



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ «ABBÈS 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-physique de la matière condensée*

*Synthèse et structure de ligands à base d'acides
aminés pour la préparation de complexe de métaux
de transition*

Réalisé par : *DOUKHANE Khaoula.*

Membres de jury :

-*Mr. Aichi Mohamed*

Dirigé par : *Dr. DIREM Amani*

-*Mme. Boutaba Zina*

Présenté le 01/06 /2017

Dédicace

À mes chers parents,

À tous mes frères et mes sœurs,

À toute ma famille

À tous mes amis

*À mes amis de promotion de master chimie et physique de la matière
condensée 2016|2017*

Remerciements

Grâce à Dieu ce mémoire à été réalisé

Les travaux reportés dans le présent mémoire ont été effectués au sein du Laboratoire de Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomique (LASPI²A), Faculté des Sciences et Technologies de l'Université Abbes Laghrour, Khenchela, sous la direction du Docteur DIREM Amani à qui, j'adresse ma profonde reconnaissance pour son aide et son soutien, en vue de concrétiser ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Aichi Mohammed et à Madame Boutaba zina, qui ont accepté de faire partie de ce jury.

Mes profonds remerciements vont également aux membres du laboratoire et à toutes les personnes qui m'ont aidée et soutenue de près ou de loin.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
----------------------------	---

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE 1 : LES ACIDES AMINÉS

I. Introduction	5
II. Définition.....	5
III. classification des acides aminés.	8
III.A. Classification en fonction de la nature de la chaîne latérale.....	9
III.A.1. acides aminés aliphatiques.	9
III.A.2. acides aminés aromatiques.	10
III.A.3. acides aminés dicarboxyliques et leurs amides.....	11
III.A.4. acides aminés dibasiques.....	11
III.A.5. acides aminés alcools.....	12
III.A.6. acides aminés soufrés.....	13
III.A.7. iminoacide.....	13
IV. PROPRIÉTÉS DES ACIDES AMINÉS.....	14
IV.A. Propriétés physiques.....	14
IV.A.1.a. La chiralité.....	14
IV.A.1.b. Cas d'acides aminés ayant un deuxième centre chiral.....	15
III.A.1.c. La racémisation et les acides aminés D.....	15
IV.A.2. Absorption et fluorescence.....	16
IV.A.2.a. Absorption.....	16
IV.A.2.b. Fluorescence.....	16
IV.A.2.c. Solubilité.....	17
IV.B. Réactions liées au caractère nucléophile de l'atome d'azote.....	17
IV.B.1. Alkylation des amines.....	17
IV.B.2. Acylation.....	18
IV.B.3. Sulfonation.....	18

CHAPITRE 2 : BASES DE SCHIFF et leurs complexes

I. INTRODUCTION	21
II. Classification des bases de Schiff....	22
II.1. Bases de Schiff monodentate	22
II.2. Bases de Schiff bidentate	23
II.3. Bases de Schiff tridentate.....	24
II.4. Bases de Schiff tétradentate.	24
II.5. Bases de Schiff pentadentate.	25
II.6. Bases de Schiff hexadentate.....	26
II.7. Bases de Schiff heptadentate (N4O3 donneurs)	26
III. Formation de bases de Schiff à partir des acides aminés	26

III. Composé de coordination (complexe)	28
IV. Les métaux de transition.....	28
V. Structures géométriques des complexes	29
VI. Type des complexes de bases de Schiff.....	30
VII.1. Les complexes symétriques.....	30
VII.2. Complexe non-symétrique	31
VII. les généraux sur les complexes de base de schiff.....	32
CHAPITRE 3 : RADIOCRISTALLOGRAPHIE.	
Introduction.	34
I. Rayonnement électromagnétique pour la détermination de structure.....	34
II. Production des rayons X.....	36
II.1.Spectre d'une anticathode.....	37
II.2. Synchrotron.....	39
III. Diffraction par un cristal.....	40
III.A. Les conditions de Laüe et la relation de Bragg.....	41
IV.A.1. Condition de Laue.....	41
IV.A.2. La relation de Bragg	43
IV.B. Amplitude et intensité diffractées par un cristal.....	45

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE 1 : L'ACETATE D'ARGININIUM

Introduction.....	49
I.Synthèse L'acétate d'argininium.....	50
II. Étude cristalochimique.....	50
II.1. Enregistrement des intensités	50
II.2. Résolution et affinement	51
II.3. Description de la structure cristalline.....	52
II.3.a.Unité asymétrique.	53
II.3.b. paramètres géométriques.....	53
II.3.c. Structure cristalline.....	54
II.3.d. Liaisons hydrogène.....	57
II.3.d.1. Environnement des cations argininium.....	58
II.3.d.2. Environnement des anions acétate.....	59

CHAPITRE 2 : BASE DE SCHIFF : N-(2-Hydroxy-1-Naphthalidine) L-Arginine (HRN)

Introduction	61
I. Synthèse de N (2-hydroxy-1-naphthalidine) L-arginine (HRN).....	61
II. Étude cristalochimique.....	61
II.1. Enregistrement des intensités.....	61
II.2. Résolution et affinement.....	62
II.2.a. Résolution de la structure	62
II.2. b. Affinement de la structure	62
II.3..Description de la Structure cristalline.....	63
II.3.a. Unité asymétrique	64
II.3.b.Paramètres géométriques.....	64

II.3.c. La description de la structure cristalline.....	65
II.3.d. Les liaisons hydrogène.	68
II.3.d.1 Environnement des bases de schiff.....	70
II.3.d.2. Environnement des molécules d'eau.....	71

CHPITRE 3 : Complexe de cuivre et d'acide aminé : [Cu(MSA) (AOc)].5H₂O

Introduction.	74
I. Synthèse du complexe [Cu(méthylsalicylidène arginine) (OAc)].5H ₂ O	74
II. Étude cristallographique.....	75
II.1. Enregistrement des intensités.....	75
II.2. Résolution et affinement.....	76
II.3. Description de la structure cristalline.....	76
II.3.a Données cristallographiques.....	76
II.3.b. Unité asymétrique.....	77
II.3.c. Description de la structure cristalline.....	78
II.3.d. Liaisons hydrogène	81
II.3.d.1. Environnement des molécules d'eau.....	82
II.3.d.2. Environnement des molécules du complexe métallique.....	84
Conclusion générale	86

Références bibliographiques.

Annexes.

LISTE DES FIGURES

N°	TITRE	PAGE
1.01	forme générale des'acides α -aminés.	6
1.02	forme zwitterion des 'acides aminés	6
2	réaction montrant l'équilibre entre la formeneutre et zwitterion des Les acides aminés sont des ions zwitterions.	6
3	exemple d'un acide aminé (alanine) amphotères	7
4	représentation de Fischer des acides aminés L d'analogie stéréochimique avec les sucres L.	14
5	La thréonine et l'isoleucine et leursépimères.	15
6	Spectres d'absorption des aminoacidesaromatiques dans l'ultra-violet	16
7	Spectre d'émission de fluorescence du tryptophane et de la tyrosine	17
8	réaction d'Alkylation des amines	18
9	réaction d'acylation	18
10	Réaction de sulfonation.	19
11	Réaction de formation d'une base de Schiff	21
12	Exemple d'une base de Schiff monodentate	22
13	Exemple de base Schiff bidentate NN donneurs	23
14	Exemple de base de Schiff bidentateOO donneurs	23
15	Exemple de base de Schiff bidentateNO donneurs	23
16	Base de Schiff tétradentate (ONO donneurs)	24
17	Base de Schiff pentadentate (N ₂ O ₃ donneurs)	24
18	Base de Schiff pentadentate (N ₃ O donneurs)	25
19	Base de Schiffpentadentate (N ₂ O ₃ donneurs).	25
20	Base de Schiff pentadentate (N ₃ O ₂ donneurs).	25
21	Exemple d'une base de Schiff hexadentate	26
22	Bases de Schiff heptadentates (N ₄ O ₃ donneurs)	26
23	Bases de Schiff synthétisée par Al-Salami et ses collègues.	27
24	La passerelle des métaux de transition	28
25	Schéma de réaction entre la salicylaldéhyde et une diamine	31
26	Différents complexes non-symétrique de cuivre	32
27	spectre électromagnétique	34
28	La longueur d'onde (λ) est la distance entre deux maxima d'ondes successifs L'amplitude est la hauteur de l'onde mesurée à partir du centre	35
29	Tube à rayons X.	37
30	Le spectre émis par une anticathode de tungstène soumise à une différence de potentiel anode-cathode de l'ordre de 100 kV. ²	37
31	Schéma des niveaux d'énergie et les nombres quantiques qui leurs sont associés	38

32	L'accélérateur de particule	40
33	Sphère d'Ewald.	43
34	Réflexion sur les plans réticulaires (hkl). b. Démonstration de la loi de Bragg	45
35	Structure tridimensionnelle de la L-arginine.	49
36	Réaction de synthèse d'acétate d'argininium	50
37	Unité asymétrique de d'acétate d'argininium.	53
38	Projection de la maille suivant l'axe a.	54
39	Doubles chaînes cationiques et anioniques reliées chacune par un axe 21.	55
40	Projection de la maille suivant la direction [010]	55
41	Projection du contenu de la maille le long de la direction [001].	56
42	Différentes liaisons hydrogène présentes dans l'acétate d'argininium.	57
43	Liaisons hydrogène autour du cation argininium.	59
44	Liaisons hydrogène entourant les anions acétate.	59
45	Schéma réactionnel de la base de Schiff2HNA	61
46	Maille de 2HNAm montrant les molécules indépendantes cristallographiquement.	64
47	Projection de la maille suivant la direction [010].	66
48	Projection de la maille suivant c.	67
49	Projection de la maille suivant a	68
50	Différentes liaisons hydrogène présentes dans le ligand 2HNA	68
51	Liaisons hydrogène autour de la base de Schiff A au sein du composé (2).	70
52	Liaisons hydrogène autour de la base de SchiffB au sein du composé (2).	71
53	Liaisons hydrogène autour de la molécule d'eau A	72
54	Liaisons hydrogène autour de la molécule d'eau B.	72
55	Réaction de formation de la base de Schiff	74
56	Réaction de formation du complexe	75
57	Unité asymétrique du complexe [Cu(MSA) (OAc)].5H ₂ O	78
58	Projection de la maille du complexe [Cu(MSA) (OAc)].5H ₂ O suivant l'axe a	79
59	Projection de la maille suivant la direction [010].	80
60	Projection du contenu de la maille le long de le plan (ab).	80
61	Liaisons hydrogène autour du complexe [Cu(MSA) (OAc)].5H ₂ O dans la maille.	81
62	Liaisons hydrogène entourant les différentes molécules d'eau présentes au sein du complexe.	83
63	Figure6.09 : Liaisons hydrogène autour de la molécule du complexe [Cu(MSA) (OAc)]	84

Abréviations

(2HNA): N-(2-Hydroxy-1-Naphthalidine) L-Arginine.

[Cu(MSA) (AOc)].5H₂O : Complexe de cuivre et d'acide aminé.

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
1	Constantes caractéristiques des 20 acides aminés rencontrés dans les protéines.	8
2	Acides aminés aliphatiques.	9
3	Acides aminés aromatiques.	10
4	Acides aminés dicarboxyliques et leurs amides.	11
5	Acides aminés dibasiques.	12
6	Acides aminés alcools.	12
7	Acide aminés soufrés.	13
8	Aminoacide.	13
9	Propriétés physico-chimiques du Cuivre	29
10	Les longueurs d'onde des rayons X résultants des différentes anticathodes.	39
11	Collecte des données.	51
12	Résultats de l'affinement.	52
13	Données cristallographiques.	52
14	Valeurs de quelques angles et longueurs de liaisons du composé (2).	54
15	Liaisons hydrogène.	58
16	Collecte des données.	62
17	Affinement.	63
18	Données cristallographiques.	63
19	quelques liaisons et angles dans le composé (2)	65
20	Paramètres des liaisons d'hydrogène dans le ligand 2HNA.	69

21	Collecte des données.	75
22	Affinement.	76
23	Données cristallographiques.	77
24	Distances et angles autour du centre métallique.	79
25	Liaisons hydrogène dans le composé.	82

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale

La cristallisation est essentiellement une opération de séparation et de purification de produits minéraux ou organiques qui conduit, grâce à un changement d'état à partir soit de leur phase gazeuse ou liquide soit d'une solution au sein de laquelle le produit est dissous, à la formation de solides de structures généralement régulières et organisées. On ne distingue généralement que trois types de cristallisations selon que celles-ci ont lieu en phase gazeuse, en bain fondu ou en solution (est le type que nous avons adopté dans notre mémoire). Ces trois types ont deux étapes : la première est la nucléation ; c'est l'opération au cours de laquelle les cristaux vont apparaître, et la seconde étape est celle de leur croissance : les cristaux vont solution est initialement en phase liquide dans un solvant. Il est cristallisé au sein de la solution par évaporation de solvant et/ou par refroidissement de la solution. En sortie de procédé, on obtient ainsi deux ou trois phases [1], alors se développer dans la solution. Appelée aussi Cristallisation par « voie humide », le soluté dans la cristallisation en solution est initialement en phase liquide dans un solvant. Il est cristallisé au sein de la solution par évaporation de solvant et/ou par refroidissement de la solution. En sortie de procédé, on obtient ainsi deux ou trois phases :

- une phase vapeur (constituée de solvant pur).
- une phase solide cristallisée (qui peut contenir ou non du solvant).
- une phase liquide contenant du solvant et du soluté dissous.

La cristallisation dans notre travail est l'opération clé qui nous a permis de préparer des composés organiques, ces composés sont des dérivés d'acides aminés, des ligands bases de Schiff et leurs complexes de coordination issus de métaux de transition

Les complexes bases de Schiff sont intensivement étudiés à cause de la flexibilité synthétique, sélectivité et sensibilité envers une grande variété de métaux. Ils se sont révélés très utiles dans la catalyse, la médecine comme antibiotiques, agents anti-inflammatoires et également dans l'industrie comme composés possédant des propriétés anti-corrosives [2].

La chimie de coordination des complexes de cuivre(II) avec des ligands multidenté, en particulier avec les ligands bases de Schiff, a toujours été un sujet d'une attention considérable dû à ses applications diverse. Notre travail sera consacré à la synthèse d'un complexe en utilisant le cuivre (II) avec un ligand base de Schiff dérivée de l'arginine, ainsi qu'à la détermination de leurs structures à l'aide de la Diffraction des rayons X sur monocristaux.

[1] emilian, Kolair. .Aide-mémoire de génie chimique. Éditions De Dunod (france). 2013.4ème édition

[2] DERAFA, W. 2014. Synthèse de nouveaux complexes de bases de Schiff de métaux de transition non symétriques. Mémoire de magister. UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF.

Introduction générale

Le premier chapitre parle d'une façon générale de la classification et les propriétés des acides aminés. Ces derniers sont les unités de base utilisées pour la synthèse des bases de Schiff dans le deuxième chapitre dans lequel on parle des métaux de transition et les complexe de bases de Schiff-métaux de transition.

Le chapitre trois parle globalement de la radiocristallographie et la diffraction des rayons X. dans la partie expérimentale nous avons trois chapitres consacrés à la synthèse et l'étude cristallographique de trois composés qui sont : l'acétate d'argininium, la base de Schiff (N-(2-hydroxy-1-naphthalidine) L-arginine) et finalement le complexe métallique $[\text{Cu}(\text{MSA})(\text{OAc})].5\text{H}_2\text{O}$.

PARTIE I
ÉTUDE
BIBLIOGRAPHIQUES

Chapitre 01
Les acides aminés

I. Introduction

En 1839, le chimiste hollandais Gerrit MULDER publia des résultats sur l'analyse de la fibrine du sang, des albumines du sérum sanguin et de l'œuf. Ceux-ci indiquaient que c'étaient des composés quaternaires (C, H, O, N) avec des pourcentages quasiment identiques pour ces quatre atomes et qui contenaient des traces variables de soufre et de phosphore. En 1938, sur la suggestion du chimiste suédois BERZELIUS, MULDER désigna ces composés sous le nom de protéines (du grec : prééminence).

Après une période d'identification des unités de base composants les protéines ; les acides α -aminés, FISCHER et HOFMEISTER présentèrent chacun, le même jour, lors d'un congrès en 1902 le mode de liaison des acides aminés dans les protéines: la liaison peptidique[1]

Sur un ensemble de milliers d'aminoacides, pour le moment inventoriés, seuls 20 de ceux-ci composent les protéines en tenant compte du fait que certains aminoacides non standard, trouvés dans les protéines, sont modifiés après la traduction. Les noms de ces 20 aminoacides, dont le dernier à être caractérisé fut la thréonine en 1935, n'obéissent à aucune nomenclature et évoquent soit leurs sources, soit leurs propriétés physiques ou encore un quelconque caractère analytique

II. Définition.

Un acide aminé compte parmi les plus simples des molécules organiques. Sa forme générale(Figure1), Les acides aminés sont une classe de composés possédant sur leur carbone α des fonctions amines ($-\text{NH}_2$) et acides (COOH), un hydrogène et un radical R. Les acides aminés sont classés en différentes catégories suivant la propriété de leur chaîne latérale R. il existe ainsi 20 types dans le vivant, exception faite pour la glycine où $\text{R}=\text{H}$. Le carbone $\text{C}\alpha$ est chiral, ainsi chaque acide aminé existe sous la forme L qui est la plus courante et qui est métabolisée par les systèmes biologiques au cours de la traduction [2].

[1] Zidani ; S.2009. Influence des techniques de séchage sur la solubilité des protéines de la levure. Mémoire de magister. Université El Hadj Lakhdar. Batna.

[2] Sébastien Acket.2015. IMPLICATION DU METABOLISME CARBONE POUR UNE PRODUCTION DIFFERENTIELLE D'HUILE CHEZ LES PLANTES OLEAGINEUSES – LIN : MODELISATION DES SYSTEMES. Thèse de doctorat. UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE COMPIEGNE. France.

Chapitre 1 : les acides aminés

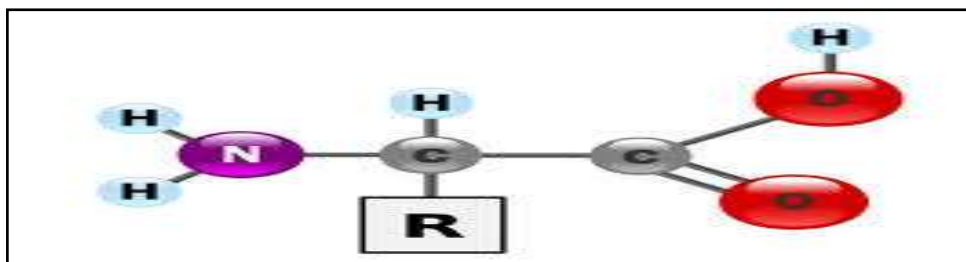


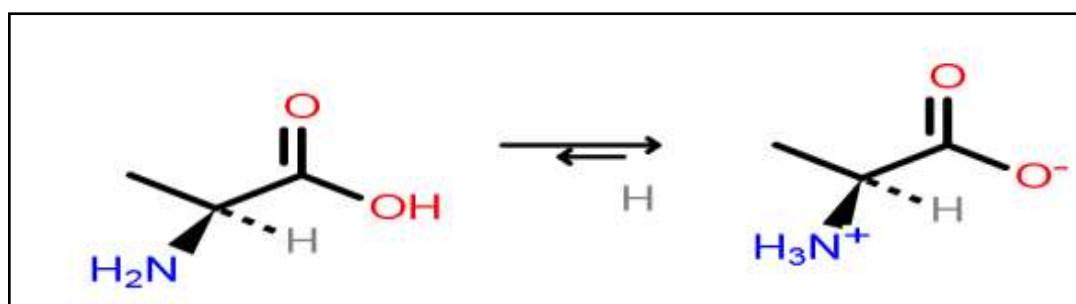
Figure 1.a: Forme générale des acides α -aminés.

Comme les acides aminés contiennent à la fois des groupes acides et basiques dans leur structure, ils donnent lieu à une réaction de neutralisation intramoléculaire qui les met sous forme d'ion dipolaire, ou zwitterion (de l'allemand zwitter qui signifie hybride).[3]



Figure 1.b : Forme zwitterion des acides aminés

La figure suivante représente un exemple du comportement zwitterion de l'alanine.



Alanine Non chargée

Forme zwitterion de l'alanine

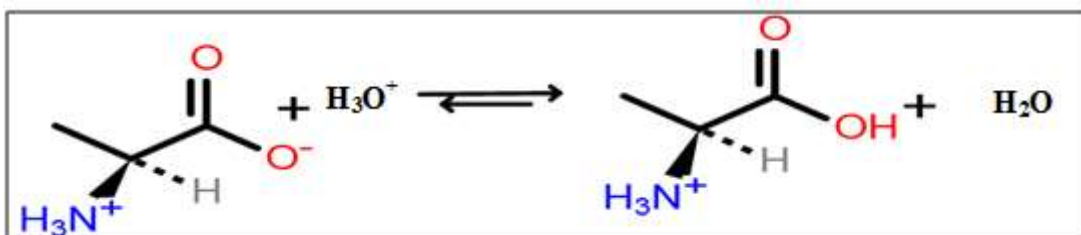
Figure 2 : Réaction montrant l'équilibre entre la forme neutre et zwitterion des acides aminés.

[3] John McMurry ,EricSimanek. chimie organique les grands principes.. Éditions De Dunod (france). .2007, 2^{ème} édition

Chapitre 1 : les acides aminés

Les zwitterions d'acides aminés sont une sorte de sel interne et présentent plusieurs propriétés des sels minéraux. Les acides aminés sont ainsi cristallisés, ont des points de fusion élevés et sont solubles dans l'eau et insolubles dans les hydrocarbures. De plus, les acides aminés sont amphotères : ils peuvent réagir soit comme acides, soit comme bases, selon les conditions. En milieu acides, un zwitterion d'acide aminé capte un proton pour donner un cation, tandis qu'en milieu basique, le zwitterion perd un proton pour former un anion.

En solution acide



En solution basique

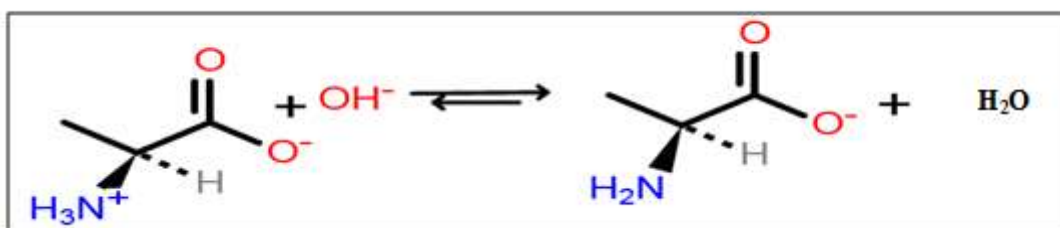


Figure 3: Exemple d'un acide aminé (alanine) amphotères.

Par conséquent, à un pH égal au pH isoélectrique (pHi), la charge de l'acide aminé est nulle. Le tableau suivant (tableau 1) regroupe les constantes caractéristiques des acides α -aminés [4].

[4] John McMurry, Eric Simanek. chimie organique les grands principes.. Éditions De Dunod (france). .2007, 2^{ème} édition . page508,509.

Chapitre 1 : les acides aminés

Tableau 1 : Constantes caractéristiques des 20 acides aminés rencontrés dans les protéines

Nom de l'acide aminé	abréviation	masse molaire	point isoélectrique	pK _{a1} α-COOH	pK _{a2} α-NH ₃ ⁺	pKa de la chaîne latérale
acides aminés neutres						
Alanine	Ala (A)	89	6	2,34	9,69	
Asparagine	Asn(N)	132	5,41	2,02	8,8	
Cystéine	Cys (C)	121	5,07	1,96	10,28	8,3
Glutamine	Gln(Q)	146	5,65	2,17	9,13	
Glycine	Gly(G)	75	5,97	2,34	9,6	
Isoleucine	Ile (I)	131	6,02	2,36	9,6	
Leucine	Leu (L)	131	5,98	2,36	9,6	
méthionine	Met (M)	149	5,74	2,28	9,21	
phénylalanine	Phe(F)	165	5,48	1,83	9,13	
proline	Pro (P)	115	6,3	1,99	10,6	
Sérine	Ser(s)	105	5,68	2,21	9,15	
Thréonine	Thr(T)	119	5,6	2,09	9,1	
Tryptophane	Trp (w)	204	5,89	2,83	9,39	
Tryrosine	Tyr (Y)	181	5,66	2,2	9,11	10,1
Valine	Val (V)	117	5,96	2,32	9,62	
acides aminés acides						
acide aspartique	Asp(D)	133	2,77	1,88	9,6	3,9
acide glutamique	Glu (E)	147	3,22	2,19	9,67	4,2
acides aminés basiques						
arginine	Arg(R)	174	10,76	2,17	9,04	12,5
histidine	His(H)	155	7,59	1,82	9,17	6,0
Lysine	Lys (k)	146	9,74	2,18	8,95	10,0

Chapitre 1 : les acides aminés

III. Classification des acides aminés.

Il existe plusieurs classifications des acides aminés. Ils peuvent être regroupés en fonction de la nature de leurs chaînes latérales, ou en fonction de la polarité et de la charge des chaînes latérales à pH neutre.

III.A. Classification en fonction de la nature de la chaîne latérale.

Sept classes d'acides aminés peuvent être définies par rapport à leurs chaînes latérales [1] :

III.A.1. acides aminés aliphatiques.

La chaîne latérale dans ce cas est une chaîne carbonée aliphatique linéaire ou ramifiée, comme s'est illustré au (tableau 2).

Tableau 2 : Acides aminés aliphatiques

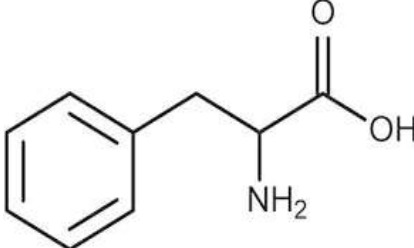
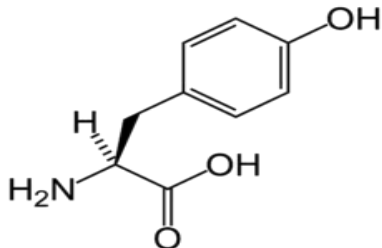
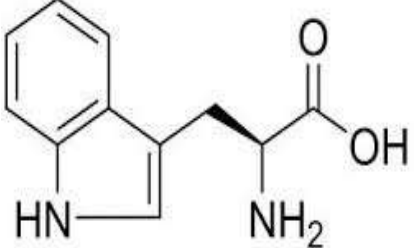
.1	Glycine (Gly, G) :	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$
2	Alanine (Ala, A) : R est un groupement méthyle	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>alanine</p>
3	Valine (Val, V) : R est un groupement isopropyle	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>valine</p>
4	Leucine (Leu, L) : R est un groupement isobutyle	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>leucine</p>
5	Isoleucine (Ile, I) : R est un groupement butyle secondaire	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>isoleucine</p>

Chapitre 1 : les acides aminés

III.A.2. acides aminés aromatiques.

La chaîne latérale contient un groupe aromatique (tableau 3) :

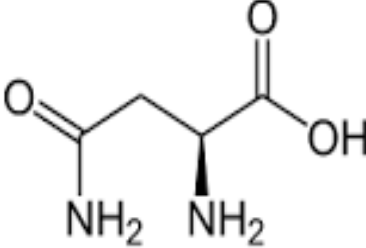
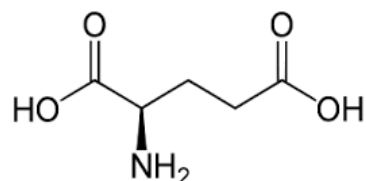
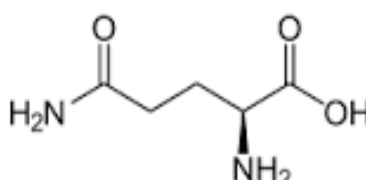
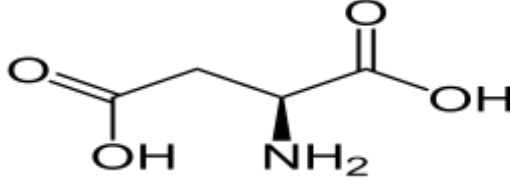
Tableau 3 : Acides aminés aromatiques

1	Phénylalanine (Phe, F) : R est un groupement phényle	
2	Tyrosine (Tyr, Y) : R est un groupement phénol.	
3	Tryptophane (Trp, W) : R est un groupement indole, La délocalisation des électrons supprime les propriétés basiques de l'azote : le doublet électronique n'est plus un accepteur de protons.	

III.A.3. acides aminés di carboxyliques et leurs amides

La chaîne latérale dans cette classe contient un groupement carboxyle libre ou sous forme d'amide (tableau 4).

Tableau 4: Acides aminés dicarboxyliques et leurs amides

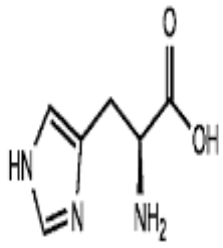
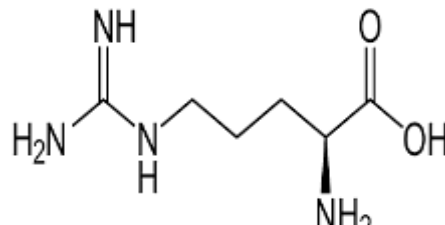
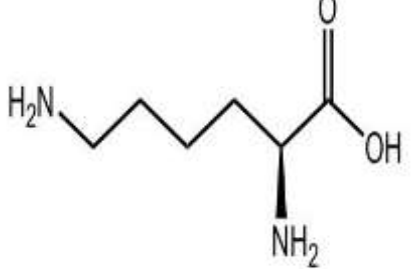
1	Asparagine (Asn, N) : amide de l'acide aspartique. Le groupement amide n'est pas protonable : le doublet électronique de l'azote est délocalisé.	
2	Acide glutamique (Glu, E) : Le groupement γ -carboxyle est ionisable. Il est chargé négativement à pH physiologique.	
3	Glutamine (Gln, Q) : amide de l'acide glutamique. Le groupement amide n'est pas protonable.	
4	Acide aspartique (Asp, D)	

III.A.4. acides aminés dibasiques

La chaîne latérale contient une fonction amine qui porte sous la forme acide conjuguée une charge positive (tableau 5).

Chapitre 1 : les acides aminés

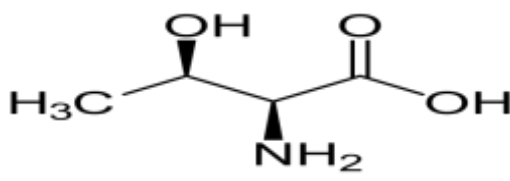
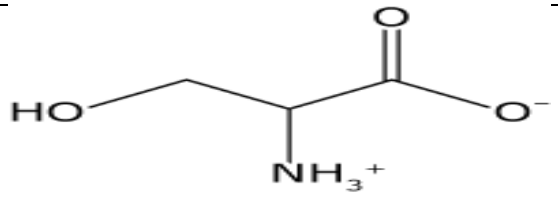
Tableau 5: Acides aminés dibasiques

1	<p>Histidine (His, H) : Le doublet libre de l'azote en position 3 du groupement imidazole est un accepteur de proton. Cependant, le doublet de l'azote en position 1 participe à la conjugaison des doubles liaisons et n'est pas disponible pour accepter un proton. Bien évidemment, les rôles des deux azotes peuvent être échangés (formes mésomères).</p>	
2	<p>Arginine (Arg, R) : La double liaison de l'azote α et les doublets libres des deux autres azotes du groupement δ-guanidyle forment un hybride de résonance. Seul le doublet de l'azote α est libre et peut fixer un proton.</p>	
3	<p>Lysine (Lys, K)</p>	

III.A.5. acides aminés alcools

La chaîne latérale pour cette classe d'acide aminé contient une fonction alcool. Les groupements -OH ne sont pas ionisables (tableau 6).

Tableau 6 : Acides aminés alcools

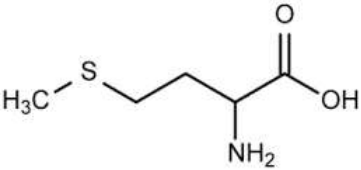
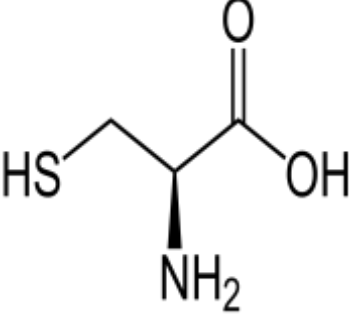
1	<p>Thréonine (Thr, T) : alcool secondaire</p>	
2	<p>Sérine (Ser, S) : alcool primaire</p>	

Chapitre 1 : les acides aminés

III.A.6. acides aminés soufrés

La chaîne latérale contient un atome de soufre seulement (tableau 7).

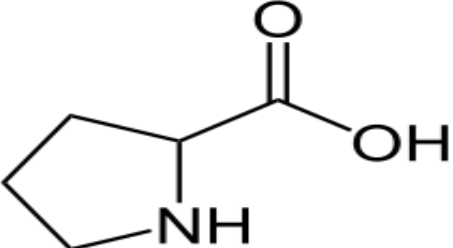
Tableau 7 : acides aminés soufrés

1	Méthionine (Met, M) : le groupement de la chaîne latérale est un thioéther.	
2	Cystéine (Cys, C)	

III.A.7. iminoacide

Le groupement amine de l'acide aminé dans ce cas est une amine secondaire ; une imine (tableau 8).

Tableau 8: Aminoacide.

1	Proline (Pro, P) : Le groupe α -aminé est engagé dans une structure cyclique. L'amine est une amine secondaire(imine) dont l'azote présente un doublet libre, accepteur de proton : la fonction de base d'unacide aminé est donc conservée.	
---	--	--

IV. Propriétés des acides aminés

IV.A. Propriétés physiques

IV.A.1. a .La chiralité

Les carbones α dans les acides aminés sont asymétriques, sauf dans le cas de la glycine $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$. Par conséquent, chaque acide aminé peut avoir deux formes énantiomériques mais la nature n'utilise qu'une d'entre elles pour construire les protéines. En projection de Fischer, les acides aminés naturels sont représentés en plaçant le groupement acide carboxylique au sommet, de façon similaire aux glucides puis en plaçant le groupement amine à gauche. Du fait de l'analogie stéréochimique avec les sucres de la série L, les acides α -aminés naturels sont souvent désignés comme des acides aminés L [5].

