            |
| $\nu_{\text{C-C}}, \nu_{\text{C=O}}$ | 1544                            |

## B. Diffraction des rayons X :

### I.1. Étude cristallographique:

Un cristal bleu sous forme prismatique, de dimensions  $0.40 \times 0.37 \times 0.25\text{ mm}$ , a été choisi pour l'étude structurale par diffraction des rayons X du composé  $[\text{Cu}(\text{Im})_2(\text{HCit})]\text{HIm}$  (2) [9]. Cette étude a révélé que ce composé cristallise dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$ , avec les paramètres de la maille suivants :  $a = 9.2169(4)\text{ \AA}$ ,  $b = 9.3738(4)\text{ \AA}$ ,  $c = 11.8153(5)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 87.704(1)^\circ$ ,  $\beta = 83.425(1)^\circ$  et  $\gamma = 64.936(1)^\circ$ . Les données cristallographiques sont données dans le tableau suivant :

**Tableau 2** : Données cristallographiques

|                      |   |
|----------------------|---|
| Formule brute        | $C_{12}H_{13}CuN_4O_7 \cdot C_3H_5N_2$  |
| Multiplicité         | $Z=2$   |
| Masse molaire        | $M_r = 457.89 \text{ g.mol}^{-1}$   |
| Densité              | $D_x = 1.656 \text{ Mg m}^{-3}$   |
| Group d'espace       | $P\bar{1}$  |
| Système cristallin   | <i>Triclinique</i>  |
| Radiation            | $K\alpha$ du Mo, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$  |
| Paramètres de maille | $a = 9.2169 (4) \text{ \AA}$<br>$b = 9.3738 (4) \text{ \AA}$<br>$c = 11.8153 (5) \text{ \AA}$<br>$\alpha = 87.704 (1)^\circ$<br>$\beta = 83.425 (1)^\circ$<br>$\gamma = 64.936 (1)^\circ$ |
| Volume               | $V = 918.56 (7) \text{ \AA}^3$  |
| Dimension du cristal | $0.25 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}$   |
| Absorption           | $\mu = 1.24 \text{ mm}^{-1}$  |
| Température          | $T = 293 \text{ K}$   |
| Couleur              | bleu foncé  |
| Forme                | prismatique   |

## I.2. Enregistrement des intensités:

Les données de diffraction monocristallines ont été recueillies à la température ambiante, sur un diffractomètre Bruker-Nonius X8 APEX avec la raie  $K\alpha$  du Molybdène ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). La collecte des données a été réalisée avec le logiciel APEX2 [10]. Les l'intégration et la réduction des données ont été réalisées avec le logiciel SAINT, alors que la correction d'absorption était appliquée avec SADABS. [10]

Les conditions d'enregistrement sont illustrées dans le tableau suivant :

**Tableau 3.** Collecte des données :

|                   |   |
|-------------------|---|
| Diffractomètre    | Bruker--Nonius X8APEX   |
| Domaine angulaire | $\theta_{\max} = 32.0^\circ$ ,<br>$\theta_{\min} = 1.7^\circ$ |

|                                  |  |
|----------------------------------|--|
| reflexions mesurées              | 11437  |
| Réflexions indépendantes         | 6357   |
| réflexions avec $I > 2\sigma(I)$ | 5369   |
| $R_{int}$                        | 0.018  |
| Domaine de hkl                   | $h = -13 \rightarrow 10$<br>$k = -13 \rightarrow 13$<br>$l = -17 \rightarrow 16$ |

### I.3. Résolution et affinement:

Les calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel WinGX [11]. Les structures ont été résolues par les méthodes directes en utilisant le programme SIR2014 [12] et affiné par les méthodes des moindres carrés à matrice complète contre  $F^2$  en utilisant SHELXL2014 [13].

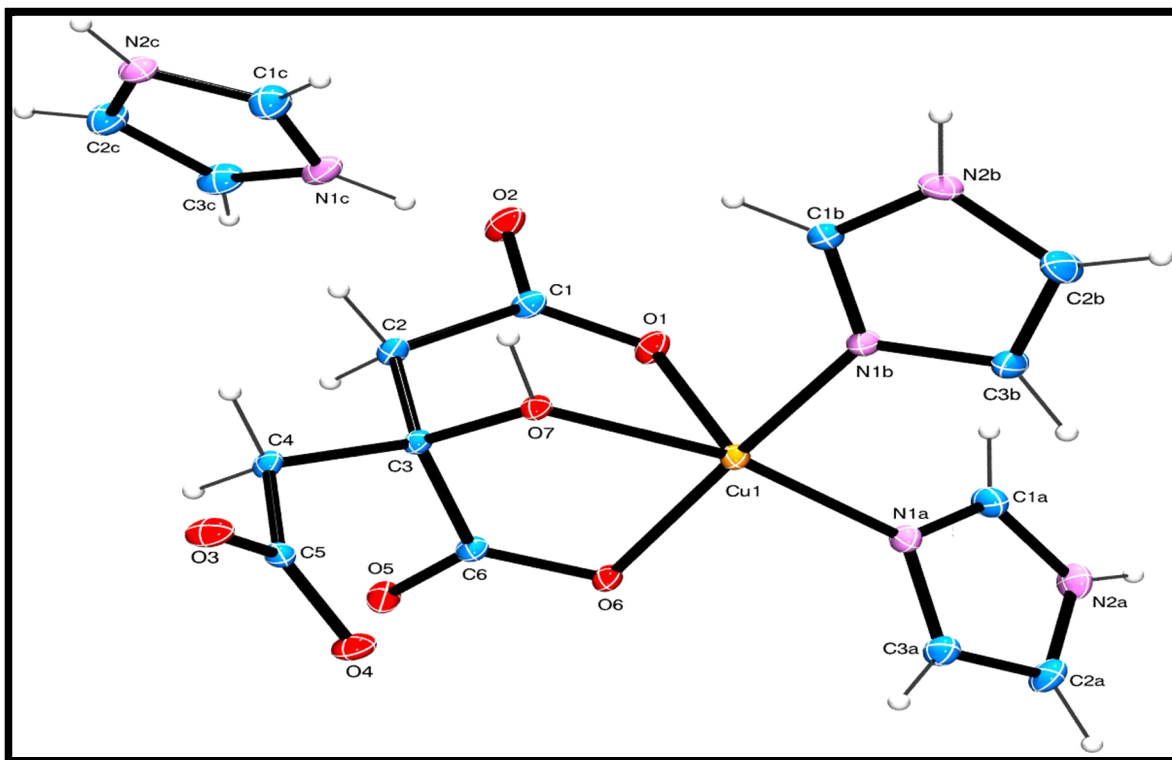
Tous les atomes non hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les atomes d'hydrogène étaient situés sur des cartes de Fourier différences et placés dans des positions calculées avec des contraintes de distances de N-H = 0,86 Å et C-H = 0,93 (CH-aromatique), 0,97 Å (citrate-CH<sub>2</sub>) [Uiso (H) = 1,2 Ueq (N, C)]. Les données de l'affinement sont données dans le tableau suivant. La structure cristalline a été visualisée avec ORTEP-3 [3] et MERCURY [14].

**Tableau 4.** L'affinement :

|   |                                      |
|---|--------------------------------------|
| R [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]                                    | 0.033                                |
| wR( $F^2$ )   | 0.128                                |
| Goodness of fit   | 1.18                                 |
| reflexions  | 6202                                 |
| Paramètres  | 262                                  |
| Traitement par atome de H                                     | Paramètres de l'atome H<br>contraint |
| $\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ ( $e \text{ \AA}^{-3}$ ) | 0.79 , -0.82                         |
| affinement on $F^2$   | 0 constraints                        |

#### I.4. Unité asymétrique:

L'unité asymétrique de (2) consiste en un complexe de cuivre (II) anionique mononucléaire pentacoordiné et d'un cation imidazolium non coordonnant (voir la figure 2).

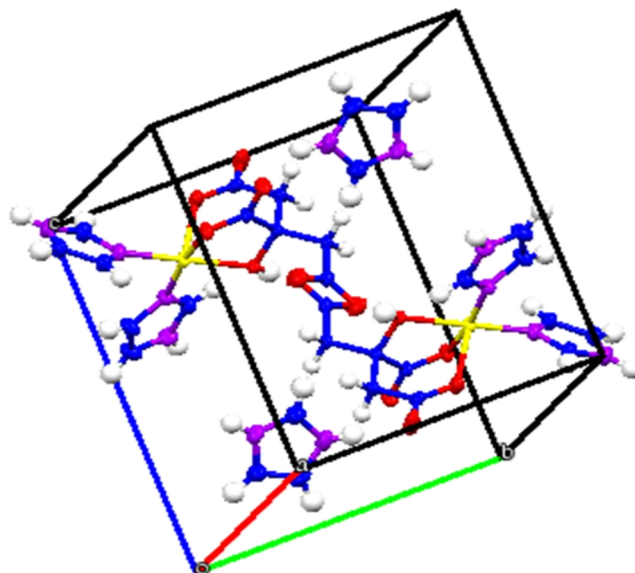


**Figure 2** : Une vue de l'unité asymétrique de (2) montrant la numérotation des atomes et les ellipsoïdes à déplacement thermique dessinés à 30% de probabilité.

L'étude de la structure cristalline a révélé que le centre métallique est entouré des atomes d'azote N1A et N1B de deux imidazoles différents et de trois d'oxygènes d'un seul ligand citratetridentate (O1 appartenant à l'un des deux groupements  $\beta$ -carboxylate, O7 provenant du groupement hydroxyle et O6 provenant du groupement  $\alpha$ -carboxylate).

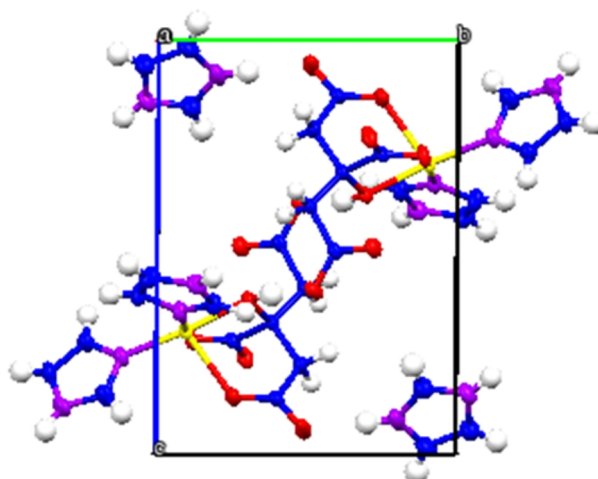
## II. Description de la Structure cristalline:

La représentation structurale de la molécule étudiée a été réalisée à l'aide du programme Mercury 3.3 [14]. Une vue en perspective de sa maille est donnée dans la figure suivante.

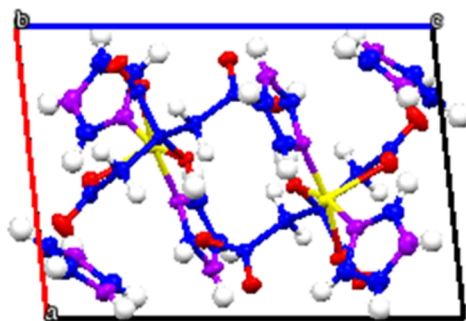


**Figure 3:** vue en perspective de la structure cristalline du composé 2

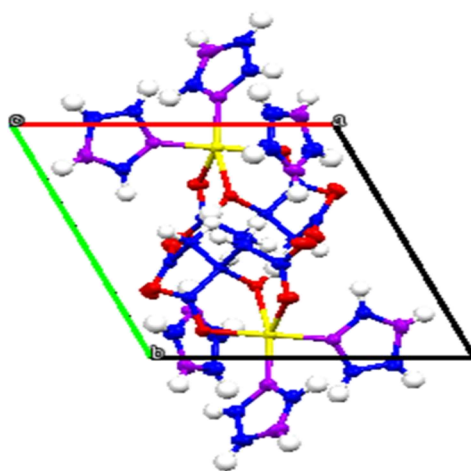
- Les projections de la structure suivant les plans (bc), (ac), (ab) représentées dans les figures suivantes ont permis de décrire son empilement cristallin.



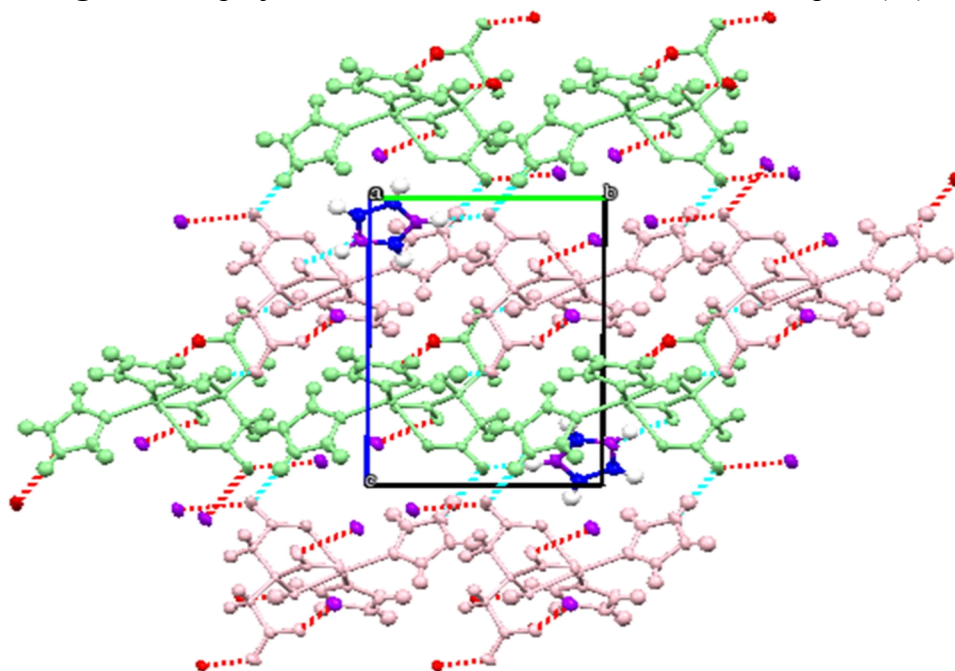
**Figure 4:** La projection de la structure cristalline suivant le plan (bc)