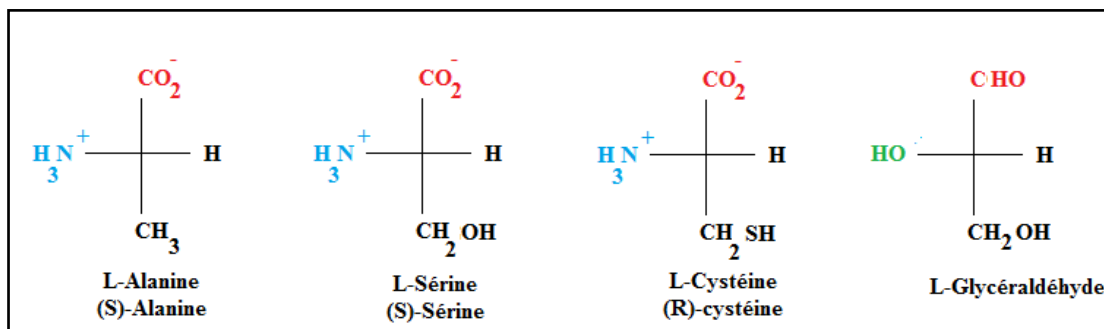


Figure 4 : Représentation de Fischer des acides aminés L d'analogie stéréochimique avec les sucres L.

IV.A.1.b .Cas d'acides aminés ayant un deuxième centre chiral

Le carbone 3 ($\text{C}\beta$) de la thréonine et de l'isoleucine est aussi un centre chiral : leur énantiomère(L) existera sous deux formes épimères. On affecte le préfixe "allo" à l'épimère que l'on ne retrouve pas dans les protéines :

[5] John McMurry ,EricSimanek. chimie organique les grands principes.. Éditions De Dunod (france). .2007, 2^{ème} édition page 507

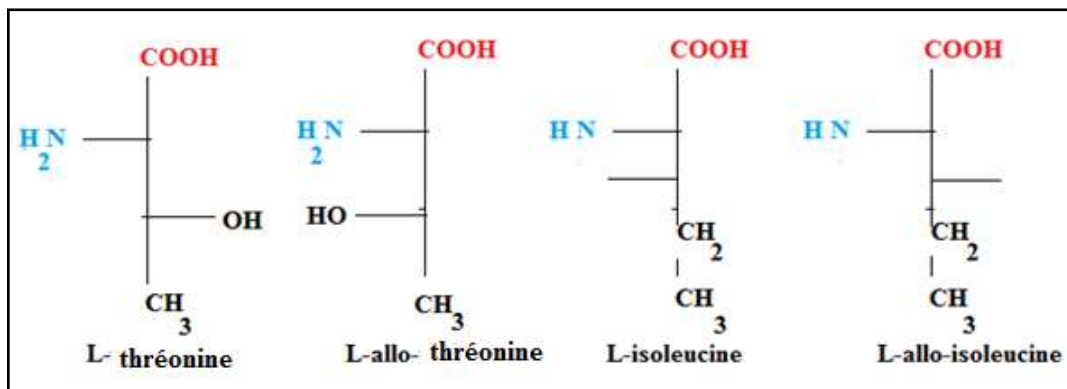


Figure 5 : la thréonine et l'isoleucine et leurs épimères.

Ainsi, en utilisant la nomenclature stéréochimique **R/S**, la thréonine est de configuration (2S, 3R), et l'isoleucine (2S, 3S).

IV.A.3.c. La racémisation et les acides aminés D

La racémisation est le passage d'un énantiomère à un autre. Certains microorganismes peuvent utiliser ou produire des aminoacides D.

Cette particularité augmente la résistance de ces peptides à la dégradation par des enzymes protéolytiques dont une spécificité est d'agir que sur des aminoacides de série L. Une solution d'acide aminé L évolue très lentement vers un l'équilibre racémique. Après la mort d'un organisme vivant qui ne contient que des aminoacides de série L, on aura une évolution lente vers l'équilibre racémique pour chacun d'entre eux. Par exemple, l'évaluation du rapport D/L de l'acide aspartique est utilisée comme méthode de datation de fossiles.

IV.A.2. Absorption et fluorescence

IV.A .2.a. Absorption

- les aminoacides n'absorbent pas la lumière visible, leurs solutions sont par conséquent incolores.
- les bandes d'absorption dans l'infrarouge sont caractéristiques de leurs chaînes latérales
- les chaînes latérales aromatiques des aminoacides ont des spectres d'absorption caractéristiques dans l'ultraviolet moyen :

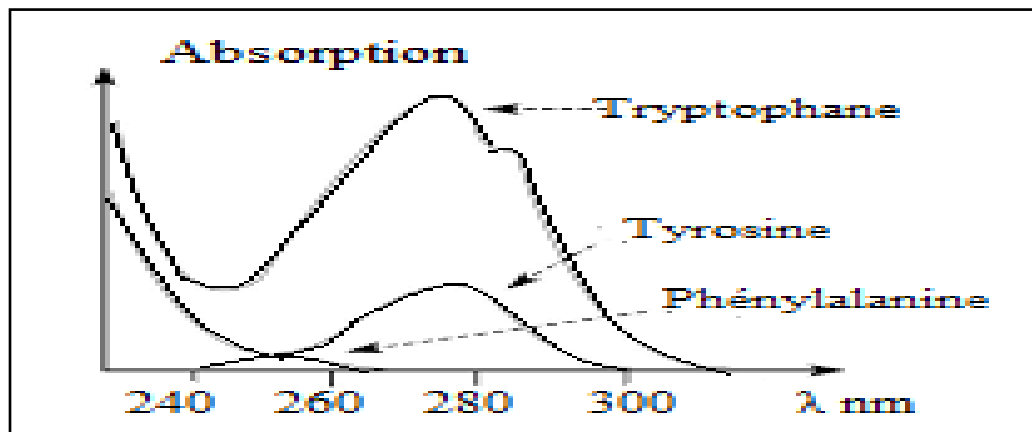


Figure 6 : Spectres d'absorption des aminoacides aromatiques dans l'ultra-violet

La phénylalanine absorbe peu et le tryptophane est 4 fois plus absorbant que la tyrosine au maximum d'absorption, proche de 280 nm. Cette propriété est très souvent utilisée pour le dosage des peptides et des protéines.

IV.A.2.b .Fluorescence.

Certaines molécules, lorsqu'elles sont excitées par une lumière incidente, à une longueur d'onde où elles absorbent ce rayonnement, émettent une lumière de longueur d'onde plus grande : c'est le phénomène de fluorescence qui est maximum pour une longueur d'onde excitatrice égale à leur maximum d'absorption. Cette émission est très dépendante des molécules voisines : cette dépendance permet des études fines de l'environnement des molécules fluorescentes.

Les différentes caractéristiques de l'émission de fluorescence : spectre, polarisation, rendement quantique et durée de vie de fluorescence ne constituent la signature d'une molécule que sous certaines conditions. En effet, ces paramètres dépendent fortement de l'environnement local de la molécule. Des changements plus ou moins importants peuvent se manifester sous l'effet de divers facteurs : le pH, la polarité, la présence d'ions ou les éventuelles interactions avec d'autres molécules [6].

C'est le cas du tryptophane et de la tyrosine dont la fluorescence permet l'étude de leur environnement proche dans les protéines (analyse de structure tridimensionnelle ou de mécanisme catalytique).

[6] Spencer BROWN et Christel POUJOL. Mieux comprendre les fluorochromes pour la microscopie. La Microscopie confocale Formation Permanente, CNRS, Gif-sur-Yvette. octobre 2011. Cours de biologie . Page 9.

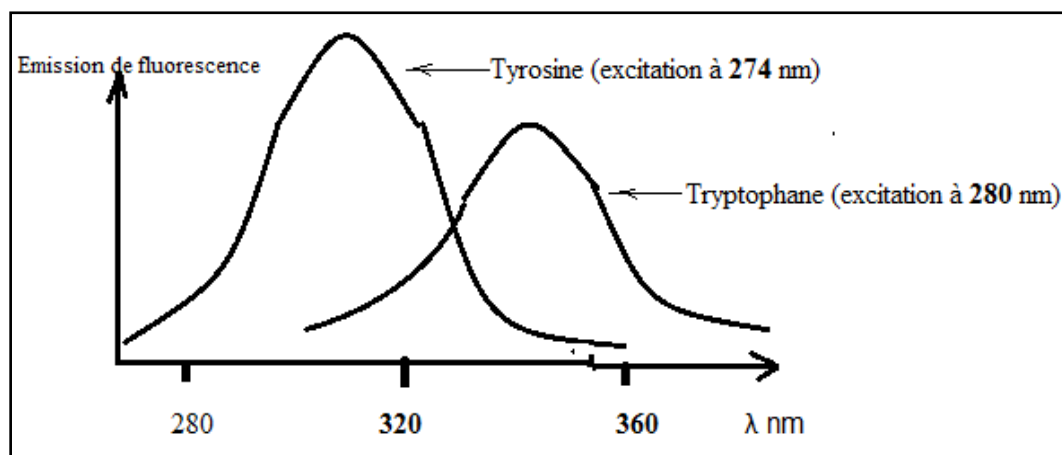


Figure 7 : spectre d'émission de fluorescence du tryptophane et de la tyrosine.

IV.A.2. c .Solubilité

La solubilité des aminoacides dans l'eau (de un gramme à une centaine par litre) va dépendre essentiellement de deux facteurs :

- le double groupement fonctionnel commun qui peut s'ioniser et donc favoriser la dissolution
- la chaîne latérale qui peut avoir un caractère plus ou moins polaire ou apolaire.

La solubilité dans les solvants organiques est faible de quelques mg/L et encore moins dans les solvants plus apolaires.

IV.B. Réactions liées au caractère nucléophile de l'atome d'azote.

IV.B.1. Alkylation des amines

La réaction suivante décrit l'action de dérivés halogénés sur les amines. Une amine, compte tenu de son caractère nucléophile, réagit sur un dérivé halogéné R-X selon la réaction classique de substitution nucléophile SN1 ou SN2. Ainsi, pour une amine primaire on aura un sel d'ammonium, possédant un caractère acide, qui réagira à son tour sur l'amine de départ pour mener à une amine de classe supérieure [7].

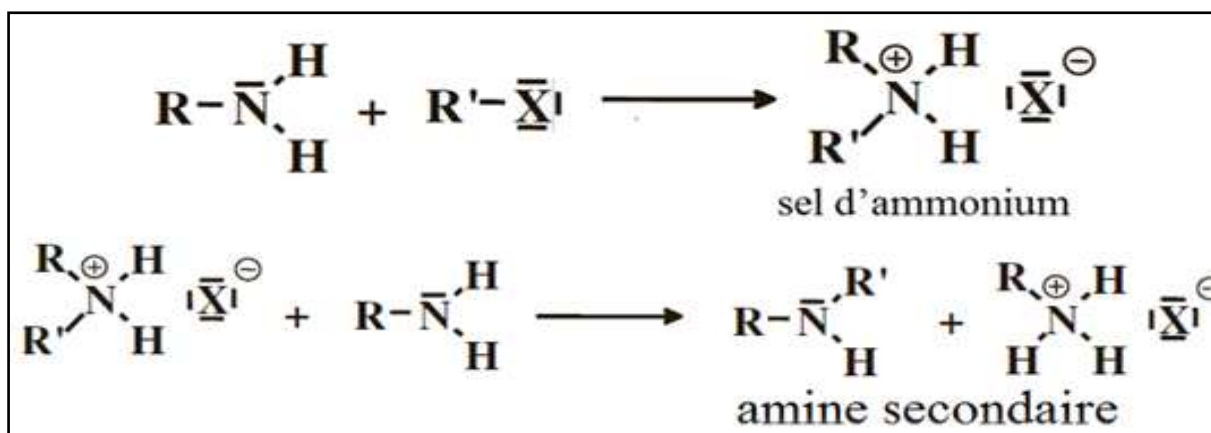


Figure 8 : réaction d'Alkylation des amines.

IV.B.2. Acylation

L'acylation s'effectue en faisant réagir un dérivé d'acide (halogénure d'acide ou anhydride) sur une amine primaire ou secondaire ; on obtient alors un amide :

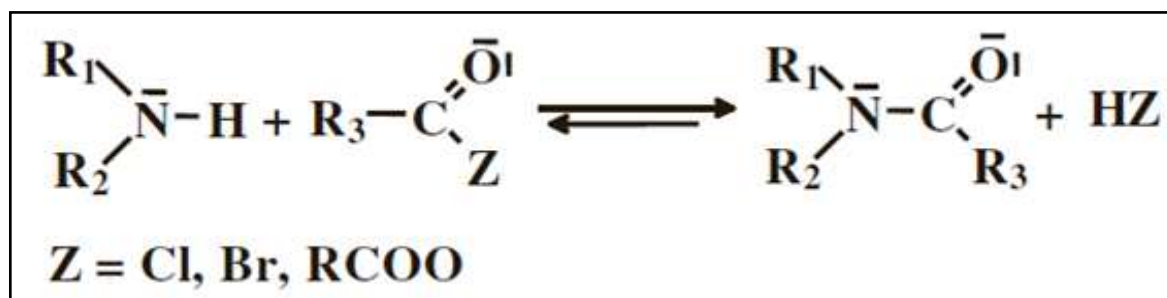


Figure 9 : réaction d'acylation

IV.B.3. Sulfonation

La réaction consiste à faire réagir une amine primaire ou secondaire sur un chlorure d'acide sulfonique RSO_2Cl :

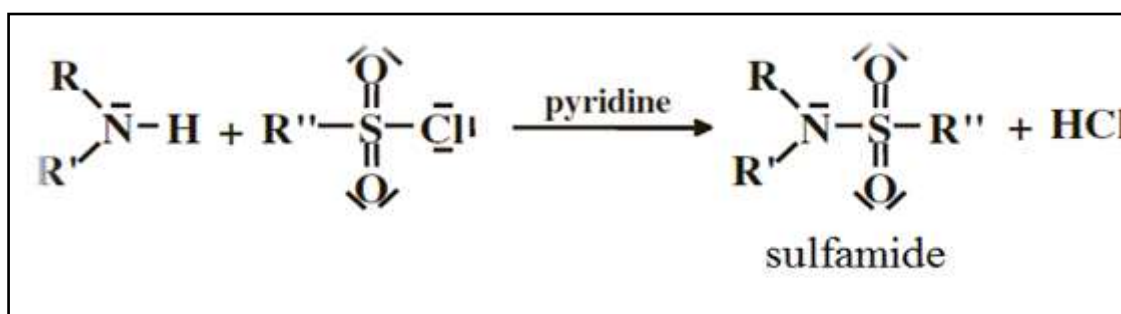


Figure 10 : Réaction de sulfonation [7].

CHAPITRE 02
BASES DE SCHIFF ET
LEURS COMPLEXES

I. Introduction

C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par Hugo Schiff, C'est ainsi que ces composés ont pris ensuite son nom (bases de Schiff)[1]. Les bases de Schiff appartiennent à une famille de composés chimiques contenant une double liaison carbone-azote en tant que groupe fonctionnel, où l'atome d'azote s'est relié au groupe aryle mais pas à l'hydrogène. La base de Schiff est synonyme d'azomethine.

Une base de Schiff est définie comme étant le produit d'une réaction d'amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde. Le produit obtenu suivant la séquence réactionnelle ci-dessous, renferme une fonction iminique:

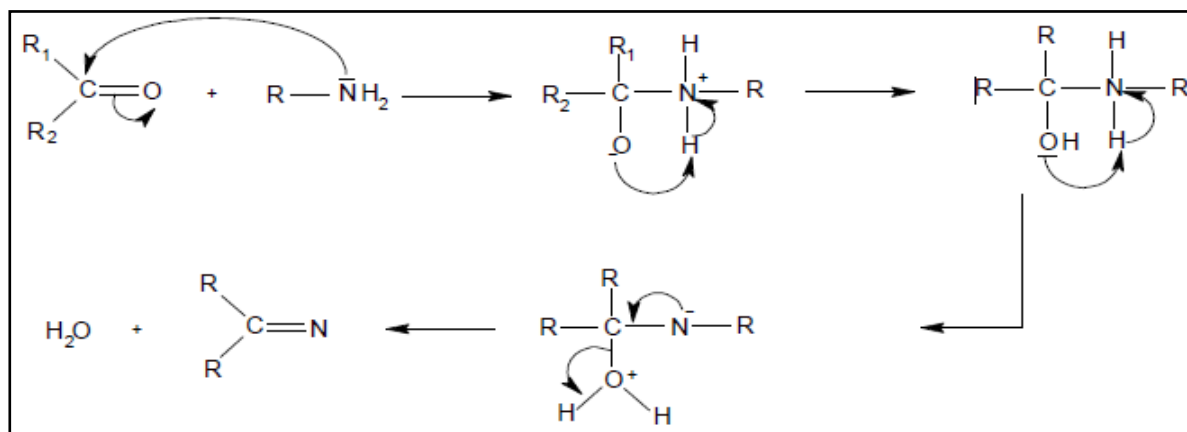


Figure11 : Réaction de formation d'une base de Schiff

La première étape dans cette réaction est une attaque nucléophile d'atome d'azote d'amine sur le carbone carbonyle, ayant pour résultat un intermédiaire normalement instable de carbinol amine,

La réaction peut s'inverser aux produits de départ, or quand on élimine le groupe d'hydroxyle, le lien de C=N est formé et le produit s'appelle l'imine. Beaucoup de facteurs affectent la réaction de condensation, par exemple le pH de la solution aussi bien que les effets stériques et électroniques du composé carbonyle et de l'amine. Dans les solutions acides l'amine est protonée, ainsi il ne peut pas fonctionner comme un nucléophile et la réaction ne peut pas procéder. En outre, dans des conditions très basique la réaction est gênée car les protons ne sont pas disponibles suffisamment pour catalyser l'élimination du groupe hydroxyle de carbinolamine.

[1] H.S.Schiff; Ann.Chim., (Paris), **131**, 118 (1964).

Chapitre2 : bases de schiff et leurs complexes

On note que dans cette réaction, l'élimination de l'eau est nécessaire pour pouvoir déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction iminique ; qui est la base de Schiff.

Généralement les bases de Schiff ont les groupes NO ou N₂O₂-donneur mais les atomes d'oxygène peuvent être remplacés par les atomes de soufre, d'azote, ou de sélénium. Bien que les bases de Schiff soient connues pour être de bons agents de chélation, et facilement préparées et caractérisées, peu d'intérêt a été donné à leurs utilisations pour des buts analytiques en raison de deux inconvénients sérieux, elles sont insolubles dans les solutés et elles se décomposent facilement dans les solutions acides, limitant leur utilisation dans des milieux basiques.

Cette famille de composés peut être divisée en deux groupes : des bases de Schiff symétriques et asymétriques. Les bases de Schiff issues du salicylaldéhyde peut peuvent être symétrique ou asymétrique mais celles synthétisées à partir des hydrazones sont asymétriques.

II.CLASSIFICATION DES BASES DE SCHIFF

A la base des nombreux sites de coordination, on peut classer les ligands bases de Schiff suivant le nombre de dents qu'elles portent. Ainsi, on a des bases de Schiff mono, bi, tri, tétra, pentadentés et polydentés.

II.1. Base de Schiff monodentate .

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison. Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthyl-amine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation:

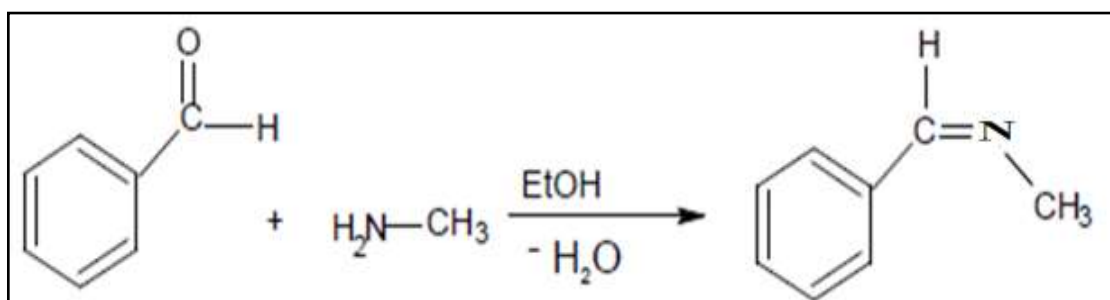


Figure12: Exemple d'une base de Schiff monodentate.

II.3. Base de Schiff tridentate.

L'utilisation des ligands tridentates dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate. Les ligands tridentates qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables [4].

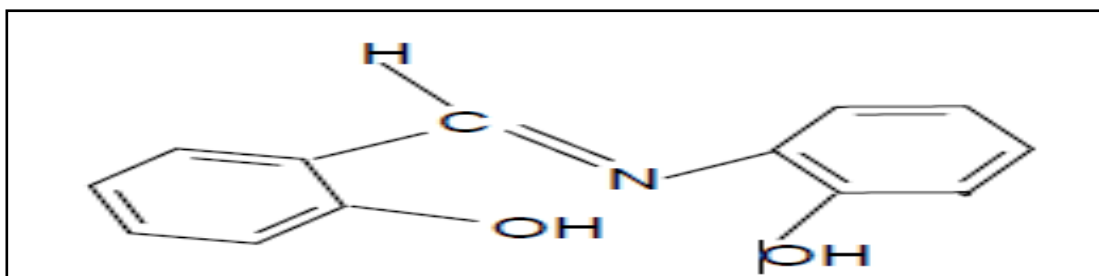
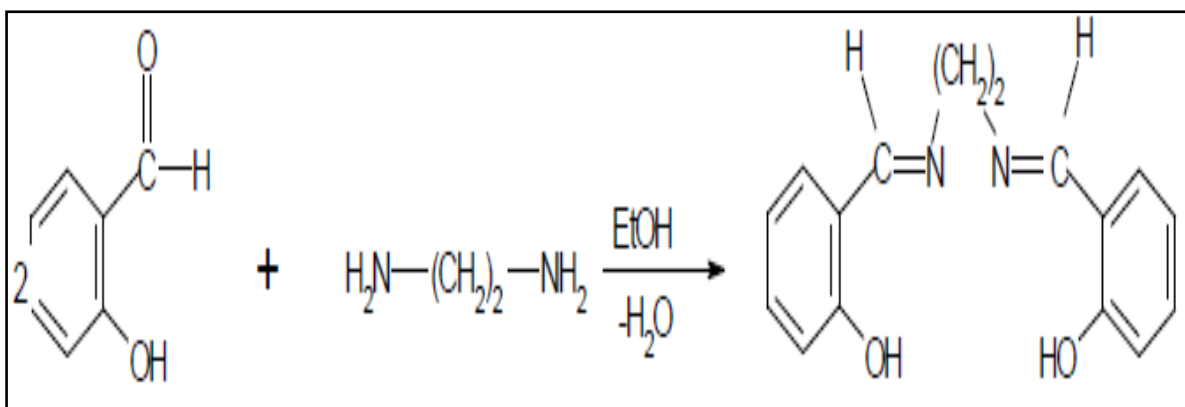


Figure 16 : Base de Schiff tridentate (ONO donneurs).

II.4. Base de Schiff tétradentate.

Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordiner les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisés par leur structures relatives. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive de l'acétophénone, de salicylaldéhyde ou d'autres composés apparentés [2].

- Type NNOO (N₂O₂) donneurs :



SalicylaldéhydeEthylène diamine

Base de Schiff (imine)

Figure 17: Exemple d'une base de Schiff tétradentate (N₂O₂ donneurs).

- Type NNNO (N_3O) donneurs :

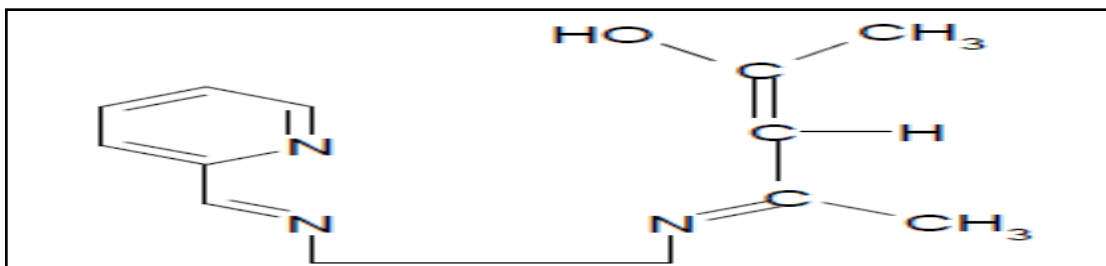


Figure 18 : Base de Schiff tétradentate (N_3O donneurs).

II.5. Base de Schiff pentadentate.

- Type NNOOO (N_2O_3) donneurs :

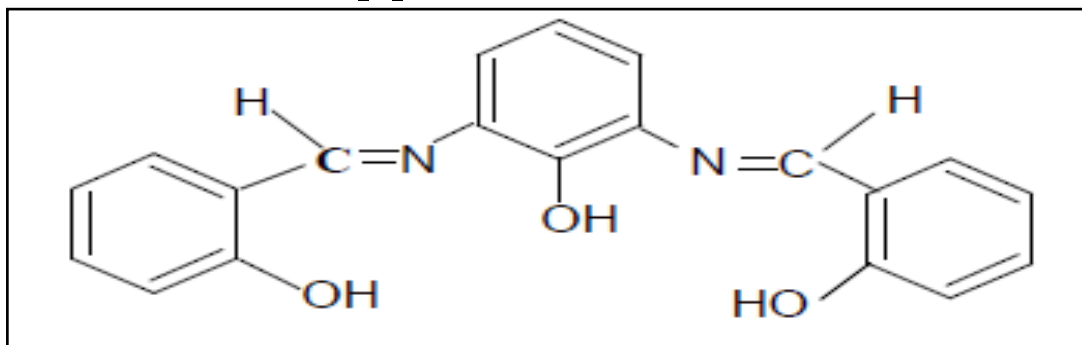


Figure 19 : Base de Schiff pentadentate (N_2O_3 donneurs).

- Type N_3O_2 donneurs :

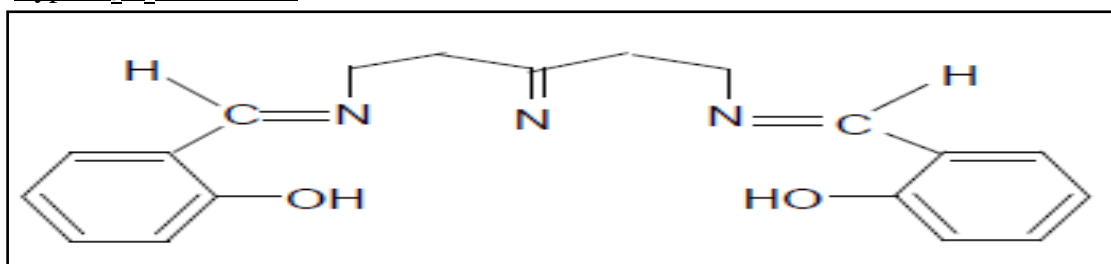


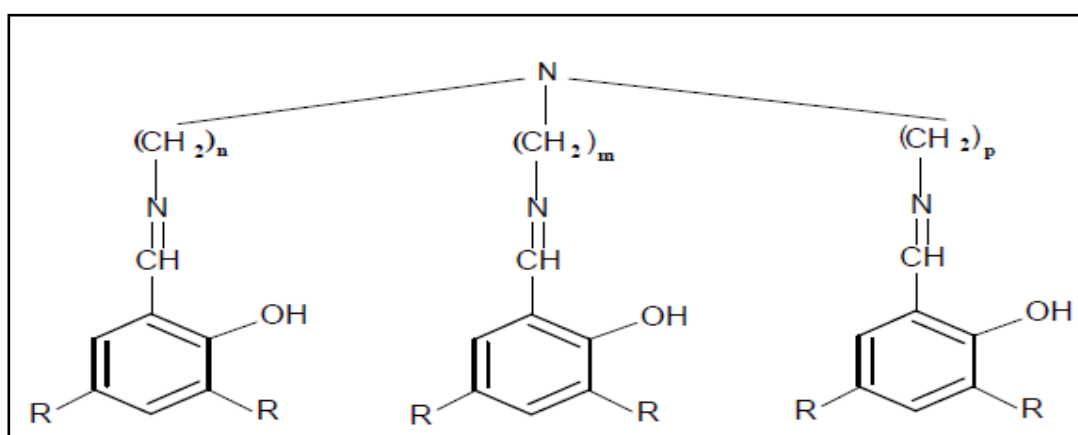
Figure 20 : Base de Schiff pentadentate (N_3O_2 donneurs).

II.6. Base de Schiff hexadentate:



Figure 21 : Exemple d'une base de Schiff hexadentate

II.7. Base de Schiff heptadentate (N_4O_3 donneurs)[2]



- (a):R=t-Bu, n=m=p=3. (d):R=H, n=m=p=3
 (b):R =t-Bu, n =m=3, p=2. (e):R=H, n=m=3, p=2.
 (c):R=t-Bu, n =m=p=2. (f):R=H, n=m=p=2;

Figure 22 : Bases de Schiff heptadentates (N_4O_3 donneurs)

III .Formation de bases de Schiff à partir des acides aminés

La plus simple base de Schiff dérivée d'acides aminés a été synthétisée par Al-Salami et ses collègues en 2014 en faisant réagir la glycine avec l'aldéhyde salicylique. La procédure générale de la synthèse des bases de Schiff consiste à chauffer un mélange de concentration équimolaire de salicylaldéhyde et d'acide aminé à une température appropriée pendant 30 minutes sous agitation continue dans un bain d'huile. Le même mode opératoire a été suivi par ces scientifiques afin d'avoir les bases de Schiff issues des acides aminés suivants : l'alanine, la phénylalanine, la valine et la Thréonine (Figure 23)[5].

[5] Bushra K Al-Salami, Amel H Mohammed and Kahtan A Askar.2014.Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, ISSN: 0975-8585.

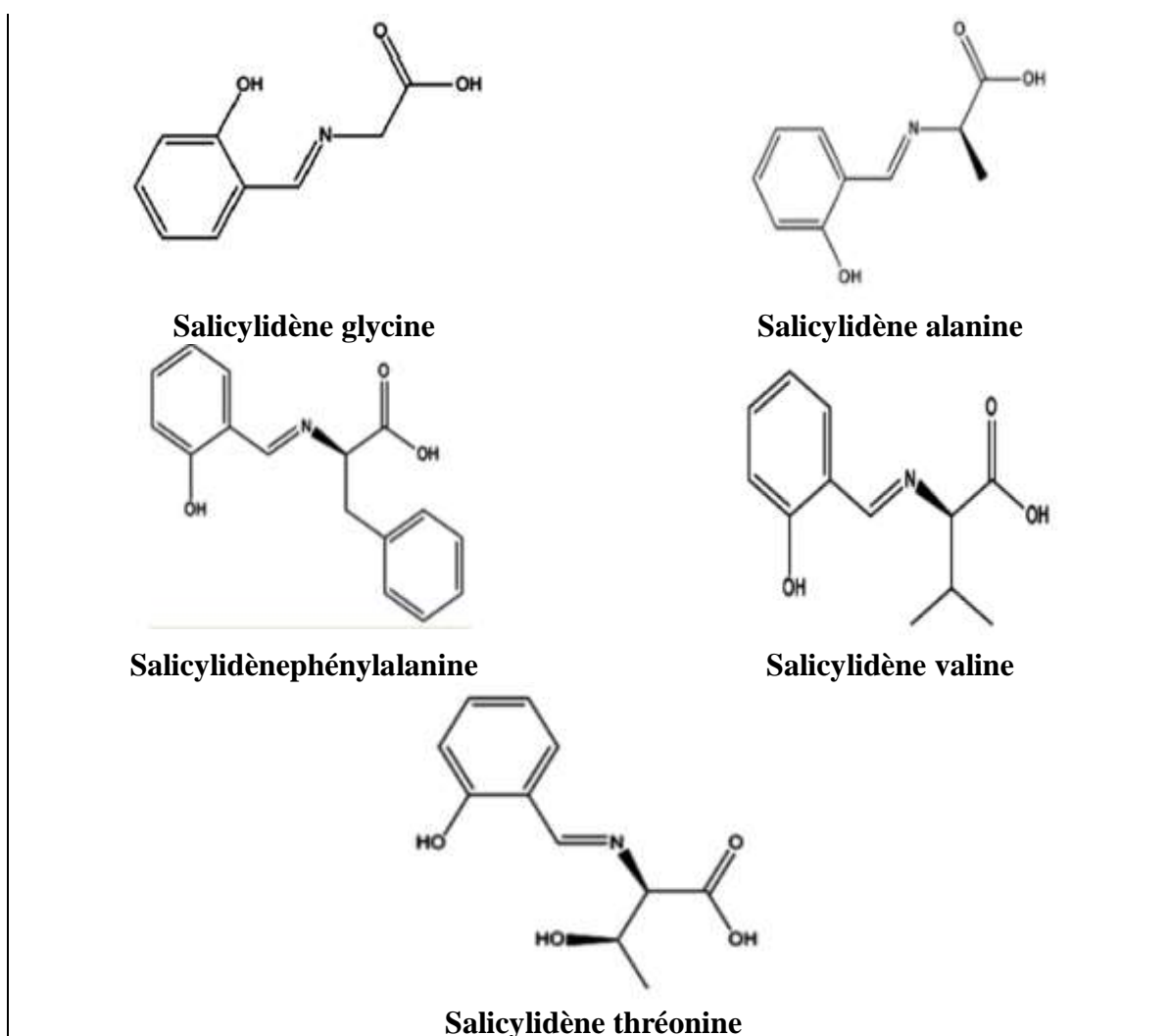


Figure 23 : Bases de Schiff synthétisée par Al-Salami et ses collègues

Ces cinq bases de Schiff sont préparées par condensation équimolaire de salicylaldéhyde et de l'acide aminé correspondant selon la réaction suivante.



R = -H, -CH₃, -CH₂-C₆H₅, -CH(CH₃)₃, -CH(OH)-CH₃

IV. Composé de coordination (complexe)

Un composé de coordination (ou un complexe) est un édifice moléculaire formé d'un centre métallique entouré de groupes donneurs d'électrons appelés ligands.

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

Chapitre 2 : bases de schiff et leurs complexes

V. Les métaux de transition

Les métaux de transition présentent une sous couche d'orbitale d incomplètement occupée en électrons. Les cinq orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon la règle de Hund. C'est un principe empirique, lorsqu'une couche d'orbitale est occupée par des électrons, la distribution s'effectue de manière à ce que les électrons occupent un nombre maximal d'orbitales de cette couche [6].

Les métaux de transition									
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112

Figure 24 : La passerelle des métaux de transition.

Le cuivre est l'un des métaux de transition, c'est un élément de groupe 1B avec l'or et l'argent. Le cuivre peut exister sous conditions normales dans quatre états d'oxydation, 0, 1, 2, 3. Le cuivre (0) (ex : le cuivre massif) est relativement inerte et est utilisé, dans la tuyauterie.

En présence de l'oxygène et avec des oxydants puissants, le cuivre (0) se dissout facilement. Le cuivre (1) forme surtout les coordinations 4- et 6- avec des structures tétraédrique ou octaédrique. Il est instable dans les solutions aqueuses à moins que complexé aux ligands non hydroxylés comme les thiols ou les thio-urées, mais il est stable dans quelques solvants non aqueux (acétonitrile) [7]. Les complexes de cuivre (I) sont facilement préparés à partir de solution aqueuse. 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 $(\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O})$ [7]. Le Cuivre (III) est relativement rare est seulement stabilisé par les ligands rigoureux tel que O^{2+} ou F^- , comme dans le NaCuO_2 et K_3CuF_6 .

Tableau 9 : Propriétés physico-chimiques du Cuivre [8]

[6] DERAFA, W. synthèse de nouveaux complexes de bases de Schiff de métaux de transition non symétriques. Mémoire de magister. UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF.

[7] H.S Schiff; Ann. Chim., **131**, 118 (1864).

[8] DAR KEBIRA, F. 2013. Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre. Mémoire DE MAGISTER. UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID –TLEMCEM.

Chapitre2 : bases de schiff et leurs complexes

Classification périodique	IB
Numéro atomique	29
Masse volumique (g/cm ³) à 20°C	8.96
Masse atomique (g/mol)	63.54
Couche externe électronique	4s ² 3d ⁹
Rayon ionique (nm)	0,075
Volume molaire (cm ³ /mol) à 20°C	7,11
Electronégativité de Pauling	1,9
Energie de première ionisation (kJ/mol)	178
Energie de fusion (kJ /mol)	13,05
Energie de vaporisation (kJ/mol)	300,3
Pression de vapeur (Pa)	0,0505 (1084,4 °C)

VI. Structures géométriques des complexes

La structure géométrique d'un complexe de coordination dépend de son nombre de coordination. Il est égal au nombre de ligands liés au métal. Les nombres de coordination les plus fréquents sont 4 et 6. Le nombre de liaisons métal-ligand dépend de la taille, de la charge et de la configuration électronique de l'ion métallique. La plupart des ions peuvent accepter plusieurs nombres de coordination, adoptant alors des géométries différentes.

De nos jours, le nombre de coordination d'un atome est compris entre 2 et 12. Pour les métaux de transition de la série 3d, tels que cuivre etc.

L'importance des propriétés des complexes est essentiellement imputable à la facilité de synthèse de ces composés ainsi que de leur versatilité structurale. Ces composés peuvent former des liaisons de coordinence en particulier avec les métaux de transition à cause de leurs propriétés complexantes [9].

VII. Type des complexes de bases de Schiff.

Les ligands bases de Schiff peuvent former des adduits ou des chélates avec les métaux de transition selon les conditions de réactions utilisées. La littérature en a consacré beaucoup d'efforts à la chimie de coordination particulièrement au cours des deux dernières décennies ou l'on a assisté à une production scientifique extrêmement fertile compte tenu d'une activité de recherche très intense. Dans ces travaux, on note qu'ils sont focalisés

[9] MORTAD, I, R. 2015.Complexes de cuivre avec des ligands de type salen : synthèse et caractérisation..Mémoire de master. UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMSEN.

Chapitre2 : bases de schiff et leurs complexes

essentiellement sur la complexation des ligands bases de Schiff avec les métaux de transition. Ces ligands sont en général des molécules organiques possédant des atomes donneurs d'électrons au sens de Lewis. Ces composés peuvent alors être classifiés comme monodentate, bidentate et polydentate basés sur le nombre de sites de coordination du ligand[6].

Dans ce contexte, on peut noter dans ces complexes phénomènes géométriques faisant d'eux des espèces totalement symétriques et d'autres non symétriques suivant leurs structures moléculaires. Alors, il devient ainsi possible de proposer les catégories de complexes suivantes:

VII.1. Les complexes symétriques

Les complexes bases de Schiff symétriques sont les plus étudiés et la grande partie des contributions de la littérature est focalisée essentiellement sur les complexes tetra dentés, ils sont obtenus par condensation de salicylaldéhyde ou de ses dérivés avec une diamine selon la figure 25[9].

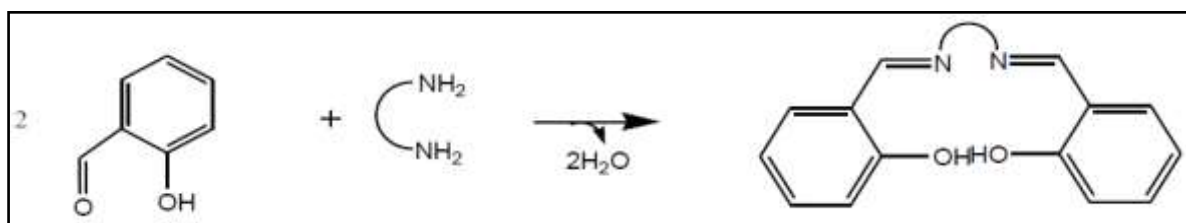


Figure 25 : Schéma de réaction entre la salicylaldéhyde et une diamine [10].

VII.2. Complexe non-symétrique.

Ils sont obtenus à partir des ligands non-symétriques dans lesquels on utilise des demi-unités comme précurseurs de synthèse. Les travaux consacrés à la synthèse et la caractérisation de ces composés sont peu nombreux, parmi eux : on signale qu'Adhikary et coll[11], ont étudié la synthèse des dérivés de bases de Schiff d'azidotridentates du complexe de Cu (II), ils ont isolé deux types de complexes ayant des propriétés magnétiques différentes. En outre, Costes et coll[12]ont synthétisé des complexes de cuivre de base de Schiff non-symétriques d'un ligand polydentate et des différentes diamines en absence et en présence d'une base[9].

[10]. Chiboub Fellah, F. Z, Synthèse et détermination structurale de complexes de métaux de transition et d'entités 3d-4f. thèse de Doctorat. (2008). Université de Tlemcen,.

[11] Gurumoorthy, P.; Mahendiran, D., Journal of Molecular Structure 2015, (1080), 88-98; (b) Adhikary, C.; Mal, D., polyhedron 2006, 25 (11), 2191-2197.

[12]. Costes, J.-P.; Felah, F. Z. C., Polyhedron 2013, 52, 1065-1072.

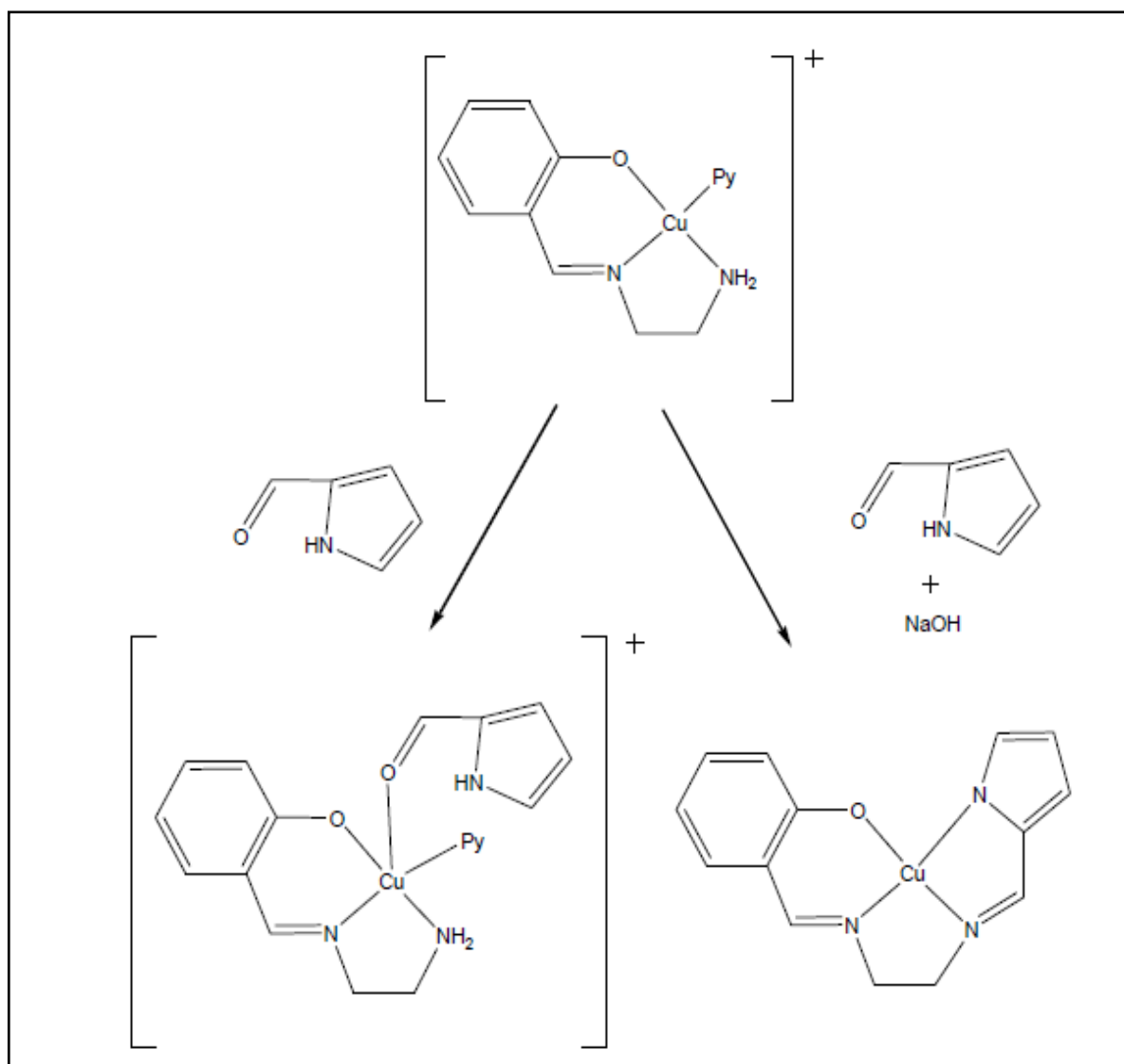


Figure 26 : Différents complexes non-symétrique de cuivre.

VIII. L'importance des complexes de base de schiff.

Grace à leurs importances dans la vie humaine, les complexes de bases de Schiff sont employés dans divers domaines, parmi lesquels on cite leurs utilisations dans: la catalyse, la biologie, polymères et peintures. Ils sont également utilisées comme agents enzymatiques [8].

VIII.1. En catalyse

Les bases de Schiff ou leurs complexes avec des métaux de transition sont employés dans plusieurs types de réactions, on cite par exemple: des réactions d'époxydation, d'hydrolyse et des réactions de décomposition. Des complexes de Co(II) avec les bases de

Chapitre2 : bases de schiff et leurs complexes

Schiff sont utilisés dans l'époxydation d'oléfines. Certains complexes de cuivre, attaches à des acides [5].

VIII.2. En biologie

Ils possèdent plusieurs applications, parmi lesquelles, leur application comme antimicrobien; les bases de Schiff d'acide aminé et leurs complexes avec le Cobalt et le Ferre montrent une activité bactériostatique vers *B. Sublitis*, *E. Coli* et *S. Aureus* [13]. Cependant, les complexes de Zn(II), Cd(II), Ni(II) et Cu(II) avec les bases de Schiff composés du furfural, semicarbazide et avec la diamine furfuralidene montrent une activité antibactérienne. Ces composés peuvent avoir d'autres applications biologiques en tant qu'agents: antifongiques, antiviraux, insecticides, anti-inflammatoires, anti-tumeur et cytotoxiques.

VIII. 3. En tant que polymère.

Ils sont utilisés notamment dans la dégradation de résines (gomme) naturelles, comme initiateur d'émulsion polymérique et la copolymérisation des monomères de diényle et vinyle.

VIII.4. En magnétisme.

Ils sont utilisés comme aimants moléculaires (de tailles étendues) ou molécules à haut spin (de tailles nanométriques) [5].

[13].(Y. Ma, Y. Fan, D.Y. Wang, Chem. Abstr. 2005, 143, 3996).

CHAPITRE 3
Radiocristallographie

Chapitre 03: radiocristallographie

Introduction.

Historiquement, les molécules organiques étaient analysées en les brûlant. En examinant les quantités relatives de gaz qui étaient produites, on pouvait obtenir les ratios de carbone, oxygène, azote et hydrogène contenue.

Ces analyses élémentaires sont encore utilisées aujourd'hui, mais cette méthode simple ne nous donne aucune information sur la façon dont les atomes sont liés entre eux.

De nos jours, nous utilisons des méthodes bien plus sophistiquées, chacune d'elles offrant des informations structurales différentes [1].

I. Rayonnement électromagnétique pour la détermination de structure.

Le rayonnement électromagnétique est commun à la plupart des techniques de caractérisation que nous allons étudier dans ce chapitre.

Le rayonnement électromagnétique c'est la lumière : non seulement la lumière que nous percevons mais également celle que nous ne pouvons pas percevoir même si le spectre électromagnétique (figure 27) représente un domaine continu d'énergie, il peut être divisé en régions telle que la lumière visible, les rayons X et les micro-ondes

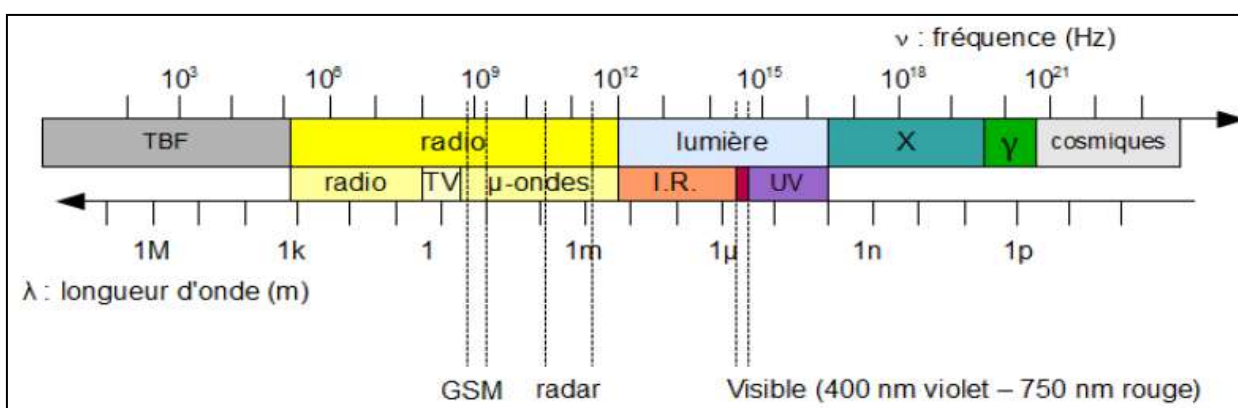


Figure 27 : Spectre électromagnétique

[1]John McMurry ,EricSimanek. chimie organique les grands principes.. Éditions De Dunod (france).

.2007, 2ème édition.[page:430,431]

Chapitre 03: radiocristallographie

Le rayonnement électromagnétique est caractérisé par une fréquence, une longueur d'onde et une amplitude (figure 28). L'énergie de la lumière est proportionnelle à sa fréquence ν , qui est le nombre d'ondes qui passent par un point fixe par unité de temps. Plus d'ondes signifie plus d'énergie.

Ainsi une lumière de longueur d'onde plus courte est supérieure en énergie car plus d'ondes peuvent passer par un point fixe par unité de temps.

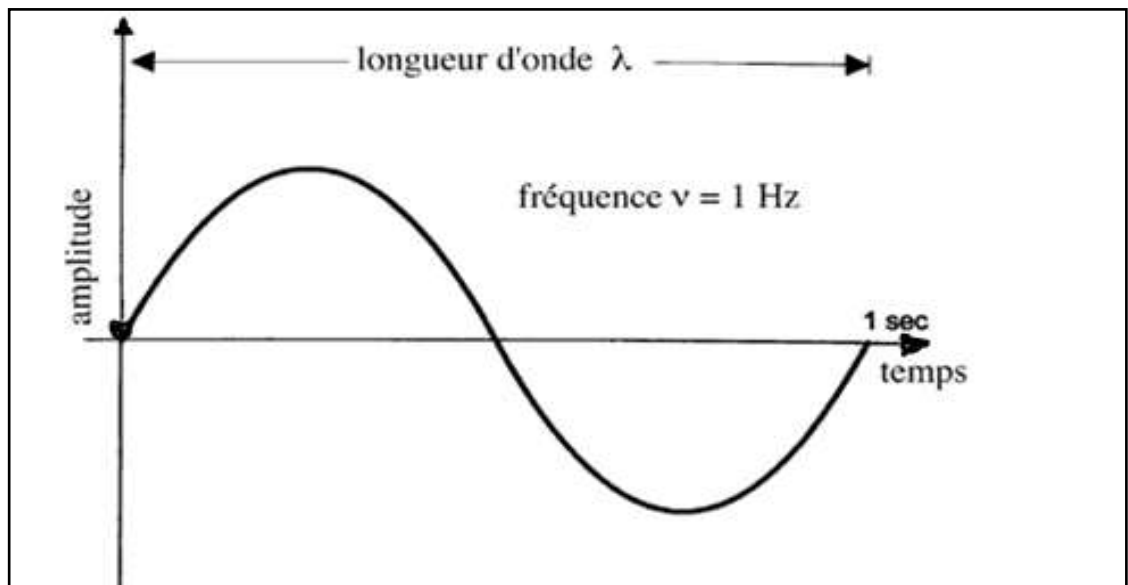


Figure 28 : Une onde avec sa longueur d'onde (λ) (distance entre deux maxima d'ondes successifs) et son amplitude (hauteur de l'onde mesurée à partir du centre).

La longueur d'onde λ du rayonnement électromagnétique peut être calculée à partir de la fréquence ou l'énergie grâce à l'équation:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{ou} \quad \lambda = \frac{hc}{\varepsilon}$$

L'amplitude est la hauteur de l'onde, mesurée à partir du point équidistant entre le sommet et la creux de la vague. L'intensité du rayonnement, que ce soit un rayon faible ou une lumière éblouissante, est proportionnelle au carré de l'amplitude de l'onde.

Les renseignements les plus précieux sur la structure des cristaux sont fournis par la radiocristallographie. Les cristaux diffractent en effet les rayons X ayant des longueurs d'onde autour de 1 \AA , qui sont de l'ordre des distances entre atomes dans les solides.

Chapitre 03: radiocristallographie

Grâce à la régularité de l'arrangement des atomes dans les cristaux, des interférences constructives se produisent dans les rayons X diffusés par la matière solide et des pics de diffraction apparaissent dans certaines directions déterminées [2].

II. Production des rayons X.

Ils ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par Von Laue.

Ultérieurement, Barkla a montré le caractère transversal de ces ondes établissant ainsi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques [3].

Les rayons X sont produits dans les diffractomètres et les appareils de radiologie par bombardement sous vide d'une cible de métal (souvent du cuivre, mais aussi du molybdène, du cobalt, du fer ou du chrome, plus rarement d'autres métaux) par des électrons animés d'une grande énergie cinétique.

Ces électrons sont préalablement émis par un filament chauffé par un courant et accélérés par une grande différence de potentiel (de l'ordre de 30 à 40 kV).

Le trajet des électrons se fait dans un tube vide d'air (tube de Coolidge).

Le métal bombardé (appelé anticathode ou anode) absorbe les électrons et émet dans tout l'espace des rayons X polychromatiques (longueurs d'onde de quelques dixièmes à quelques Å). Sans arrêt bombardé par les électrons, le métal de l'anode chauffe aussi considérablement et fondrait rapidement s'il n'était pas continuellement refroidi par un courant d'eau.

Quatre fenêtres (en Be, à peu près transparent aux rayons X) ouvertes dans quatre directions différentes, sont aménagées dans la paroi du tube, et les pinces de rayon émergent dans l'air sont utilisées pour les expériences[1].

[2] Michel GUYMONT. Structure de la matière *Atomes, liaisons chimiques et cristallographie*. Éditions De B E L I N. 2003. N° d'édition : 003631-01.

[3] Jean-Jacques Rousseau. Alain Gibaud. CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE et RADIOCRISTALLOGRAPHIE Éditions De Dunod (France). 2007, 3^{ème} édition

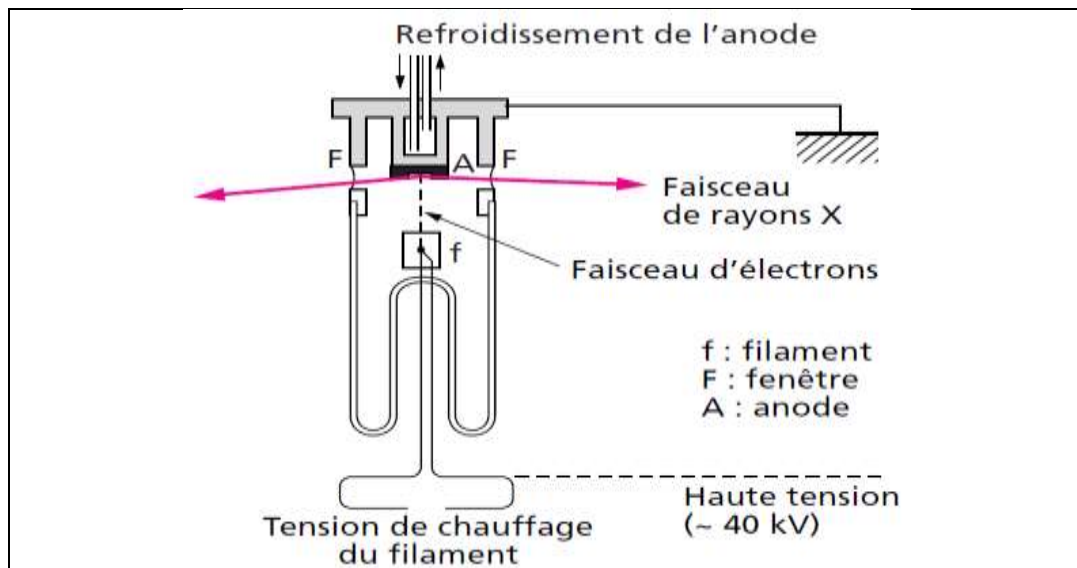


Figure29 : Tube à rayons X.

II.1. Spectre d'une anticathode :

Le spectre d'émission est constitué par un fond continu auquel se superpose un spectre de raies. ($K_\alpha, K_\beta, L_\alpha, \dots$) Les raies se regroupent en séries (K, L, M...) et une étude fine montre que ces raies ont une structure assez complexe. L'intensité des raies est très supérieure à celle du fond continu (facteur >100 pour la raie K_α d'une anticathode de cuivre) [2].

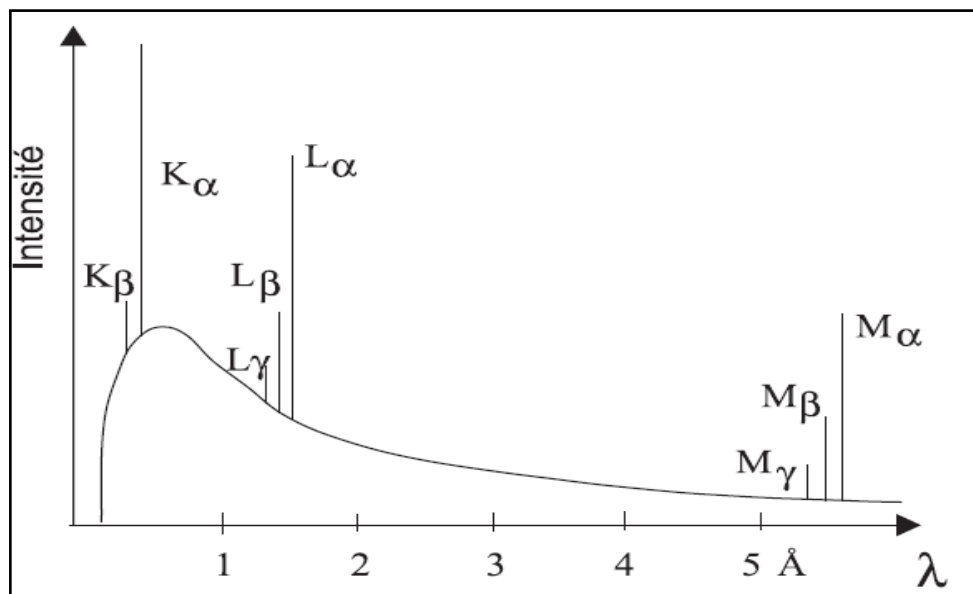


Figure 30 : Le spectre émis par une anticathode de tungstène soumise à une différence de potentiel anode-cathode de l'ordre de 100 kV[2].

Le spectre de raie est caractéristique du métal qui constitue la cible. Il résulte de transitions électroniques entre des niveaux des atomes de la cible. Les photons du spectre continu ont des énergies suffisantes pour provoquer l'ionisation de couches électroniques profondes de l'atome.

Chapitre 03: radiocristallographie

L'atome quitte cet état excité par des transitions radiatives internes mais un atome ionisé dans la couche K n'émet pas nécessairement un photon K : l'énergie libérée par le saut sur la couche K d'un électron d'une couche externe peut aussi servir à l'éjection d'un électron (émission Auger).

Les règles de la physique atomique permettent d'interpréter complètement les spectres de raies des rayons X[2].

La **figure 31** .donne le schéma des niveaux d'énergie ainsi que les transitions électroniques observées lors de la production des rayons X

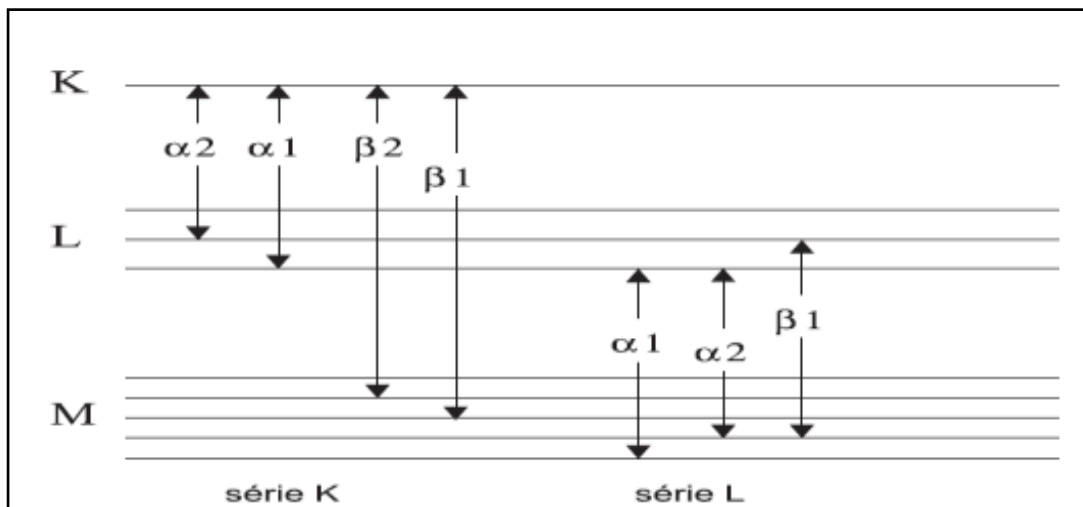


Figure 31 : Schéma des niveaux d'énergie et les nombres quantiques qui leurs sont associés [2].

Les longueurs d'onde caractéristiques des principales anticathodes utilisées en radio cristallographie sont indiquées dans le tableau 10. (La valeur retenue pour la radiation $\lambda_{K\alpha 1 Cu}$ est 1,540597415 Å.)

Chapitre 03: radiocristallographie

Tableau 10 : Les longueurs d'ondes des rayons X résultants des différentes anticathodes[4]

Anticathode		Longueurs d'onde (Å)			Seuil V_K (volt)
Nature	Z	$K\alpha_2 - K\alpha_1$	$K\beta$	Limite	
Chrome	24	2, 2935 – 2, 2896	2,0848	2,07	5950
Fer	26	1, 9399 – 1, 9360	1,7565	1,743	7100
Cobalt	27	1, 7928 – 1, 7889	1,6208	1,608	7700
Nickel	28	1, 6616 – 1, 6578	1,5001	1,488	8300
Cuivre	29	1, 5443 – 1, 5406	1,3922	1,38	9000
Molybdène	42	0, 7135 – 0, 7093	0,6323	0,6198	20000
Tungstène	74	0, 2138 – 0, 2090	0,1844	0,1783	69500

II.2. Synchrotron.

Une autre façon de produire des rayons X actuellement est d'obtenir le rayonnement X dû à des électrons e^- ou des positons e^+ accélérés dans un accélérateur de particules appelé synchrotron.

C'est un grand instrument coûteux et peu de centres de recherches en possèdent. Les rayons X émis sont intenses et continus. Lorsqu'une particule chargée est soumise à un champ magnétique, elle suit une trajectoire circulaire ou spiralée.

Elle subit une accélération et émet donc un rayonnement électromagnétique. Pour de très grandes accélérations, ce rayonnement a son spectre dans l'UV lointain ou dans les rayons X. Il est appelé rayonnement synchrotron, même s'il n'est pas créé dans un synchrotron. Lorsque les particules chargées ondes vitesses voisines de celle de la lumière, l'émission s'effectue dans la direction de déplacement de la particule. Le spectre de l'émission synchrotron est polychromatique et continu. Pour cette raison, il est nécessaire de le monochromatiser.

Dans l'anneau du synchrotron d'Orsay(France), au Laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique(LURE), les particules chargées sont des positons e^+ , qui, avant injection dans l'anneau, sont préalablement accélérés jusqu'à une énergie de 1 GeV dans un accélérateur linéaire.

Les ions les plus courants, qui existent même dans un vide poussé, sont généralement positifs : en utilisant des positons plutôt que des électrons, on diminue la probabilité de

[4]Jean-Jacques Rousseau. Alain Gibaud. CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE et RADIOCRISTALLOGRAPHIE.[page 111]. Éditions De Dunod (france). .2007, 3^{ème} édition

Chapitre 03: radiocristallographie

collision (car les interactions avec ces ions résiduels sont répulsives) et on augmente ainsi la durée de vie du faisceau de particules. Grâce à des aimants de courbure, des paquets de positons sont maintenus sur une orbite fermée, leur énergie cinétique restant constante.

C'est au niveau de chaque aimant que l'accélération a lieu et que s'effectue l'émission du rayonnement. L'intensité du rayonnement synchrotron est beaucoup plus forte, à longueur d'onde (ou énergie) égale, que celle des raies caractéristiques émises par une anode bombardée dans un tube de Coolidge : suivant les installations, elle est multipliée par un facteur de l'ordre de 10^4 à 10^6 , selon les longueurs d'onde. L'utilisation de cette forte intensité permet l'observation de phénomènes qui seraient imperceptibles avec le rayonnement des tubes [2].

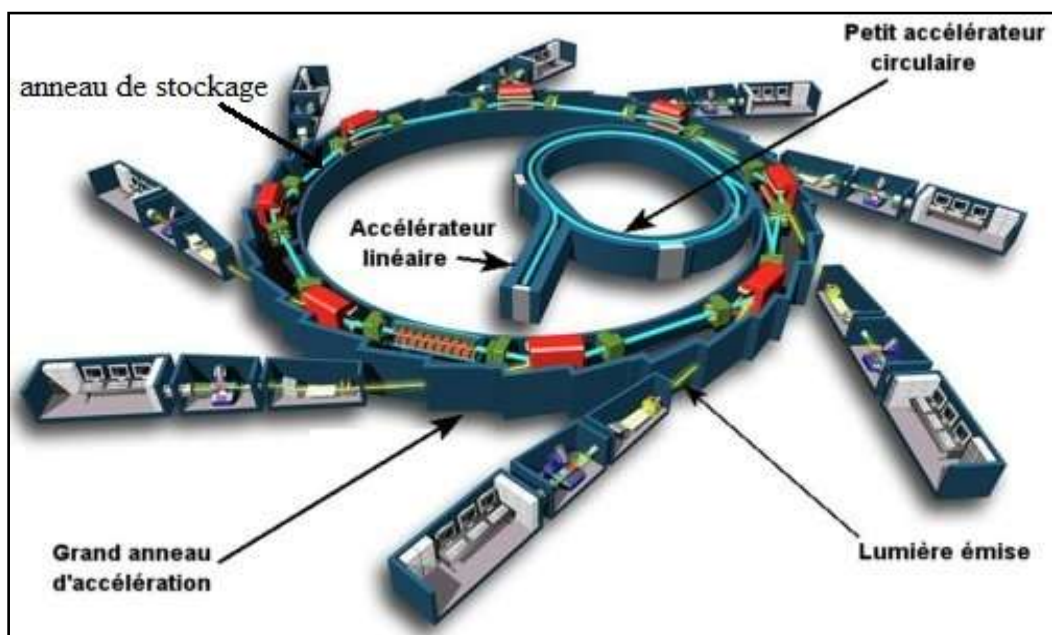


Figure 32 : l'accélérateur de particule.

III. Diffraction par un cristal.

Si un faisceau de rayons X monochromatique arrive sur un cristal, on constate que dans la plupart des directions, il n'y a aucune intensité. Mais, pour certaines orientations du cristal par rapport au faisceau incident, il y a quelques directions où la résultante des interférences n'est pas nulle et est relativement intense (elle est cependant beaucoup moins intense que le rayonnement incident). On dit qu'il y a diffraction des rayons X par le cristal dans ces directions. Ces directions dépendent de l'orientation du réseau du cristal par rapport à la direction du faisceau incident.

III.A. Les conditions de Laue et la relation de Bragg.

On envoie un faisceau incident de direction donnée, qui est repéré par un vecteur unité \vec{s}_0 . Les ondes du faisceau sont diffusées par les atomes du cristal. Le calcul de l'intensité des rayons X diffractés procède comme suit : on additionne les amplitudes de toutes les ondes diffusées, puis on élève au carré pour obtenir l'intensité diffractée I . Cette intensité dépend de la direction, qu'on repère par un vecteur unité \vec{s} : on peut la noter $I(\vec{s})$. Dans la plupart des directions, elle sera nulle, mais elle aura des maxima dans certaines d'entre elles.