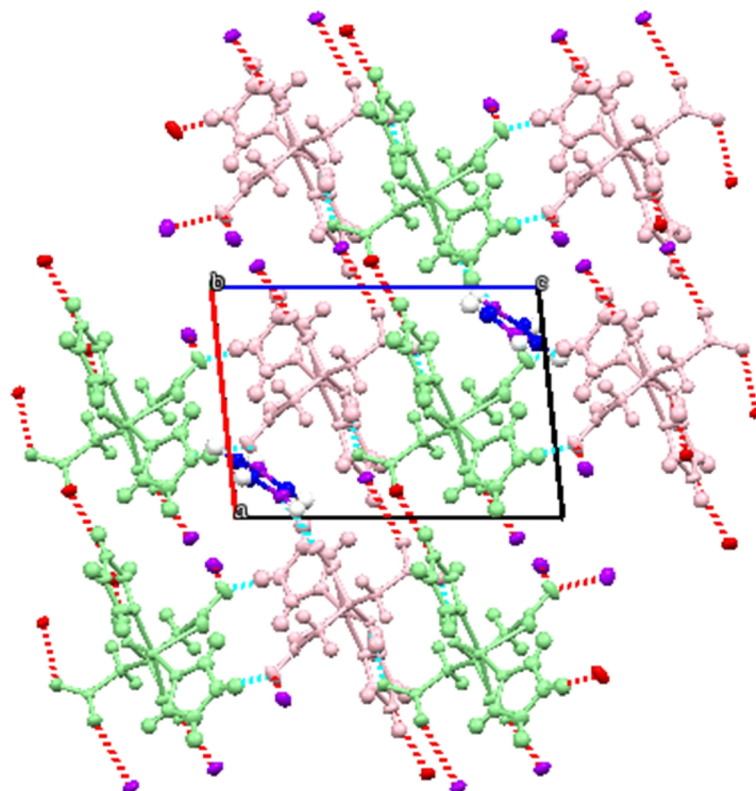
**Figure 5:** La projection de la structure cristalline suivant le plan (ac)



**Figure 6:** La projection de la structure cristalline suivant le plan (ab).



**Figure 7:** empilement de la structure cristalline suivant le plan (bc).

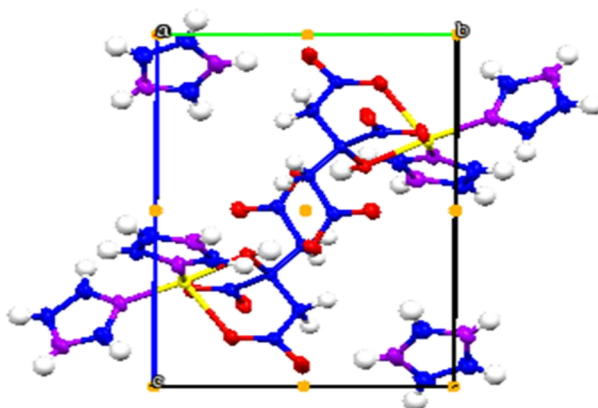


**Figure 8:** empilement de la structure cristalline suivant le plan (ac).

Les figures (7) et (8) montrent que l'empilement de la structure cristalline du composé 2 est formé par une répétition de double couche dans le plan (a) et (b). Tel que chacun est formé à partir d'une paire de molécules reliées avec un centre d'inversion.

## II.2. Les éléments de symétries :

La figure (9) représente une projection des éléments de symétrie générant la structure cristalline du composé (2) tel que les points orange représentent les positions des centres d'inversion dans la maille.



**Figure 9** : projection des éléments de symétrie au sein du complexe 2**III. Description de la géométrie cristalline :**

- ✚ En considérant les deux plus grands angles de coordination au sein du complexe (2) ( $\alpha = 166.84$  (6) et  $\beta = 169.79$  (6)), la géométrie autour de l'ion cuivre (II) est décrite comme pyramidale carrée avec un très petite composante bipyramidale trigonale ( $\tau = 0,049$ ). Les atomes N1A, N1B, O6 et O7 définissent les positions équatoriales, avec des distances Cu-O et Cu-N variant de 1,9474 (12) à 2,0088 (10) Å et de 1,9657 (14) à 1,9816 (14) Å, respectivement.
- ✚ Cependant, la position axiale est occupée par l'oxygène O1 du groupement carboxylate, avec une longueur de liaison Cu-O de 2,3082 (13) Å. Le cation cuivre (II) est situé à 0,146 Å au-dessus du plan N2O2 en direction de l'oxygène O1 axialement-coordiné. Les longueurs et les angles de liaison les plus pertinents, énumérés dans les tableaux suivant :

**Tableau 5** : Longueurs de liaisons(A°).

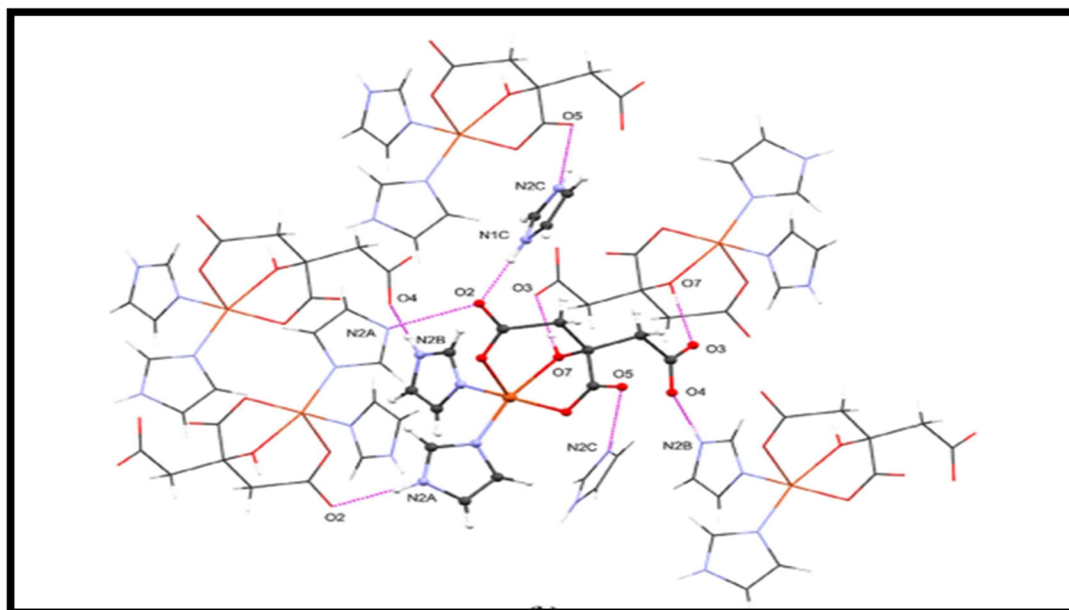
| Distances (A°) | Complexe (2) |
|----------------|--------------|
| Cu1—O1         | 2.3082(13)   |
| Cu1—O6         | 1.9474(12)   |
| Cu1—O7         | 2.0088 (10)  |
| Cu1—N1A        | 1.9657 (14)  |
| Cu1—N1B        | 1.9657(14)   |

**Tableau 6** : Angles de liaisons (°):

| Angles (A°) | Complexe (2) |
|-------------|--------------|
| O1—Cu1—O7   | 82.59 (4)    |
| O6—Cu1—O1   | 90.15 (5)    |
| O6—Cu1—O7   | 81.20 (4)    |
| O6—Cu1—N1A  | 87.28 (5)    |
| O6—Cu1—N1B  | 169.79 (6)   |
| N1A—Cu1—O1  | 103.90 (6)   |
| N1A—Cu1—O7  | 166.84 (6)   |
| N1B—Cu1—O1  | 98.79 (6)    |
| N1B—Cu1—O7  | 95.01 (5)    |
| N1B—Cu1—N1A | 95.27 (6)    |

**IV. Liaisons hydrogène dans le composé (2) :**

La structure cristalline du complexe (2) est principalement dominée par des liaisons hydrogène de type N-H...O (figure 10) :



**Figure 10:** Différentes liaisons hydrogène présentes dans le complexe

Chaque complexe anionique de cuivre dans le composé (2) présente quatre complexes voisins et deux cations imidazolium non coordonnés dans son environnement immédiat. Réciproquement, chaque fragment d'imidazolium libre interagit avec deux complexes de cuivre (figure 2). Le complexe anionique est lié aux quatre complexes voisins par deux liaisons hydrogène modérées de type N-H...O. Celles-ci impliquent les deux atomes d'azote N2A et N2B et les deux oxygènes O2 et O4 du groupement  $\beta$ -carboxylate [N2A-H2NA...O2, 2,778 (2) Å, (-x + 1, -y, -z + 2); N2B-H2NB...O4, 2,735 (2) Å, (x-1, y, z)]. Cette liaison est également renforcée via deux liaisons hydrogène de type O - H...O impliquant l'oxygène O7 de l'hydroxyle et l'atome O3 du  $\beta$ -carboxylate [O7-H7...O3, 2,516 (2) Å, (-x + 1, -y + 1, -z + 1)], qui se combinent ensemble, comme dans (1), pour construire des entités dimériques de complexes. Les liaisons hydrogène résultant de l'interaction entre chaque molécule complexe avec les actions d'imidazolium fait intervenir l'oxygène O2 du  $\beta$ -carboxylate, qui interagit avec l'atome N1C de l'imidazolium. De plus, le groupement  $\alpha$ -carboxylate (à travers ces oxygènes O5 et O6) est engagé dans une liaison chélatée avec l'azote N2C de l'imidazolium, résultant en deux liaisons hydrogène modérée et faible de type N-H...O (Tableau 6). Le composé (2) montre des chaînes infinies des molécules du complexe anionique stabilisées essentiellement par l'interaction N2B-H2NB...O4. Ces chaînes sont en outre reliées entre elles à travers les liaisons hydrogène N2A-H2NA...O2 et O7-H7...O3 pour produire des feuillets infinies parallèles au plan (ac). De même que dans (1), des interactions intermoléculaires faibles de type C-H...O contribuent à la stabilisation des réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogène dans (2). Cependant, aucune interaction de type C-

H...N n'a été observée.

**Tableau 7.** Géométrie des liaisons hydrogène

| $D-H\cdots A$            | $D-H$ (◆) | $H\cdots A$ (◆) | $D\cdots A$ (◆) | $D-H\cdots A$ (°) |
|--------------------------|-----------|-----------------|-----------------|-------------------|
| $N2A-H2NA\cdots O2^i$    | 0.86      | 1.92            | 2.7778 (19)     | 172               |
| $N2B-H2NB\cdots O4^{ii}$ | 0.86      | 1.89            | 2.7350 (19)     | 166               |
| $C1B-H1B\cdots O3^{iii}$ | 0.93      | 2.39            | 3.172 (2)       | 142               |
| $C3A-H3A\cdots O4^{iv}$  | 0.93      | 2.47            | 3.388 (2)       | 168               |
| $C2B-H2B\cdots O4^v$     | 0.93      | 2.45            | 3.362 (2)       | 167               |
| $C2-H2D\cdots O3^{iii}$  | 0.97      | 2.58            | 3.123 (2)       | 116               |
| $N1C-H1NC\cdots O2$      | 0.86      | 1.82            | 2.678 (2)       | 180               |
| $N2C-H2NC\cdots O6^{vi}$ | 0.86      | 2.62            | 3.1458 (19)     | 121               |
| $N2C-H2NC\cdots O5^{vi}$ | 0.86      | 1.84            | 2.6795 (19)     | 164               |
| $C3C-H3C\cdots O1^{vii}$ | 0.93      | 2.34            | 3.222 (2)       | 159               |
| $O7-H7\cdots O3^{iii}$   | 0.88      | 1.63            | 2.5162 (16)     | 175.0             |

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

## C. Analyse de la surface de Hirshfeld

### I. Représentation de la surface de Hirshfeld :

L'analyse de la surface de Hirshfeld [15] représente un outil attrayant pour la recherche des différents contacts entre les molécules d'une structure cristalline. Il est ainsi intéressant d'analyser les interactions intermoléculaires présentes dans l'empilement d'un cristal afin de visualiser d'une façon bidimensionnelle les représentations  $d_e$  et  $d_i$  de la surface de Hirshfeld en se basant sur la décomposition de cette dernière en des contributions résultant des différents contacts et en générant des graphiques sous forme d'empreintes digitales-2D [16]. Les différentes propriétés représentées sur les surfaces de Hirshfeld et les empreintes digitales sont été générées à l'aide du logiciel Crystal Explorer 3.1 [17]. Les contributions associées aux différentes interactions du composés (2) à la surface globale de Hirshfeld

(Schéma 1) sont données en tant que telles et en des empreintes-2D décomposées, et sont illustrées sur les Figure 11 et 12 :

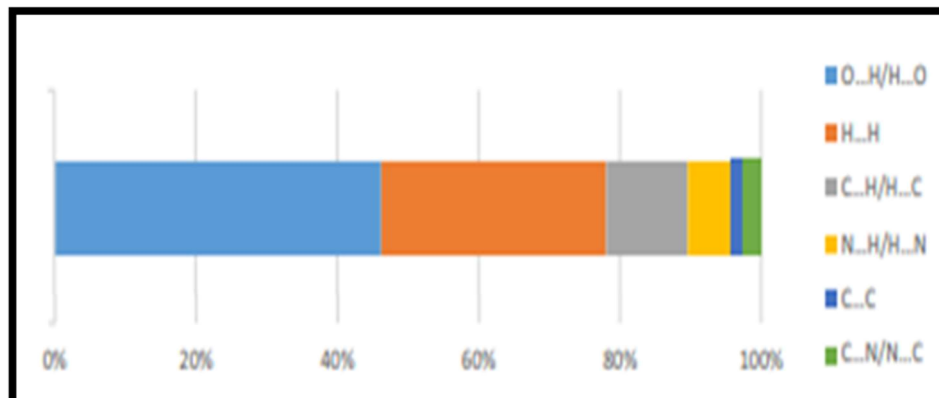


Schéma 1 : Contributions relatives des contacts intermoléculaires à la surface de Hirshfeld dans le composé (2).