Le calcul est beaucoup plus commode si on utilise les amplitudes complexes, sous forme d'exponentielles imaginaires. Puisque l'amplitude n'est qu'un intermédiaire de calcul, cela ne présente aucun inconvénient. Pour obtenir l'intensité $I(\vec{s})$, il suffit ensuite de prendre le carré complexe de l'amplitude résultante calculée. L'expression générale de la fonction $I(\vec{s})$ est :

$$I(\vec{s}) = A_e^2 \cdot F F^* I'(\vec{s})$$

Où A_e est l'amplitude diffusée par un électron ; $I'(\vec{s})$ est une fonction appelée fonction d'interférence, qui dépend de la taille et de la forme du cristal et F (quantité complexe dont le complexe conjugué est F^*) est l'amplitude diffractée par une maille du cristal, appelée facteur de structure. La fonction $I(\vec{s})$ donne la distribution de l'intensité diffractée dans tout l'espace, et pas seulement les maxima.

III.A.1. Condition de Laue.

Les maxima de $I(\vec{s})$ sont donnés par les trois conditions de Laue, qui peuvent être rassemblées en une seule condition vectorielle, grâce à l'interprétation d'Ewald. Conditions de Laue : Les maxima d'intensité diffractée sont dans les directions \vec{s} telles que :

$$\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} = \vec{H}^*$$

Où \vec{H}^* est un vecteur quelconque du réseau réciproque du cristal et λ la longueur d'onde. Géométriquement, on représente ces conditions de façon très claire par la construction d'Ewald. Considérons la figure 33. On trace une sphère de rayon $1/\lambda$ (sphère d'Ewald ou de flexion). À partir du centre, où est censé figurer le cristal, les divers rayons de cette sphère sont les vecteurs diffusés \vec{s} mesurés en unité $1/\lambda$. Comme λ est une longueur, ces vecteurs \vec{s}/λ sont des vecteurs qui sont des inverses de longueur, autrement dit, des vecteurs de l'espace réciproque. L'angle entre s et s_0 (direction incidente) est 2θ , l'angle de diffusion. Il est facile de montrer que :

Chapitre 03: radiocristallographie

$$\left| \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} \right| = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

D'après les conditions de Laue, il y aura un maximum d'amplitude (donc d'intensité) diffractée dans la direction \vec{s} si $\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}$ est égal à un vecteur du réseau réciproque du cristal :

$$\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} = \vec{H}^*$$

Sur la figure 35, le réseau réciproque est dessiné avec son origine sur un point de la sphère (P_1 sur la figure). Les équations de Laue signifient que \vec{H}^* doit avoir son extrémité sur un nœud réciproque (Peseur la figure). Il y a donc une amplitude diffractée maximum lorsqu'un nœud du réseau réciproque est sur la sphère d'Ewald et le rayon diffracté \vec{s} alors la direction du rayon de la sphère aboutissant en ce point commun.

Pour une orientation donnée du cristal et du faisceau incident, le nombre de nœuds réciproques en coïncidence avec la sphère est très petit, voire nul. Un cristal immobile dans le faisceau monochromatique qui l'irradie ne diffracte pas, ou alors dans un nombre très restreint de directions. Aussi, la plupart des dispositifs expérimentaux font tourner le cristal dans le faisceau. Au cours de cette rotation, de nombreux nœuds réciproques traversent successivement la sphère, provoquant à chaque passage la diffraction dans la direction du vecteur liant le centre de la sphère au point traversé. En tournant le cristal, on peut ainsi amener sur la sphère tout nœud réciproque dont la distance à l'origine du réseau réciproque P_1 est inférieure au diamètre $2/\lambda$ de la sphère.

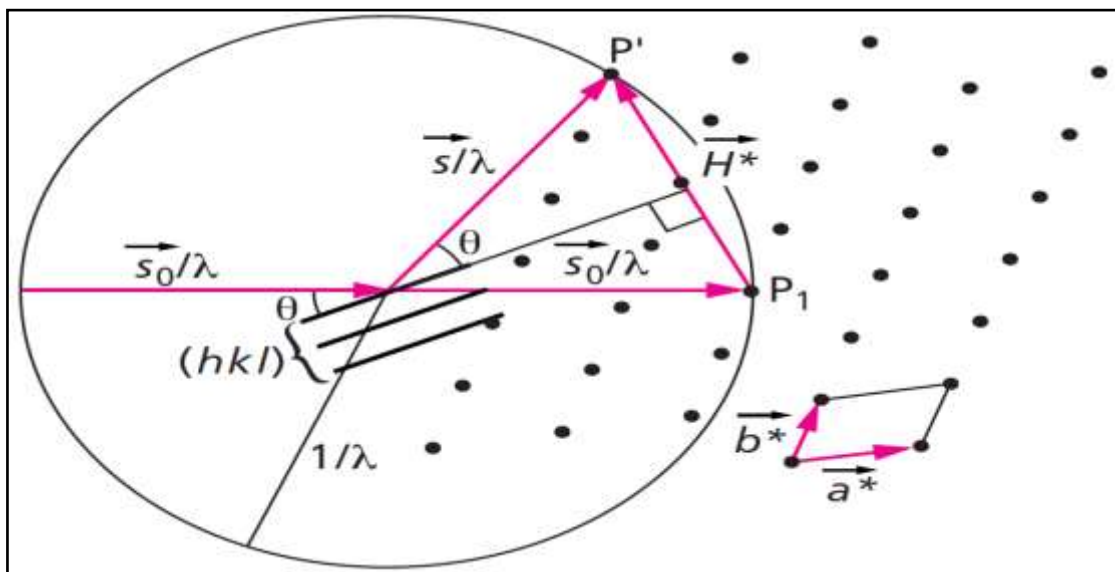


Figure33: Sphère d'Ewald.

Chapitre 03: radiocristallographie

III.A.2. La relation de Bragg.

Pour qu'il y ait diffraction, il faut donc que :

$$\frac{\vec{s}-\vec{s}_0}{\lambda} = \vec{H}^*$$

Or, on a vu que :

$$|\vec{H}^*| = |h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

Où d_{hkl} est la distance entre plans (hkl) , à condition que h, k et l soient les coordonnées du premier nœud réciproque rencontré sur la rangée $[hkl]^*$. Par exemple, si les nœuds 112, 224, 336 existent, hkl peut être 112, mais pas 224, 336, etc. Or, dans la condition :

$$\frac{\vec{s}-\vec{s}_0}{\lambda} = \vec{H}^*$$

H^* est un vecteur *quelconque* du réseau réciproque ; on peut avoir n'importe quel multiples hkl les plus petits possibles. Alors :

$$|\vec{H}^*| = n |h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*| = \frac{n}{d_{hkl}}$$

n étant le facteur entier commun aux coordonnées réciproques hkl .

On déduit donc :

$$\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} = \frac{n}{d_{hkl}}$$
$$2 \frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{n}{d_{hkl}}$$

Relation de Bragg : $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$

Il est d'usage d'écrire plutôt :

$$2d_{nh,nk,nl} \sin \theta = \lambda$$

où $d_{nh,nk,nl} = \frac{d_{hkl}}{n}$. On parlera alors de « plans » (200), (220), (222), (333), etc., pour que la correspondance avec les nœuds réciproques hkl^* soit complète. Géométriquement, la relation de Bragg signifie que les atomes du cristal donnent des maxima d'interférence lorsque θ , la moitié de l'angle de diffusion, paraît être l'angle de réflexion sur des plans réticulaires (hkl) constitués par ces atomes. Ainsi, on constate que lorsque le faisceau incident fait un angle θ avec un plan réticulaire d'indices (hkl) , il y aura une amplitude diffractée non nulle dans la direction qui se trouve dans le plan qui contient la direction incidente et la direction

Chapitre 03: radiocristallographie

perpendiculaire aux plans réticulaires de la famille (hkl) (plan de la figure 31) et qui fait un angle égal θ avec le plan réticulaire. C'est exactement une condition de réflexion sur un miroir : le plan réticulaire (hkl) (ou plutôt, la famille de ces plans) agit comme un miroir sur le faisceau incident (fig32), avec cette différence que le pinceau diffracté est bien moins intense que le faisceau incident et, surtout, que ce faisceau diffracté disparaît dès que l'angle d'incidence n'est plus l'angle θ . Avec un miroir en optique, n'importe quel angle d'incidence donne une réflexion, qui est d'intensité comparable à l'intensité incidente.

Démonstration directe de la relation de Bragg

Les interférences sont constructives lorsque les maxima d'amplitude s'additionnent, c'est à dire que les maxima d'ondes différentes arrivent en même temps aux mêmes points de l'espace. Autrement dit, la différence de marche entre deux ondes doit être égale à un nombre entier de longueurs d'onde, $n\lambda$ [2].

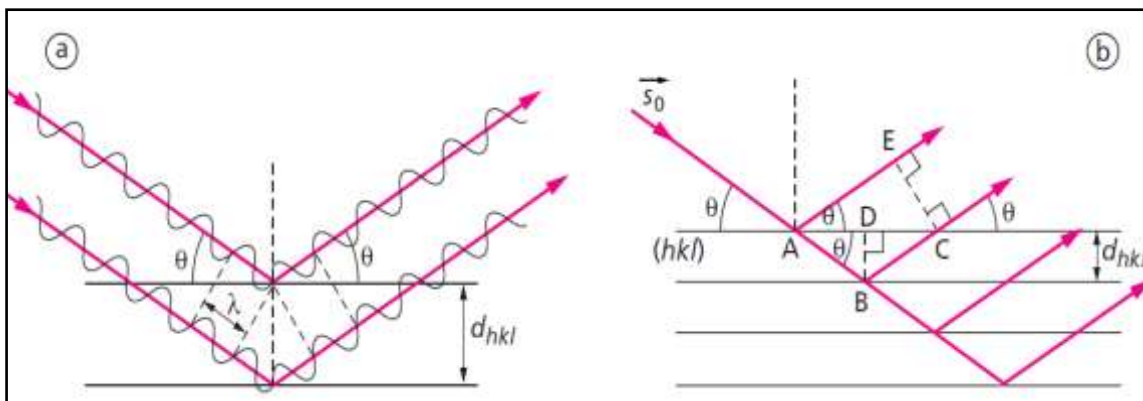


Figure 34 : a. Réflexion sur les plans réticulaires (hkl) . b. Démonstration de la loi de Bragg.

On note d la distance entre les plans réticulaires de la famille (hkl) et λ la longueur d'onde des rayons X. Sur la figure 34b, la différence de marche entre les deux ondes est:

$$\Delta = AB + BC - AE = 2AB - AE = \frac{2d}{\sin \theta} - 2AD \cos \theta$$

Or: $AD = \frac{d}{\tan \theta}$, donc :

$$\Delta = 2 \frac{d}{\sin \theta} (1 - \sin^2 \theta) = 2d \sin \theta$$

Les maxima d'interférence seront tels que la différence de marche Δ soit égale à $n\lambda$.

Chapitre 03: radiocristallographie

Donc :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

N est un nombre entier positif, appelé l'ordre de diffraction. L'angle θ est appelé angle de Bragg. On voit qu'il ne peut être quelconque et qu'il dépend du réseau du cristal par l'intermédiaire de la distance d entre les plans réticulaires (hkl). Cette relation est analogue à la relation de diffraction de la lumière par les réseaux optiques ; n est alors l'ordre du spectre diffracté.

III.B. Amplitude et intensité diffractées par un cristal

Les caractères géométriques de la diffraction, c'est-à-dire les directions s d'intensité maximale (pics de diffraction) données par la condition de Laue et la relation de Bragg, ne dépendent que du réseau a, b, c du cristal, et pas des atomes n_i et de leur disposition. En revanche, les valeurs des intensités diffractées dans ces directions déterminées par le réseau dépendent des positions relatives et de la nature des atomes dans la maille.

Aux sommets des pics principaux de diffraction, où $\frac{\vec{s}-\vec{s}_0}{\lambda}$ est un vecteur $ha^* + kb^* + lc^*$ du réseau réciproque (conditions de Laue remplies), la fonction d'interférence vaut

$I(\vec{s}) = I(hkl) = N^2$, si N est le nombre de mailles. L'intensité est alors :

$$I(h, k, l) = N^2 A_e^2 \cdot F(h, k, l) F^*(h, k, l)$$

Chaque faisceau diffracté par un cristal est donc associé à une famille (hkl) de plans réticulaires, c'est-à-dire à un nœud hkl^* du réseau réciproque du cristal. L'amplitude du faisceau hkl^* due aux interférences des divers atomes j de la maille est le facteur de structure $F(\vec{H}) \equiv F(hkl)$. Les atomes de la maille sont caractérisés par leur facteur de diffusion f_j et leur position dans la maille \vec{r}_j .

Si tous les atomes étaient au même point, il suffirait de faire la somme de tous les f_j .

Mais ils sont décalés dans l'espace. Il faut alors, avant de les ajouter, multiplier les divers f_j par un facteur de déphasage $\exp(i2\pi\vec{H}^* \cdot \vec{r}_j)$. On somme les amplitudes de tous les atomes de la maille :

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{i2\pi\vec{H}^* \cdot \vec{r}_j}$$

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$$

Les coordonnées x_j, y_j, z_j de l'atome j dans la maille sont mesurées en prenant pour unité les vecteurs de base $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Ce sont des nombres sans dimension, compris entre 0 et 1, appelés en cristallographie les *coordonnées fractionnaires* de l'atome j [2].

Chapitre 03: radiocristallographie

Substitutions :

$$\vec{H}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

On obtient :

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

PARTIE II
ETUDE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE 01

Acétate d'argininium

Introduction

Les acides aminés sont connus en chimie de coordination par leurs flexibilité de mode de coordination, ils peuvent se coordiner avec leurs fonctions carboxylate et/ou leurs fonctions amine. À cause de leurs propriétés biochimiques et pharmaceutiques ; les complexes acide aminé-métal et leurs dérivés présentent un intérêt certain. Ainsi, nous avons essayé de synthétiser des composés à base d'un acide aminé naturel : l'arginine.

L'arginine est un α -aminoacide qui joue un rôle en division cellulaire, dans la guérison des plaies et dans la libération d'hormones [1]. De plus, des études ont révélé que l'arginine contribue à la cicatrisation des plaies [2] et au brûlage des graisses [3]. Elle cristallise avec deux molécules d'eau dans le groupe d'espace P21 [1] La **figure35** présente la structure tridimensionnelle de l'acide aminé « arginine »

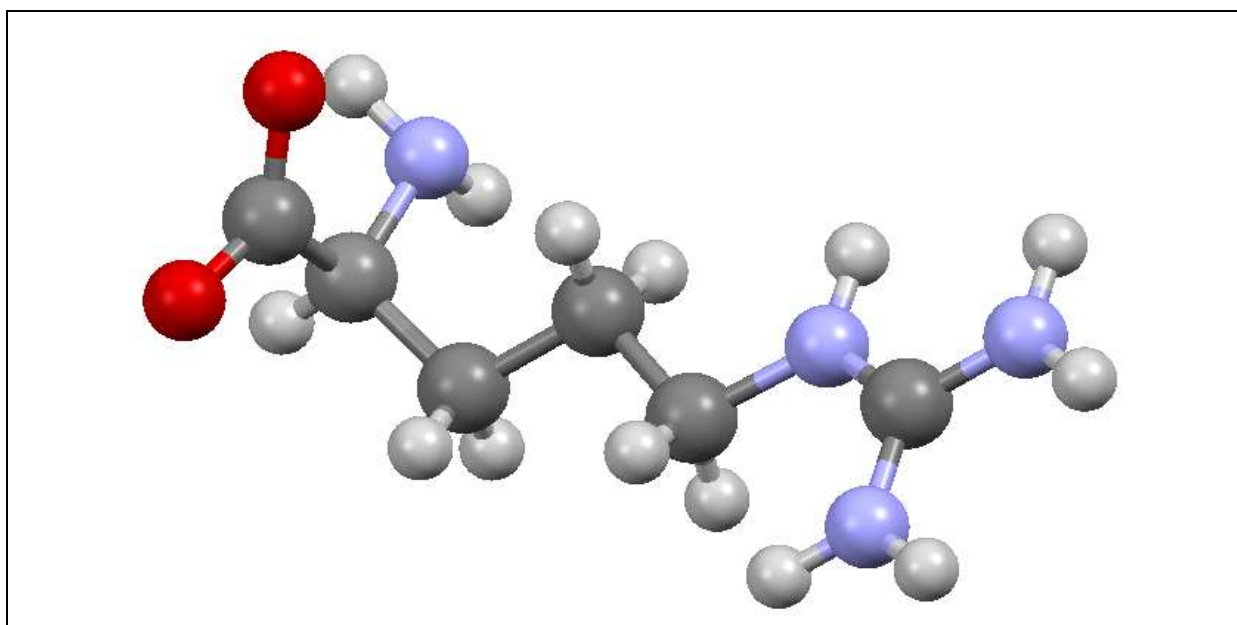


Figure35: structure tridimensionnelle de la L-arginine.

[1] T.F. Koetzle, G.N.Nabakhtiani, N.G.FurmanovaL.G.Chachkhiani. Kristallografiya, 37, (1992), 1185.

[2]Lavie, L., Hafetz, A., Luboshitzky, R. &Lavie, P. (2003) Plasma levels of nitric oxide and L-arginine in sleep apnea patients, Journal of Molecular Neuroscience, 21(1). 57-63.

[3] Merimee, T.J., Lillicrap, D.A. & Rabinowitz, D. (1965) Effect of arginine on serum-levels of human growth-hormone Lancet, 2(7414). 668-670.

I. Synthèse L'acétate d'argininium.

L'acétate d'argininium était le résultat inattendu de la réaction ayant lieu entre des quantités équimolaires de l'arginine préalablement dissoute dans un mélange eau/éthanol (1:1) et de l'acétate de cuivre préalablement dissout dans l'eau (**figure36**). Le mélange a été chauffé à 60°C pendant une heure. Après avoir été laissé à reposer pendant quelques minutes, le mélange a été ensuite filtré afin d'éliminer tout éventuel précipité. Une évaporation lente à température ambiante a conduit à la formation de gros monocristaux transparents après quelques jours.

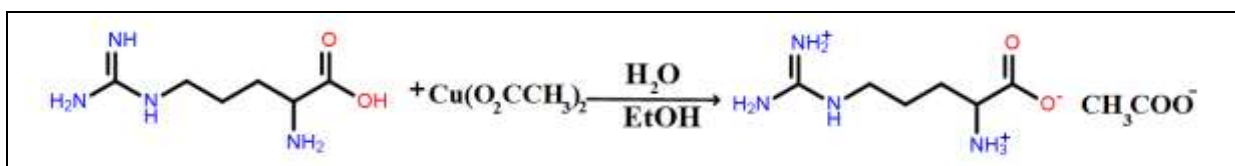


Figure 36 : réaction de synthèse de l'acétate d'argininium

II. Etude cristallographique.

Un cristal incolore sous forme prismatique, de dimensions, a été choisi pour l'étude structurale par diffraction des rayons X du composé (I).

II.1. Enregistrement des intensités.

L'enregistrement des intensités a été effectué, à $T = 293^\circ\text{K}$, sur un diffractomètre Bruker-SMART, comprenant un goniomètre à quatre cercles et un détecteur Kappa CCD, en utilisant la radiation $\text{K}\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les conditions d'enregistrement ainsi que les paramètres de l'affinement ont été détaillés sont illustrées dans le tableau 11.

Tableau 11 : Collecte des données.

Diffractomètre	Bruker- SMART
Radiation	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Domaine des hkl	h = 11→10 k = -6→6 l = -17→17
Domaine angulaire	$\theta_{\max} = 27.5^\circ$ $\theta_{\min} = 3.3^\circ$
Nombre de réflexions mesurées	11381
Nombre de réflexions $I > 2 \sigma(I)$	2332
$R_{\text{int}} = 0.049$	

II.2. Résolution et affinement.

La structure cristalline de ce composé a été résolue par le biais de l'interface *WinGX* [4] à l'aide du programme *SIR2014* [5] grâce auquel nous avons pu localiser tous les atomes du complexe. L'affinement du modèle structural proposé a été réalisé en utilisant le programme *SHELXL2014* [6]. Les résultats de l'affinement les plus pertinents sont consignés dans le (**Tableau 12**). Les atomes autres que les hydrogènes ont été affinés de façon anisotrope, alors que ces derniers ont été localisés en calculant des cartes de Fourier différence.

[4]Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.

[5]Burla, M. C., Caliandro, R., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A. & Polidori, G. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 306-309.

[6]Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3-8.

Tableau 12 : Résultats de l'affinement.

affinement sur F^2	
Nombre de réflexions indépendantes	2677
Nombre de paramètres affinés	146
Facteurs de reliabilité	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.057$ $wR(F^2) = 0.165$
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0851P)^2 + 0.2136P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Estimée de la variance	$S = 1.12$
Densité électronique résiduelle ($e \text{ \AA}^{-3}$)	$\Delta\rho_{\max} = 0.30 e \text{ \AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\min} = -0.38 e \text{ \AA}^{-3}$

II.3. Description de la structure cristalline.

Le composé acétate d'argininium a été cristallisé par évaporation lente à température ambiante. La durée de cristallisation était de quelques jours à température ambiante. Il cristallise dans le groupe d'espace $P2_1$ du système monoclinique, avec les paramètres de maille suivant : $a = 9.231 (17) \text{ \AA}$; $b = 5.17 (2) \text{ \AA}$; $c = 13.10 (3) \text{ \AA}$ $\beta = 109.9 (2)^\circ$ de volume $V = 588 (3) \text{ \AA}^3$. Les données cristallographiques sont données dans le **tableau** suivant :

Tableau 13: Données cristallographiques

Formule chimique	$C_8H_{18}N_4O_4$
Masse molaire (g.mol^{-1})	234.26
Densité (mg.m^{-3})	$D_x = 1.324 \text{ Mg m}^{-3}$
Température (K)	$T = 293 \text{ }^\circ\text{K}$
Symétrie	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1$
Paramètres de maille (\AA)	$a = 9.231 (17) \text{ \AA}$ $b = 5.17 (2) \text{ \AA}$ $c = 13.10 (3) \text{ \AA}$ $\beta = 109.9 (2)^\circ$
Volume \AA^3	$V = 588 (3) \text{ \AA}^3$
Z	2

II.3.a. Unité asymétrique.

La détermination structurale de l'acétate d'argininium a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée d'une molécule de cation ($C_6H_{15}O_2^+$), et d'un anion ($C_2H_3O_2^-$) (figure 37).

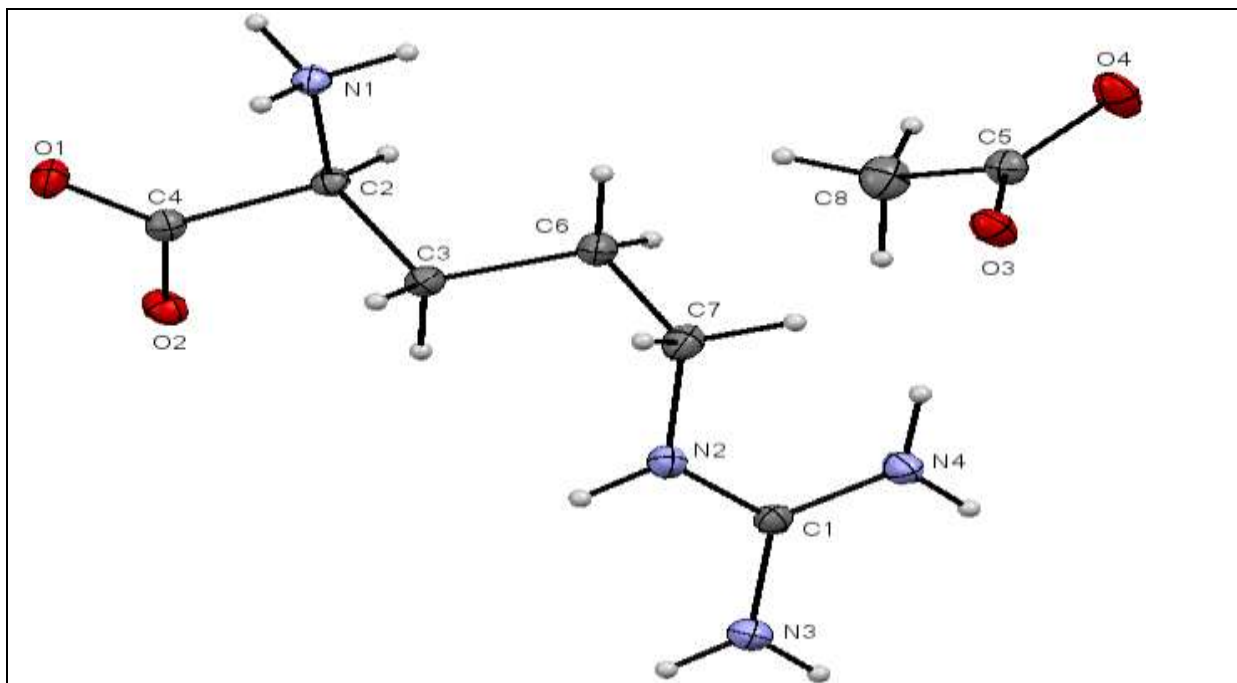


Figure 37 : Unité asymétrique de L'acétate d'argininium.

II.3.b. paramètres géométriques

Les angles C-C-C du composé sont compris entre $110.9(4)$ et $113.2(4)$ (4) $^\circ$, ceci est conforme avec l'état d'hybridation sp^3 de tous les carbones constituant la structure cristalline de l'acétate d'argininium. L'exception correspond à la plus large déviation observée aux niveaux des angles $C1-N2-C7$ ($126.2(4)$ $^\circ$) au niveau des fonctions amide dans l'argininium, la fonction carboxylate ($O1-C4-O2$; $126.8(4)$) de l'argininium ainsi que la fonction carboxylate $O3-C5-O4$ ($122.9(5)$ $^\circ$) dans l'acétate, avec des liaisons O-C : [$1.233(6)$, $1.257(7)$ Å], N-C : [$1.319(6)$, $1.484(7)$ Å], C-C : [$1.494(9)$, $1.535(7)$ Å], ce qui démontre la présence de résonance dû à la déprotonation des fonctions carboxyle. Le tableau 14 donne les valeurs de certains angles et liaisons au sein du composé.

Tableau 14 : Valeurs de quelques angles et longueurs de liaisons du composé (2).

longueurs de liaisons			
O1—C4	1.233 (6)	C1—N4	1.319 (6)
O2—C4	1.257 (7)	N1—C2	1.484 (7)
C5—C8	1.494 (9)	C2—C4	1.535 (7)
les angles			
O3—C5—O4	122.9 (5)	N2—C1—N3	118.6 (4)

II.3.c. Structure cristalline.

La **figure 38** montre que la structure étudiée est formée d'une alternance de cations argininium et d'anions acétate qui se développent d'une manière périodique le long de l'axe a.

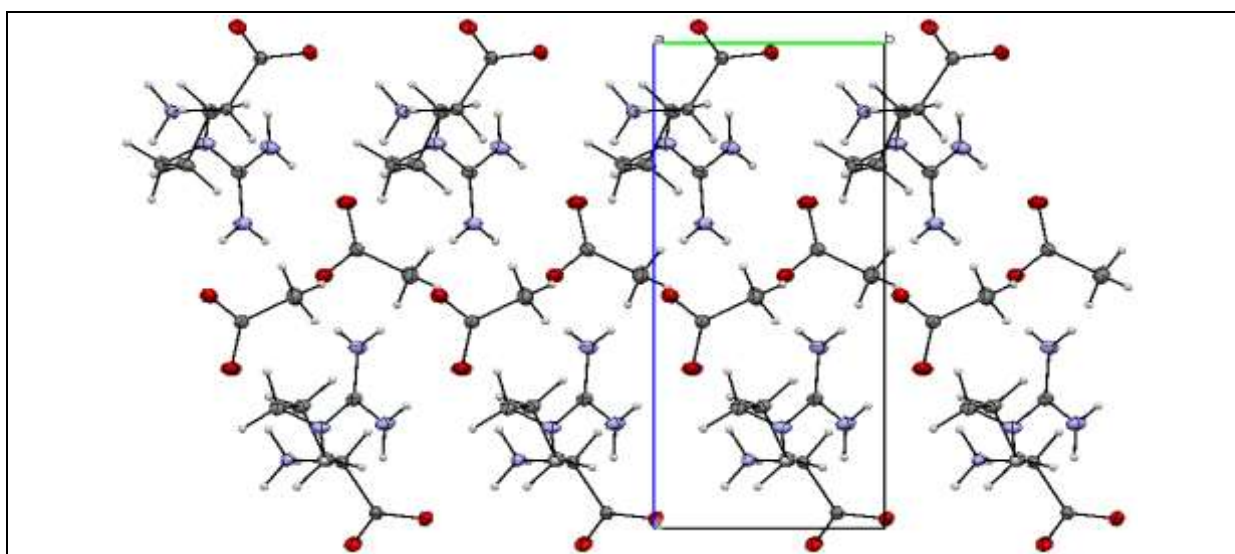


Figure 38: Projection de la maille suivant l'axe a.

Cette alternance entre entités cationiques et anioniques est visualisée plus clairement à la figure 39, où on remarque l'existence de doubles couches cationiques formées chacune par des cations reliées par l'action d'un axe hélicoïdal 21 parallèle à b (cations rouges et cations verts en haut de la projection). Entre ces doubles couches cationiques viennent se placer des doubles couches anioniques résultant de la présence de l'axe 21 également (les anions rouges et anions verts situés au milieu de la maille).

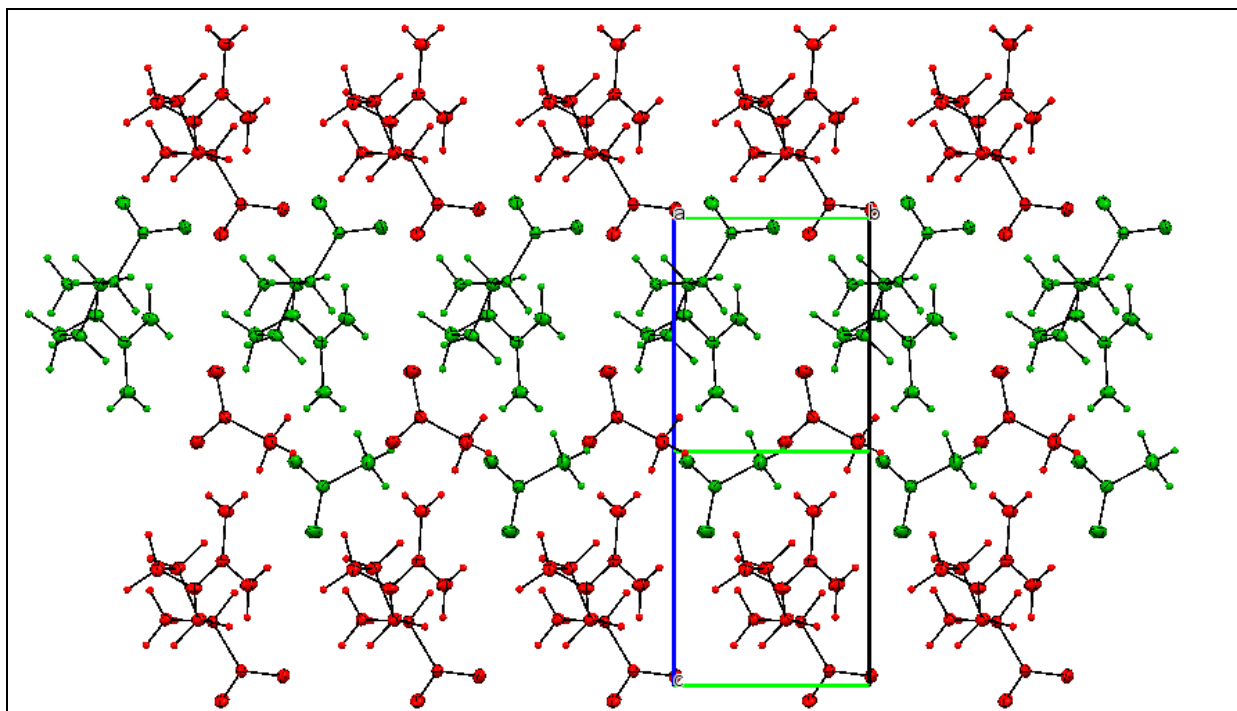


Figure 39 : Doubles chaînes cationiques et anioniques reliées chacune par un axe 21.

Dans la figure 40 dessinée suivant b, on observe l'existence de dimères cationiques alternant avec des dimères anioniques parallèlement à c (suite à la présence de l'axe 21), de façon à former des doubles couches cationiques et des doubles couches anioniques se développant en zigzag le long de la direction [100].

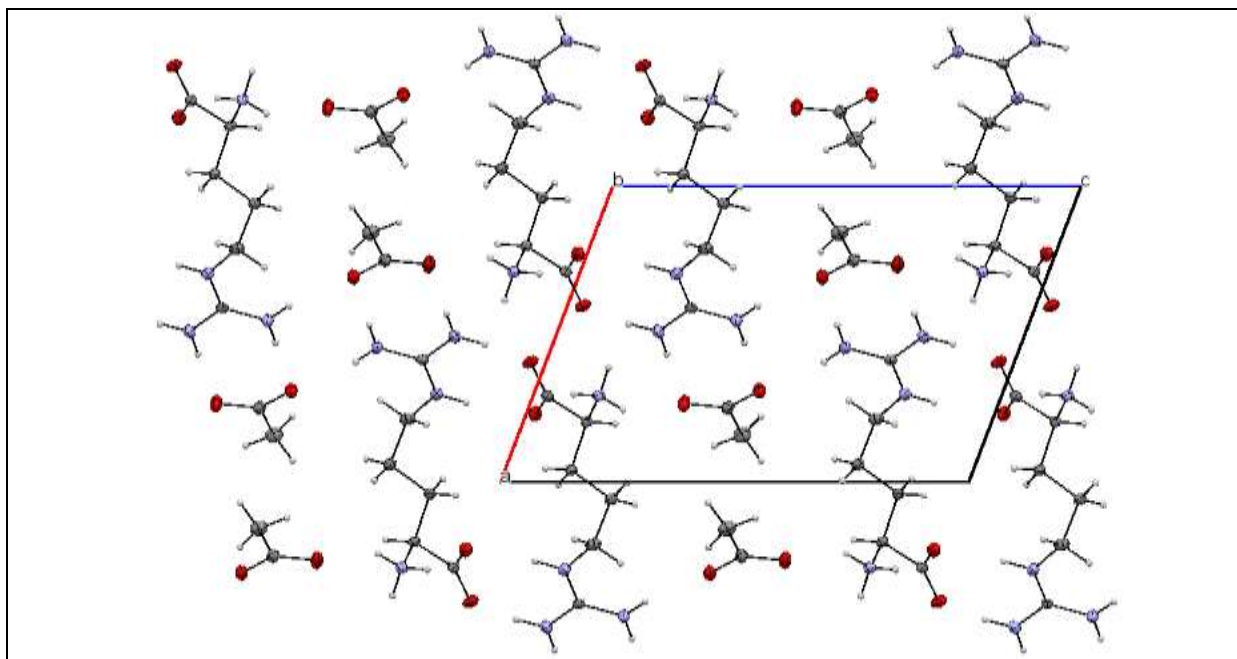


Figure 40:Projection de la maille suivant la direction [010].

Une vue le long de la direction $[001]$ du réseau cristallin montre que l'empilement des molécules adopte une forme en zigzag parallèlement à l'axe a (cations rouges et verts présentant une symétrie 2_1 ainsi que les anions bleus et jaunes présentant l'action du même axe de rotation translatrice) (**figure 41**).

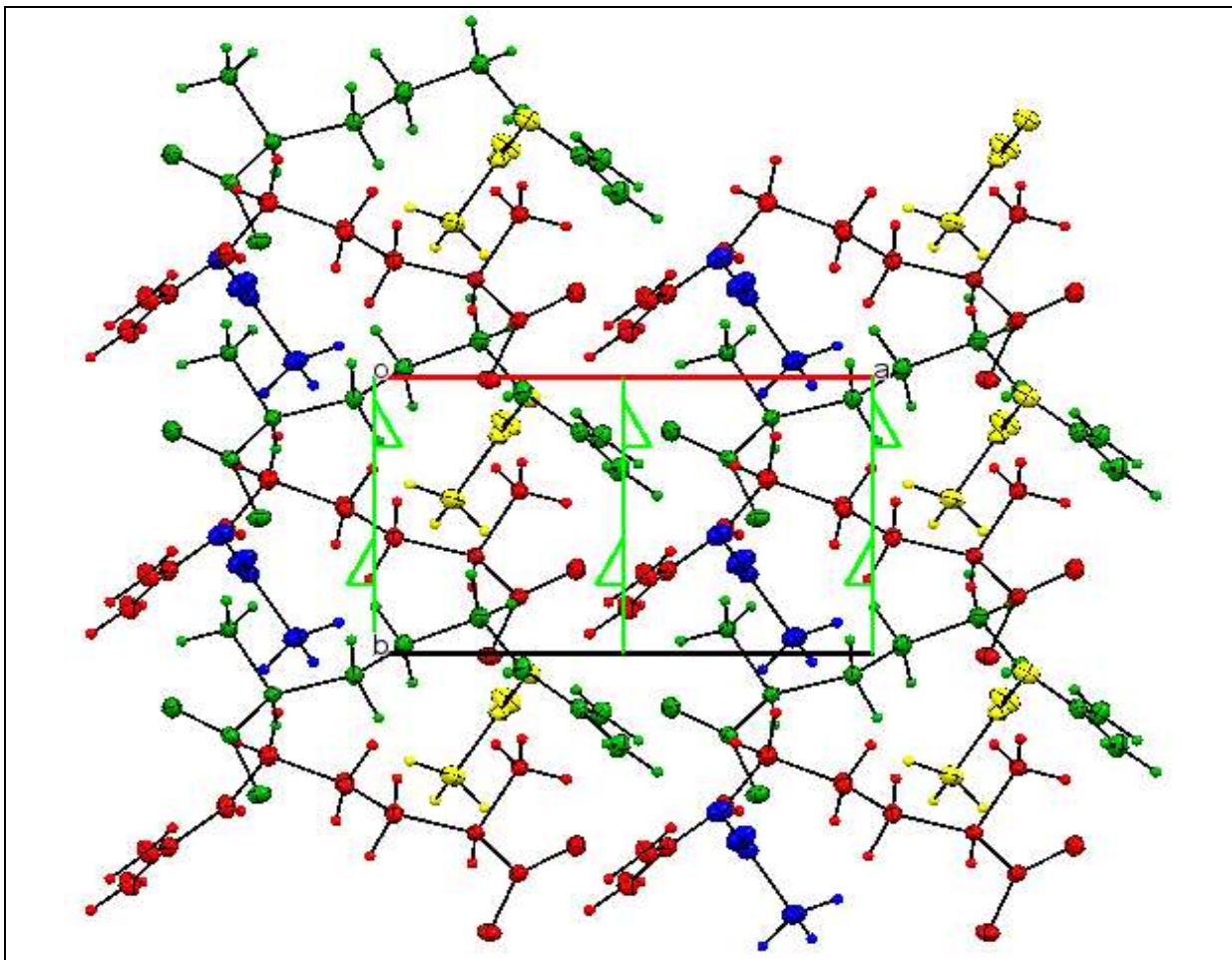


Figure 41 : Projection du contenu de la maille le long de la direction $[001]$.

II.3.d. Liaisons hydrogène.

La cohésion de la structure est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène intermoléculaires qui relient les cations arginium avec les anions acétate (liaisons intermoléculaires) et relient les cations arginium ensemble, comme le montre **la (figure 42)**. La jonction entre les cations arginium et les anions acétate est assurée par des liaisons hydrogène de trois types : N-H...O, N-H...N et C-H...O.

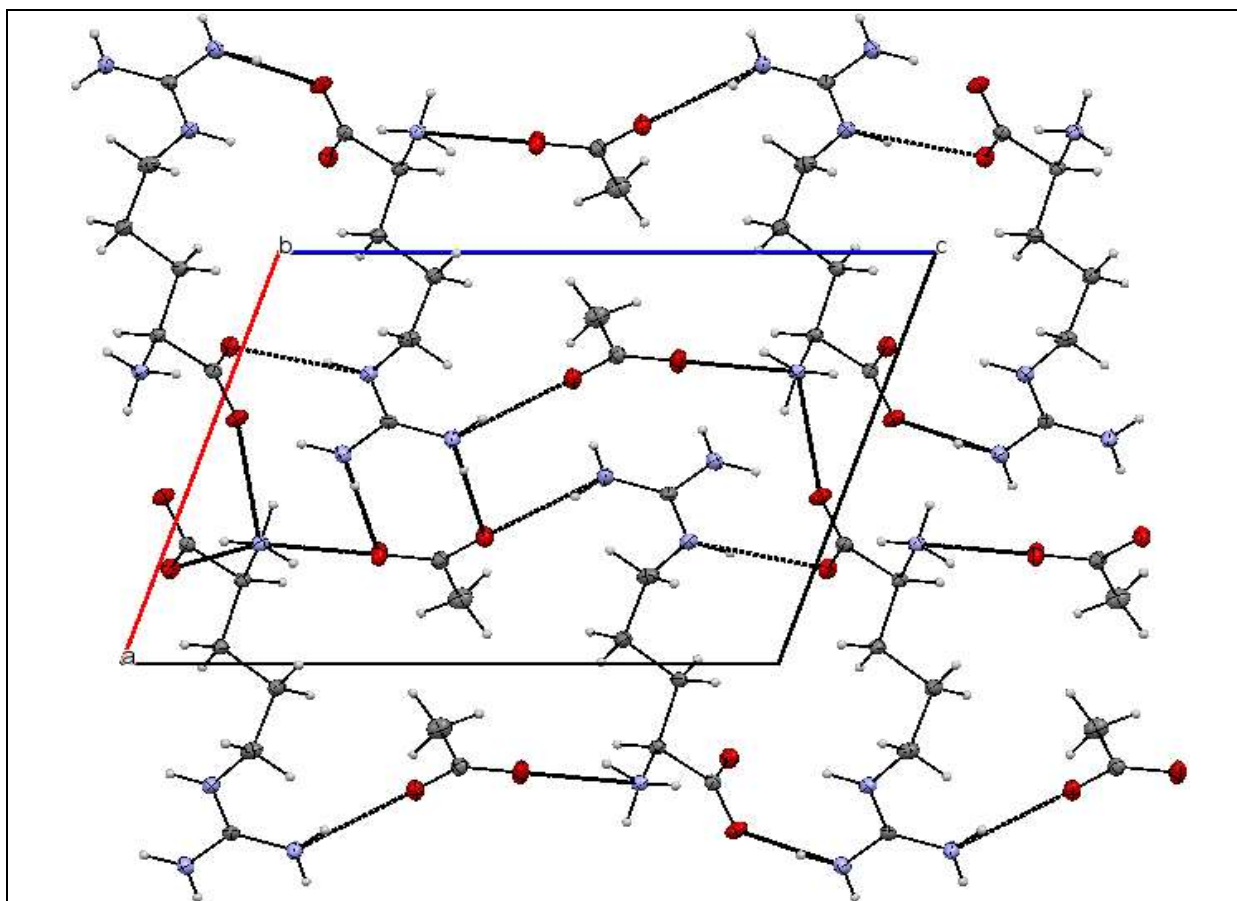


Figure 42 : Différentes liaisons hydrogène présentes dans l'acétate d'argininium.

Tableau15: liaisons hydrogène.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1—H1A \cdots O1 ⁱ	0.89	2.37	2.902 (10)	119
N1—H1B \cdots O2 ⁱⁱⁱ	0.89	1.97	2.788 (11)	153
N1—H1C \cdots O4 ^{iv}	0.89	1.92	2.701 (10)	146
N2—H2 \cdots O2 ^v	0.86	2.00	2.835 (9)	164
N3—H3A \cdots O4 ^{viii}	0.86	1.96	2.821 (12)	176
N3—H3B \cdots O1 ^x	0.86	2.36	2.919 (12)	123
N3—H3B \cdots O2 ^v	0.86	2.98	3.611 (15)	132
N4—H4A \cdots O3	0.86	2.01	2.819 (8)	156
N4—H4B \cdots O3 ^{viii}	0.86	1.98	2.833 (12)	174
N1—H1B \cdots O2 ⁱⁱⁱ	0.89	1.97	2.788 (11)	153
N1—H1C \cdots O4 ^{iv}	0.89	1.92	2.701 (10)	146
N2—H2 \cdots O2 ^v	0.86	2.00	2.835 (9)	164
N3—H3A \cdots O4 ^{viii}	0.86	1.96	2.821 (12)	176
N3—H3B \cdots O1 ^x	0.86	2.36	2.919 (12)	123
N4—H4A \cdots O3	0.86	2.01	2.819 (8)	156
N4—H4B \cdots O3 ^{viii}	0.86	1.98	2.833 (12)	174

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

II.3.d.1. Environnement des cations argininium.

Les cations argininium sont entourés de sept autres cations et de quatre anions pour former un total de onze liaisons hydrogène. Les liaisons cations-cations sont de type N-H...O [N3—H3B \cdots O: 3.760 (10), N2—H2 \cdots O2: 2.835 (9) et N1—H1A \cdots O2: 4.228 (12), N1—H1A \cdots O1: 2.902 (10)]. De même, les liaisons cations-anions sont également de type N-H...O [N3—H3A \cdots O4: 2.821 (12), N4—H4A \cdots O3: 2.819 (8), N4—H4B \cdots O3: 2.833 (12), N1—H1C \cdots O4: 2.701 (10)].

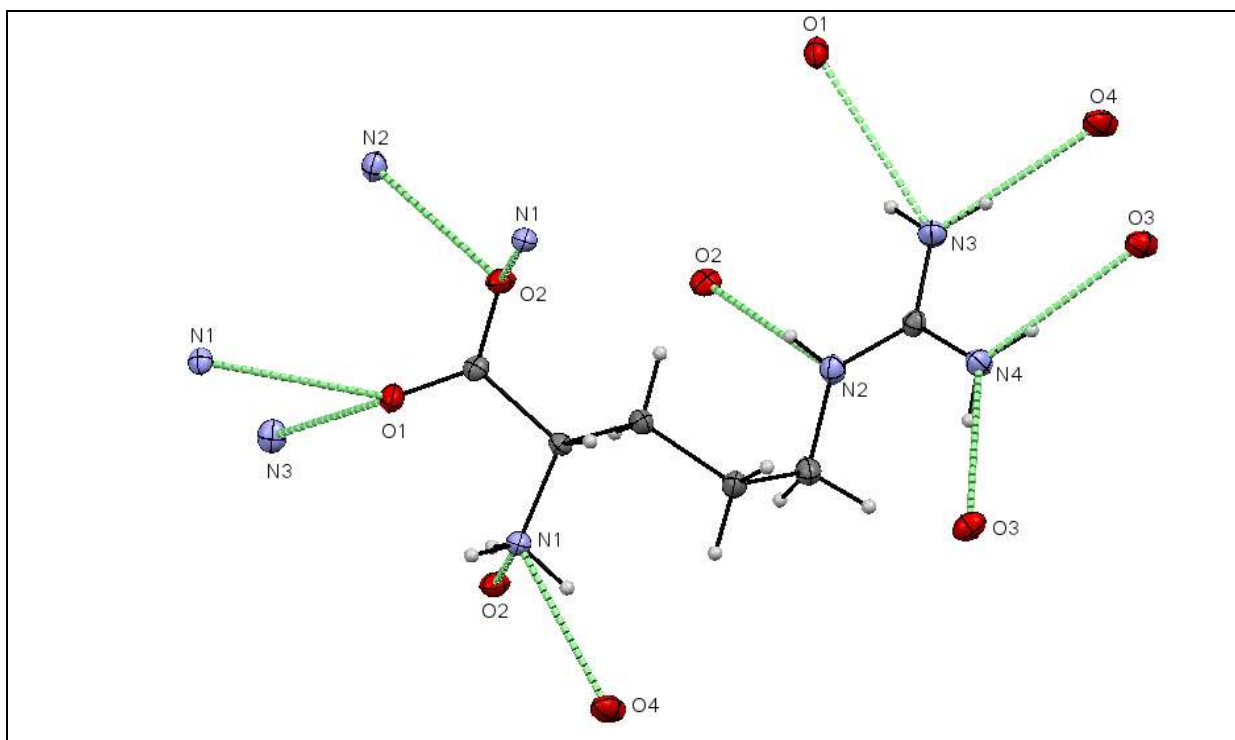


Figure 43 Liaisons hydrogène autour du cation argininium.

II.3.d.2. Environnement des anions acétate

Chaque anion acétate forme quatre liaisons N-H...O avec trois cations argininium [N4—H4B...O3: 2.833 (12) dont deux appartiennent au même cation [N4—H4A...O3 ; 2.819 (8) et N3—H3A...O4: 4.077 (16)].

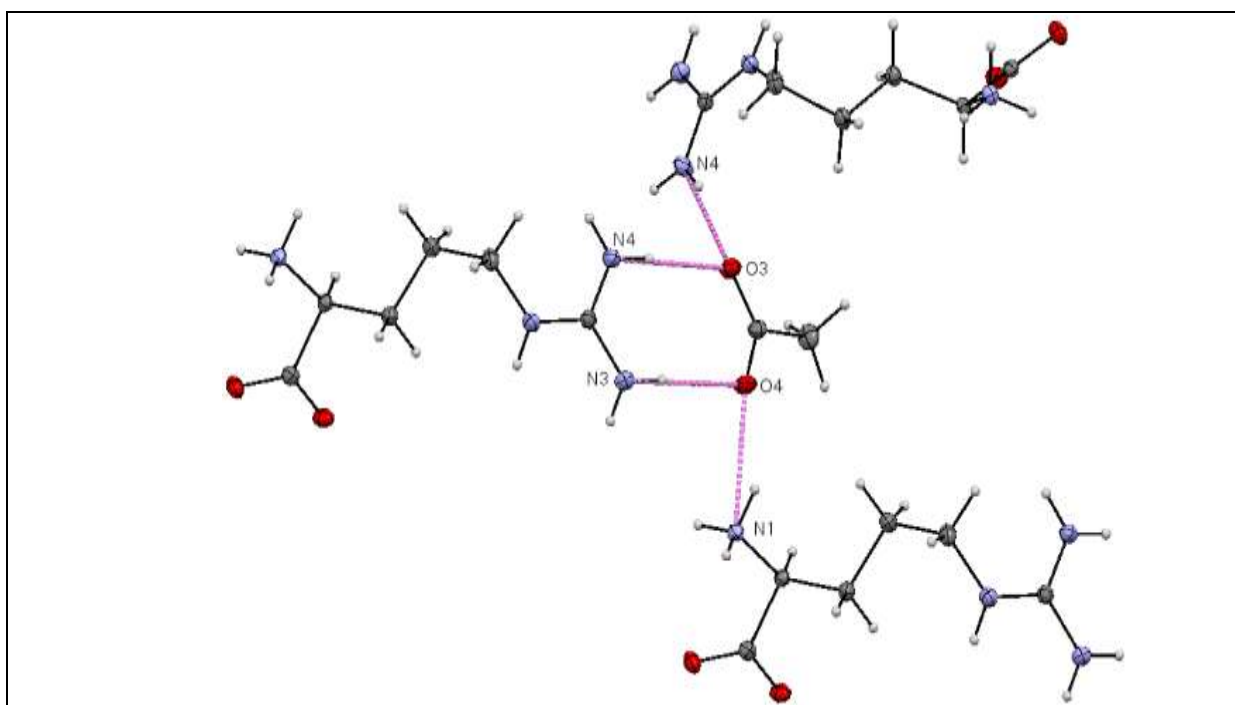


Figure44: Liaisons hydrogène entourant les anions acétate.

CHAPITRE 2

Base de Schiff

N-(2-Hydroxy-1-Naphthaline)

L-Arginine (HRN)

Partie Expérimentale. Chapitre 2 : Synthèse D'une base e Schiff : N-(2-Hydroxy-1-Naphthalidine) L-Arginine (HRN)

Introduction.

Une base de Schiff peut être préparée par une simple coordination d'un acide aminé avec un aldéhyde. la synthèse de N(2-hydroxy-1-naphthalidine)L-arginine (**2HNA**) [1], a été rapporté en 1947 par McIntire [2], avec un rendement modéré (70%) qui exigeait un prétraitement avec Ag_2CO_3 sous un environnement sans humidité et un temps de réaction plus long (1-2 jours). dans ce travail **2HNA** a été obtenu en suivant une méthode plus simple rapporté par Chow et Ebel[3], [4].

I.Synthèse de N (2-hydroxy-1-naphthalidène) L-arginine

Afin de préparer la N-(2-hydroxy-1-naphthalidène)L-arginine(**2HNA**), un mélange de L-arginine (523 mg, 3 mmol) avec du 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde (517 mg, 3 mmol) dans le méthanol (120 ml) a été porté à reflux pendant 45 minute. La solution jaune a été ensuite filtrée et laissée reposer afin de donner des monocristaux jaunes sous forme prismatique par évaporation lente à température ambiante [1].La réaction a eu lieu suivant la figure donnée ci-dessous :

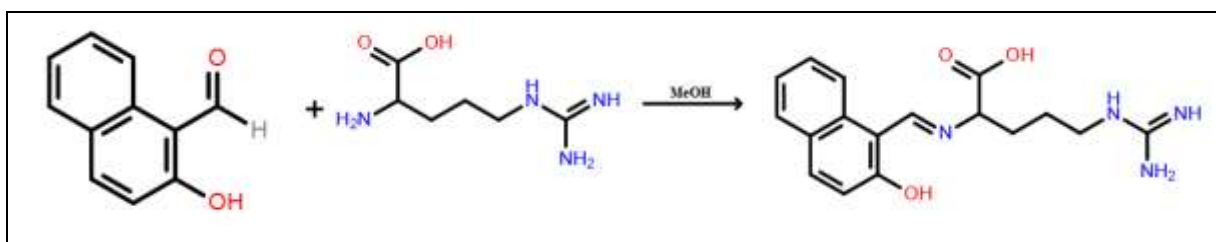


Figure 45 :Schéma réactionnel de la base de Schiff2HNA

II. Étude cristallographique.

II.1. Enregistrement des intensités.

Un monocristal avec des dimensions $0.40 \times 0.30 \times 0.10$ mm a été utilisé pour la collecte des données à $T = 223$ K, à l'aide d'un diffractomètre de type Bruker-AXS SMART APEX muni d'un détecteur bidimensionnel CCD avec la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les mesures ont été effectuées dans le domaine angulaire allant de 1.4 – 27.00° . Les conditions d'enregistrement sont rapportées dans le (tableau 16).

[1] S. Y. New, Y. Thio, L. L. Koh, T. S. A. Hor & F. Xue. Cryst. Eng. Comm, 2011, 13, 2114-2122.

[2] F. C. McIntire. J. Am. Chem. Soc., 1947, 69 (6).1377–1380.

[3] S.-T. Chow, D. M. Johns, C. A. McAuliffe and D. J. Machin, Inorg. Chim. Acta, 1977, 22, 1–5.

[4] M. Ebel and D. Rehder, Inorg. Chem., 2006, 45, 7083–7090.

Partie Expérimentale. Chapitre 2 : Synthèse D'une base e Schiff : N-(2-Hydroxy-1-Naphthalidine) L-Arginine (HRN)

Tableau 16 : Collecte des données.

Diffractomètre	Bruker SMART
Radiation	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073\text{\AA}$
Domaine des hkl	$h = h = -9 \rightarrow 8$ $k = k = -10 \rightarrow 11$ $l = l = -19 \rightarrow 19$
Domaine angulaire	$\theta_{\max} = 27.5^\circ$. $\theta_{\min} = 1.4^\circ$
Nombre de réflexions mesurées	11184
Nombre de réflexions $I > 2\sigma(I)$	6085
$R_{\text{int}} = 0.030$	

II.2. Résolution et affinement.

II.2.a. Résolution de la structure.

La structure de la base de Schiff(**2HNA**) a été déterminée à l'aide du logiciel WingX [référence] où le modèle structural a été proposé par les méthodes directes à l'aide du programme SHELXS-97[5].

II.2.b. Affinement de la structure.

L'affinement final du modèle structural a été effectué au moyen du programme SHELXL97[5], en utilisant la méthode des moindres carrées sur F^2 . Tous les atomes ont été affinés en mode anisotrope tandis que les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourier différence. Les résultats de l'affinement sont donnés dans le **tableau 17**. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermiques anisotropes sont consignés respectivement dans les **tableaux 5 et 6** (de l'annexe).

[5] Sheldrick, G. M. (1997). SHELX97. Programs for Crystal Structure Analysis. University of Göttingen, Germany.

Partie Expérimentale. Chapitre 2 : Synthèse D'une base e Schiff : N-(2-Hydroxy-1-Naphthalidine) L-Arginine (HRN)

Tanleau17: Affinement.

Affinement en F^2	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0709P)^2]$ ou $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.062$	
$wR(F^2) = 0.153$	$\Delta\rho_{\max} = 0.27 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
$S = 1.05$	$\Delta\rho_{\min} = -0.23 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
7760 réflexions indépendantes	.

II.3. Discussion et interprétation des résultats.

II.3. a. Description de la Structure cristalline.

Le composé (**2HNA**) cristallise dans le groupe d'espace P_1 du système triclinique avec les paramètres de maille suivant : $a=6.9339(5)$, $b=8.4735(6)$, $c= 15.3249(10)$, $\alpha = 75.124 (2)^\circ$, $\beta = 82.496 (2)^\circ$, $\gamma = 80.882 (2)^\circ$. De volume $855.41 (10) \text{ \AA}^3$ et $Z= 4$. les informations cristallographique sont rapportés dans le (**tableau 18**)

Tableau 18 : Données cristallographiques.

Formule chimique	$C_{17}H_{22}N_4O_4$
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	346.39
Dimension du cristal	$0.40 \times 0.30 \times 0.10 \text{ mm}$
Densité (mg.m ⁻³)	$D_x = 1.345 \text{ Mg m}^{-3}$
Température (K)	$T = 223 \text{ K}$
Symétrie	Triclinique
Groupe d'espace	$P1$.
Paramètres de maille (Å)	$a = 6.9339 (5) \text{ \AA}$ $b = 8.4735 (6) \text{ \AA}$ $c = 15.3249 (10) \text{ \AA}$ $\alpha = 75.124 (2)^\circ$ $\beta = 82.496 (2)^\circ$ $\gamma = 80.882 (2)^\circ$
Volume Å ³	$V = 855.41 (10) \text{ \AA}^3$
Multiplicité	$Z = 2$
$\mu = 0.10 \text{ mm}^{-1}$	

II.3.b. Unité asymétrique.

La détermination structurale du composé (**2HNA**) a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée de deux molécules de (**2HNA**) et de deux molécules d'eau. Ces molécules sont cristallographiquement indépendantes, et sont nommées molécules (**a**) et molécules(**b**) (**figure 46**).

(La molécule a : une molécule base de schiff en bleu et une molécule d'eau en rouge.
La molécule b : une molécule base de schiff en vert et une molécule d'eau en jaune).

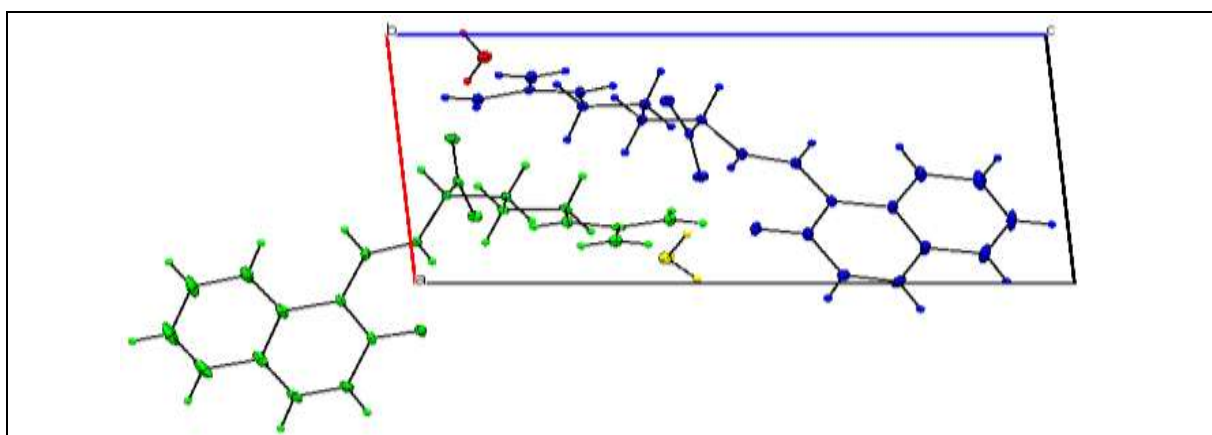


Figure 46 : maille de 2HNA montrant les molécules indépendantes cristallographiquement.

II.4. Paramètres géométriques.

Les longueurs des liaisons C2-O1 et C22-O4 de 1.279(4) Å et 1.277(4) Å respectivement montrent leur caractère double vu leurs courtes distances en comparaison avec les liaisons C-O aromatiques de valeurs 1.362 Å, et les liaisons C=O aromatiques de 1.222 Å [6]. Les longueurs de liaisons C3-C4 (1.339(5) Å) et C23-C24 (1.342(5) Å) sont plus courtes que les autres liaisons C-C du même cycle aromatique. De plus, les liaisons N-C de la fonction imine (N1-C11 de 1.306(3) et N5-C31 de 1.304(4) Å) sont plus longues qu'une liaison C=N de la même fonction observée dans des bases de Schiff similaires [6], ce qui prouve la protonation de la molécule base de Schiff au niveau de l'azote de la fonction imine et la formation d'un zwitterion.

[6] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen and R. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1987, S1-S19.

Partie Expérimentale. Chapitre 2 : Synthèse D'une base e Schiff : N-(2-Hydroxy-1-Naphthalidine) L-Arginine (HRN)

Quelques valeurs des distances et angles autour des différentes molécules du composé 2HNA sont donnés dans le tableau suivant, les autres sont tous données dans l'annexe.

Tableau 19 : quelques liaisons et angles dans le composé (2)

longueurs de liaisons en Å			
C2-O1	1.279(4)	N1-C11	1.306(3)
C22-O4	1.277(4)	N5-C31	1.304(4)
C3-C4	1.339(5) Å	C23-C24	1.342(5)
les angles en °			
C11—C1—C2	118.9 (3)	N8—C37—N6	121.5 (3)
N1—C12—C14	109.1 (2)	C11—N1—C12	125.5 (3)

II.5. La description de la structure cristalline.

La structure cristalline de 2HNA se présente comme une succession de bases de schiff le long l'axe a alterné par des molécules d'eau suivant la direction [001] (**figure 47.a**). les bases de schiff et les molécules d'eau forment des doubles couches construites à partir des entités cristallographiquement indépendantes comme le montre la (**figure 47.b**). ainsi, la structure peut être décrites en tant que chaînes infinies de bases de schiff A (molécules bleues) alternées par des molécules d'eau B (molécules jaunes), suivies de chaînes infinies de molécules d'eau A (molécules rouges) et enfin viennent les bases de schiff B (molécules vertes)

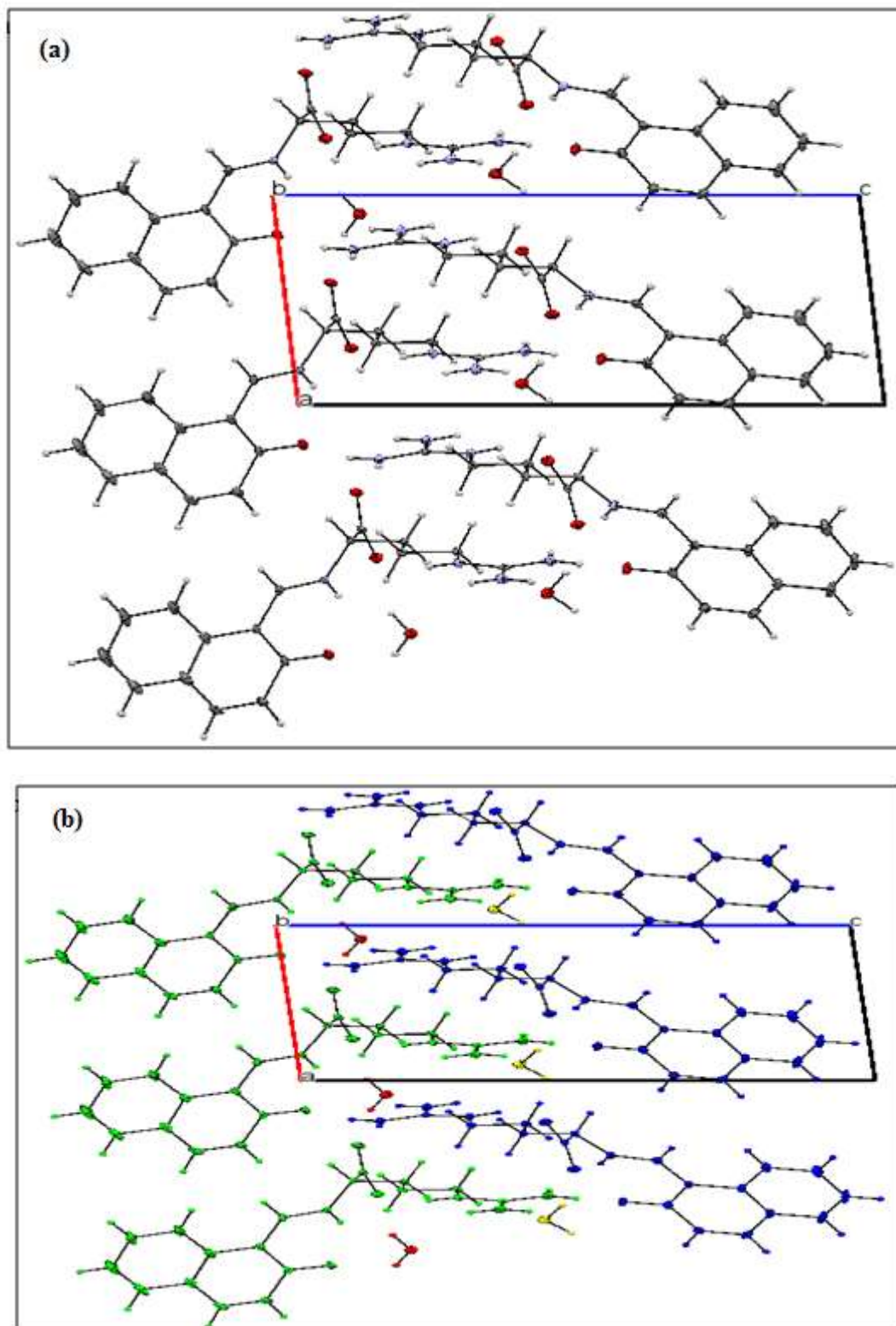


Figure 47:Projection de la maille suivant la direction [010].