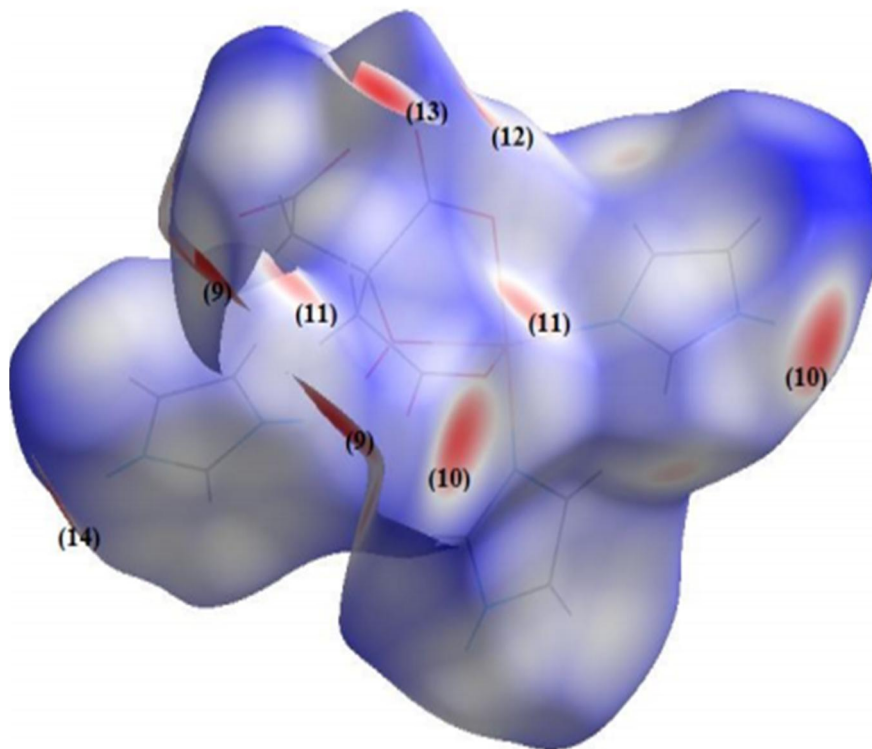
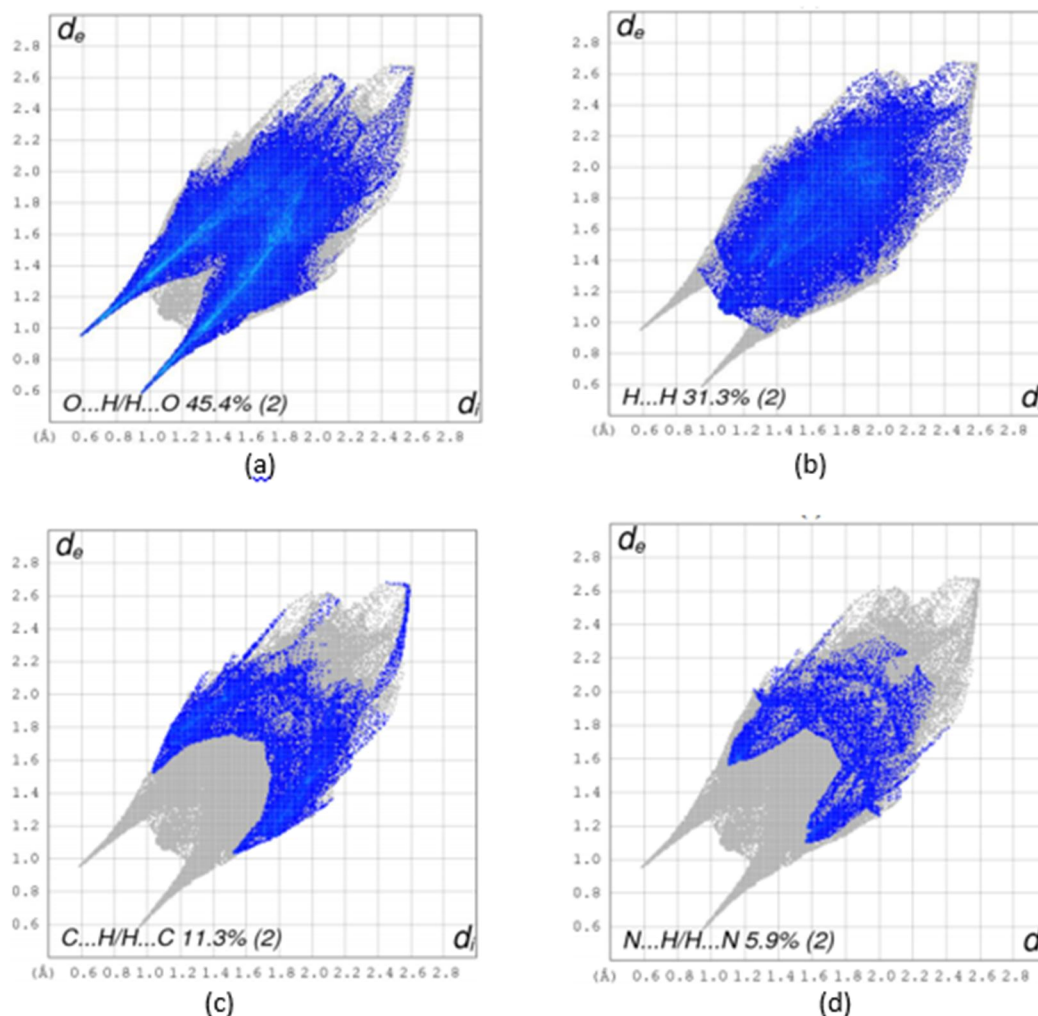


Figure 11 : Propriété  $d_{\text{norm}}$  cartographiée sur la surface de Hirshfeld du composé (2)



**Figure 12.** Décomposition complète en empreintes digitales-2D en (a)  $O\cdots H/H\cdots O$ , (b)  $H\cdots H$ , (c)  $C\cdots H/H\cdots C$  et (d)  $N\cdots H/H\cdots N$

L'empreinte digitale des deux complexes présentent une grande similarité de contribution pour les différents contacts intermoléculaires à l'exception des contacts de type  $O\cdots H / H\cdots O$ . Ceux-ci sont considérés comme dominants, apparaissent comme une paire de pointes symétriques (Figure 12a), et sont plus importants sur la surface totale de Hirshfeld autour du composé (2), avec une contribution de (45,4%). Ces contacts pourraient être attribués aux interactions intermoléculaires de type  $O-H\cdots O$ ,  $N-H\cdots O$  et  $C-H\cdots O$ , et montrent de longues pointes à  $d_e + d_i = 1,55 \text{ \AA}$ , résultant des interactions réciproques fortes  $O7-H7\cdots O3 / O3\cdots H7-O7$ . Cela se traduit par la présence de deux grandes taches rouges sur la surface  $d_{\text{norm}}$  définies par les étiquettes (9) (Figure 12.a).

Les points dispersés couvrant une grande région des cartes bidimensionnelles (Figure 12.b) proviennent des contacts  $H-H$  et sont considérés comme le deuxième contributeur le plus important à la surface de Hirshfeld globale, avec une contribution de 31,3%. Comme on peut

le voir à partir de la figure, les contacts les plus courts observés vers  $d_e = d \approx 1,08 \text{ \AA}$  sont associés aux interactions non-conventionnelles C4-H4A...H1A-C1A.

Les contacts C ... H / H ... C apparaissant comme des ailes dans le graphique-2D (Figure 12.c) sont moins significatifs et représentent environ 11,3% de l'ensemble des empreintes digitales du complexe. Les deux ailes montrent des limites à  $d_e + d_f \approx 2,54 \text{ \AA}$  résultant des contacts les plus courts pouvant être liés aux interactions C-H ...  $\pi$ , impliquant les atomes de carbone C1A et C3C.

De plus, il y a une participation de 5,9% à la surface globale de Hirshfeld provenant des contacts N... H / H ... N (Figure 12.d), issus de l'interaction la plus courte C2C-H2C ... N2A qui apparaît à  $d_e + d_f \approx 2,68 \text{ \AA}$ .

#### D. Les tests biologiques:

Les tests antimicrobiens ont été effectués à l'aide de bactéries et de champignons obtenus à partir d'échantillons cliniques. Le complexe a été testé pour son activité antibactérienne *in vitro* contre *Staphylococcus aureus* et *Escherichia coli* comme exemples de Bactéries à Gram positif et bactéries à Gram négatif, respectivement. Après l'incubation des boîtes, les zones d'inhibition formées ont été mesurées et rassemblées dans le tableau 8. En outre, le même tableau présente les résultats d'essais supplémentaires sur deux champignons, à savoir *Candida* et *Aspergillus niger*. Les concentrations utilisées sont  $10 \text{ mg.mL}^{-1}$  (concentration 1) et  $20 \text{ mg.mL}^{-1}$  (concentration 2).

Sur la base de la concentration minimale inhibitrice (M.I.C) et le diamètre de la zone d'inhibition, le complexe (2) a montré une activité fongicide plus élevée contre *Aspergillus niger* ( $20 \text{ mm}$  à  $10 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) par rapport à son inhibition de l'espèce *Candida* ( $16 \text{ mm}$  à  $10 \text{ mg.mL}^{-1}$ ).

De plus, il s'est avéré que le complexe 2 a une activité élevée contre *Staphylococcus aureus* ( $18 \text{ mm}$  à  $10 \text{ mg.mL}^{-1}$ ).

Il est à noter que le complexe (2) n'a montré aucune activité antibactérienne contre *Escherichia coli*. Les résultats obtenus pour ce complexe sont en accord avec la littérature [18,19].

Le complexe (2) a l'avantage supplémentaire de combiner la présence de l'imidazole libre et le ligand coordonné dans sa structure, résultant en une activité antifongique et antibactérienne puissante.

Il est à noter que l'activité du complexe (2) est comparable à deux autres complexes de Cu (II) à ligands mixtes issus de l'imidazole et à base de deux antibiotiques et chimiothérapeutiques synthétiques bien connus pour leur large spectre, à savoir le chlorhydrate de moxifloxacine [20] et la pefloxacine [21]. Leurs deux complexes résultants,  $[\text{Cu}(\text{MOX})(\text{HIm})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [22] et  $[\text{Cu}(\text{PEF})(\text{HIm})\text{Cl}]_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [23] avec (MOX = moxifloxacine et PEF = pefloxacine), ont été testés *in vitro* contre *E. coli* et *S. aureus* et ont montré tous les deux une excellente activité. De même,  $[\text{Cu}(\text{HOr})(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{-meim})]$  avec (HOr = orotate et 2-méim = 2-méthylimidazole) [24] s'est avéré efficace contre *E. coli* et *S. aureus* avec une CMI de  $1800 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  (le complexe a une activité contre *C. albicans* et *P. aeruginosa* aussi). Cependant, dans le cas de  $[\text{Cu}(\text{pydc})_2(\text{H}_2\text{O})(4\text{-Meim})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , avec (pydc = pyridine-2,5-dicarboxylate et 4-Meim = 4-méthylimidazole) [25], le composé a montré une zone floue contre seulement *B. cereus* et *E. aerogenes* (clinique), et n'a montré aucune activité antibactérienne ni antifongique contre les microorganismes testés dans notre étude.

**Tableau 8 : Diamètre de la zone d'inhibition (mm) pour le complexe 2**

|                              | C1 = $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ | C2 = $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ |
|------------------------------|---|---|
| <i>Staphylococcus aureus</i> | 18                                      | 21                                      |
| <i>Escherichia coli</i>      | PE                                      | PE                                      |
| <i>Candida specie</i>        | 16                                      | 21                                      |
| <i>Aspergillus niger</i>     | 20                                      | 23                                      |

PE= pas d'effet observé.

## Reference:

- [1]. P. Che, D. Fang, D. Zhang, J. Feng, J. Wang, N. Hu, J. Meng, *J. Coord. Chem.* 58 (17) (2005) 1581–1588.
- [2]. Y.-F. Deng, Z.-H. Zhou, *J. Coord. Chem.* 62 (5) (2009) 778–788.
- [3]. L. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Wiley, New York, 1958; (b) L.C. Bichara, H.E. Lanús, E.G. Ferrer, M.B. Gramajo, S.A. Brandán, *Advan. Phys. Chem.* 347072 (2011) 1–10; (c) R.-H. Zhang, X.-W. Zhou, Y.-C. Guo, M.-L. Chen, Z.-X. Cao, Y.L. Chow, Z.-H. Zhou, *Inorg. Chim. Acta* 406 (2013) 27–36.
- [4]. H.-J. Chen, J. Zhang, W.-L. Feng, M. Fu, *Inorg. Chem. Commun.* 9 (2006) 300–303.
- [5]. R. Ramasamy, *Armenian J. Phys.* 8 (1) (2015) 51–55.
- [6]. B. Morzyk-Ociepa, E. Rózycka-Sokołowska, D. Michalska, *J. Mol. Struct.* 1028(2012) 49–56.
- [7]. V. Krishnakumar, R. Ramasamy, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 40 (2002) 252.
- [8]. A.S. Mahdi, A.A. Awad, M.M. Hasson, *Acta Chim. Pharm. Indica* 7 (1) (2017) 1–7
- [11]. L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 45 (2012) 849–854.
- [12]. M.C. Burla, R. Caliendo, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, *J. Appl. Cryst.* 48 (2015) 306–309.
- [13]. G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* C71 (2015) 3–8.
- [14]. C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P.A. Wood, *J. Appl. Cryst.* 41(2008) 466–470.
- [15]. M.A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* 11 (2009) 19–32.
- [16]. M. Spackman, J.J. McKinnon, *CrystEng Comm.* 4 (2002) 378.
- [17]. S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *Crystal Explorer*, University of Western Australia, Perth, 2012
- [18]. Y. Anjaneyulu, R.P. Rao, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 16 (1986) 257.
- [19]. M. Montazerzohori, S. Zahedi, M.N. Esfahani, A. Naghiha, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2463.
- [20]. S.A. Sadeek, W.H. El-Shwiniy, M.S. El-Attar, *Spectrochim. Acta, Part A* 84 (2011) 99.
- [21]. R. Moutafchieva, D. Yarkov, *J. Sci.* 4 (3) (2006) 28.
- [22]. A.A. Soayed, H.M. Refaat, D.A. Noor El-Din, *Inorg. Chim. Acta* 406 (2013) 230–240.
- [23]. A.A. Soayed, H.M. Refaat, D.A. Noor El-Din, *Inorg. Chim. Acta* 421 (2014) 59–66.
- [24]. H. Erer, O.Z. Yesilel, C. Darcan, O. Büyükgüngör, *Polyhedron* 28 (2009) 3087–3093.
- [25]. A.T. Çolak, F. Çolak, D. Akduman, O.Z. Yesilel, O. Büyükgüngör, *Solid State Sci.* 11 (2009) 190

# Annexe :

## Données Expérimentales

**Annexe 01**

Tableau 1 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement du composé 1.

- **Tableau 1.1.** données cristallographiques

|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| $C_{15}H_{18}CuN_6O_7$          | $F(000) = 940$  |
| $M_r = 457.89$                  | $D_x = 1.673 \text{ Mg m}^{-3}$                         |
| Monoclinic, $P2_1/n$            | Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ |
| Hall symbol: $-P 2_1n$          | Cell parameters from 6331 reflections                   |
| $a = 9.0360 (2) \text{ \AA}$    | $\theta = 1.7\text{--}32.0^\circ$                       |
| $b = 23.6063 (5) \text{ \AA}$   | $\mu = 1.26 \text{ mm}^{-1}$                            |
| $c = 9.0842 (2) \text{ \AA}$    | $T = 293 \text{ K}$                                     |
| $\beta = 110.257 (1)^\circ$     | Prism, light green                                      |
| $V = 1817.87 (7) \text{ \AA}^3$ | $0.25 \times 0.25 \times 0.20 \text{ mm}$               |
| $Z = 4$                         |   |

- **Tableau 1.2.** collecte des données :

|  |  |
|--|--|
| Bruker–Nonius X8APEX diffractometer    | $\theta_{\max} = 32.0^\circ$ , $\theta_{\min} = 1.7^\circ$ |
| 29009 measured reflections             | $h = -13 \rightarrow 12$                                   |
| 6331 independent reflections           | $k = -35 \rightarrow 33$                                   |
| 5272 reflections with $I > 2\sigma(I)$ | $l = -13 \rightarrow 13$                                   |
| $R_{\text{int}} = 0.029$               |  |

- **Tableau 1.3.** affinement :

|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| Refinement on $F^2$             | 0 constraints   |
| Least-squares matrix: full      | Hydrogen site location: mixed   |
| $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.030$ | H-atom parameters constrained   |
| $wR(F^2) = 0.124$               | $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0783P)^2 + 0.0712P]$<br>where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ |
| $S = 1.17$                      | $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$  |
| 6296 reflections                | $\Delta_{\max} = 0.68 \text{ e \AA}^{-3}$   |
| 262 parameters                  | $\Delta_{\min} = -1.11 \text{ e \AA}^{-3}$  |
| 0 restraints                    |   |

**Tableau 2** : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes.

|      | <i>x</i>     | <i>y</i>     | <i>z</i>     | $U_{iso}^*/U_{eq}$ |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------------|
| Cu1  | 0.79282 (2)  | 0.14380 (2)  | 0.94667 (2)  | 0.02260 (8)        |
| O6   | 0.69262 (14) | 0.13677 (4)  | 0.72083 (13) | 0.0245 (2)         |
| N1C  | 0.91512 (18) | 0.13773 (6)  | 1.17436 (16) | 0.0275 (3)         |
| O7   | 0.78027 (13) | 0.05729 (5)  | 0.91866 (11) | 0.0250 (2)         |
| O3   | 1.17105 (13) | 0.02827 (5)  | 0.89271 (14) | 0.0310 (3)         |
| O5   | 0.66838 (15) | 0.08391 (5)  | 0.51168 (13) | 0.0318 (3)         |
| O2   | 0.41496 (15) | -0.01470 (6) | 0.82384 (15) | 0.0348 (3)         |
| H2   | 0.3308       | -0.0014      | 0.8231       | 0.052*             |
| O4   | 1.02852 (14) | 0.09831 (5)  | 0.74957 (15) | 0.0339 (3)         |
| O1   | 0.39287 (15) | 0.05306 (6)  | 0.64676 (15) | 0.0361 (3)         |
| N1A  | 0.56820 (16) | 0.16649 (6)  | 0.97120 (16) | 0.0277 (3)         |
| C3   | 0.74969 (16) | 0.03719 (6)  | 0.76145 (15) | 0.0193 (2)         |
| N1B  | 0.89051 (17) | 0.21763 (6)  | 0.91564 (15) | 0.0277 (3)         |
| C6   | 0.69989 (16) | 0.08937 (6)  | 0.65404 (15) | 0.0213 (3)         |
| C1   | 0.46439 (17) | 0.01365 (6)  | 0.72348 (16) | 0.0240 (3)         |
| C2   | 0.61922 (17) | -0.00806 (6) | 0.71884 (16) | 0.0223 (3)         |
| H2D  | 0.6037       | -0.0222      | 0.6143       | 0.027*             |
| H2E  | 0.6536       | -0.0395      | 0.7913       | 0.027*             |
| C4   | 0.89871 (18) | 0.01037 (6)  | 0.74733 (19) | 0.0271 (3)         |
| H4A  | 0.9224       | -0.0241      | 0.8092       | 0.033*             |
| H4B  | 0.8776       | -0.0001      | 0.6387       | 0.033*             |
| C5   | 1.04229 (17) | 0.04856 (7)  | 0.80070 (17) | 0.0238 (3)         |
| N2A  | 0.31084 (18) | 0.15760 (7)  | 0.8896 (2)   | 0.0370 (3)         |
| H2NA | 0.2193       | 0.1422       | 0.8650       | 0.044*             |
| N2C  | 0.9755 (2)   | 0.11904 (7)  | 1.42419 (17) | 0.0411 (4)         |
| H2NC | 0.9648       | 0.1105       | 1.5120       | 0.049*             |
| C3B  | 0.8937 (2)   | 0.23742 (7)  | 0.77454 (19) | 0.0331 (3)         |
| H3B  | 0.8558       | 0.2182       | 0.6795       | 0.040*             |
| C3C  | 1.0767 (2)   | 0.14206 (7)  | 1.2475 (2)   | 0.0330 (4)         |
| H3C  | 1.1482       | 0.1514       | 1.1985       | 0.040*             |
| C1A  | 0.4492 (2)   | 0.13093 (8)  | 0.9451 (2)   | 0.0308 (3)         |
| H1A  | 0.4604       | 0.0921       | 0.9632       | 0.037*             |

|      |            |             |              |            |
|------|------------|-------------|--------------|------------|
| N2B  | 0.9981 (2) | 0.30181 (7) | 0.9490 (2)   | 0.0435 (4) |
| H2NB | 1.0419     | 0.3325      | 0.9943       | 0.052*     |
| C3A  | 0.4991 (2) | 0.21900 (7) | 0.9296 (2)   | 0.0334 (3) |
| H3A  | 0.5535     | 0.2529      | 0.9358       | 0.040*     |
| C1B  | 0.9554 (2) | 0.25812 (8) | 1.0184 (2)   | 0.0401 (4) |
| H1B  | 0.9694     | 0.2564      | 1.1247       | 0.048*     |
| C2C  | 1.1140 (2) | 0.13040 (8) | 1.4025 (2)   | 0.0404 (4) |
| H2C  | 1.2143     | 0.1302      | 1.4785       | 0.049*     |
| C2A  | 0.3406 (2) | 0.21366 (9) | 0.8788 (2)   | 0.0406 (4) |
| H2A  | 0.2666     | 0.2425      | 0.8434       | 0.049*     |
| C2B  | 0.9612 (2) | 0.28954 (8) | 0.7961 (2)   | 0.0400 (4) |
| H2B  | 0.9784     | 0.3123      | 0.7200       | 0.048*     |
| C1C  | 0.8580 (2) | 0.12346 (8) | 1.28504 (19) | 0.0345 (4) |
| H1C  | 0.7519     | 0.1174      | 1.2689       | 0.041*     |
| H7   | 0.8067     | 0.0277      | 0.9836       | 0.050*     |

**Tableau 3:** Facteurs d'agitation thermique anisotropies.

|     | $U^{11}$     | $U^{22}$     | $U^{33}$     | $U^{12}$     | $U^{13}$    | $U^{23}$    |
|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| Cu1 | 0.02363 (11) | 0.02301 (11) | 0.01801 (10) | -0.00260 (6) | 0.00321 (7) | 0.00138 (5) |
| O6  | 0.0281 (5)   | 0.0196 (5)   | 0.0205 (5)   | 0.0005 (4)   | 0.0015 (4)  | 0.0026 (3)  |
| N1C | 0.0294 (7)   | 0.0306 (7)   | 0.0192 (6)   | -0.0029 (5)  | 0.0043 (5)  | 0.0008 (4)  |
| O7  | 0.0360 (6)   | 0.0191 (5)   | 0.0159 (4)   | -0.0007 (4)  | 0.0040 (4)  | 0.0023 (3)  |
| O3  | 0.0214 (5)   | 0.0364 (6)   | 0.0332 (6)   | 0.0023 (4)   | 0.0071 (4)  | 0.0138 (5)  |
| O5  | 0.0415 (7)   | 0.0339 (6)   | 0.0174 (4)   | -0.0047 (5)  | 0.0071 (4)  | 0.0019 (4)  |
| O2  | 0.0293 (6)   | 0.0408 (7)   | 0.0385 (6)   | 0.0041 (5)   | 0.0170 (5)  | 0.0119 (5)  |
| O4  | 0.0248 (5)   | 0.0278 (6)   | 0.0417 (6)   | -0.0019 (4)  | 0.0019 (5)  | 0.0097 (5)  |
| O1  | 0.0320 (6)   | 0.0388 (7)   | 0.0366 (6)   | 0.0088 (5)   | 0.0107 (5)  | 0.0111 (5)  |
| N1A | 0.0262 (6)   | 0.0275 (6)   | 0.0311 (6)   | -0.0010 (5)  | 0.0121 (5)  | -0.0028 (5) |
| C3  | 0.0204 (6)   | 0.0187 (6)   | 0.0165 (5)   | -0.0012 (5)  | 0.0036 (4)  | 0.0009 (4)  |
| N1B | 0.0337 (7)   | 0.0254 (6)   | 0.0218 (5)   | -0.0068 (5)  | 0.0069 (5)  | -0.0026 (4) |
| C6  | 0.0188 (6)   | 0.0229 (6)   | 0.0194 (5)   | -0.0025 (5)  | 0.0030 (4)  | 0.0041 (5)  |
| C1  | 0.0211 (6)   | 0.0262 (7)   | 0.0223 (6)   | -0.0038 (5)  | 0.0043 (5)  | -0.0020 (5) |
| C2  | 0.0219 (6)   | 0.0201 (6)   | 0.0236 (6)   | -0.0031 (5)  | 0.0060 (5)  | -0.0006 (5) |
| C4  | 0.0225 (7)   | 0.0212 (7)   | 0.0359 (7)   | -0.0003 (5)  | 0.0080 (6)  | -0.0021 (5) |
| C5  | 0.0199 (6)   | 0.0275 (7)   | 0.0244 (6)   | 0.0015 (5)   | 0.0081 (5)  | 0.0027 (5)  |

|     |             |             |             |             |             |             |
|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| N2A | 0.0243 (7)  | 0.0437 (8)  | 0.0413 (8)  | -0.0062 (6) | 0.0092 (6)  | -0.0052 (7) |
| N2C | 0.0607 (11) | 0.0375 (8)  | 0.0206 (6)  | 0.0014 (7)  | 0.0084 (6)  | 0.0059 (6)  |
| C3B | 0.0403 (9)  | 0.0297 (8)  | 0.0269 (7)  | -0.0111 (7) | 0.0087 (6)  | 0.0000 (6)  |
| C3C | 0.0297 (8)  | 0.0332 (9)  | 0.0308 (8)  | -0.0007 (6) | 0.0036 (6)  | -0.0002 (6) |
| C1A | 0.0310 (8)  | 0.0277 (7)  | 0.0347 (8)  | -0.0030 (6) | 0.0126 (6)  | -0.0039 (6) |
| N2B | 0.0411 (9)  | 0.0265 (7)  | 0.0569 (10) | -0.0124 (6) | 0.0093 (7)  | -0.0146 (7) |
| C3A | 0.0349 (9)  | 0.0258 (7)  | 0.0415 (9)  | -0.0008 (6) | 0.0160 (7)  | 0.0007 (6)  |
| C1B | 0.0479 (11) | 0.0367 (9)  | 0.0294 (7)  | -0.0089 (8) | 0.0052 (7)  | -0.0113 (7) |
| C2C | 0.0437 (10) | 0.0337 (9)  | 0.0294 (8)  | 0.0031 (8)  | -0.0057 (7) | 0.0009 (7)  |
| C2A | 0.0335 (9)  | 0.0391 (10) | 0.0482 (10) | 0.0092 (7)  | 0.0129 (8)  | 0.0074 (8)  |
| C2B | 0.0399 (10) | 0.0286 (8)  | 0.0503 (11) | -0.0102 (7) | 0.0141 (8)  | 0.0050 (7)  |
| C1C | 0.0398 (9)  | 0.0365 (9)  | 0.0265 (7)  | -0.0036 (7) | 0.0106 (6)  | 0.0036 (6)  |

**Tableau 4:** Paramètres géométriques (Å, °) au sein du composé 1.

|         |             |          |           |
|---------|-------------|----------|-----------|
| Cu1—O6  | 1.9417 (11) | C2—H2E   | 0.9700    |
| Cu1—N1C | 1.9842 (13) | C4—C5    | 1.515 (2) |
| Cu1—N1B | 2.0170 (13) | C4—H4A   | 0.9700    |
| Cu1—O7  | 2.0563 (11) | C4—H4B   | 0.9700    |
| Cu1—N1A | 2.1839 (14) | N2A—C1A  | 1.333 (2) |
| O6—C6   | 1.2852 (18) | N2A—C2A  | 1.361 (3) |
| N1C—C1C | 1.323 (2)   | N2A—H2NA | 0.8600    |
| N1C—C3C | 1.383 (2)   | N2C—C1C  | 1.344 (2) |
| O7—C3   | 1.4380 (16) | N2C—C2C  | 1.360 (3) |
| O7—H7   | 0.8900      | N2C—H2NC | 0.8600    |
| O3—C5   | 1.2682 (17) | C3B—C2B  | 1.357 (2) |
| O5—C6   | 1.2310 (17) | C3B—H3B  | 0.9300    |
| O2—C1   | 1.3268 (19) | C3C—C2C  | 1.357 (3) |
| O2—H2   | 0.8200      | C3C—H3C  | 0.9300    |
| O4—C5   | 1.2531 (19) | C1A—H1A  | 0.9300    |
| O1—C1   | 1.2072 (19) | N2B—C1B  | 1.334 (3) |
| N1A—C1A | 1.319 (2)   | N2B—C2B  | 1.342 (3) |
| N1A—C3A | 1.380 (2)   | N2B—H2NB | 0.8600    |
| C3—C4   | 1.533 (2)   | C3A—C2A  | 1.351 (3) |
| C3—C2   | 1.5378 (19) | C3A—H3A  | 0.9300    |
| C3—C6   | 1.5388 (19) | C1B—H1B  | 0.9300    |