Partie Expérimentale. Chapitre 2 : Synthèse D'une base e Schiff : N-(2-Hydroxy-1-Naphthalidine) L-Arginine (HRN)

La structure cristalline de 2HNA se présente comme des réseaux complexes avec des filaments tombants, ces réseaux sont formés d'une succession de bases de schiff A (en bleu) et B (en vertes) le long l'axe b. En plus entre ces réseaux de bases de schiff viennent des molécules d'eau A (en rouge)et des molécules d'eau B (en jaunes)se poser entre eux en alternant suivent la direction [100],Comme il est indiqué dans la (**figure 48**)

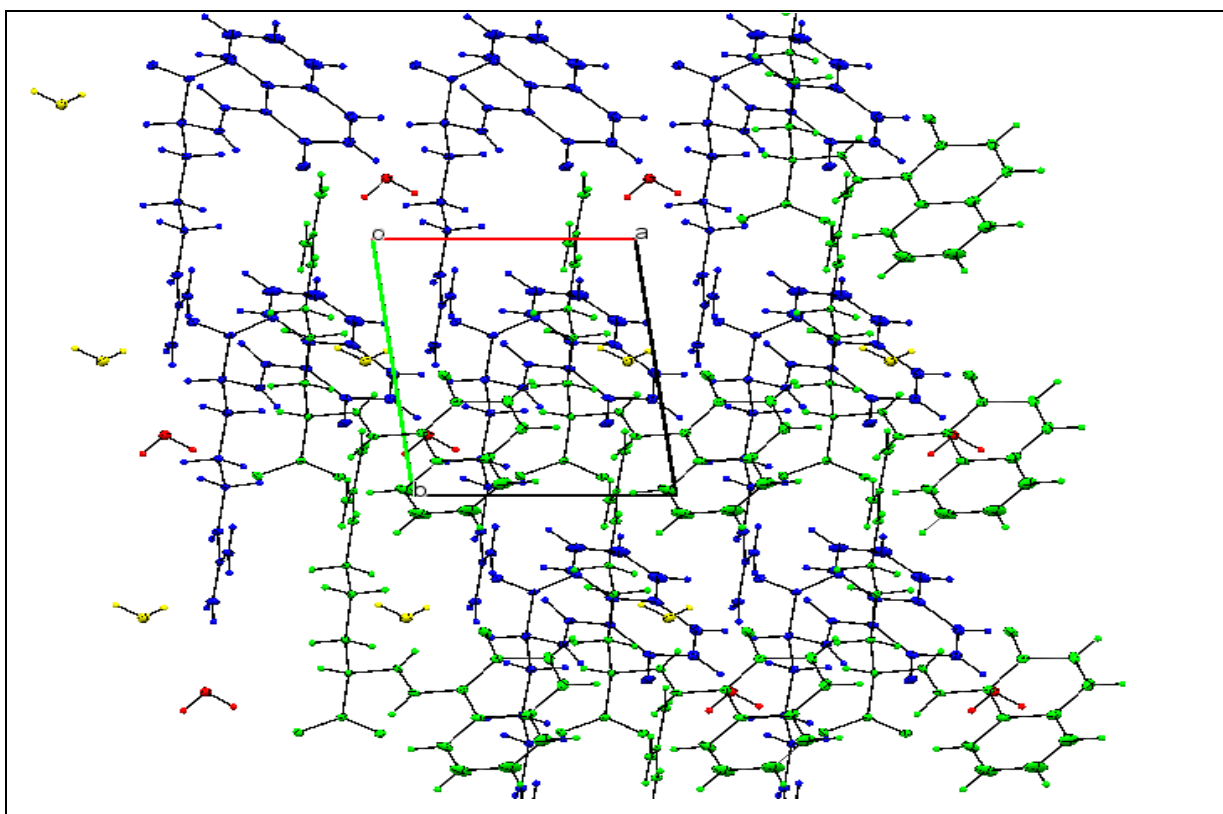


Figure 48 : Projection de la maille suivant c.

La figure ci-dessous (**figure 49**) montre que les molécules des bases de Schiff A et B sont dressées en couches parallèles l'une de l'autre suivant l'axe b. aussi les molécules d'eau A et B sont parallèles et sont situées entre les bases de Schiff suivant l'axe b.

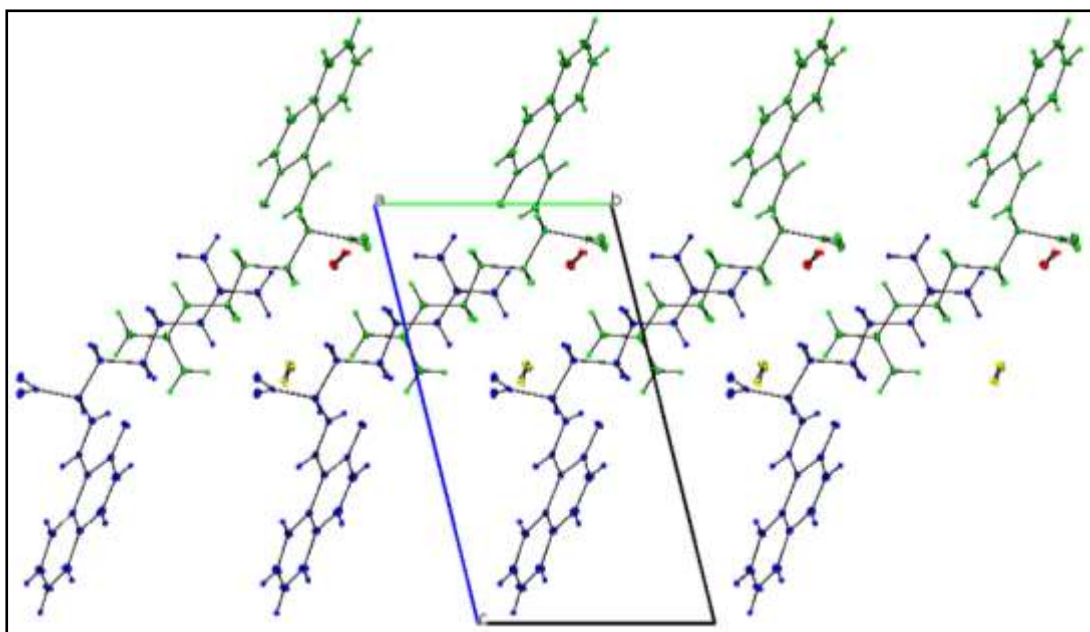


Figure 49 : Projection de la maille suivant a.

II.6. Les liaisons hydrogène.

L'étude structurale du composé **2HNA** par diffraction des rayons X a révélé que sa structure cristalline est très riche en liaisons hydrogène, de type N-H...O, O-H...O, observées entre les différentes entités constitutives de la structure cristalline (**Figure 50** et **Tableau 18**).

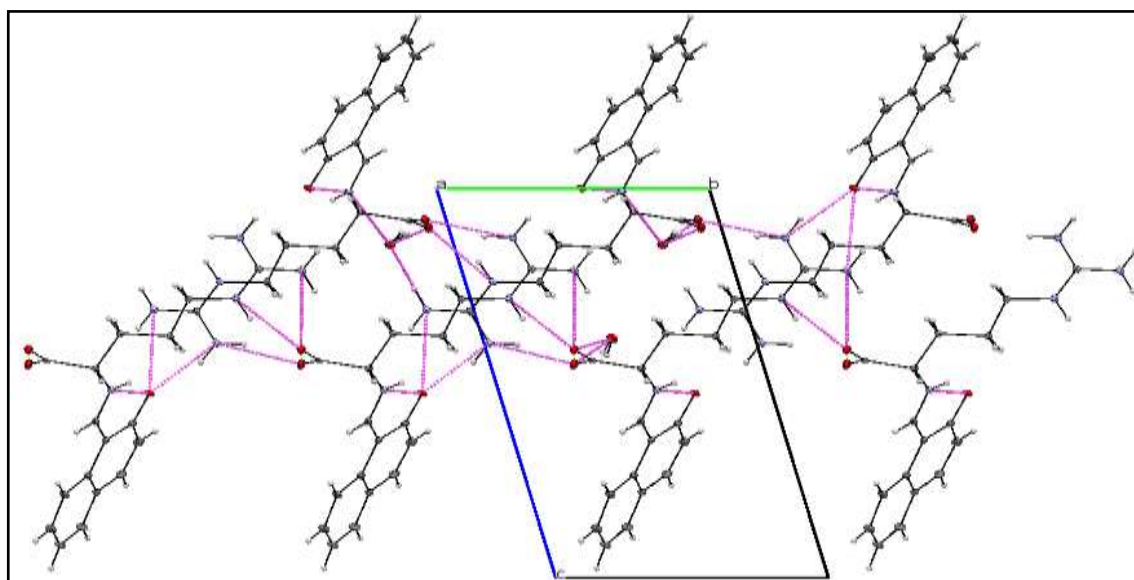


Figure 50: Différentes liaisons hydrogène présentes dans le ligand 2HNA.

Partie Expérimentale. Chapitre 2 : Synthèse D'une base e Schiff :
N-(2-Hydroxy-1-Naphthalidine) L-Arginine (HRN)

Tableau 18 : Paramètres des liaisons d'hydrogène dans le ligand 2HNA.

D-H...A	D...H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O1W-H1WA...O3 ⁱ	0,839	1.89(3)	2.729(4)	153(3)
N1-H1N...O1	0,604	1.97	2.574(4)	137
N2-H2...O3 ⁱⁱ	0,806	2.11	2.916(4)	153
O1W-H1WB...O2	0,882	1.88(3)	2.762(4)	164(3)
O2W-H2WA...O6 ⁱⁱⁱ	0,643	2.07(4)	2.713(4)	128(3)
N3-H3A...O2W ⁱⁱ	0,667	2.22	2.887(4)	133
N3-H3A...O4 ⁱⁱ	0,692	2.48	3.172(4)	137
N3-H3B...O1W ^{iv}	0,743	2.30	3.043(4)	143
N3-H3B...O3 ⁱⁱ	0,687	2.55	3.237(4)	137
O2W-H2WB...O5	0,851	1.97(4)	2.821(4)	157(3)
N4-H4A...O5 ⁱⁱ	0,825	1.99	2.815(4)	158
N4-H4B...O4 ⁱⁱ	0,833	1.96	2.793(4)	159
N5-H5N...O4 ⁱⁱ	0,587	1.99	2.577(4)	134
N6-H6A...O6 ^v	0,756	2.12	2.876(4)	145
N7-H7A...O1 ^{vi}	0,723	2.41	3.133(4)	141
N7-H7A...O1W ^v	0,544	2.24	2.784(4)	130
N7-H7B...O2W ^{vi}	0,756	2.41	3.166(4)	146
N8-H8A...O2	0,836	1.99	2.826(4)	162
N8-H8B...O1 ^{vi}	0,819	2.03	2.849(4)	158

Codes de symétrie (i) -1+x,y,z;(ii) x,-1y,z;(iii) 1+x,y, z ; (iv) 1+x, -1+y, z ; (vi) -1+x, 1+y, z.

II.6. a. Environnement des bases de schiff.

Les bases de schiff A sont entourées de Les bases de schiff A sont entourées de quatre bases de schiff B(en formant six liaisons hydrogène de type N-H...O en tant qu'accepteur [N3–H3A...O4 : 3.172(4)Å, N4–H4B...O4 : 2.793(4)Å et N4–H4A...O5 : 2.815(4)Å] et donneur [N7–H7A...O1 : 3.133(4)Å , N8–H8A...O2 : 2.826(4) et N8–H8B...O1 : 2.849(4)Å]), une molécule d'eau A (en formant une liaison hydrogène de type N-H...O en tant qu'accepteur [N7–H7A...O1W ; 2.784(4)Å]), deux autres molécules bases de schiff A (en formant quatre liaisons hydrogène réciproque de type N-H...O en tant que doublement accepteur ou doublement donneur [N6–H6A...O6 2.876(4) et N7–H7B...O6 3.126(4)]) et trois molécules d'eau B(en formant une liaison hydrogène de type N-H...OW et deux liaisons hydrogène de type O-H...O W, en tant qu'accepteur [O2W–H2WB...O5 : 2.821(4) et O2W–H2WA...O6 : 2.713(4)] ainsi que donneur [N7–H7B...O2W 3.166(4)]), pour un total de treize liaisons hydrogène intermoléculaire. De plus, une liaison intramoléculaire de type N-H...O [N5–H5N...O4 : 2.577(4)Å] vient compléter l'ensemble d'interactions assurant la stabilité de la structure (**figure 51**).

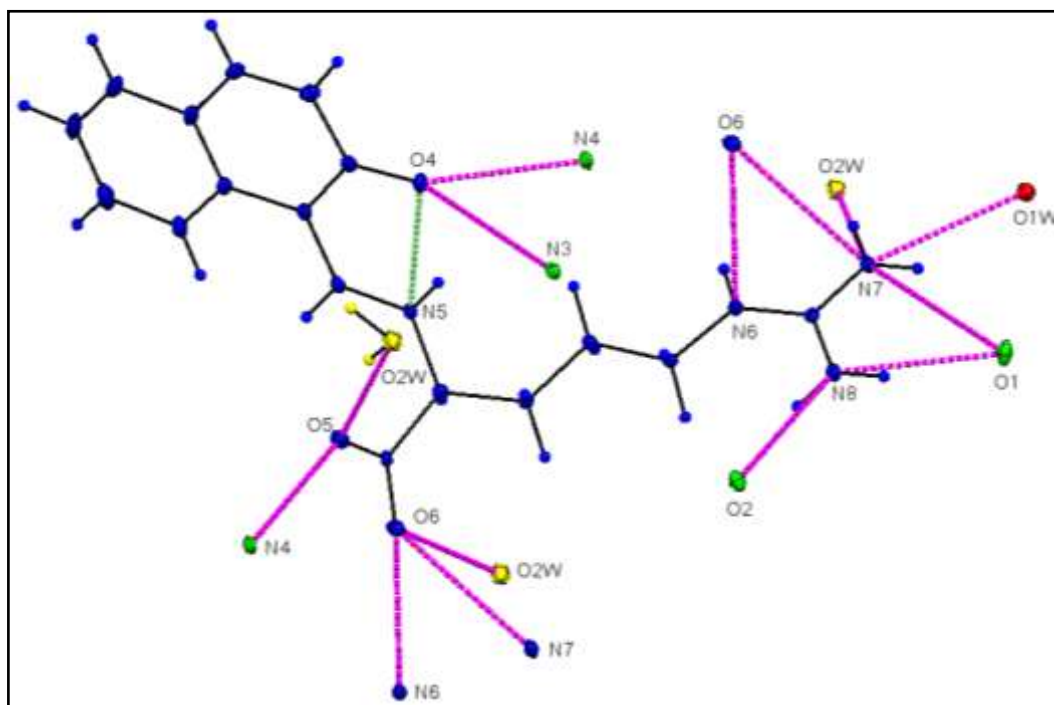


Figure 51: Liaisons hydrogène autour de la base de Schiff A au sein du composé (2). Les liaisons intramoléculaires sont dessinées en vert, et les liaisons intermoléculaires en violet.

De la même façon Les bases de schiff B sont entourées de quatre bases de (en formant six liaisons hydrogène de type N-H...O en tant qu'accepteur [N7–H7A...O1 : 3.133(4)Å, N8–

Partie Expérimentale. Chapitre 2 : Synthèse D'une base e Schiff : N-(2-Hydroxy-1-Naphthalidine) L-Arginine (HRN)

H8A...O1 : 2.849(4)Å et N8-H8A...O2 : 2.826(4) Å] et donneur [N3-H3A...O4 : 3.172(4)Å , N4-H4B...O4 : 2.793(4) Å et N4-H4A...O5 : 2.815(4) Å]), une molécule d'eau B (en formant une liaison hydrogène de type N-H...O en tant que donneur[N3-H3B... O2W ; 3.043(4)Å]), deux autres molécules bases de schiff B(en formant deux liaisons hydrogène réciproque de type N-H...O [N2-H2...O3 : 2.916(4)Å])et trois molécules d'eau A(en formant une liaison hydrogène de type N-H...OW [N3-H3...O1W : 3.043(4)Å], une liaison hydrogène de type OW-H...N[O1W-H1W...N1 : 3.196 Å] et une liaisons hydrogène de type O-H...OW, en tant qu'accepteur [O1W-H1WA...O2 : 2.762(4)Å] ainsi que donneur), pour un total de treize liaisons hydrogène intermoléculaire. De plus, une liaison intramoléculaire de type N-H...O [N1-H1N...O1 : 2.574(4)Å]vient compléter l'ensemble d'interactions assurant la stabilité de la structure (**figure 52**).

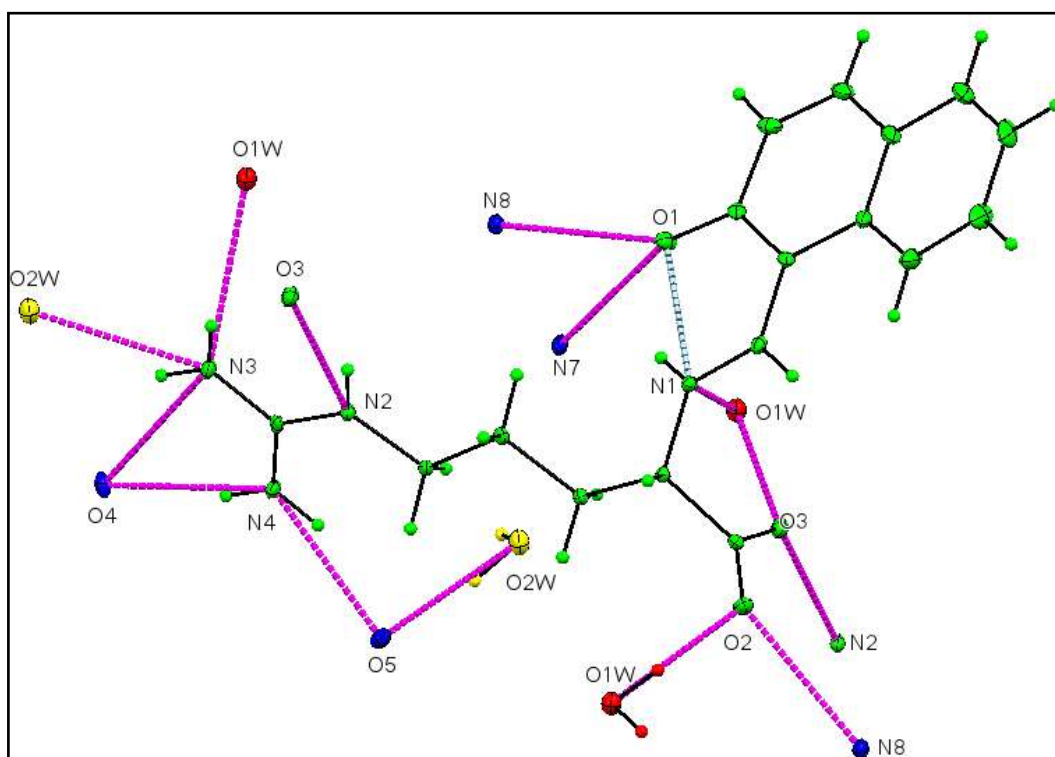


Figure 52: Liaisons hydrogène autour de la base de SchiffB au sein du composé (2). Les liaisons intramoléculaires sont dessinées en bleu clair, et les liaisons intermoléculaires en violet.

II.6.b. Environnement des molécules d'eau.

Les molécules d'eau A sont entourées totalement, de quatre molécule des bases de Schiff Ben formant quatre liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O à caractère doublement donneur [O1W-H1W...O3 :2.729(4)Å et O1W-H1WB...O2 : 2.762(4)Å] et doublement accepteur

Partie Expérimentale. Chapitre 2 : Synthèse D'une base e Schiff : N-(2-Hydroxy-1-Naphthalidine) L-Arginine (HRN)

[N1-H1...O1W et N3-H3...O1W], et une molécule de base de Schiff A formant une liaison hydrogène de type N-H...OW [N7-H7...O1W :2.784(4)Å].(figure 53).

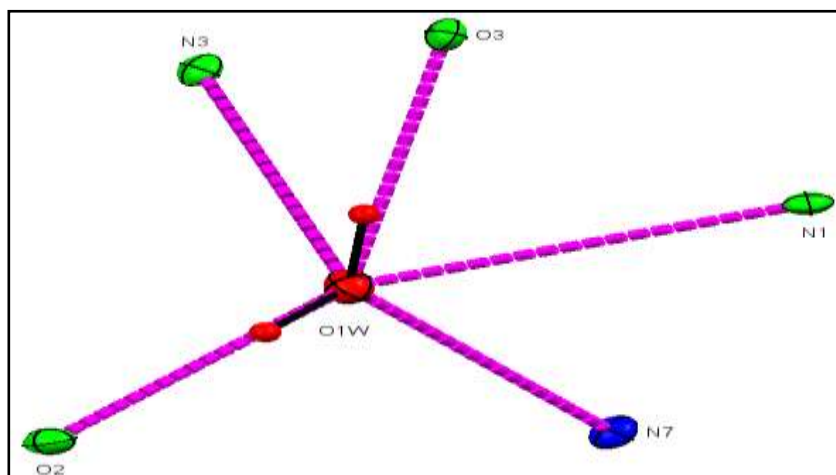


Figure53: Liaisons hydrogène autour de lamolécule d'eau A

Les molécules d'eau B forment quatre liaisons hydrogène, avec trois molécule des bases de Schiff A de type N-H...OW [N3-H3...O2W] et de type OW-H...O [O2W-H2W...O5 : 2.821(4)Å etO2W-H2W...O6 : 2.713(4)Å] , et avec une molécule de base de Schiff B[N3-H3...O2W : 2.887(4)Å](figure 54).

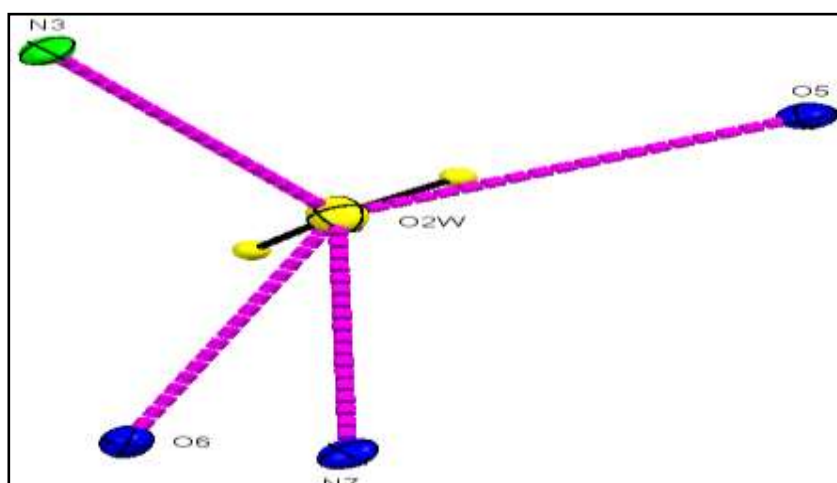
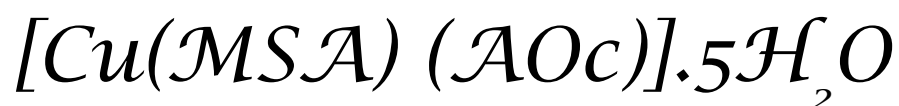


Figure54: Liaisons hydrogène autour de la molécule d'eau B.

Chapitre 3

Complexe de cuivre et d'acide aminé



Introduction

Nous nous proposons dans ce chapitre d'étudier la structure cristalline et les liaisons hydrogène au sein du composé (3) : un complexe de coordination à base de Schiff synthétisée à partir de l'arginine.

I .Synthèse du complexe $[\text{Cu}(\text{MSA})(\text{OAc})].5\text{H}_2\text{O}$

En utilisant un bécher de 50 ml nous mettons (4ml) d'éthanol avec (3ml) d'eau et on ajoute 35mg de L-arginine (0.2mmol), on agite ensuite jusqu'à ce qu'il se dissout totalement. puis on ajoute 27 mg de 2-hydroxy-5-méthylbenzaldehyde déjà dissout dans l'éthanol, on agite le mélange pendant une heure jusqu'à avoir une solution jaune. **La figure** suivante schématise la réaction de la formation de la base de Schiff qui a eu lieu .

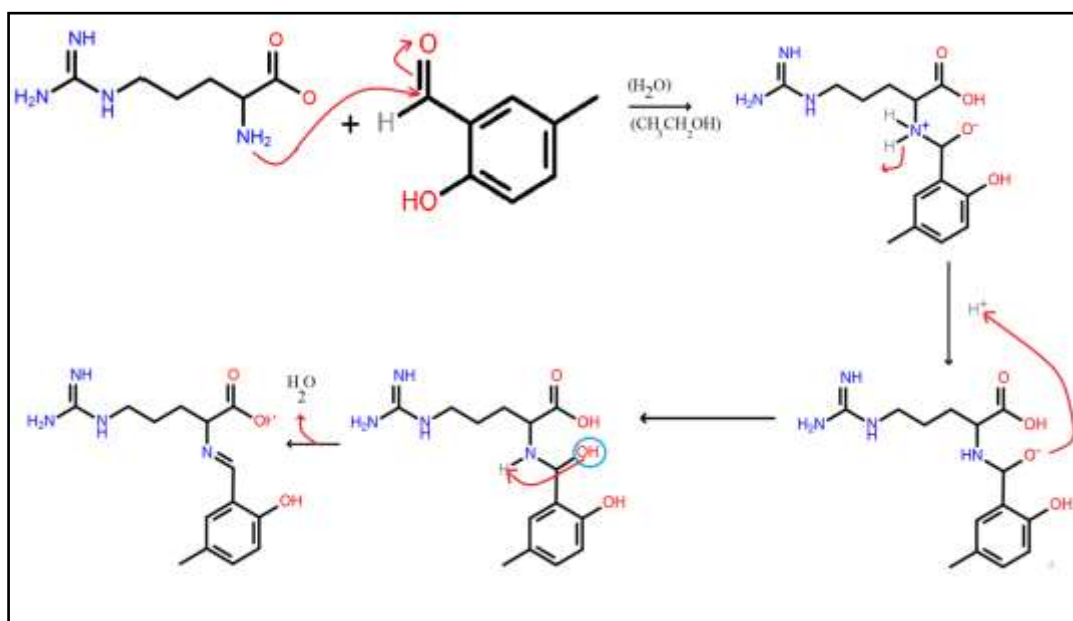


Figure 55: Réaction de formation de la base de Schiff.

Ensuite on ajoute au mélange précédent une quantité de 40 mg d'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). le mélange réactionnel était laissé sous agitation pendant une nuit à température ambiante pour obtenir une solution verte claire [1].

[1]Siu Yee New, YudeThio, Lip Lin Koh, T. S. Andy Hor and Feng Xue. 2011. CrystEngComm. 13, 2114.

Parti expérimentale. Chapitre 3 : complexe de cuivre et d'acide aminé : $[\text{Cu}(\text{MSA})(\text{AOc})].5\text{H}_2\text{O}$

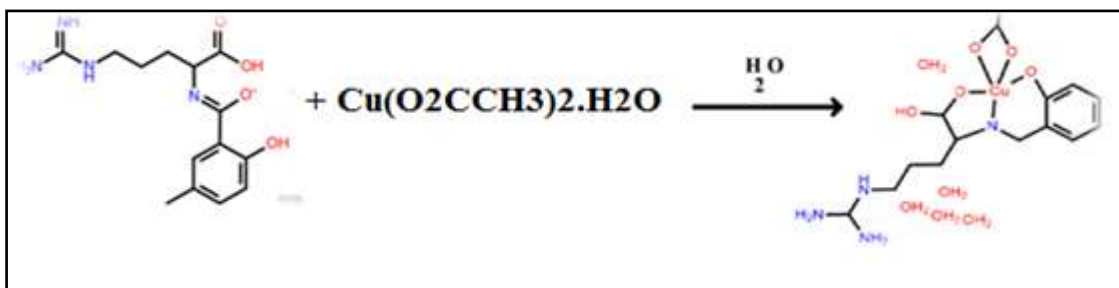


Figure56 : réaction de formation du complexe.

L'évaporation lente de la solution à température ambiante génère des cristaux sous forme d'aiguilles vertes.

II. Étude cristallographique.

II.1. Enregistrement des intensités.

Un monocristal du composé $[\text{Cu}(\text{MSA})(\text{OAc})].5\text{H}_2\text{O}$ sous forme d'aiguilles vertes, de dimension $0.80 \times 0.12 \times 0.10$ mm a été choisi pour l'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal. L'enregistrement des intensités a été effectué, à $T = 223$ °K, sur un diffractomètre Bruker-AXS SMART, comprenant un goniomètre à quatre cercles et un détecteur Kappa CCD, en utilisant la radiation K_α du molybdène ($\lambda = 0.71073$ Å). Les conditions d'enregistrement ainsi que les paramètres de l'affinement sont illustrées dans le tableau suivant.

Tableau 21: Collecte des données [1].

Diffractomètre	Bruker-AXS SMART
Radiation	Mo K_α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å
Monochromateur	
Domaine des hkl	$h = h = -15 \rightarrow 15$ $k = k = -21 \rightarrow 24$ $l = l = -21 \rightarrow 24$
Domaine angulaire	$\theta_{\max} = 27.5^\circ$. $\theta_{\min} = 1.9^\circ$
Nombre de réflexions mesurées	16649
Nombre de réflexions $I > 2\sigma(I)$	4795
$R_{\text{int}} = 0.055$	

Parti expérimentale. Chapitre 3 : complexe de cuivre et d'acide aminé : [Cu(MSA) (OAc)].5H₂O

II .2. Résolution et affinement.

La structure cristalline de [Cu (MSA) (OAc)].5H₂O a été déterminée à l'aide du logiciel WinGX [2], où le modèle structural a été proposé par les méthodes directes à l'aide du programme SHELXS97 [3] grâce auquel nous avons pu localiser tous les atomes du complexe. L'affinement du modèle structural proposé a été réalisé en utilisant le programme SHELXL97 [3] en utilisant la méthode des moindres carrés sur F². Tous les atomes ont été affinés en mode anisotrope tandis que les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourier différence, Les résultats de l'affinement les plus pertinents sont consignés dans le (Tableau 22)

Tableau 22 : Affinement [1].

affinement sur F ²	
Nombre de réflexions indépendantes	5400
Nombre de paramètres affinés	312
Facteurs de reliabilité	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.046$ $wR(F^2) = 0.104$
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0409P)^2]$] $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Estimée de la variance	$S = 1.03$
Densité électronique résiduelle(e Å ⁻³)	$\Delta\rho_{\max} = 0.53 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ $\Delta\rho_{\min} = -0.27 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

II.3. Description de la structure cristalline.

II.3.a. Données cristallographiques.

Le complexe [Cu(MSA) (OAc)].5H₂O cristallise dans le groupe d'espace C222₁ du système Orthorhombique avec les paramètres de la maille : $a = 11.7263 (10) \text{ \AA}$, $b = 19.1424 (10) \text{ \AA}$, $c = 21.0208 (14) \text{ \AA}$, .

Le **tableau 23** résume les données cristallographiques d'un cristal de [Cu(MSA) (OAc)].5H₂O.

[2]. Spek AL (2003) J Appl Cryst Sect 36:7–13

[3]. Sheldrick GM (1997) SHELXS97 and SHELXL97. Programme for solution and refinement of crystal structure. University of Göttingen, Germany.

Parti expérimentale. Chapitre 3 : complexe de cuivre et d'acide aminé : [Cu(MSA) (AOC)].5H₂O

Tableau 23 : Données cristallographiques [1].

Formule chimique	C ₁₆ H ₃₂ CuN ₄ O ₁₀
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	504.00
Dimension du cristal	0.80 × 0.12 × 0.10 mm
Densité (mg.m ⁻³)	$D_x = 1.419 \text{ Mg m}^{-3}$
Température (K)	$T = 223 \text{ K}$
Symétrie	Orthorhombique
Groupe d'espace	C222 ₁
Paramètres de maille (Å)	$a = 11.7263 (10) \text{ Å}$ $b = 19.1424 (10) \text{ Å}$ $c = 21.0208 (14) \text{ Å}$
Volume Å ³	$V = 4718.5 (6) \text{ Å}^3$
Multiplicité	$Z = 8$

II.3.b. Unité asymétrique.

Il existe une molécule [Cu(MSA) (OAc)].5H₂O par unité asymétrique. La figure 3 ci-après montre une représentation Unité asymétrique du complexe. La molécule du complexe se compose ainsi d'un centre métallique Cu(II) possédant un environnement pyramidal carré. Les quatre positions équatoriales du plan carré sont occupés par l'azote N1 [Cu1-N1 = 1.917 (2)Å] et l'oxygène O1 [Cu1-O1 = 1.881 (2)Å] du ligand, l'oxygène O4 [Cu1-O4 = 1.978 (2)Å] du nitrate ainsi que l'oxygène O2 [Cu1-O2 = 1.940 (2)Å] du groupement carboxylate du même ligand. Quant à la position axiale, elle est occupée par l'oxygène O5 [Cu1-O5 = 2.575(2) Å] du nitrate. De plus, les molécules d'eau ne coordonnent pas avec le métal.

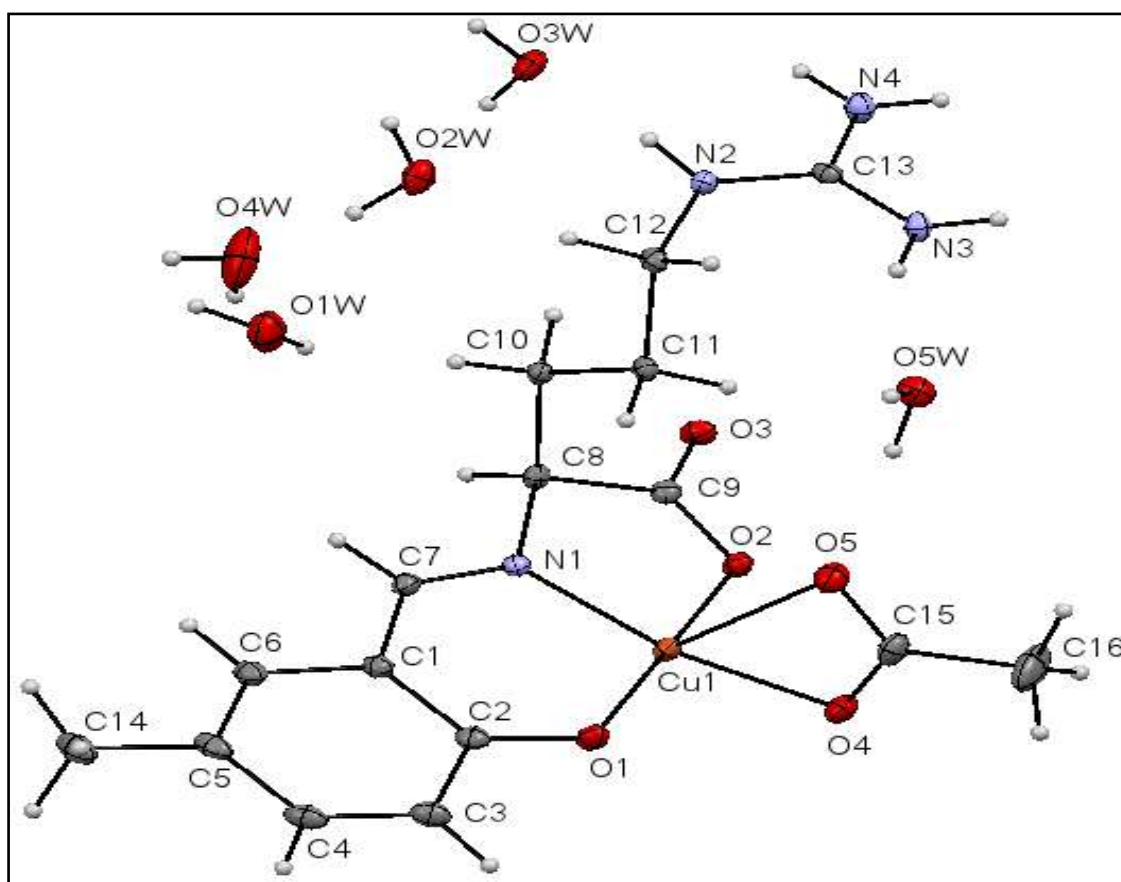


Figure 57 : Unité asymétrique du complexe $[\text{Cu}(\text{MSA})(\text{OAc})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

II.3.c. Description de la structure cristalline

Les longueurs de liaison et les angles autour du cuivre sont comparables aux valeurs observées dans d'autres complexes similaires de Cu(II) base de Schiff [4], [5]. La distance courte observée au niveau des liaisons C-N indique le caractère de la double liaison C=N d'une part et d'autre part que la base de Schiff renferme la fonction iminium. La liaison imine (C=N) est distante de 1.469 (4) Å pour N1—C8. La liaison la plus longue est celle observée entre le cuivre et l'oxygène 5 (Cu1—O5) avec une valeur [2.575 (2) Å]. Les angles O1—Cu1—N1 et O1—Cu1—O4 sont de 95.24(10)°, 92.80(10)°, respectivement. De même façon, les angles N1—Cu1—O2 et O2—Cu1—O4 ont des valeurs proches des précédentes de 84.00(10)° et 88.62(10)°, respectivement, ce qui montre bien que les atomes autour du cuivre forment une géométrie pyramidale. Le **tableau 24** ci-dessous résume les distances et les angles des liaisons dans le complexe. (Tous les angles et les liaisons sont donnés dans le **tableau 10** de l'annexe de composé III).