Annexe : Complexe [Cu(Im)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>Cit)]

|             |             |              |             |
|-------------|-------------|--------------|-------------|
| N1B—C1B     | 1.323 (2)   | C2C—H2C      | 0.9300      |
| N1B—C3B     | 1.374 (2)   | C2A—H2A      | 0.9300      |
| C1—C2       | 1.504 (2)   | C2B—H2B      | 0.9300      |
| C2—H2D      | 0.9700      | C1C—H1C      | 0.9300      |
|             |             |              |             |
| O6—Cu1—N1C  | 169.39 (5)  | C3—C4—H4A    | 108.7       |
| O6—Cu1—N1B  | 89.59 (5)   | C5—C4—H4B    | 108.7       |
| N1C—Cu1—N1B | 95.47 (6)   | C3—C4—H4B    | 108.7       |
| O6—Cu1—O7   | 78.39 (4)   | H4A—C4—H4B   | 107.6       |
| N1C—Cu1—O7  | 92.54 (5)   | O4—C5—O3     | 123.29 (14) |
| N1B—Cu1—O7  | 148.09 (5)  | O4—C5—C4     | 118.35 (13) |
| O6—Cu1—N1A  | 91.08 (5)   | O3—C5—C4     | 118.35 (13) |
| N1C—Cu1—N1A | 96.50 (6)   | C1A—N2A—C2A  | 107.71 (15) |
| N1B—Cu1—N1A | 105.63 (6)  | C1A—N2A—H2NA | 126.1       |
| O7—Cu1—N1A  | 104.05 (5)  | C2A—N2A—H2NA | 126.1       |
| C6—O6—Cu1   | 119.46 (9)  | C1C—N2C—C2C  | 108.36 (16) |
| C1C—N1C—C3C | 106.16 (14) | C1C—N2C—H2NC | 125.8       |
| C1C—N1C—Cu1 | 125.99 (13) | C2C—N2C—H2NC | 125.8       |
| C3C—N1C—Cu1 | 127.59 (13) | C2B—C3B—N1B  | 109.09 (16) |
| C3—O7—Cu1   | 115.73 (8)  | C2B—C3B—H3B  | 125.5       |
| C3—O7—H7    | 108.29      | N1B—C3B—H3B  | 125.5       |
| Cu1—O7—H7   | 134.86      | C2C—C3C—N1C  | 108.99 (18) |
| C1—O2—H2    | 109.5       | C2C—C3C—H3C  | 125.5       |
| C1A—N1A—C3A | 105.01 (14) | N1C—C3C—H3C  | 125.5       |
| C1A—N1A—Cu1 | 123.65 (12) | N1A—C1A—N2A  | 111.51 (16) |
| C3A—N1A—Cu1 | 122.72 (11) | N1A—C1A—H1A  | 124.2       |
| O7—C3—C4    | 110.31 (11) | N2A—C1A—H1A  | 124.2       |
| O7—C3—C2    | 110.25 (11) | C1B—N2B—C2B  | 108.26 (15) |
| C4—C3—C2    | 108.13 (11) | C1B—N2B—H2NB | 125.9       |
| O7—C3—C6    | 106.20 (11) | C2B—N2B—H2NB | 125.9       |
| C4—C3—C6    | 110.49 (12) | C2A—C3A—N1A  | 109.61 (16) |
| C2—C3—C6    | 111.47 (11) | C2A—C3A—H3A  | 125.2       |
| C1B—N1B—C3B | 105.38 (15) | N1A—C3A—H3A  | 125.2       |
| C1B—N1B—Cu1 | 129.36 (13) | N1B—C1B—N2B  | 110.79 (16) |
| C3B—N1B—Cu1 | 125.16 (11) | N1B—C1B—H1B  | 124.6       |

Annexe : Complexe [Cu(Im)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>Cit)]

|              |              |                 |              |
|--------------|--------------|-----------------|--------------|
| O5—C6—O6     | 123.79 (13)  | N2B—C1B—H1B     | 124.6        |
| O5—C6—C3     | 119.52 (13)  | C3C—C2C—N2C     | 106.25 (16)  |
| O6—C6—C3     | 116.69 (12)  | C3C—C2C—H2C     | 126.9        |
| O1—C1—O2     | 123.03 (15)  | N2C—C2C—H2C     | 126.9        |
| O1—C1—C2     | 124.31 (14)  | C3A—C2A—N2A     | 106.17 (16)  |
| O2—C1—C2     | 112.65 (13)  | C3A—C2A—H2A     | 126.9        |
| C1—C2—C3     | 113.31 (12)  | N2A—C2A—H2A     | 126.9        |
| C1—C2—H2D    | 108.9        | N2B—C2B—C3B     | 106.48 (17)  |
| C3—C2—H2D    | 108.9        | N2B—C2B—H2B     | 126.8        |
| C1—C2—H2E    | 108.9        | C3B—C2B—H2B     | 126.8        |
| C3—C2—H2E    | 108.9        | N1C—C1C—N2C     | 110.23 (17)  |
| H2D—C2—H2E   | 107.7        | N1C—C1C—H1C     | 124.9        |
| C5—C4—C3     | 114.03 (12)  | N2C—C1C—H1C     | 124.9        |
| C5—C4—H4A    | 108.7        |                 |              |
|              |              |                 |              |
| Cu1—O7—C3—C4 | 107.74 (11)  | C1B—N1B—C3B—C2B | 0.1 (2)      |
| Cu1—O7—C3—C2 | -132.91 (10) | Cu1—N1B—C3B—C2B | 176.81 (13)  |
| Cu1—O7—C3—C6 | -12.01 (13)  | C1C—N1C—C3C—C2C | -0.2 (2)     |
| Cu1—O6—C6—O5 | -165.05 (12) | Cu1—N1C—C3C—C2C | -174.62 (12) |
| Cu1—O6—C6—C3 | 15.56 (17)   | C3A—N1A—C1A—N2A | 0.3 (2)      |
| O7—C3—C6—O5  | 179.16 (13)  | Cu1—N1A—C1A—N2A | -148.02 (13) |
| C4—C3—C6—O5  | 59.53 (17)   | C2A—N2A—C1A—N1A | -0.1 (2)     |
| C2—C3—C6—O5  | -60.73 (18)  | C1A—N1A—C3A—C2A | -0.4 (2)     |
| O7—C3—C6—O6  | -1.43 (17)   | Cu1—N1A—C3A—C2A | 148.28 (13)  |
| C4—C3—C6—O6  | -121.05 (14) | C3B—N1B—C1B—N2B | 0.2 (2)      |
| C2—C3—C6—O6  | 118.68 (14)  | Cu1—N1B—C1B—N2B | -176.33 (13) |
| O1—C1—C2—C3  | 57.94 (19)   | C2B—N2B—C1B—N1B | -0.4 (2)     |
| O2—C1—C2—C3  | -120.97 (13) | N1C—C3C—C2C—N2C | -0.1 (2)     |
| O7—C3—C2—C1  | 61.09 (15)   | C1C—N2C—C2C—C3C | 0.4 (2)      |
| C4—C3—C2—C1  | -178.24 (12) | N1A—C3A—C2A—N2A | 0.3 (2)      |
| C6—C3—C2—C1  | -56.59 (16)  | C1A—N2A—C2A—C3A | -0.2 (2)     |
| O7—C3—C4—C5  | -53.93 (16)  | C1B—N2B—C2B—C3B | 0.5 (2)      |
| C2—C3—C4—C5  | -174.57 (12) | N1B—C3B—C2B—N2B | -0.4 (2)     |
| C6—C3—C4—C5  | 63.19 (16)   | C3C—N1C—C1C—N2C | 0.5 (2)      |
| C3—C4—C5—O4  | -49.1 (2)    | Cu1—N1C—C1C—N2C | 174.97 (12)  |

|             |             |                 |          |
|-------------|-------------|-----------------|----------|
| C3—C4—C5—O3 | 132.16 (15) | C2C—N2C—C1C—N1C | -0.5 (2) |
|-------------|-------------|-----------------|----------|

**Tableau 5** : Liaisons hydrogène (Å, °).

| <i>D</i> —H··· <i>A</i>      | <i>D</i> —H | H··· <i>A</i> | <i>D</i> ··· <i>A</i> | <i>D</i> —H··· <i>A</i> |
|------------------------------|-------------|---------------|-----------------------|-------------------------|
| O2—H2···O3 <sup>i</sup>      | 0.82        | 1.90          | 2.6894 (18)           | 161                     |
| C2—H2D···O1 <sup>ii</sup>    | 0.97        | 2.49          | 3.452 (2)             | 171                     |
| N2A—H2NA···O4 <sup>i</sup>   | 0.86        | 1.97          | 2.7997 (19)           | 161                     |
| N2C—H2NC···O4 <sup>iii</sup> | 0.86        | 2.05          | 2.868 (2)             | 158                     |
| C1A—H1A···O2 <sup>iv</sup>   | 0.93        | 2.62          | 3.414 (2)             | 144                     |
| N2B—H2NB···O6 <sup>v</sup>   | 0.86        | 2.16          | 2.8782 (18)           | 141                     |
| N2B—H2NB···O5 <sup>v</sup>   | 0.86        | 2.26          | 3.060 (2)             | 155                     |
| C2C—H2C···O1 <sup>vi</sup>   | 0.93        | 2.56          | 3.276 (2)             | 134                     |
| C2B—H2B···N1A <sup>vii</sup> | 0.93        | 2.70          | 3.564 (3)             | 155                     |
| O7—H7···O3 <sup>viii</sup>   | 0.89        | 1.70          | 2.5860 (15)           | 171.44                  |

Symmetry codes: (i)  $x-1, y, z$ ; (ii)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (iii)  $x, y, z+1$ ; (iv)  $-x+1, -y, -z+2$ ; (v)  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ ; (vi)  $x+1, y, z+1$ ; (vii)  $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ ; (viii)  $-x+2, -y, -z+2$ .

**Annexe 02**

Tableau 1. Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement du composé (2).

- **Tableau 1.1. Les données cristallographiques :**

|  |   |
|--|---|
| $C_{12}H_{13}CuN_4O_7 \cdot C_3H_5N_2$ | $Z = 2$   |
| $M_r = 457.89$                         | $F(000) = 470$  |
| Triclinic, $P\bar{1}$                  | $D_x = 1.656 \text{ Mg m}^{-3}$                         |
| Hall symbol: -P 1                      | Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ |
| $a = 9.2169 (4) \text{ \AA}$           | Cell parameters from 6357 reflections                   |
| $b = 9.3738 (4) \text{ \AA}$           | $\theta = 1.7\text{--}32.0^\circ$                       |
| $c = 11.8153 (5) \text{ \AA}$          | $\mu = 1.24 \text{ mm}^{-1}$                            |
| $\alpha = 87.704 (1)^\circ$            | $T = 293 \text{ K}$                                     |
| $\beta = 83.425 (1)^\circ$             | Prism, dark blue  |
| $\gamma = 64.936 (1)^\circ$            | $0.25 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}$               |
| $V = 918.56 (7) \text{ \AA}^3$         |   |

- **Tableau 1.2. La collecte des données :**

|  |  |
|--|--|
| Bruker--Nonius X8APEX diffractometer   | $\theta_{\max} = 32.0^\circ$ , $\theta_{\min} = 1.7^\circ$ |
| 11437 measured reflections             | $h = -13 \rightarrow 10$                                   |
| 6357 independent reflections           | $k = -13 \rightarrow 13$                                   |
| 5369 reflections with $I > 2\sigma(I)$ | $l = -17 \rightarrow 16$                                   |
| $R_{\text{int}} = 0.018$               |  |

- **Tableau 1.3. L'affinement :**

|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| Refinement on $F^2$             | 0 constraints                           |
| Least-squares matrix: full      | Hydrogen site location: mixed           |
| $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.033$ | H-atom parameters constrained           |
| $wR(F^2) = 0.128$               | $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0848P)^2]$ |

|                  |  |
|------------------|--|
|                  | where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$                         |
| $S = 1.18$       | $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$                       |
| 6202 reflections | $\Delta\rho_{\max} = 0.79 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  |
| 262 parameters   | $\Delta\rho_{\min} = -0.82 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ |
| 0 restraints     |  |

**Tableau 2: Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotropes ou équivalents ( $\text{\AA}^2$ ).**

|      | $x$          | $y$           | $z$          | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ |
|------|--------------|---------------|--------------|----------------------------------|
| Cu1  | 0.59093 (2)  | 0.09827 (2)   | 0.70158 (2)  | 0.02344 (8)                      |
| O6   | 0.79107 (14) | 0.11391 (13)  | 0.71970 (11) | 0.0283 (2)                       |
| O7   | 0.54354 (13) | 0.30657 (12)  | 0.62564 (9)  | 0.0212 (2)                       |
| O4   | 0.88496 (15) | 0.27887 (15)  | 0.49857 (11) | 0.0319 (3)                       |
| N1A  | 0.68956 (18) | -0.11710 (17) | 0.76408 (13) | 0.0277 (3)                       |
| N1B  | 0.40293 (17) | 0.07780 (16)  | 0.65428 (13) | 0.0261 (3)                       |
| O5   | 0.86872 (16) | 0.29666 (15)  | 0.76568 (12) | 0.0330 (3)                       |
| O3   | 0.73011 (16) | 0.47589 (16)  | 0.39583 (11) | 0.0336 (3)                       |
| N2A  | 0.7435 (2)   | -0.31305 (19) | 0.88411 (14) | 0.0375 (4)                       |
| H2NA | 0.7331       | -0.3679       | 0.9420       | 0.045*                           |
| C6   | 0.77355 (19) | 0.25523 (17)  | 0.72486 (13) | 0.0234 (3)                       |
| C3   | 0.62088 (18) | 0.38422 (16)  | 0.68250 (12) | 0.0201 (2)                       |
| N2B  | 0.17151 (18) | 0.1329 (2)    | 0.58974 (14) | 0.0329 (3)                       |
| H2NB | 0.0751       | 0.1860        | 0.5722       | 0.039*                           |
| C5   | 0.76818 (18) | 0.40809 (17)  | 0.49018 (13) | 0.0225 (3)                       |
| C2A  | 0.8726 (3)   | -0.3562 (2)   | 0.80280 (18) | 0.0380 (4)                       |
| H2A  | 0.9652       | -0.4503       | 0.7989       | 0.046*                           |
| C4   | 0.66421 (19) | 0.49211 (17)  | 0.59824 (13) | 0.0234 (3)                       |

Annexe 2 : le complexe : [Cu (Im)<sub>2</sub>(HCit)]HIm

|      |              |              |              |            |
|------|--------------|--------------|--------------|------------|
| H4A  | 0.5655       | 0.5763       | 0.5770       | 0.028*     |
| H4B  | 0.7211       | 0.5397       | 0.6360       | 0.028*     |
| C1A  | 0.6362 (2)   | -0.1698 (2)  | 0.85736 (17) | 0.0359 (4) |
| H1A  | 0.5368       | -0.1147      | 0.8991       | 0.043*     |
| C1B  | 0.2598 (2)   | 0.1908 (2)   | 0.63766 (16) | 0.0307 (3) |
| H1B  | 0.2256       | 0.2962       | 0.6568       | 0.037*     |
| C3A  | 0.8392 (2)   | -0.2344 (2)  | 0.72871 (15) | 0.0315 (3) |
| H3A  | 0.9063       | -0.2308      | 0.6646       | 0.038*     |
| C2B  | 0.2608 (2)   | -0.0254 (2)  | 0.57339 (18) | 0.0374 (4) |
| H2B  | 0.2300       | -0.0959      | 0.5415       | 0.045*     |
| C3B  | 0.4039 (2)   | -0.0583 (2)  | 0.61337 (18) | 0.0347 (4) |
| H3B  | 0.4894       | -0.1575      | 0.6132       | 0.042*     |
| O1   | 0.46689 (17) | 0.25605 (14) | 0.86071 (11) | 0.0331 (3) |
| C2   | 0.5078 (2)   | 0.48231 (18) | 0.78412 (13) | 0.0256 (3) |
| H2E  | 0.5694       | 0.5178       | 0.8279       | 0.031*     |
| H2D  | 0.4247       | 0.5753       | 0.7545       | 0.031*     |
| O2   | 0.3166 (2)   | 0.49132 (16) | 0.93879 (12) | 0.0440 (4) |
| C1   | 0.4253 (2)   | 0.40167 (18) | 0.86559 (13) | 0.0264 (3) |
| N1C  | 0.2106 (2)   | 0.80358 (19) | 0.91575 (15) | 0.0379 (4) |
| H1NC | 0.2441       | 0.7034       | 0.9233       | 0.046*     |
| N2C  | 0.09122 (19) | 1.03944 (19) | 0.85303 (14) | 0.0339 (3) |
| H2NC | 0.0335       | 1.1177       | 0.8134       | 0.041*     |
| C1C  | 0.1166 (3)   | 0.8916 (3)   | 0.83918 (19) | 0.0417 (4) |
| H1C  | 0.0754       | 0.8548       | 0.7846       | 0.050*     |
| C2C  | 0.1710 (3)   | 1.0477 (2)   | 0.93987 (18) | 0.0403 (4) |
| H2C  | 0.1745       | 1.1380       | 0.9667       | 0.048*     |

|     |            |            |              |            |
|-----|------------|------------|--------------|------------|
| C3C | 0.2444 (3) | 0.9012 (3) | 0.98027 (18) | 0.0424 (4) |
| H3C | 0.3067     | 0.8716     | 1.0410       | 0.051*     |
| H7  | 0.4488     | 0.3824     | 0.6139       | 0.050*     |

**Tableau 3: Paramètres de déplacement atomique (Å<sup>2</sup>).**

|     | $U^{11}$        | $U^{22}$        | $U^{33}$        | $U^{12}$     | $U^{13}$     | $U^{23}$    |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|--------------|-------------|
| Cu1 | 0.02189<br>(11) | 0.01812<br>(11) | 0.03136<br>(12) | -0.00846 (8) | -0.00861 (7) | 0.00521 (7) |
| O6  | 0.0237 (5)      | 0.0170 (5)      | 0.0448 (7)      | -0.0074 (4)  | -0.0131 (5)  | 0.0078 (4)  |
| O7  | 0.0211 (5)      | 0.0174 (4)      | 0.0249 (5)      | -0.0070 (4)  | -0.0085 (4)  | 0.0043 (3)  |
| O4  | 0.0245 (6)      | 0.0272 (6)      | 0.0354 (6)      | -0.0024 (5)  | -0.0066 (5)  | 0.0052 (5)  |
| N1A | 0.0261 (6)      | 0.0226 (6)      | 0.0352 (7)      | -0.0108 (5)  | -0.0072 (5)  | 0.0076 (5)  |
| N1B | 0.0223 (6)      | 0.0214 (6)      | 0.0348 (7)      | -0.0086 (5)  | -0.0068 (5)  | 0.0011 (5)  |
| O5  | 0.0334 (6)      | 0.0258 (6)      | 0.0456 (7)      | -0.0147 (5)  | -0.0207 (5)  | 0.0080 (5)  |
| O3  | 0.0278 (6)      | 0.0337 (6)      | 0.0287 (6)      | -0.0035 (5)  | -0.0044 (5)  | 0.0104 (5)  |
| N2A | 0.0487 (10)     | 0.0319 (7)      | 0.0368 (8)      | -0.0219 (7)  | -0.0090 (7)  | 0.0142 (6)  |
| C6  | 0.0224 (6)      | 0.0199 (6)      | 0.0270 (6)      | -0.0073 (5)  | -0.0082 (5)  | 0.0063 (5)  |
| C3  | 0.0209 (6)      | 0.0159 (5)      | 0.0228 (6)      | -0.0064 (5)  | -0.0061 (5)  | 0.0036 (4)  |
| N2B | 0.0223 (6)      | 0.0378 (8)      | 0.0390 (8)      | -0.0119 (6)  | -0.0102 (6)  | 0.0063 (6)  |
| C5  | 0.0190 (6)      | 0.0213 (6)      | 0.0284 (7)      | -0.0096 (5)  | -0.0047 (5)  | 0.0059 (5)  |
| C2A | 0.0422 (10)     | 0.0209 (7)      | 0.0453 (10)     | -0.0074 (7)  | -0.0094 (8)  | 0.0059 (6)  |
| C4  | 0.0263 (7)      | 0.0162 (6)      | 0.0264 (6)      | -0.0076 (5)  | -0.0054 (5)  | 0.0055 (5)  |
| C1A | 0.0329 (9)      | 0.0326 (8)      | 0.0428 (9)      | -0.0159 (7)  | -0.0008 (7)  | 0.0080 (7)  |
| C1B | 0.0249 (7)      | 0.0243 (7)      | 0.0424 (9)      | -0.0095 (6)  | -0.0059 (6)  | 0.0027 (6)  |
| C3A | 0.0330 (8)      | 0.0255 (7)      | 0.0339 (8)      | -0.0108 (6)  | -0.0024 (6)  | 0.0041 (6)  |
| C2B | 0.0319 (9)      | 0.0397 (10)     | 0.0454 (10)     | -0.0187 (8)  | -0.0052 (7)  | -0.0098 (8) |
| C3B | 0.0276 (8)      | 0.0245 (7)      | 0.0521 (11)     | -0.0098 (6)  | -0.0077 (7)  | -0.0053 (7) |
| O1  | 0.0437 (7)      | 0.0224 (5)      | 0.0299 (6)      | -0.0117 (5)  | -0.0018 (5)  | 0.0055 (4)  |
| C2  | 0.0308 (8)      | 0.0192 (6)      | 0.0251 (6)      | -0.0091 (6)  | -0.0018 (5)  | 0.0006 (5)  |

|     |             |             |             |             |             |            |
|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| O2  | 0.0535 (9)  | 0.0245 (6)  | 0.0386 (7)  | -0.0074 (6) | 0.0168 (6)  | 0.0042 (5) |
| C1  | 0.0305 (8)  | 0.0227 (6)  | 0.0220 (6)  | -0.0073 (6) | -0.0050 (5) | 0.0056 (5) |
| N1C | 0.0361 (8)  | 0.0263 (7)  | 0.0390 (8)  | -0.0035 (6) | 0.0023 (6)  | 0.0084 (6) |
| N2C | 0.0279 (7)  | 0.0305 (7)  | 0.0398 (8)  | -0.0078 (6) | -0.0122 (6) | 0.0124 (6) |
| C1C | 0.0451 (11) | 0.0386 (10) | 0.0432 (10) | -0.0178 (9) | -0.0130 (9) | 0.0067 (8) |
| C2C | 0.0441 (11) | 0.0340 (9)  | 0.0418 (10) | -0.0137 (8) | -0.0135 (8) | 0.0043 (7) |
| C3C | 0.0410 (10) | 0.0433 (10) | 0.0360 (9)  | -0.0095 (8) | -0.0140 (8) | 0.0121 (8) |

**Tableau 4 : Tableau des distances (Å°).**

|          |             |          |           |
|----------|-------------|----------|-----------|
| Cu1—O6   | 1.9474 (12) | C2A—C3A  | 1.359 (2) |
| Cu1—N1B  | 1.9657 (14) | C2A—H2A  | 0.9300    |
| Cu1—N1A  | 1.9816 (14) | C4—H4A   | 0.9700    |
| Cu1—O7   | 2.0088 (10) | C4—H4B   | 0.9700    |
| Cu1—O1   | 2.3082 (13) | C1A—H1A  | 0.9300    |
| O6—C6    | 1.2679 (18) | C1B—H1B  | 0.9300    |
| O7—C3    | 1.4414 (17) | C3A—H3A  | 0.9300    |
| O7—H7    | 0.8800      | C2B—C3B  | 1.358 (3) |
| O4—C5    | 1.2433 (19) | C2B—H2B  | 0.9300    |
| N1A—C1A  | 1.319 (2)   | C3B—H3B  | 0.9300    |
| N1A—C3A  | 1.381 (2)   | O1—C1    | 1.254 (2) |
| N1B—C1B  | 1.326 (2)   | C2—C1    | 1.529 (2) |
| N1B—C3B  | 1.378 (2)   | C2—H2E   | 0.9700    |
| O5—C6    | 1.246 (2)   | C2—H2D   | 0.9700    |
| O3—C5    | 1.2703 (18) | O2—C1    | 1.267 (2) |
| N2A—C1A  | 1.339 (2)   | N1C—C1C  | 1.328 (3) |
| N2A—C2A  | 1.365 (3)   | N1C—C3C  | 1.366 (3) |
| N2A—H2NA | 0.8600      | N1C—H1NC | 0.8600    |

|          |           |          |           |
|----------|-----------|----------|-----------|
| C6—C3    | 1.538 (2) | N2C—C1C  | 1.318 (3) |
| C3—C4    | 1.531 (2) | N2C—C2C  | 1.352 (3) |
| C3—C2    | 1.537 (2) | N2C—H2NC | 0.8600    |
| N2B—C1B  | 1.335 (2) | C1C—H1C  | 0.9300    |
| N2B—C2B  | 1.366 (3) | C2C—C3C  | 1.344 (3) |
| N2B—H2NB | 0.8600    | C2C—H2C  | 0.9300    |
| C5—C4    | 1.526 (2) | C3C—H3C  | 0.9300    |

**Tableau 5: angles(°) de liaison**

|             |             |             |             |
|-------------|-------------|-------------|-------------|
| O6—Cu1—N1B  | 169.79 (6)  | C5—C4—H4B   | 108.8       |
| O6—Cu1—N1A  | 87.28 (5)   | C3—C4—H4B   | 108.8       |
| N1B—Cu1—N1A | 95.27 (6)   | H4A—C4—H4B  | 107.7       |
| O6—Cu1—O7   | 81.20 (4)   | N1A—C1A—N2A | 111.22 (17) |
| N1B—Cu1—O7  | 95.01 (5)   | N1A—C1A—H1A | 124.4       |
| N1A—Cu1—O7  | 166.84 (6)  | N2A—C1A—H1A | 124.4       |
| O6—Cu1—O1   | 90.15 (5)   | N1B—C1B—N2B | 110.89 (15) |
| N1B—Cu1—O1  | 98.79 (6)   | N1B—C1B—H1B | 124.6       |
| N1A—Cu1—O1  | 103.90 (6)  | N2B—C1B—H1B | 124.6       |
| O7—Cu1—O1   | 82.59 (4)   | C2A—C3A—N1A | 108.89 (16) |
| C6—O6—Cu1   | 112.76 (10) | C2A—C3A—H3A | 125.6       |
| C3—O7—Cu1   | 107.72 (8)  | N1A—C3A—H3A | 125.6       |
| C3—O7—H7    | 104.37      | C3B—C2B—N2B | 105.81 (16) |
| Cu1—O7—H7   | 128.31      | C3B—C2B—H2B | 127.1       |
| C1A—N1A—C3A | 105.87 (14) | N2B—C2B—H2B | 127.1       |
| C1A—N1A—Cu1 | 126.77 (13) | C2B—C3B—N1B | 109.59 (16) |
| C3A—N1A—Cu1 | 126.75 (12) | C2B—C3B—H3B | 125.2       |

|              |             |              |             |
|--------------|-------------|--------------|-------------|
| C1B—N1B—C3B  | 105.52 (15) | N1B—C3B—H3B  | 125.2       |
| C1B—N1B—Cu1  | 128.48 (12) | C1—O1—Cu1    | 125.50 (10) |
| C3B—N1B—Cu1  | 125.23 (12) | C1—C2—C3     | 117.09 (13) |
| C1A—N2A—C2A  | 107.54 (15) | C1—C2—H2E    | 108.0       |
| C1A—N2A—H2NA | 126.2       | C3—C2—H2E    | 108.0       |
| C2A—N2A—H2NA | 126.2       | C1—C2—H2D    | 108.0       |
| O5—C6—O6     | 124.35 (14) | C3—C2—H2D    | 108.0       |
| O5—C6—C3     | 118.04 (13) | H2E—C2—H2D   | 107.3       |
| O6—C6—C3     | 117.56 (13) | O1—C1—O2     | 123.21 (15) |
| O7—C3—C4     | 109.27 (11) | O1—C1—C2     | 121.38 (15) |
| O7—C3—C2     | 110.25 (12) | O2—C1—C2     | 115.38 (14) |
| C4—C3—C2     | 109.53 (12) | C1C—N1C—C3C  | 107.55 (17) |
| O7—C3—C6     | 107.30 (11) | C1C—N1C—H1NC | 126.2       |
| C4—C3—C6     | 110.64 (12) | C3C—N1C—H1NC | 126.2       |
| C2—C3—C6     | 109.82 (12) | C1C—N2C—C2C  | 108.70 (16) |
| C1B—N2B—C2B  | 108.19 (15) | C1C—N2C—H2NC | 125.7       |
| C1B—N2B—H2NB | 125.9       | C2C—N2C—H2NC | 125.7       |
| C2B—N2B—H2NB | 125.9       | N2C—C1C—N1C  | 109.05 (19) |
| O4—C5—O3     | 123.56 (15) | N2C—C1C—H1C  | 125.5       |
| O4—C5—C4     | 119.01 (13) | N1C—C1C—H1C  | 125.5       |
| O3—C5—C4     | 117.43 (13) | C3C—C2C—N2C  | 107.28 (19) |
| C3A—C2A—N2A  | 106.48 (16) | C3C—C2C—H2C  | 126.4       |
| C3A—C2A—H2A  | 126.8       | N2C—C2C—H2C  | 126.4       |
| N2A—C2A—H2A  | 126.8       | C2C—C3C—N1C  | 107.41 (17) |
| C5—C4—C3     | 113.90 (12) | C2C—C3C—H3C  | 126.3       |
| C5—C4—H4A    | 108.8       | N1C—C3C—H3C  | 126.3       |