[4] S.-T. Chow, D. M. Johns, C. A. McAuliffe and D. J. Machin, *Inorg. Chim. Acta*, 1977, 22, 1–5.

[5] M. Ebel and D. Rehder, *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 7083–7090.

Parti expérimentale. Chapitre 3 : complexe de cuivre et d'acide aminé : [Cu(MSA) (OAc)].5H₂O

Tableau24 :.Distances et angles autour du centre métallique.

longueurs de liaisons Å			
Cu1–O1	1.881(2)	Cu1–N1	1.917(2)
Cu1–O2	1.940(2)	Cu1–O4	1.978(2)
Cu1–O5	2.575(2)		
les angles °			
O1–Cu1–N1	95.24(10)	O1–Cu1–O2	175.39(10)
N1–Cu1–O2	84.00(10)	O1–Cu1–O4	92.80(10)
N1–Cu1–O4	168.61(11)	O2–Cu1–O4	88.62(10)

Structure cristalline

Les figures 58, 69, 60, sont des projections suivant les axes a, b et c qui ont permis de décrire l'empilement cristallin du cristal [Cu(MSA) (OAc)].5H₂O. la première figure montre la présence de couches du complexe métallique le long de c, alternées suivant b par des couches de molécules d'eau.

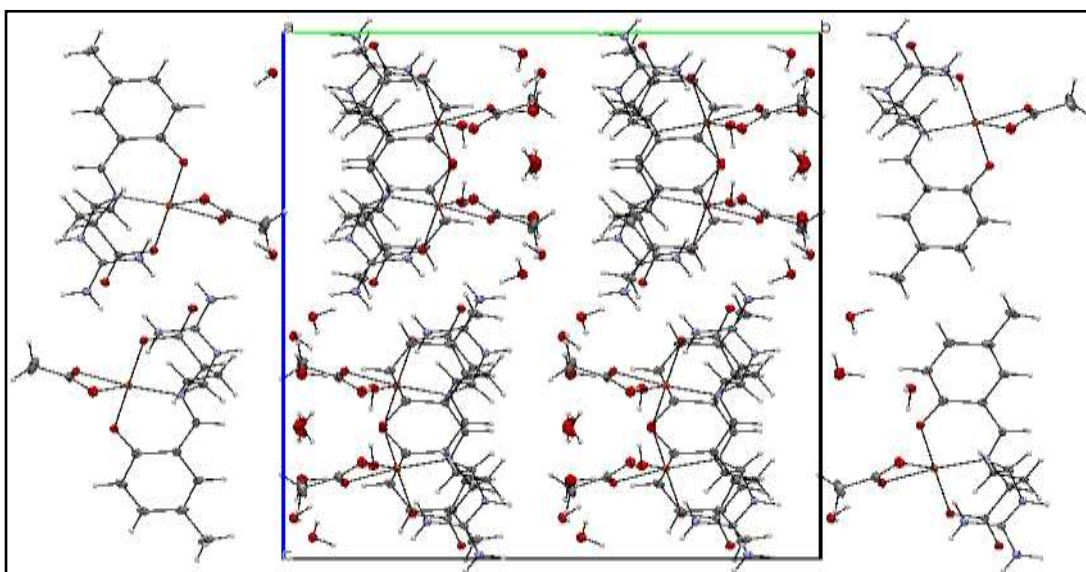


Figure 58 : Projection de la maille du complexe [Cu(MSA) (OAc)].5H₂O suivant l'axe a

Les couches du complexe sont construites de dimères apparaissant dans le plan (ac) et adoptant une forme en zigzag comme le montre les figures 59 et 60.

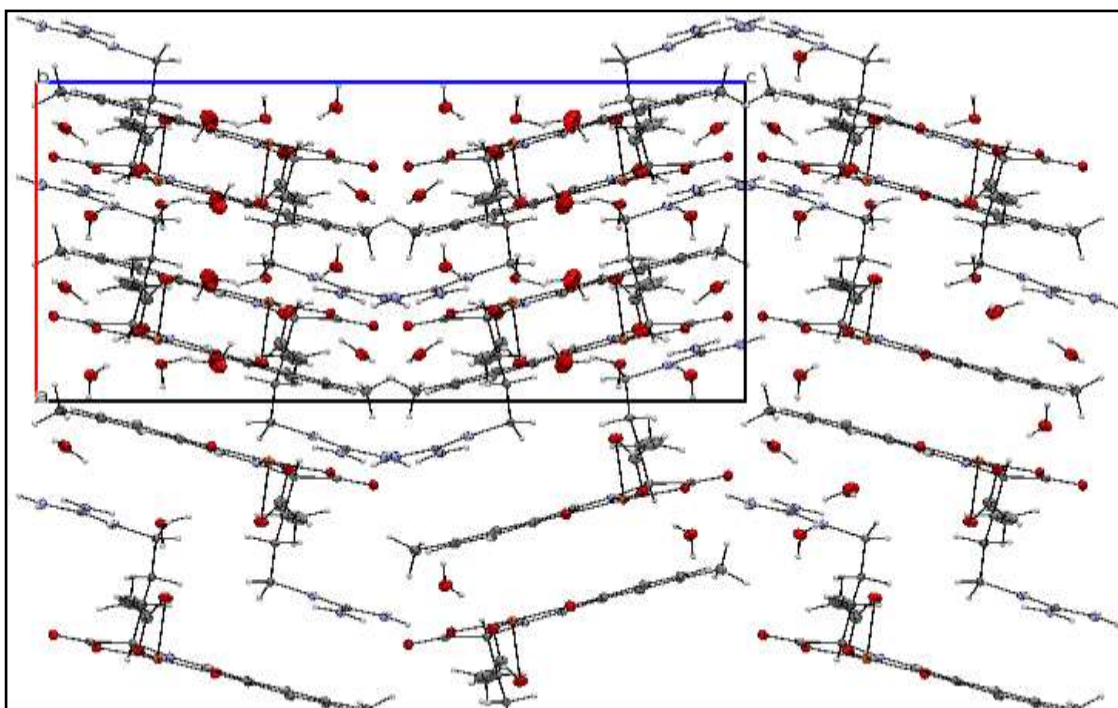


Figure 56 : Projection de la maille suivant la direction $[010]$.

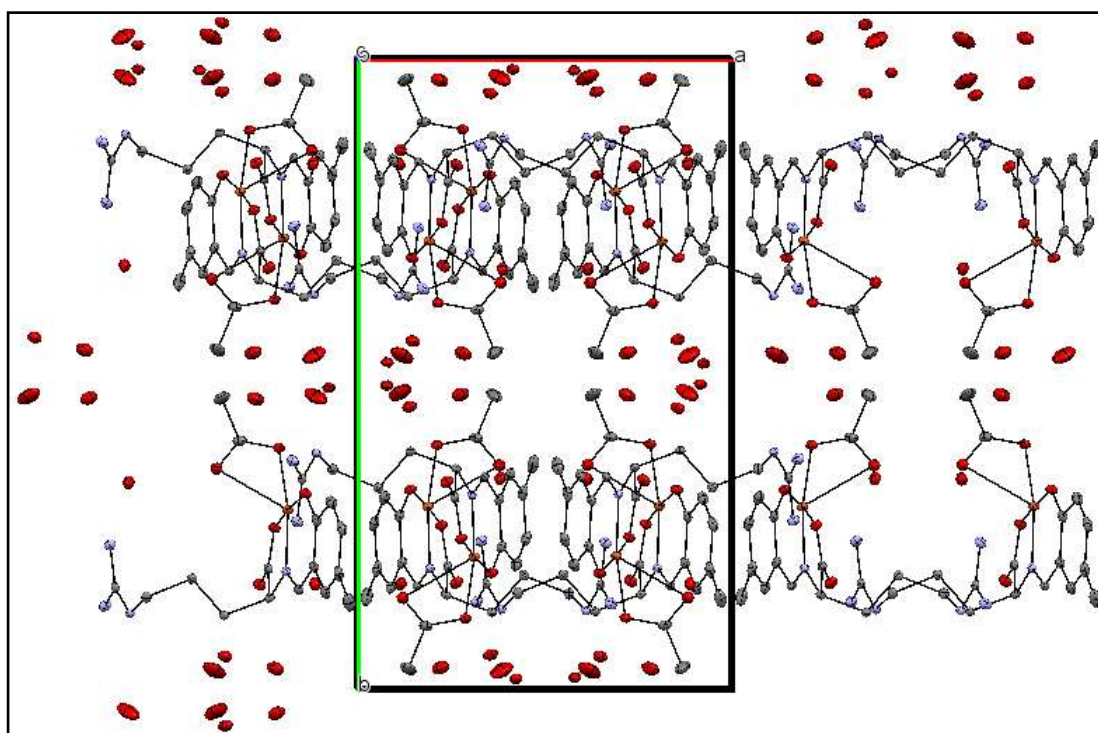


Figure 60. : Projection du contenu de la maille le long du plan (ab) .

II.3. d. Liaisons hydrogène

La structure cristalline est formée d'une seule molécule $[\text{Cu}(\text{MSA})(\text{OAc})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de géométrie pyramidale carrée sa cohésion est assurée principalement par des liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O. la structure est dominée par des liaisons hydrogène de type O-H...O reliant les molécules d'eau ensemble ou les molécules d'eau avec les molécules du complexe métallique (**figure 61**) avec un maximum de valeur de longueur de liaison O...O de 3.044(5) Å.

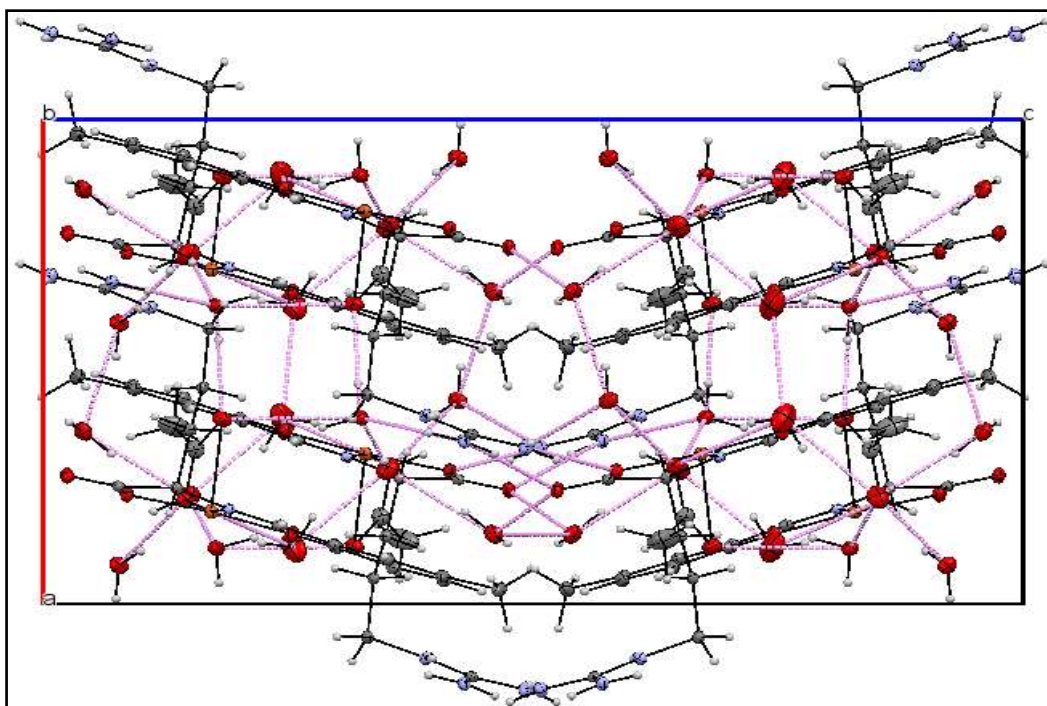


Figure 61 : Liaisons hydrogène autour du complexe $[\text{Cu}(\text{MSA})(\text{OAc})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans la maille

Les liaisons hydrogène caractéristiques de ce composé sont reportées dans le (**tableau 25**)

Parti expérimentale. Chapitre 3 : complexe de cuivre et d'acide aminé : [Cu(MSA) (OAc)].5H₂O

Tableau 25 : Liaisons hydrogène dans le composé.

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O1W-H1WA...O5W ^{xii}	0.814	2.09(4)	2.904(4)	160(6)
N2-H2...O3W ^v	0.856	1.98	2.836(4)	166
O2W-H2WA...O3 ^{xiii}	0.585	2.20(4)	2.785(4)	127(4)
N3-H3A...O3 ^{xiv}	0.862	2.14	3.002(3)	170
N3-H3B...O5W	0.832	2.16	2.992(4)	160
O2W-H2WB...O1W	0.755	2.03(4)	2.785(5)	152(4)
N4-H4A...O2 ^{xiv}	0.841	2.03	2.871(4)	162
N4-H4B...O3W ^{xiii}	0.674	2.39	3.064(4)	135
O3W-H3WA...O4 ^{xii}	0.815	1.98(4)	2.795(3)	166(3)
O3W-H3WB...O2W	0.811	2.01(3)	2.821(4)	164(4)
O4W-H4WA...O4 ^{xv}	0.77	2.27(6)	3.044(5)	160(7)
O4W-H4WB...O1W	0.776	2.00(6)	2.776(7)	155(6)
O5W-H5WA...O5	0.844	1.93(2)	2.774(3)	175(4)
O5W-H5WB...O5 ^{xvi}	0.809	2.18(2)	2.989(4)	158(4)

Code de symétrie : (i) 1-x, 1/2+y, 3/2-z; (ii) 1-x, 1/2+y, 3/2-z; (iii) 1/2-x, 2-y, 1/2+z; (iv) -1+x, y, z; (v) 1+x, y, z; (vi) -1+x, y, -1+z; (vii) -1+x, -1+y, z; (viii) x, 1 + y, z; (ix) 1+x, 1 + y, z; (x) x, y, -1+z; (xi) x, y, 1+z; (xii) -1/2 + x, -1/2 + y, z; (xiii) x, -y, 1-z; (xiv) 1/2 + x, 1/2-y, 1-z; (xv) 1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z; (xvi) 1 - x, y, 1/2-z. (xvii) : x, y, z. xviii : -1/2+x, 1/2+y, z. (xix) : -1/2+x, -1/2+y, z. (xx) : -1/2+x, 1/2-y, 1-z.

II.3.d.1. Environnement des molécules d'eau.

La plus parts des liaisons hydrogène intermoléculaires sont celle qui relie les molécules d'eau et un atome d'oxygène du complexe de coordination en formant des liaisons de type O-H...O (**figure 62**) avec un maximum de valeur de longueur de liaison O...O 3.044(5) Å.

La première molécule d'eau O1W est entourée de trois autres molécules en formant trois liaisons eau-eau avec un caractère une fois donneur et doublement-accepteur [O1W-H1WA...O5W:2.904(4)Å, O4W-H4WB...O1W: 2.776(7)Å et O2W-H2WB...O1W: 2.785(5)Å].

La molécule d'eau O2W est entourée de deux molécules d'eau (O1W, O3W) et une molécule de [Cu (MSA) (OAc)] en formant trois liaisons eau-eau de type O-H...O avec caractère une fois accepteur et doublement-donneur [O2W-H2WB...O1W...O1W^{xvii} :

Parti expérimentale. Chapitre 3 : complexe de cuivre et d'acide aminé : [Cu(MSA) (OAc)].5H₂O

2.785Å, O3W–H3WB...O2W: 2.821Å] et une liaison eau-[Cu(MSA) (OAc)] de type O–H...O avec caractère donneur [O2W–H2WA...O3^{xiii}: 2.785Å].

La troisième molécule d'eau O3W situé dans un espace entouré par quatre molécules, la formation des liaisons hydrogène. dans cette molécule, c'est l'inverse de la molécule O2W, c'est-à-dire enformant trois liaisons eau-[Cu(MSA) (OAc)] ; deux liaisons sont de type N–H...O et une seul liaison de type O–H...O, avec caractère doublement-accepteur et une fois donneur [N2–H2...O3W^{xvii}: 2.836Å, N4–H4...O3W^{xiii}: 3.064 et O3W–H3...O4^{xviii}: 2.795Å] et une liaison eau-eau de type O–H...O avec un caractère donneur [O3WH3...O2W^{xvii}:2.821Å].

La molécule O4W est entourée par deux molécule d'eau (O1W et O4W)et deux molécules de [Cu (MSA) (OAc), ce qui font quatre liaisons de type O–H...O ; deux liaison eau-eau avec caractère une fois donneur et une fois accepteur [O4W–H4...O1W^{xvii}: 2.776Å et O4W–H4...O4W^{xvi}:2.752Å] et deux liaisons eau- [Cu(MSA) (OAc)] avec un caractère doublement-donneur [O4W–H4...O1^{xv}: 2.970Å et O4W–H4...O4 : 3.044Å].

La molécule d'eau O5W est entouré par quatre molécules (une molécule d'eau et trois complexes métalliques)en formant une liaison de type N–H...O[N3–H3...O5W^{xvi}: 2.995Å] et trois autres de type O–H...O avec caractère une fois accepteur[O1W–H1WA...O5W^{xii}: 2.904(4)Å]et doublement-donneur [O5W–H5...O5^{xvi}:2.985Å et O5W–H5...O5^{xvii}: 2.774Å].
(Figure 62)

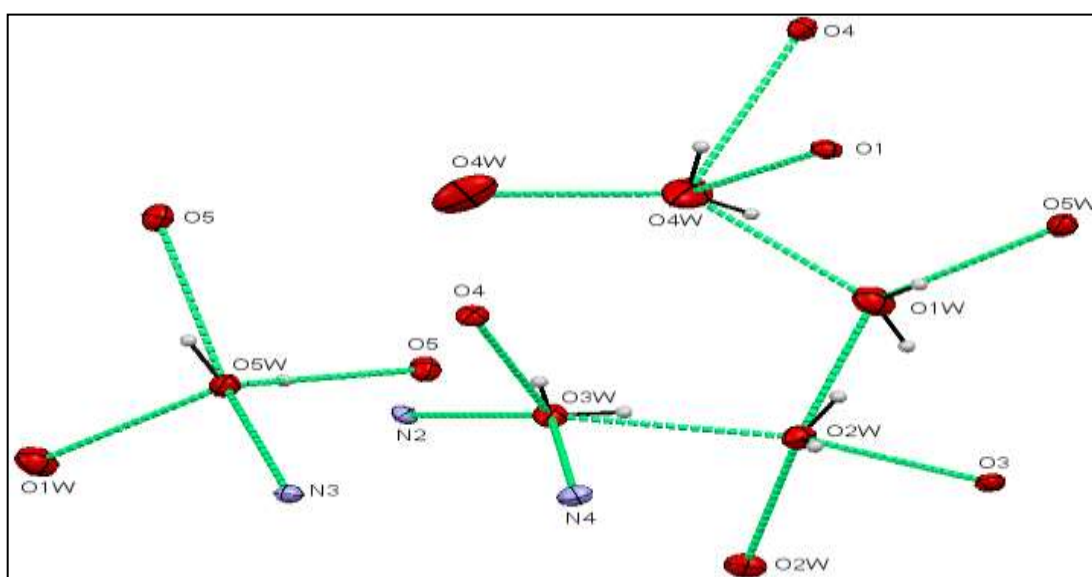


Figure 62 : Liaisons hydrogène entourant les différentes molécules d'eau présentes au sein du complexe.

II.3.d. 2. Environnement des molécules du complexe métallique.

L'acétate est lié à quatre molécules d'eau via quatre liaisons d'hydrogène [O3W–H3WA...O4 : 2.795(3), O4W–H4WA...O4:3.044(5), O5W–H5WA...O5 : 2.774(3) et O5W–H5WB...O5: 2.989(4)] et deux molécules de [Cu(MSA) (OAc)] : [N4–H4A...O2: 2.871(4) N3–H3A...O3: 3.002(3)Å].

Cinq liaisons hydrogène autour de la partie guanidinium. les groupement sguanidinium et les groupements carboxylate forment deux liaisons hydrogène [N3-H3...O3^{xiv}: 3.002Å, N4-H4...O2^{xx}:2.871Å]. trois autres liaisons hydrogène sont observées entre le guanidinium et trois molécules d'eau avec caractère trois fois donneur [N2-H2...O3W^{xvii}: 2.836Å, N3-H3...O5W^{xvii}: 2.992Å, N4-H4...O3W^{xiii}:3.064Å] comme le montre la **figure 63**.

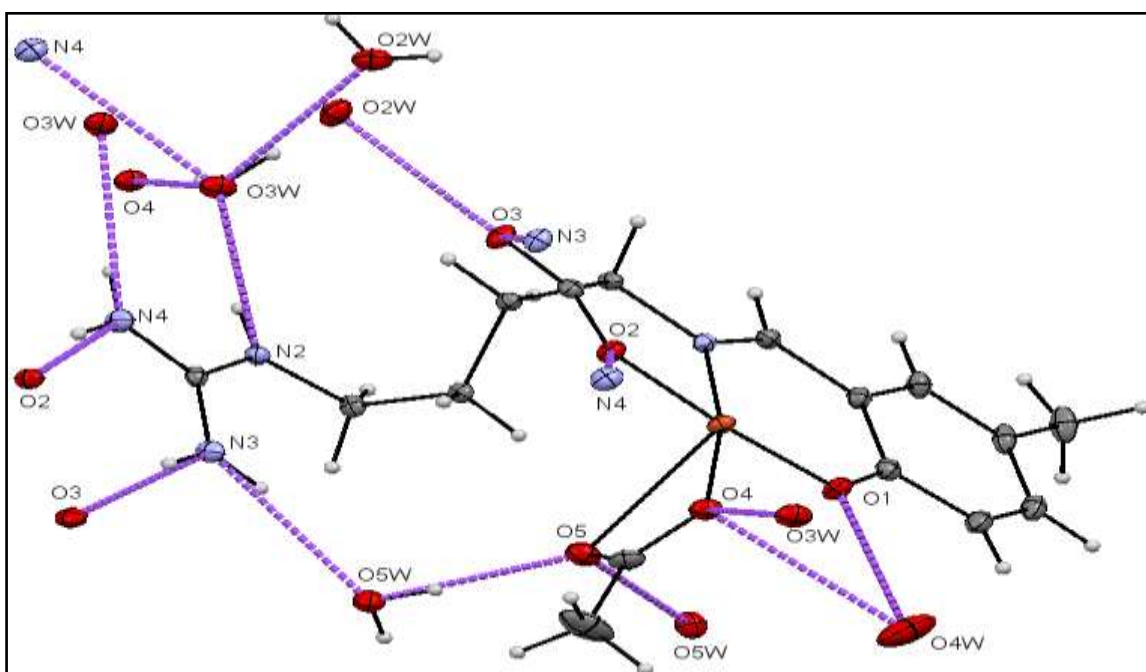


Figure 63 : Liaisons hydrogène autour de la molécule du complexe [Cu(MSA) (OAc)].

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Les acides aminés sont considérés comme des composés essentiels dans l'organisme, parce qu'ils sont l'unité principale pour construire les protéines.

Ces composés entrent également dans la synthèse de différents composés chimiques comme les bases de Schiff ainsi que dans la préparation de complexes de coordination en tant que ligands. Ces derniers ont pu acquérir une importance particulière dans le domaine de la chimie de coordination à cause de leurs différentes possibilités d'applications dans plusieurs domaines.

Au cours de ce mémoire, nous avons pu synthétiser un dérivé de l'acide aminé arginine : l'acétate d'argininium. Nous avons ensuite étudié les structures d'une base de Schiff synthétisée à partir de l'arginine : N-(2-hydroxy-1-naphthalidène) L-arginine et d'un complexe de coordination : [Cu (méthylsalicylidène arginine) (OAc)].5H₂O.

L'unité asymétrique du composé (1) acétate d'argininium est composée d'un cation et d'un anion cristallisant dans le groupe d'espace P2₁ du système monoclinique. L'empilement cristallin de ce composé est formé par une alternance de cations arginium et d'anions d'acétate. La cohésion dans l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogènes intermoléculaires modérées de type N-H...O.

L'unité asymétrique du ligand base de Schiff 2HNA est composée de deux molécules organiques A et B et deux molécules d'eau. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P1 du système Triclinique.

L'empilement cristallin de ce composé est formé par une alternance de deux couches de type A et B. La cohésion dans l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogènes intermoléculaires modérées de type N-H...O et intramoléculaires de type O-H...O.

L'unité asymétrique du composé (3) est composée d'une molécule complexe de coordination et de cinq molécules d'eau, il cristallise dans le groupe d'espace C222₁ du système Orthorhombique. L'empilement cristallin de ce composé est formé par d'une alternance de deux couches de complexe de coordination et une couche de molécule d'eau. La cohésion dans l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogènes intermoléculaires modérées de type N-H...O et intramoléculaires de type O-H...O.

*Références
bibliographique*

Référence bibliographique

Références bibliographiques.

- [1] Zidani ; S.2009. Influence des techniques de séchage sur la solubilité des protéines de la levure. Mémoire de magister. Université El Hadj Lakhdar. Batna.
- [2] Sébastien Acket.2015. IMPLICATION DU METABOLISME CARBONE POUR UNE PRODUCTION DIFFERENTIELLE D'HUILE CHEZ LES PLANTES OLEAGINEUSES – LIN : MODELISATION DES SYSTEMES. Thèse de doctorat. UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE COMPIEGNE. France.
- [3] John McMurry ,EricSimanek. chimie organique les grands principes.. Éditions Dunod (france). .2007, 2^{ème} édition.
- [4] Spencer BROWN et Christel POUJOL. Mieux comprendre les fluorochromes pour la microscopie. La Microscopie confocale Formation Permanente, CNRS, Gif-sur-Yvette. octobre 2011. Cours de biologie
- [5] H.S.Schiff; Ann.Chim., (Paris), 131, 118 (1964).
- [6] S.Dyagi, etY.Degani; the chemistry of the carbone –nitrogen double band, 71 (1970). Journal of Al-Nahrain University.
- [7] Pierre, K. Rachida, B. Robert, G.chimie organique Éditions Dunod (france), 2008
- [8] FENANIR.F. 2009. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NOUVELLES MOLECULES A EFFET THERAPEUTIQUE CONTENANT DES LIGANDS (BASE DE SCHIFF).2009. mémoire de magister . UNIVERSITE FERHAT ABBAS DE SETIF.
- [9] Gherbia, S. 2015. ETUDE THEORIQUE DE LA STABILITE DES LIGANDS DES BASES DE SCHIFF. Mémoire master .Université Mohamed Khider – Biskra.
- [10] HENNI, A. Synthèses et Caractérisations des Ligands, Complexes de Zinc et Complexes de Zinc-Alcalino-terreux. 2014. Mémoire de magister ABOU BEKR BELKAID –TLEMCEN
- [11] Bushra K Al-Salami, Amel H Mohammed and Kahtan A Askar.2014. Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, ISSN: 0975-8585.
- [12] DERAFA, W. 2014. Synthèse de nouveaux complexes de bases de Schiff de métaux de transition non symétriques. Mémoire de magister. UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF.
- [13] DAR KEBIRA, F. 2013. Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre. Mémoire DE MAGISTER. UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID –TLEMCEN.
- [14] MORTAD, I, R. 2015. Complexes de cuivre avec des ligands de type salen : synthèse et caractérisation..Mémoire de master. UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN.
- [15] Chiboub Fellah, F. Z, Synthèse et détermination structurale de complexes de métaux de transition et d'entités 3d-4f. thèse de *Doctorat*. (2008). Université de Tlemcen.
- [16] Gurumoorthy, P.; Mahendiran, D., *Journal of Molecular Structure* 2015, (1080), 88-98;
- [17] Adhikary, C.; Mal, D., *polyhedron* 2006, 25 (11), 2191-2197.
- [18] Costes, J.-P.; Felah, F. Z. C., *Polyhedron* 2013, 52, 1065-1072.

Référence bibliographique

- [19] (Y. Ma, Y. Fan, D.Y. Wang, Chem. Abstr. 2005, 143, 3996).
- [20] T.F. Koetzle, G.N.Nabakhtiani, N.G.FurmanovaL.G.Chachkhiani. *Kristallografiya*, 37, (1992), 1185.
- [21] Lavie, L., Hafetz, A., Luboshitzky, R. &Lavie, P. (2003) Plasma levels of nitric oxide and L-arginine in sleep apnea patients, *Journal of Molecular Neuroscience*, 21(1). 57-63.
- [22] Merimee, T.J., Lillicrap, D.A. & Rabinowitz, D. (1965) Effect of arginine on serum-levels of human growth-hormone *Lancet*, 2(7414). 668-670.
- [23] Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* 45, 849–854.
- [24] Burla, M. C., Caliandro, R., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A. & Polidori, G. (2015). *J. Appl. Cryst.* 48, 306-309.
- [25] Sheldrick, G. M. (2015). *ActaCryst.* C71, 3-8.
- [26] Michel GUYMONT. Structure de la matière *Atomes, liaisons chimiques et cristallographie*. Éditions De B E L I N.2003. N° d'édition : 003631-01.
- [27] Jean-Jacques Rousseau. Alain Gibaud. CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE et RADIOCRISTALLOGRAPHIE. Éditions De Dunod (france). 2007, 3^{ème} édition
- [28] T.F. Koetzle, G.N.Nabakhtiani, N.G.FurmanovaL.G.Chachkhiani. *Kristallografiya*, 37, (1992), 1185.
- [29] Lavie, L., Hafetz, A., Luboshitzky, R. &Lavie, P. (2003) Plasma levels of nitric oxide and L-arginine in sleep apnea patients, *Journal of Molecular Neuroscience*, 21(1). 57-63.
- [30] Siu Yee New, YudeThio, Lip Lin Koh, T. S. Andy Hor and Feng Xue. 2011. *CrystEngComm*. 13, 2114.
- [31] Spek AL (2003) *J ApplCryst Sect* 36:7–13
- [32] Sheldrick GM (1997) SHELXS97 and SHELXL97. Programme for solution and refinement of crystal structure. University of Gottingen, Germany.

Annexes

Annexes

Composé I.

Tableau 1. Coordonnées atomiques fractionnels et les paramètres d'agitation isotrope et anisotrope (Å).