|           |       |  |  |
|-----------|-------|--|--|
| C3—C4—H4A | 108.8 |  |  |
|-----------|-------|--|--|

**Tableau 6. Angles de torsion (°) au sein du complexe (2).**

|                 |              |                 |              |
|-----------------|--------------|-----------------|--------------|
| Cu1—O6—C6—O5    | 159.97 (14)  | Cu1—N1B—C1B—N2B | 170.76 (12)  |
| Cu1—O6—C6—C3    | -17.32 (17)  | C2B—N2B—C1B—N1B | -0.4 (2)     |
| Cu1—O7—C3—C4    | 151.16 (9)   | N2A—C2A—C3A—N1A | -0.3 (2)     |
| Cu1—O7—C3—C2    | -88.41 (11)  | C1A—N1A—C3A—C2A | -0.2 (2)     |
| Cu1—O7—C3—C6    | 31.15 (12)   | Cu1—N1A—C3A—C2A | 171.25 (14)  |
| O5—C6—C3—O7     | 172.20 (14)  | C1B—N2B—C2B—C3B | 0.1 (2)      |
| O6—C6—C3—O7     | -10.34 (18)  | N2B—C2B—C3B—N1B | 0.2 (2)      |
| O5—C6—C3—C4     | 53.07 (19)   | C1B—N1B—C3B—C2B | -0.4 (2)     |
| O6—C6—C3—C4     | -129.47 (15) | Cu1—N1B—C3B—C2B | -171.09 (14) |
| O5—C6—C3—C2     | -67.96 (18)  | O7—C3—C2—C1     | 48.14 (17)   |
| O6—C6—C3—C2     | 109.50 (16)  | C4—C3—C2—C1     | 168.41 (13)  |
| C1A—N2A—C2A—C3A | 0.7 (2)      | C6—C3—C2—C1     | -69.89 (17)  |
| O4—C5—C4—C3     | -44.9 (2)    | Cu1—O1—C1—O2    | 157.17 (15)  |
| O3—C5—C4—C3     | 135.47 (15)  | Cu1—O1—C1—C2    | -24.7 (2)    |
| O7—C3—C4—C5     | -55.58 (16)  | C3—C2—C1—O1     | 11.1 (2)     |
| C2—C3—C4—C5     | -176.45 (13) | C3—C2—C1—O2     | -170.60 (16) |
| C6—C3—C4—C5     | 62.35 (16)   | C2C—N2C—C1C—N1C | 0.4 (3)      |
| C3A—N1A—C1A—N2A | 0.6 (2)      | C3C—N1C—C1C—N2C | 0.3 (2)      |
| Cu1—N1A—C1A—N2A | -170.81 (13) | C1C—N2C—C2C—C3C | -0.9 (3)     |
| C2A—N2A—C1A—N1A | -0.8 (2)     | N2C—C2C—C3C—N1C | 1.0 (3)      |
| C3B—N1B—C1B—N2B | 0.5 (2)      | C1C—N1C—C3C—C2C | -0.8 (3)     |

Tableau 7. Géométrie des liaisons hydrogène (Å)

| $D-H\cdots A$                      | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|------------------------------------|-------|-------------|-------------|---------------|
| N2A—H2NA $\cdots$ O2 <sup>i</sup>  | 0.86  | 1.92        | 2.7778 (19) | 172           |
| N2B—H2NB $\cdots$ O4 <sup>ii</sup> | 0.86  | 1.89        | 2.7350 (19) | 166           |
| C1B—H1B $\cdots$ O3 <sup>iii</sup> | 0.93  | 2.39        | 3.172 (2)   | 142           |
| C3A—H3A $\cdots$ O4 <sup>iv</sup>  | 0.93  | 2.47        | 3.388 (2)   | 168           |
| C2B—H2B $\cdots$ O4 <sup>v</sup>   | 0.93  | 2.45        | 3.362 (2)   | 167           |
| C2—H2D $\cdots$ O3 <sup>iii</sup>  | 0.97  | 2.58        | 3.123 (2)   | 116           |
| N1C—H1NC $\cdots$ O2               | 0.86  | 1.82        | 2.678 (2)   | 180           |
| N2C—H2NC $\cdots$ O6 <sup>vi</sup> | 0.86  | 2.62        | 3.1458 (19) | 121           |
| N2C—H2NC $\cdots$ O5 <sup>vi</sup> | 0.86  | 1.84        | 2.6795 (19) | 164           |
| C3C—H3C $\cdots$ O1 <sup>vii</sup> | 0.93  | 2.34        | 3.222 (2)   | 159           |
| O7—H7 $\cdots$ O3 <sup>iii</sup>   | 0.88  | 1.63        | 2.5162 (16) | 175.0         |

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

# Conclusion générale

## Conclusion Générale

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé deux complexes de cuivre (II), à base des ligands imidazole et acide citrique, que nous avons caractérisés principalement par diffraction des RX sur monocristaux et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR. De plus, une étude de l'effet biologique sur quatre micro-organismes a été élucidée pour déterminer l'activité antibactérienne et antifongique des complexes de coordination obtenus envers ses derniers.

L'étude cristallographique a révélé que les complexes sont pentacoordinnés et forment des réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogène fortes et modérées de type O-H...O et N-H...O. L'analyse de la surface de Hirshfeld a montré que les structures cristallines des deux complexes sont dominées par les contacts intermoléculaires O...H/H...O, H...H et C...H/H...C. En outre, les contacts réciproques N...H/H...N ont été également observés et sont des interactions C-H...N. tandis que, les contacts C...O et O...O sont très pauvres dans les deux structures. Les bandes d'absorption infrarouge des deux composés sont en parfait accord avec leurs données cristallographiques et viennent les confirmer.

Les tests biologiques suggèrent que les deux complexes sont prometteurs contre *Staphylococcus aureus*, bien que le complexe (1) se soit avéré efficace contre *Escherichia coli*. En outre, les complexes (1) et (2) ont montré une activité fongicide significative contre *Aspergillus niger* et contre *Candida* specie également. Cependant, le complexe (2) a exhibé une activité supérieure comparé au composé(1).

Les études réalisées lors de ce travail de mémoire nous ont permis d'apprendre et de maîtriser des techniques de la synthèse organique et de la chimie de coordination ainsi que celles de la caractérisation des composés solide en mettant en œuvre les techniques d'analyses spectroscopiques habituelles telles la spectroscopie infrarouge et la diffraction des RX sur monocristaux.

## Références bibliographiques

- A. F. Diaz, K. K. Nanazawa et G. P. Gardini; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , (1979).635.
- A. Kleeman, J. Engel, B. Kutscher, and D. Reichert, *Pharmaceutical Substances: Syntheses, Patents, Applications of the Most Relevant APIs*, Thieme Medical, New York, NY, USA, 3rd edition, 1999.
- A. Selvam, S. Pandi, S. Selvakumar, S. Srinivasan, *Arch. Appl. Sci. Res.* 4 (6)(2012) 2474–2478.
- A.A. Soayed, H.M. Refaat, D.A. Noor El-Din, *Inorg. Chim. Acta* 406 (2013) 230–240.
- A.A. Soayed, H.M. Refaat, D.A. Noor El-Din, *Inorg. Chim. Acta* 421 (2014) 59–66.
- A.S. Mahdi, A.A. Awad, M.M. Hasson, *ActaChim. Pharm. Indica* 7 (1) (2017) 1–7
- A.T. Çolak, F. Çolak, D. Akduman, O.Z. Yesilel, O. Büyükgüngör, *Solid State Sci.* 11 (2009) 190
- A. EL HAJJI UNIVERSITE MOHAMMED Master « Analyse et contrôle qualité des médicaments et produits de santé à base de produits naturels » TRAVAUX PRATIQUES DE SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE 2016/2017
- A.T. Çolak, F. Çolak, D. Akduman, O.Z. Yesilel, O. Büyükgüngör, *Solid State Sci.* 11 (2009) 1908–1918
- A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1349.
- A.Z. Werner, *Anorg Chem.* 3, (1893) 267.
- AakeroËy C. B., Leinen D. S., Braga ed. D., Grepioni F., A. G. Orpen, Kluwer, Dordrecht" *Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials*", 1999. pp. 89-106.
- Alder, R. W., Blake, M. E., Bortolotti, C., Buffali, S., Butts, C. P., Lineham, E., Oliva, J. M., Orpen, A.G., Quayle, M. J., *Chem. Commun.* 1999, 3, 241.
- Arduengo, A. J., Harlow, R. L., Kline, M., *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 361-363.
- Ashcroft, F. M., *Ion Channels and Disease Channelopathies: Academic Press:San Diego*, 2000.
- B. Morzyk-Ociepa, E. Rózycka-Sokołowska, D. Michalska, *J. Mol. Struct.* 1028(2012) 49–56.
- Begland RW, Hartter DR, Jones FN, Sam DJ, Sheppard WA (1974) Hydrogen cyanide chemistry. VIII. New chemistry of diaminomaleonitrile. Heterocyclic synthesis. *J Org Chem* 39: 2341-2350.
- Bendjeddou L. Thèse d'état 2004, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine.
- Bhatnagar, A., Sharma, P. K., Kumar, N., *Int. J. PharmTech Res.* 2011, 3, 268- 282.
- Boche, G., Hilf, C., Harms, K., Marsch, M., Lohrenz, J. C. W., *Angew. Chem. Int.Ed. Engl.* 1995, 34, 487-489.

- Bogle, R. G., Whitley, G. S., Soo, S. C., Johnstone, A. P., Vallance, P., Br. J.Pharmacol. 1994, 111, 1257-1261.
- Brederick H, Gompper R, Hayer D (1959) Formamid-Reaktionen, XIII. Imidazole aus -Diketonen.Eur J InorgChem 92: 338-343.
- Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). Acta Cryst. B58, 389-397.
- C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L.Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P.A. Wood, J. Appl. Cryst. 41(2008) 466–470.
- Castaño, T., Encinas, A., Pérez, C., Castro, A., Campillo, N. E., Gil, C., Bioorg.Med. Chem. 2008, 16, 6193-6206.
- Cherouana A. Thèse d'état 2004, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine.
- Childers, M., Eckel, G., Himmel, A., Caldwell, J., Med. Hypotheses 2007, 68,101-112.
- Christopher B. Wilson, Victor Nizet, Yvonne Maldonado, Jack S. Remington, Jerome O. Klein, Remington and Klein's Infectious Diseases of the Fetus and Newborn, Elsevier Health Sciences, 2014, p. 1059.
- [clemspreims.free.fr/chimie-montage/Reflux.html](http://clemspreims.free.fr/chimie-montage/Reflux.html).
- Cotton, F. A ; Wilkinson, G. Advanced Inorganic Chemistry, 471, 1988, 798.
- D.F. Shriver et P.W. Atkins ; Chimie inorganique, Traduction française, De BoeckUniversité, Paris, 2001.
- De vries L (1971) Synthetic reactions by complex catalysts. J Org Chem 36: 25.
- Desiraju G. R., Steiner T., The Weak Hydrogen Bond, IUCr Monographs on Crystallography 9, Oxford University Press, 1999.
- Desiraju G. R., Steiner T.Classification and properties of hydrogen bonds. 1999.
- Dixon D, Shadomy S, Shadomy HJ, Espinel-Ingroff A, Kerkering TM (1978) Comparison of the in vitro antifungal activities of miconazole and a new imidazole, R41, 400. J Infect Dis 138: 245-248.
- Doma ska, U., Kozłowska, M. K., J. Chem. Eng. Data 2002, 47, 456-466.
- Eissenstat MA, Weaver III JD (1993) A retro-Diels-Alder approach to oxazoles and imidazoles. J Org Chem 58: 3387-3390.
- Encyclopédie Universalis.
- F. A. K. Sidney, Physico-Chimie Inorganique, une Approche Basée sur la Chimie de Coordination, 2 e édition. Belgique, 1999.
- F. Oudjedi Damerджи, Etude conductimétrique de complexes de chrome et de cuivreavec deux ligands à base de Schiff, mémoire de magister, université de Tlemcen, 2012.
- Farrugia, L. J. (1999). J. Appl. Cryst. 32, 837–838.
- G.M. Sheldrick, Acta Cryst. C71 (2015) 3–8.
- G.Paiaro, A.de Renzi, R.Palubo, Chem.Comm, (1967) 1150.

- Ghose, S., Chakrabarti, C., Dattagupta, J.K., Le Page, Y.&Trotter, J. (1988).Acta Cryst. C44, 1810.
- Gillet Steve, D.Sc. Chapitre 4 : La spectroscopie.
- H. Debus, "Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal," Annalen der Chemie und Pharmacie, vol. 107, no. 2, pp. 199–208, 1858.
- H. Erer, O.Z. Yesilel, C. Darcan, O. Büyükgüngör, Polyhedron 28 (2009) 3087–3093.
- H. Singh and V. K. Kapoor, Medicinal and Pharmaceutical Chemistry, vol. 2, VallabhPrakashan, Delhi, India, 2008.
- H.-J. Chen, J. Zhang, W.-L. Feng, M. Fu, Inorg. Chem. Commun. 9 (2006) 300–303.
- H.J.Eméleus,J.S.Anderson Modern aspects of inorganic chemistry London (1938/1952).
- HAMLAOUI MERIEM.17/06/2009.MAGISTER EN CHIMIE. Mémoire: Elaboration et caractérisation par diffraction des rayons X de nouveaux polymères de coordinations à base de Cuivre(II), Pour obtenir LE GRADE DE MAGISTER EN CHIMIE.
- Herrmann, W. A., Köcher, C., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997, 36, 2162-2187.
- Hirshfeld, F. L. (1977). Theoretica Chimica Acta. 44
- Hoffman K (1953) Imidazole's and its derivatives. Interscience, New York. pp. 143-1457
- Hofmann, K., The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Imidazole and Its Derivatives, Part1. 1953.
- [http://cmcp.uca.ma/descript/web\\_descriptive/chimie\\_de\\_coordination.pdf](http://cmcp.uca.ma/descript/web_descriptive/chimie_de_coordination.pdf)Oxford, 1998.
- [http://dspace.univdjelfa.dz:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/924/CHAPITRE %20II.pdf?sequence=4&isAllowed=y](http://dspace.univdjelfa.dz:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/924/CHAPITRE%20II.pdf?sequence=4&isAllowed=y)
- <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cuivre>
- [http://lphe.epfl.ch/~mtran/phy\\_gen\\_III/Cours/PhysIII\\_chap-7.pdf](http://lphe.epfl.ch/~mtran/phy_gen_III/Cours/PhysIII_chap-7.pdf)
- <http://mon.ftp.a.moi.chez-alice.fr/Ecole/LSM3/Chimie/Chimie2.pdf>
- [http://ressources.univlemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/04Chimie\\_descriptive/res/Chimie\\_descriptive-el3d.pdf](http://ressources.univlemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/04Chimie_descriptive/res/Chimie_descriptive-el3d.pdf)
- <https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00671294/document>
- <https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89thanol>
- [https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide\\_citrique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_citrique)
- [https://fr.wikipedia.org/wiki/Alfred\\_Werner](https://fr.wikipedia.org/wiki/Alfred_Werner)
- [https://fr.wikipedia.org/wiki/Aspergillus\\_nige](https://fr.wikipedia.org/wiki/Aspergillus_nige)
- [https://fr.wikipedia.org/wiki/Candida\\_\(genre\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Candida_(genre))
- [https://fr.wikipedia.org/wiki/Chlorure\\_de\\_cuivre \(II\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Chlorure_de_cuivre_(II))
- [https://fr.wikipedia.org/wiki/Effet\\_Jahn-Teller](https://fr.wikipedia.org/wiki/Effet_Jahn-Teller)
- [https://fr.wikipedia.org/wiki/Escherichia\\_coli](https://fr.wikipedia.org/wiki/Escherichia_coli)
- <https://fr.wikipedia.org/wiki/Imidazole>

- [https://www.google.com/search?q=Spectre+d%E2%80%99absorption+dans+l%E2%80%99infrarouge&rlz=1C1GGRV\\_enDZ752DZ752&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiq1YyskNXiAhWHmBQKHw7GCRoQ\\_AUIECgB&biw=1707&bih=821#imgrc=ZdIYzVtCtlORDM](https://www.google.com/search?q=Spectre+d%E2%80%99absorption+dans+l%E2%80%99infrarouge&rlz=1C1GGRV_enDZ752DZ752&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiq1YyskNXiAhWHmBQKHw7GCRoQ_AUIECgB&biw=1707&bih=821#imgrc=ZdIYzVtCtlORDM)
- I.I.Cheryaev, T.N.Leonova, Zh.Neorg.Khim 10, (1965) 1935.
- Introduction to X-ray Powder Diffraction, R. Jenkins, R. L. Snyder, éd. WileyInterscience, (1996), p335.
- J. McCleverty, Comprehensive Coordination Chemistry II, vol. 1. 2003.
- J. Sanchiz, Y. Rodríguez-Martín, C. Ruiz-Pérez, A. Mederos, F. Lloret, M. Julve, New J. Chem. 26 (2002) 1624–1628.
- J. W. Jeffry, Method In X-R Cristallography Et Radiographie, 2000.
- J.-L. Moroh et al. : Étude de l'activité antibactérienne, Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège, Vol. 77, (2008), pp. 44 – 61.
- J-C. Bunzli, Chimie de coordination, cours destiné aux étudiant-e-s en chimie de polytechnique fédérale de Lausanne (3ème semestre, Bachelor), 2005/2006.
- José, A.; García-Vázquez, Manuel; López-Becerra and José R. Masaguer, Transition metal Chemistry, 8, 1983, 4.
- K. C. Nicolaou et Sorensen, E. J., Classics in Total Synthesis, New York, VCH, (1996).
- Kahn, A. Chem. Rev, 47, 1982,239
- Khalid, M., Tokunaga, Y., Caputy, AJ., Walters, E., J. Neurosurg. 2005, 103, 79-86.
- L. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Wiley, New York,1958;
- L.C. Bichara, H.E. Lanús, E.G. Ferrer, M.B. Gramajo, S.A. Brandán, Advan.Phys. Chem. 347072 (2011) 1–10;(c) R.-H. Zhang, X.-W. Zhou, Y.-C. Guo, M.-L. Chen, Z.-X. Cao, Y.L. Chow, Z.-H.Zhou, Inorg. Chim. Acta 406 (2013) 27–36.
- L. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Wiley, New York,1958;
- L.J. Farrugia, J. Appl. Cryst. 45 (2012) 849–854.
- La spectroscopie, Sutter, J. P.; Dhers, S., Inorgchem, (2009), 48, 5820-5828
- Lunt E, Newton CG, Smith C, Stevens GP, Stevens MP, et al. Review: A convenient approach for the synthesis of imidazole derivatives using microwaves. J Med Chem 30: 357-366.
- M, Vérot, Description orbitalaire, Structure, Réactivité, Spectroscopie, cours, école normale supérieure (ENS) de Lyon.
- M. Montazerzohori, S. Zahedi, M.N. Esfahani, A. Naghiha, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 2463.
- M. Spackman, J.J. McKinnon, Cryst Eng Comm. 4 (2002) 378.
- M.C. Burla, R. Caliendo, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, J. Appl. Cryst. 48 (2015) 306–309.
- Makhubela, B. C. E.; Meyer, M., Journal of Organometallic Chemistry 2014, 772-773, 229-241.
- Mc Guinness, D. S. ; Saendig, N. ; Yates, B. F. ; Cavell, K. J. J. Am. Chem. Soc, 123,2001, 4029.

- McKinnon, J. J., Mitchell, A. S. & Spackman, M. A. (1998). *Chem. –Eur. J.* 4, 2136–2141.
- mémoire de DEUA, université de Bejaia, 1999
- Menshutkin, N., *Z. Physik. Chem.* 1890, 5, 589
- MOHAMMED CHERIF OUIZA « ELABORATION DE COMPLEXES DE COORDINATION A BASE DE METAUX DTRANSITION : SYNTHESE ETUDE STRUCTURALE ET PROPRIETES BIOLOGIQUES » Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master Chimie-physique de la matière condensée le 01 /07/ 2017
- Moussa Slimane N. (2008). Mémoire de magistère en chimie. Université Mentouri-Constantine.
- Munk SA, Harcourt D, Ambrus G, Denys L, Gluchowski C, et al. (1996) Synthesis and evaluation of 2-[(5-Methylbenz-1-ox-4-azin-6-yl) imino] imidazoline, a potent, peripherally acting  $\alpha_2$  adrenoceptor agonist. *J Med Chem* 39: 3533-3538.
- N. Demirdöven, C. M. Cheatum, H. S. Chung, M. Khalil, J. Knoester, A. Tokmakoff, « Two-dimensional infrared spectroscopy of antiparallel beta-sheet secondary structure », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, (2004), p. 7981
- OECD, Screening Information Dataset Imidazole, CAS N°: 288-32-4: UNEP Publications, 2003.
- P. Caussin, J. Nusinovici, D. W. Beard, *Adv. X-Ray Anal.* vol. 31, pp 423–430, 1988
- P. Che, D. Fang, D. Zhang, J. Feng, J. Wang, N. Hu, J. Meng, *J. Coord. Chem.* 58 (17) (2005) 1581–1588.
- P. H. Walton; *Beginning Group Theory for Chemistry*, Workbooks in Chemistry, Oxford University Press, [10]. 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*, vol. 161, 1937, p. 220-23
- Palza, H.; Delgado, K., *In Polymeric Materials with Antimicrobial Activity*, 2014; p 351.
- Pan, X.; Liu, A., *Inorganic Chemistry Communications* 2011, 14 (05), 763-766.
- R. Carballo, A. Castiñeiras, B. Covelo, E. García-Martínez, J. Niclós, E.M. Vázquez-López, *Polyhedron* 23 (2004) 1505–1518.
- R. Moutafchieva, D. Yarkov, *J. Sci.* 4 (3) (2006) 28.
- R. Ramasamy, *Armenian J. Phys.* 8 (1) (2015) 51–55.
- R.F. Busch, *Introduction to the chemistry of complex compounds*, Pergamon press London (1962).
- Robert C (1957) *Heterocyclic compounds*. Wallach, Berlin. 184: 33-35.
- Rupesh, K. R.; Deepalatha, S., *European Journal of Medicinal Chemistry* 2006, 41 (12), 1494–1503.
- S. Cherrat, *Etude du pouvoir complexant du ligand P2,6CL4 vis-à-vis du cation Ca(II)*,
- S. F. A. Kettle ; *Physico-chimie inorganique, une approche basée sur la chimie de coordination*, traduction française, De Boeck Université, Paris, 1999.

- S.A. Sadeek, W.H. El-Shwiniy, M.S. El-Attar, *Spectrochim. Acta, Part A* 84 (2011) 99.
- S.F.A.Kettle, *Physico-chimie inorganique*.Ed.DeBoek (1999).
- S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A.Spackman, *Crystal Explorer*, University of Western Australia, Perth, 2012
- S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *Crystal Explorer*, University of Western Australia, Perth, 2012.
- Santini, C.; Pellei, M.; Gandin, V.; Porchia, M.; Tisato, F.; C. Marzano, *Chem. Rev* 2014, 114, 815–862.
- Shargel, L., Mutnick, A. H., Souney, P. F., Swanson, L. N., *Comprehensive Pharmacy Review*. 6e édition ed. 2006.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97 and SHELXL97*. University of Gottingen, Germany.
- SIHEM BADECHE 04/01/2010 mémoire Synthèse et étude structurale de nouveaux complexes à base de palladium et platine. Pour obtenir le diplôme de doctorat en chimie de coordination
- Simon HAZIZA et Emmanuelle DELEPORTE « Introduction à la Diffraction par Rayon X » ENS Cachan Septembre 2014
- Simon HAZIZA et Emmanuelle DELEPORTE ENS Cachan Septembre 2014. « Introduction à la Diffraction par Rayon X »
- Spackman, M. A. & Jayatilaka, D. (2009). *Cryst. Eng. Comm.* 11, 19-32.
- « Staphylococcus aureus golden pigment impairs neutrophil killing and promotes virulence through its antioxidant activity » [archive] *Journal of Experimental Medicine*
- Sutter, J. P.; Dhers, S., *Inorgchem* 2009, 48, 5820-5828.
- Thalladi V. R., Weiss H.-C., BlaÈser D., Boese R., Nangia A., Desiraju G. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 8702-10.
- V. Krishnakumar, R. Ramasamy, *Indian J. Pure Appl. Phys* 40 (2002) 252.
- Vosburg, W. C.; Cooper, G. R.; *J. Am. Chem. Soc* 1941, (63), 437-444.
- Wagner, E. E., Millett, W. H., *Org. Synth.; Coll.* 1939, 19, 12.
- Walba, H., Isensee, R. W., *J. Org. Chem.* 1961, 26, 2789-2791.
- Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012). *Crystal Explorer (Version 3.1)*. Perth: University of Western Australia.
- Wyler R, Murbach A, Möhl H (1979) An imidazole derivative (Econazole) as an antifungal agent in cell culture systems. *In Vitro Cell Dev Biol Plant* 15: 745-750.
- Y. Anjaneyulu, R.P. Rao, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 16 (1986) 257.
- Y. Anjaneyulu, R.P. Rao, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 16 (1986) 257
- Y.-F. Deng, Z.-H. Zhou, *J. Coord. Chem.* 62 (5) (2009) 778–788.
- Y.-F. Deng, Z.-H. Zhou, *J. Coord. Chem.* 62 (5) (2009) 778–788.

## Résumé

Le travail que nous présentons dans ce mémoire porte sur la synthèse de complexes de coordination à base de métaux de transition, leur étude structurale ainsi que leurs propriétés biologiques. Les deux complexes:  $[\text{Cu}(\text{Im})_3(\text{H}_2\text{Cit})]$  (1) et  $[\text{Cu}(\text{Im})_2(\text{HCit})].\text{HIm}$  (2) (avec  $\text{Im} = \text{imidazole}$  et  $\text{H}_4\text{Cit} = \text{acide citrique}$ ) ont été obtenus à la suite de la réaction en un seul récipient entre l'imidazole, l'acide citrique et le chlorure de cuivre. Les complexes ont été structuralement caractérisés par spectroscopie FTIR et par diffraction des rayons X sur monocristaux. Les deux structures ont été trouvées pour être connectées via des réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogènes examinés au moyen de l'analyse de la surface de *Hirshfeld*, qui a mis en évidence la présence de liaisons de type O-H... O, N-H...O et C-H...O. Les complexes ont montré des activités d'inhibition antibactérienne et antifongique très remarquables.

Mots clés: Chimie de coordination, complexes de cuivre (II), spectroscopie FTIR, diffraction des RX sur monocristaux, liaisons hydrogène, surface de *Hirshfeld*, propriétés biologiques.

## Abstract

The work that we present in this dissertation is about the synthesis of coordination complexes based on transition metals, their structural study and biological properties. The two complexes  $[\text{Cu}(\text{Im})_3(\text{H}_2\text{Cit})]$  (1) and  $[\text{Cu}(\text{Im})_2(\text{HCit})].\text{HIm}$  (2) (with  $\text{Im} = \text{imidazole}$  and  $\text{H}_4\text{Cit} = \text{citric acid}$ ) were obtained as a result of the one-pot reaction between imidazole, citric acid and copper chloride. The complexes were structurally characterized by FTIR spectroscopy and single-crystals X-ray diffraction. The two structures were found to be connected through 3D hydrogen-bonding networks examined by means of the *Hirshfeld* surface analysis which highlighted the presence of O-H...O, N-H...O and C-H...O interactions. The complexes showed remarkable antibacterial and antifungal inhibition activities.

Key words: Coordination chemistry, copper (II) complexes, FTIR spectroscopy, single-crystals X-ray diffraction, hydrogen-bonding, *Hirshfeld* surface analysis, biological properties.

## ملخص

في هذه الأطروحة تم اعداد مركبات تنسيق مع الفلزات الانتقالية و دراستها الهيكلية و الخصائص البيولوجية المركبين

(1)  $[\text{Cu}(\text{Im})_3(\text{H}_2\text{Cit})]$  و (2)  $[\text{Cu}(\text{Im})_2(\text{HCit})].\text{HIm}$  مع (حامض الستريك =  $\text{H}_4\text{Cit}$  و إيميدازول =  $\text{Im}$ )

تم الحصول عليهما نتيجة للتفاعل على مرحلة واحدة بين إيميدازول وحمض الستريك وكوريد النحاس .

تمت دراسة التركيب البلوري للمركبين بواسطة التحليل الطيفية FTIR و الاشعة السينية DRX على بلورات احادية الهيكلين متصلين عبر شبكات روابط الهيدروجين ثلاثية الأبعاد التي تم فحصها عن طريق تحليل سطح هيرشفيلد ، والذي كشف عن وجود روابط O-H... O و N-H ...O و C H... H. وأظهرت المجمعات أنشطة تثبيط مضادات الميكروبات والفطريات.

الكلمات المفتاحية : كيمياء التنسيق, مجمع النحاس (II), التحليل الطيفية FTIR و الاشعة السينية, روابط الهيدروجين , تحليل سطح هيرشفيلد , DRX, الخصائص البيولوجية .