	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.4051 (3)	0.6941 (6)	0.0332 (2)	0.0493 (7)
O2	0.2304 (3)	1.0083 (5)	-0.0194 (2)	0.0457 (7)
N1	0.2910 (3)	0.4103 (6)	-0.1411 (2)	0.0363 (7)
H1A	0.3857	0.4538	-0.1380	0.055*
H1B	0.2963	0.3075	-0.0854	0.055*
H1C	0.2437	0.3273	-0.2030	0.055*
O3	-0.3081 (4)	0.5693 (6)	-0.5210 (2)	0.0508 (7)
O4	-0.2649 (4)	0.6658 (7)	-0.6713 (2)	0.0622 (9)
N2	-0.2964 (4)	0.5530 (8)	-0.2075 (3)	0.0455 (8)
H2	-0.2682	0.5690	-0.1382	0.055*
C1	-0.4122 (4)	0.6990 (7)	-0.2660 (3)	0.0364 (7)
C2	0.2031 (4)	0.6474 (6)	-0.1358 (3)	0.0321 (7)
H2A	0.1968	0.7580	-0.1979	0.039*
N3	-0.4915 (4)	0.8326 (8)	-0.2153 (3)	0.0490 (8)
H3A	-0.5682	0.9271	-0.2521	0.059*
H3B	-0.4659	0.8240	-0.1458	0.059*
N4	-0.4539 (4)	0.7157 (8)	-0.3725 (2)	0.0477 (8)
H4A	-0.4050	0.6293	-0.4066	0.057*
H4B	-0.5300	0.8129	-0.4079	0.057*
C3	0.0401 (4)	0.5778 (8)	-0.1410 (3)	0.0392 (8)
H3A	0.0459	0.4509	-0.0852	0.047*
H3B	-0.0093	0.7313	-0.1255	0.047*
C4	0.2886 (4)	0.7950 (7)	-0.0309 (3)	0.0354 (7)
C5	-0.2508 (4)	0.7106 (8)	-0.5744 (3)	0.0413 (8)
C6	-0.0587 (4)	0.4695 (9)	-0.2505 (3)	0.0454 (9)
H6A	-0.0769	0.6042	-0.3050	0.054*
H6B	-0.0034	0.3301	-0.2707	0.054*
C7	-0.2121 (4)	0.3683 (8)	-0.2491 (4)	0.0482 (10)
H7A	-0.2750	0.3205	-0.3224	0.058*

Annexes

H7B	-0.1943	0.2132	-0.2049	0.058*
C8	-0.1580 (6)	0.9415 (9)	-0.5218 (4)	0.0603 (12)
H8A	-0.1222	1.0294	-0.5733	0.090*
H8B	-0.2208	1.0568	-0.4973	0.090*
H8C	-0.0713	0.8868	-0.4610	0.090*

Tableau2. Paramètre de déplacement atomique (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0412 (14)	0.0468 (15)	0.0474 (15)	0.0001 (12)	-0.0015 (11)	-0.0047 (13)
O2	0.0579 (16)	0.0344 (13)	0.0441 (15)	0.0027 (11)	0.0162 (12)	-0.0045 (11)
N1	0.0346 (14)	0.0346 (14)	0.0375 (15)	0.0030 (11)	0.0093 (12)	-0.0035 (12)
O3	0.0633 (17)	0.0513 (16)	0.0425 (14)	-0.0111 (14)	0.0240 (13)	-0.0040 (13)
O4	0.082 (2)	0.069 (2)	0.0388 (15)	-0.0266 (18)	0.0244 (14)	-0.0014 (14)
N2	0.0375 (15)	0.061 (2)	0.0355 (15)	0.0030 (14)	0.0094 (12)	0.0014 (15)
C1	0.0315 (15)	0.0418 (17)	0.0354 (16)	-0.0043 (14)	0.0108 (12)	-0.0009 (15)
C2	0.0319 (15)	0.0296 (15)	0.0331 (16)	0.0037 (11)	0.0086 (12)	0.0012 (12)
N3	0.0450 (16)	0.062 (2)	0.0422 (17)	0.0059 (16)	0.0174 (14)	-0.0061 (16)
N4	0.0484 (17)	0.060 (2)	0.0336 (15)	0.0131 (16)	0.0129 (13)	0.0008 (15)
C3	0.0314 (16)	0.0449 (18)	0.0404 (18)	0.0017 (14)	0.0110 (14)	-0.0039 (15)
C4	0.0370 (16)	0.0326 (16)	0.0370 (17)	-0.0040 (13)	0.0129 (13)	0.0011 (13)
C5	0.0445 (17)	0.0383 (17)	0.0405 (19)	0.0002 (15)	0.0135 (14)	0.0054 (15)
C6	0.0372 (17)	0.055 (2)	0.0397 (18)	0.0019 (16)	0.0077 (15)	-0.0068 (17)
C7	0.0373 (18)	0.046 (2)	0.055 (2)	0.0015 (16)	0.0066 (16)	-0.0032 (18)
C8	0.063 (3)	0.042 (2)	0.070 (3)	-0.006(19)	0.016 (2)	-0.004 (2)

Tableau3. Paramètres géométriques (\AA , $^\circ$)

O1—C4	1.233 (6)	N3—H3A	0.8600
O2—C4	1.257 (7)	N3—H3B	0.8600
N1—C2	1.484 (7)	N4—H4A	0.8600
N1—H1A	0.8900	N4—H4B	0.8600
N1—H1B	0.8900	C3—C6	1.522 (7)
N1—H1C	0.8900	C3—H3A	0.9700
O3—C5	1.247 (6)	C3—H3B	0.9700
O4—C5	1.252 (6)	C5—C8	1.494 (9)

Annexes

N2—C1	1.320 (7)	C6—C7	1.515 (7)
N2—C7	1.449 (7)	C6—H6A	0.9700
N2—H2	0.8600	C6—H6B	0.9700
C1—N4	1.319 (6)	C7—H7A	0.9700
C1—N3	1.336 (6)	C7—H7B	0.9700
C2—C3	1.526 (6)	C8—H8A	0.9600
C2—C4	1.535 (7)	C8—H8B	0.9600
C2—H2A	0.9800	C8—H8C	0.9600
C2—N1—H1A	109.5	C6—C3—H3B	108.9
C2—N1—H1B	109.5	C2—C3—H3B	108.9
H1A—N1—H1B	109.5	H3A—C3—H3B	107.7
C2—N1—H1C	109.5	O1—C4—O2	126.8 (4)
H1A—N1—H1C	109.5	O1—C4—C2	117.7 (4)
H1B—N1—H1C	109.5	O2—C4—C2	115.6 (4)
C1—N2—C7	126.2 (4)	O3—C5—O4	122.9 (5)
C1—N2—H2	116.9	O3—C5—C8	119.6 (4)
C7—N2—H2	116.9	O4—C5—C8	117.5 (5)
N4—C1—N2	122.6 (4)	C7—C6—C3	112.2 (4)
N4—C1—N3	118.7 (4)	C7—C6—H6A	109.2
N2—C1—N3	118.6 (4)	C3—C6—H6A	109.2
N1—C2—C3	110.5 (4)	C7—C6—H6B	109.2
N1—C2—C4	109.2 (4)	C3—C6—H6B	109.2
C3—C2—C4	110.9 (4)	H6A—C6—H6B	107.9
N1—C2—H2A	108.8	N2—C7—C6	113.6 (4)
C3—C2—H2A	108.8	N2—C7—H7A	108.8
C4—C2—H2A	108.8	C6—C7—H7A	108.8
C1—N3—H3A	120.0	N2—C7—H7B	108.8
C1—N3—H3B	120.0	C6—C7—H7B	108.8
H3A—N3—H3B	120.0	H7A—C7—H7B	107.7
C1—N4—H4A	120.0	C5—C8—H8A	109.5
C1—N4—H4B	120.0	C5—C8—H8B	109.5
H4A—N4—H4B	120.0	H8A—C8—H8B	109.5
C6—C3—C2	113.2 (4)	C5—C8—H8C	109.5
C6—C3—H3A	108.9	H8A—C8—H8C	109.5
C2—C3—H3A	108.9	H8B—C8—H8C	109.5

Annexes

C7—N2—C1—N4	-8.4 (6)	N1—C2—C4—O2	176.1 (3)
C7—N2—C1—N3	170.7 (4)	C3—C2—C4—O2	-61.9 (4)
N1—C2—C3—C6	-67.9 (5)	C2—C3—C6—C7	172.3 (3)
C4—C2—C3—C6	170.9 (3)	C1—N2—C7—C6	100.5 (5)
N1—C2—C4—O1	-4.3 (4)	C3—C6—C7—N2	52.0 (5)
C3—C2—C4—O1	117.6 (4)		

Tableau.4. les liaisons hydrogènes (Å, °)

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
N1—H1A...O1 ⁱ	0.89	2.37	2.902 (10)	119
N1—H1A...O2 ⁱ	0.89	3.45	4.228 (12)	147
N1—H1A...N2 ⁱⁱ	0.89	3.39	4.250 (9)	162
N1—H1A...N3 ⁱⁱ	0.89	2.63	3.326 (12)	136
N1—H1B...O2 ⁱⁱⁱ	0.89	1.97	2.788 (11)	153
N1—H1C...O4 ^{iv}	0.89	1.92	2.701 (10)	146
N2—H2...O1 ^v	0.86	2.90	3.350 (11)	114
N2—H2...O2 ^v	0.86	2.00	2.835 (9)	164
C2—H2A...O4 ^{vi}	0.98	2.92	3.856 (15)	161
C2—H2A...N3 ⁱⁱ	0.98	2.99	3.456 (9)	111
N3—H3A...N1 ^{vii}	0.86	3.37	3.900 (15)	123
N3—H3A...O3 ^{viii}	0.86	2.89	3.537 (13)	133
N3—H3A...O4 ^{viii}	0.86	1.96	2.821 (12)	176
N3—H3B...O1 ^{ix}	0.86	3.04	3.760 (10)	142
N3—H3B...O1 ^x	0.86	2.36	2.919 (12)	123
N3—H3B...O2 ^v	0.86	2.98	3.611 (15)	132
N3—H3B...N1 ^x	0.86	3.58	4.418 (14)	166
N4—H4A...O3	0.86	2.01	2.819 (8)	156
N4—H4A...N4 ^{xi}	0.86	3.47	4.077 (16)	130
N4—H4B...O3 ^{viii}	0.86	1.98	2.833 (12)	174
N4—H4B...O4 ^{viii}	0.86	3.05	3.672 (13)	131
N4—H4B...N4 ^{viii}	0.86	3.51	4.077 (16)	126
C3—H3A...O2 ⁱⁱⁱ	0.97	2.81	3.518 (17)	131
C3—H3A...O2 ^v	0.97	3.29	3.788 (9)	114

Annexes

C6—H6A...O3	0.97	2.91	3.547 (12)	124
C6—H6B...O4 ^{iv}	0.97	2.95	3.810 (11)	148
C7—H7A...O3	0.97	2.82	3.523 (12)	130
C7—H7B...O1 ^v	0.97	3.44	3.925 (11)	113
C7—H7B...N3 ⁱⁱⁱ	0.97	3.34	3.910 (15)	120
C8—H8A...N1 ^{vi}	0.96	3.59	4.167 (13)	121
C8—H8B...N4	0.96	3.58	4.035 (11)	112
C8—H8B...N4 ^{viii}	0.96	3.02	3.659 (13)	125
C8—H8C...O4 ^{vi}	0.96	3.33	4.034 (14)	132
N1—H1A...O1 ⁱ	0.89	2.37	2.902 (10)	119
N1—H1A...O2 ⁱ	0.89	3.45	4.228 (12)	147
N1—H1A...N2 ⁱⁱ	0.89	3.39	4.250 (9)	162
N1—H1A...N3 ⁱⁱ	0.89	2.63	3.326 (12)	136
N1—H1B...O2 ⁱⁱⁱ	0.89	1.97	2.788 (11)	153
N1—H1C...O4 ^{iv}	0.89	1.92	2.701 (10)	146
N2—H2...O1 ^v	0.86	2.90	3.350 (11)	114
N2—H2...O2 ^v	0.86	2.00	2.835 (9)	164
C2—H2A...O4 ^{vi}	0.98	2.92	3.856 (15)	161
C2—H2A...N3 ⁱⁱ	0.98	2.99	3.456 (9)	111
N3—H3A...N1 ^{vii}	0.86	3.37	3.900 (15)	123
N3—H3A...O3 ^{viii}	0.86	2.89	3.537 (13)	133
N3—H3A...O4 ^{viii}	0.86	1.96	2.821 (12)	176
N3—H3B...O1 ^{ix}	0.86	3.04	3.760 (10)	142
N3—H3B...O1 ^x	0.86	2.36	2.919 (12)	123
N3—H3B...O2 ^v	0.86	2.98	3.611 (15)	132
N3—H3B...N1 ^x	0.86	3.58	4.418 (14)	166
N4—H4A...O3	0.86	2.01	2.819 (8)	156
N4—H4A...N4 ^{xi}	0.86	3.47	4.077 (16)	130
N4—H4B...O3 ^{viii}	0.86	1.98	2.833 (12)	174
N4—H4B...O4 ^{viii}	0.86	3.05	3.672 (13)	131
N4—H4B...N4 ^{viii}	0.86	3.51	4.077 (16)	126
C3—H3A...O2 ⁱⁱⁱ	0.97	2.81	3.518 (17)	131
C3—H3A...O2 ^v	0.97	3.29	3.788 (9)	114
C6—H6A...O3	0.97	2.91	3.547 (12)	124
C6—H6B...O4 ^{iv}	0.97	2.95	3.810 (11)	148

Annexes

C7—H7A...O3	0.97	2.82	3.523 (12)	130
C7—H7B...O1 ^v	0.97	3.44	3.925 (11)	113
C7—H7B...N3 ⁱⁱⁱ	0.97	3.34	3.910 (15)	120
C8—H8A...N1 ^{vi}	0.96	3.59	4.167 (13)	121
C8—H8B...N4	0.96	3.58	4.035 (11)	112
C8—H8B...N4 ^{viii}	0.96	3.02	3.659 (13)	125
C8—H8C...O4 ^{vi}	0.96	3.33	4.034 (14)	132

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

Composé II.

Tableau 5. Coordonnées atomiques fractionnels et les paramètres d'agitation isotrope et anisotrope (Å).

	X	Y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
O1	1.1909 (4)	0.5327 (3)	0.00001 (16)	0.0346 (6)
C1	1.0703 (5)	0.7571 (4)	-0.1170 (2)	0.0229 (6)
C2	1.2209 (5)	0.6357 (4)	-0.0761 (2)	0.0248 (7)
C3	1.4165 (5)	0.6332 (5)	-0.1224 (2)	0.0332 (8)
H3	1.5189	0.5569	-0.0957	0.040*
C4	1.4544 (6)	0.7374 (5)	-0.2027 (2)	0.0381 (9)
H4	1.5841	0.7340	-0.2300	0.046*
C5	1.3452 (8)	0.9527 (5)	-0.3370 (3)	0.0605 (14)
H5	1.4735	0.9438	-0.3656	0.073*
C6	1.2033 (9)	1.0590 (6)	-0.3810 (3)	0.0746 (18)
H6	1.2328	1.1244	-0.4394	0.089*
C7	1.0135 (8)	1.0711 (5)	-0.3395 (3)	0.0651 (15)
H7	0.9145	1.1448	-0.3704	0.078*
C8	0.9674 (7)	0.9776 (5)	-0.2540 (2)	0.0471 (11)
H8	0.8377	0.9885	-0.2270	0.057*
C9	1.1121 (5)	0.8659 (4)	-0.2066 (2)	0.0324 (8)
C10	1.3056 (6)	0.8537 (5)	-0.2484 (3)	0.0410 (10)
C11	0.8829 (5)	0.7700 (4)	-0.07018 (19)	0.0235 (6)

Annexes

H11	0.7857	0.8515	-0.0976	0.028*
N1	0.8351 (4)	0.6758 (3)	0.00916 (16)	0.0206 (5)
H1N	0.912 (3)	0.607 (2)	0.0292 (7)	0.025*
C12	0.6464 (4)	0.6922 (4)	0.0622 (2)	0.0173 (6)
H12	0.5431	0.6734	0.0285	0.021*
C13	0.5944 (5)	0.8638 (4)	0.0827 (2)	0.0209 (7)
O2	0.4187 (3)	0.9231 (3)	0.08114 (17)	0.0291 (6)
O3	0.7301 (3)	0.9270 (3)	0.10180 (16)	0.0281 (5)
C14	0.6534 (5)	0.5626 (4)	0.1530 (2)	0.0197 (7)
H14A	0.7502	0.5868	0.1874	0.024*
H14B	0.5252	0.5738	0.1878	0.024*
C15	0.7047 (5)	0.3845 (4)	0.1458 (2)	0.0202 (7)
H15A	0.6094	0.3571	0.1119	0.024*
H15B	0.8353	0.3688	0.1136	0.024*
C16	0.7009 (5)	0.2734 (4)	0.2412 (2)	0.0196 (7)
H16A	0.7924	0.3053	0.2752	0.024*
H16B	0.5690	0.2889	0.2722	0.024*
C17	0.7757 (4)	-0.0167 (4)	0.3171 (2)	0.0207 (7)
N2	0.7541 (4)	0.1004 (3)	0.24085 (18)	0.0215 (6)
H2	0.7723	0.0725	0.1893	0.026*
N3	0.8294 (4)	-0.1724 (3)	0.3111 (2)	0.0268 (7)
H3A	0.8437	-0.2509	0.3601	0.032*
H3B	0.8501	-0.1954	0.2582	0.032*
N4	0.7442 (4)	0.0188 (3)	0.39718 (19)	0.0251 (6)
H4A	0.7086	0.1202	0.4009	0.030*
H4B	0.7591	-0.0593	0.4463	0.030*
O4	0.7812 (4)	0.7180 (3)	0.52601 (16)	0.0320 (6)
C21	0.6699 (5)	0.5043 (4)	0.6460 (2)	0.0228 (6)
C22	0.8023 (5)	0.6207 (4)	0.6040 (2)	0.0266 (8)
C23	0.9682 (5)	0.6234 (4)	0.6510 (2)	0.0305 (7)
H23	1.0603	0.6958	0.6234	0.037*
C24	0.9935 (5)	0.5243 (4)	0.7335 (2)	0.0350 (8)
H24	1.1044	0.5281	0.7619	0.042*
C25	0.8815 (7)	0.3197 (5)	0.8692 (3)	0.0490 (11)
H25	0.9914	0.3269	0.8973	0.059*

Annexes

C26	0.7473 (8)	0.2193 (5)	0.9153 (3)	0.0559 (13)
H26	0.7632	0.1599	0.9754	0.067*
C27	0.5866 (8)	0.2045 (5)	0.8735 (3)	0.0515 (11)
H27	0.4954	0.1339	0.9053	0.062*
C28	0.5605 (6)	0.2928 (4)	0.7857 (2)	0.0365 (8)
H28	0.4523	0.2808	0.7580	0.044*
C29	0.6943 (5)	0.4010 (4)	0.7371 (2)	0.0278 (8)
C30	0.8574 (5)	0.4131 (4)	0.7796 (2)	0.0333 (8)
C31	0.5178 (5)	0.4888 (3)	0.5981 (2)	0.0224 (6)
H31	0.4367	0.4073	0.6257	0.027*
N5	0.4811 (4)	0.5795 (3)	0.51792 (16)	0.0219 (5)
H5N	0.535 (2)	0.654 (3)	0.4989 (7)	0.026*
C32	0.3434 (5)	0.5479 (4)	0.4625 (2)	0.0209 (7)
H32	0.2104	0.5538	0.4950	0.025*
C33	0.3994 (5)	0.3767 (4)	0.4417 (2)	0.0199 (7)
O5	0.5709 (3)	0.3064 (3)	0.45137 (17)	0.0307 (6)
O6	0.2675 (4)	0.3232 (3)	0.41382 (17)	0.0302 (6)
C34	0.3421 (5)	0.6784 (4)	0.3725 (2)	0.0204 (7)
H34A	0.2530	0.6523	0.3351	0.024*
H34B	0.4741	0.6703	0.3407	0.024*
C35	0.2809 (5)	0.8567 (4)	0.3794 (2)	0.0214 (7)
H35A	0.1475	0.8692	0.4093	0.026*
H35B	0.3698	0.8871	0.4152	0.026*
C36	0.2892 (5)	0.9667 (4)	0.2846 (2)	0.0199 (7)
H36A	0.4228	0.9511	0.2553	0.024*
H36B	0.2012	0.9336	0.2494	0.024*
C37	0.2235 (4)	1.2583 (4)	0.2067 (2)	0.0196 (7)
N6	0.2336 (4)	1.1411 (3)	0.28314 (19)	0.0234 (6)
H6A	0.2060	1.1694	0.3345	0.028*
N7	0.1718 (4)	1.4138 (3)	0.2118 (2)	0.0272 (7)
H7A	0.1629	1.4920	0.1625	0.033*
H7B	0.1468	1.4373	0.2645	0.033*
N8	0.2611 (4)	1.2232 (3)	0.12682 (19)	0.0258 (6)
H8A	0.2935	1.1214	0.1233	0.031*
H8B	0.2536	1.3018	0.0776	0.031*

Annexes

O1W	0.0908 (4)	0.7651 (3)	0.14456 (18)	0.0328 (6)
H1WA	-0.005 (4)	0.838 (4)	0.116 (2)	0.039*
H1WB	0.188 (4)	0.822 (4)	0.114 (2)	0.039*
O2W	0.8988 (4)	0.4764 (3)	0.38529 (19)	0.0375 (7)
H2WA	0.982 (5)	0.438 (5)	0.428 (2)	0.045*
H2WB	0.801 (5)	0.426 (5)	0.421 (2)	0.045*

Tableau 6. Paramètres de déplacement atomique (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0365 (15)	0.0359 (15)	0.0203 (12)	0.0085 (12)	0.0028 (10)	0.0024 (11)
C1	0.0291 (17)	0.0221 (15)	0.0175 (14)	-0.0042 (13)	0.0035 (12)	-0.0069 (12)
C2	0.0345 (19)	0.0242 (17)	0.0167 (16)	-0.0049 (14)	0.0025 (13)	-0.0088 (13)
C3	0.0282 (18)	0.042 (2)	0.0325 (19)	-0.0013 (16)	0.0037 (14)	-0.0204 (16)
C4	0.037 (2)	0.043 (2)	0.037 (2)	-0.0111 (17)	0.0162 (16)	-0.0202 (17)
C5	0.083 (4)	0.043 (3)	0.042 (3)	-0.013 (2)	0.035 (2)	-0.003 (2)
C6	0.120 (5)	0.039 (3)	0.039 (3)	-0.004 (3)	0.032 (3)	0.014 (2)
C7	0.103 (4)	0.041 (2)	0.026 (2)	0.017 (2)	0.015 (2)	0.0109 (18)
C8	0.061 (3)	0.033 (2)	0.030 (2)	0.0141 (19)	0.0097 (18)	0.0027 (16)
C9	0.047 (2)	0.0188 (16)	0.0255 (17)	-0.0007 (15)	0.0094 (15)	-0.0035 (13)
C10	0.058 (3)	0.032 (2)	0.030 (2)	-0.0139 (18)	0.0195 (18)	-0.0104 (16)
C11	0.0334 (18)	0.0161 (15)	0.0186 (15)	0.0009 (12)	-0.0035 (12)	-0.0018 (12)
N1	0.0200 (13)	0.0201 (12)	0.0176 (12)	0.0033 (10)	-0.0008 (10)	-0.0014 (10)
C12	0.0177 (16)	0.0164 (16)	0.0166 (15)	-0.0010 (13)	-0.0016 (12)	-0.0025 (12)
C13	0.0236 (18)	0.0190 (16)	0.0176 (16)	-0.0034 (14)	0.0050 (13)	-0.0029 (13)
O2	0.0243 (13)	0.0236 (13)	0.0362 (14)	0.0014 (10)	0.0018 (11)	-0.0067 (10)
O3	0.0302 (13)	0.0205 (12)	0.0353 (13)	-0.0049 (10)	-0.0022 (11)	-0.0095 (10)
C14	0.0214 (16)	0.0175 (16)	0.0184 (15)	-0.0023 (13)	0.0006 (12)	-0.0026 (13)
C15	0.0202 (16)	0.0177 (16)	0.0226 (17)	-0.0050 (13)	-0.0004 (13)	-0.0039 (13)
C16	0.0185 (17)	0.0151 (16)	0.0237 (17)	-0.0027 (13)	0.0023 (13)	-0.0037 (13)
C17	0.0149 (16)	0.0161 (16)	0.0297 (18)	-0.0061 (13)	-0.0002 (13)	-0.0016 (14)
N2	0.0277 (15)	0.0156 (14)	0.0206 (14)	-0.0038 (12)	-0.0014 (11)	-0.0031 (11)
N3	0.0339 (17)	0.0153 (14)	0.0294 (16)	-0.0026 (13)	-0.0036 (13)	-0.0025 (12)
N4	0.0345 (16)	0.0138 (14)	0.0238 (15)	0.0017 (12)	-0.0019 (12)	-0.0019 (11)
O4	0.0457 (16)	0.0277 (14)	0.0209 (13)	-0.0133 (12)	-0.0084 (11)	0.0049 (10)
C21	0.0311 (17)	0.0178 (14)	0.0179 (14)	0.0019 (12)	-0.0009 (12)	-0.0051 (12)

Annexes

C22	0.039 (2)	0.0198 (17)	0.0215 (17)	0.0023 (15)	-0.0035 (15)	-0.0085 (14)
C23	0.0306 (18)	0.0348 (19)	0.0279 (17)	-0.0061 (15)	-0.0012 (14)	-0.0108 (15)
C24	0.038 (2)	0.038 (2)	0.0345 (19)	0.0022 (16)	-0.0171 (16)	-0.0161 (16)
C25	0.081 (3)	0.038 (2)	0.0275 (19)	0.008 (2)	-0.027 (2)	-0.0051 (17)
C26	0.107 (4)	0.036 (2)	0.0183 (19)	0.003 (2)	-0.017 (2)	0.0039 (17)
C27	0.090 (3)	0.029 (2)	0.028 (2)	-0.006 (2)	0.002 (2)	0.0023 (16)
C28	0.058 (2)	0.0237 (17)	0.0220 (17)	-0.0021 (16)	-0.0006 (16)	0.0010 (13)
C29	0.044 (2)	0.0205 (16)	0.0175 (16)	0.0058 (14)	-0.0053 (15)	-0.0066 (13)
C30	0.051 (2)	0.0255 (18)	0.0207 (16)	0.0121 (16)	-0.0104 (15)	-0.0075 (14)
C31	0.0297 (17)	0.0151 (14)	0.0208 (15)	-0.0006 (12)	0.0012 (12)	-0.0048 (12)
N5	0.0292 (14)	0.0150 (12)	0.0207 (13)	-0.0038 (10)	-0.0033 (11)	-0.0022 (10)
C32	0.0214 (17)	0.0219 (17)	0.0193 (16)	-0.0050 (13)	0.0024 (13)	-0.0057 (14)
C33	0.0281 (19)	0.0147 (15)	0.0142 (15)	-0.0045 (14)	-0.0006 (13)	0.0020 (12)
O5	0.0291 (14)	0.0242 (13)	0.0401 (14)	0.0025 (11)	-0.0055 (11)	-0.0127 (11)
O6	0.0317 (14)	0.0262 (13)	0.0362 (14)	-0.0076 (11)	-0.0043 (11)	-0.0110 (11)
C34	0.0256 (17)	0.0197 (16)	0.0152 (15)	-0.0030 (13)	-0.0030 (12)	-0.0025 (13)
C35	0.0237 (17)	0.0183 (17)	0.0222 (16)	-0.0047 (13)	-0.0034 (13)	-0.0033 (13)
C36	0.0210 (17)	0.0173 (16)	0.0217 (16)	-0.0032 (13)	-0.0030 (13)	-0.0044 (13)
C37	0.0157 (16)	0.0203 (16)	0.0218 (16)	-0.0043 (13)	-0.0045 (12)	-0.0008 (13)
N6	0.0319 (17)	0.0174 (14)	0.0203 (15)	-0.0044 (12)	-0.0039 (12)	-0.0022 (12)
N7	0.0375 (18)	0.0166 (14)	0.0249 (15)	-0.0028 (13)	-0.0033 (13)	-0.0003 (12)
N8	0.0306 (16)	0.0200 (15)	0.0235 (15)	-0.0009 (12)	-0.0028 (12)	-0.0006 (12)
O1W	0.0341 (15)	0.0276 (14)	0.0357 (15)	-0.0058 (11)	-0.0060 (11)	-0.0038 (12)
O2W	0.0369 (16)	0.0319 (15)	0.0412 (17)	-0.0094 (13)	-0.0074 (12)	0.0004 (13)

Tableau 7. Paramètres géométriques (Å, °)

O1—C2	1.279 (4)	O4—C22	1.277 (4)
C1—C11	1.403 (4)	C21—C31	1.401 (4)
C1—C2	1.429 (5)	C21—C22	1.427 (5)
C1—C9	1.466 (4)	C21—C29	1.460 (4)
C2—C3	1.447 (4)	C22—C23	1.441 (5)
C3—C4	1.339 (5)	C23—C24	1.342 (5)
C4—C10	1.428 (6)	C24—C30	1.430 (5)
C5—C6	1.348 (7)	C25—C26	1.364 (7)
C5—C10	1.418 (5)	C25—C30	1.414 (4)
C6—C7	1.385 (7)	C26—C27	1.392 (7)

Annexes

C7—C8	1.372 (5)	C27—C28	1.381 (5)
C8—C9	1.403 (5)	C28—C29	1.412 (5)
C9—C10	1.409 (5)	C29—C30	1.406 (5)
C11—N1	1.306 (3)	C31—N5	1.304 (4)
N1—C12	1.454 (4)	N5—C32	1.454 (4)
C12—C14	1.537 (4)	C32—C34	1.530 (4)
C12—C13	1.543 (4)	C32—C33	1.544 (4)
C13—O2	1.243 (4)	C33—O6	1.248 (4)
C13—O3	1.253 (4)	C33—O5	1.252 (4)
C14—C15	1.524 (4)	C34—C35	1.530 (4)
C15—C16	1.521 (4)	C35—C36	1.509 (4)
C16—N2	1.455 (4)	C36—N6	1.463 (4)
C17—N4	1.319 (4)	C37—N8	1.317 (4)
C17—N2	1.333 (4)	C37—N6	1.329 (4)
C17—N3	1.336 (4)	C37—N7	1.329 (4)
C11—C1—C2	118.9 (3)	C31—C21—C22	119.1 (3)
C11—C1—C9	120.9 (3)	C31—C21—C29	120.4 (3)
C2—C1—C9	120.2 (3)	C22—C21—C29	120.5 (3)
O1—C2—C1	123.0 (3)	O4—C22—C21	122.3 (3)
O1—C2—C3	119.1 (3)	O4—C22—C23	119.6 (3)
C1—C2—C3	117.9 (3)	C21—C22—C23	118.0 (3)
C4—C3—C2	121.2 (3)	C24—C23—C22	121.1 (3)
C3—C4—C10	122.6 (3)	C23—C24—C30	122.1 (3)
C6—C5—C10	121.6 (4)	C26—C25—C30	120.8 (4)
C5—C6—C7	119.4 (4)	C25—C26—C27	120.1 (4)
C8—C7—C6	121.3 (5)	C28—C27—C26	120.4 (4)
C7—C8—C9	120.5 (4)	C27—C28—C29	120.8 (4)
C8—C9—C10	118.4 (3)	C30—C29—C28	118.2 (3)
C8—C9—C1	123.1 (3)	C30—C29—C21	118.1 (3)
C10—C9—C1	118.5 (3)	C28—C29—C21	123.6 (3)
C9—C10—C5	118.8 (4)	C29—C30—C25	119.7 (4)
C9—C10—C4	119.5 (3)	C29—C30—C24	119.9 (3)
C5—C10—C4	121.6 (4)	C25—C30—C24	120.4 (3)
N1—C11—C1	124.0 (3)	N5—C31—C21	124.6 (3)
C11—N1—C12	125.5 (3)	C31—N5—C32	124.5 (3)

Annexes

N1—C12—C14	109.1 (2)	N5—C32—C34	109.5 (2)
N1—C12—C13	112.0 (2)	N5—C32—C33	111.6 (3)
C14—C12—C13	108.1 (2)	C34—C32—C33	108.4 (2)
O2—C13—O3	126.5 (3)	O6—C33—O5	125.9 (3)
O2—C13—C12	115.8 (3)	O6—C33—C32	115.6 (3)
O3—C13—C12	117.6 (3)	O5—C33—C32	118.4 (3)
C15—C14—C12	115.4 (3)	C32—C34—C35	116.0 (3)
C16—C15—C14	108.4 (3)	C36—C35—C34	108.3 (3)
N2—C16—C15	112.2 (3)	N6—C36—C35	113.0 (3)
N4—C17—N2	121.3 (3)	N8—C37—N6	121.5 (3)
N4—C17—N3	120.3 (3)	N8—C37—N7	119.8 (3)
N2—C17—N3	118.5 (3)	N6—C37—N7	118.7 (3)
C17—N2—C16	122.0 (3)	C37—N6—C36	122.8 (3)

Composé : 3.

Tableau 8. Coordonnées atomiques fractionnels et les paramètres d'agitation isotrope et anisotrope (Å).

	<i>x</i>	<i>Y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	0.19050 (3)	0.288254 (18)	0.328552 (18)	0.02904 (11)
O1	0.1441 (2)	0.31468 (11)	0.24634 (11)	0.0363 (5)
C1	0.1227 (3)	0.19866 (17)	0.20331 (15)	0.0300 (7)
C2	0.1162 (3)	0.27271 (17)	0.20024 (16)	0.0336 (8)
C3	0.0762 (3)	0.3015 (2)	0.14264 (17)	0.0412 (9)
H3	0.0672	0.3502	0.1396	0.049*
C4	0.0497 (3)	0.2606 (2)	0.09057 (18)	0.0430 (9)
H4	0.0257	0.2823	0.0527	0.052*
C5	0.0578 (3)	0.1882 (2)	0.09269 (17)	0.0418 (9)
C6	0.0928 (3)	0.1588 (2)	0.14898 (17)	0.0372 (8)
H6	0.0973	0.1099	0.1516	0.045*
C7	0.1624 (3)	0.16194 (16)	0.25849 (16)	0.0292 (7)
H7	0.1642	0.1129	0.2563	0.035*
N1	0.1958 (2)	0.19013 (12)	0.31052 (11)	0.0253 (5)
C8	0.2392 (3)	0.14798 (16)	0.36368 (14)	0.0270 (6)

Annexes

H8	0.1875	0.1079	0.3711	0.032*
C9	0.2427 (3)	0.19405 (16)	0.42318 (14)	0.0286 (7)
O2	0.2257 (2)	0.25907 (11)	0.41472 (10)	0.0325 (5)
O3	0.2650 (2)	0.16844 (12)	0.47547 (10)	0.0381 (6)
C10	0.3605 (3)	0.12086 (16)	0.34956 (15)	0.0266 (7)
H10A	0.3867	0.0929	0.3858	0.032*
H10B	0.3575	0.0901	0.3123	0.032*
C11	0.4466 (3)	0.17888 (16)	0.33710 (14)	0.0270 (6)
H11A	0.4440	0.2126	0.3721	0.032*
H11B	0.4260	0.2034	0.2978	0.032*
C12	0.5679 (3)	0.14989 (16)	0.33093 (15)	0.0299 (6)
H12A	0.5681	0.1120	0.2996	0.036*
H12B	0.6184	0.1869	0.3153	0.036*
C13	0.6504 (3)	0.16412 (16)	0.43734 (14)	0.0267 (6)
N2	0.6116 (2)	0.12369 (13)	0.39085 (13)	0.0282 (6)
H2	0.6124	0.0787	0.3967	0.034*
N3	0.6638 (2)	0.23210 (14)	0.42964 (13)	0.0334 (6)
H3A	0.6896	0.2575	0.4608	0.040*
H3B	0.6467	0.2515	0.3934	0.040*
N4	0.6764 (3)	0.13513 (15)	0.49248 (13)	0.0392 (7)
H4A	0.7023	0.1608	0.5235	0.047*
H4B	0.6678	0.0904	0.4978	0.047*
C14	0.0305 (3)	0.1435 (3)	0.03474 (19)	0.0569 (12)
H14A	0.0521	0.0955	0.0431	0.085*
H14B	0.0727	0.1608	-0.0017	0.085*
H14C	-0.0506	0.1458	0.0259	0.085*
C15	0.3196 (4)	0.39768 (17)	0.34475 (18)	0.0441 (9)
O4	0.2146 (2)	0.38616 (11)	0.35543 (12)	0.0374 (6)
O5	0.3813 (2)	0.35370 (13)	0.31726 (13)	0.0470 (6)
C16	0.3667 (5)	0.4652 (3)	0.3667 (4)	0.094 (2)
H16A	0.4491	0.4643	0.3632	0.141*
H16B	0.3452	0.4729	0.4107	0.141*
H16C	0.3365	0.5027	0.3405	0.141*
O1W	0.2211 (4)	-0.03459 (17)	0.35187 (17)	0.0736 (10)
H1WA	0.205 (5)	-0.0777 (13)	0.348 (3)	0.110*

Annexes

H1WB	0.191 (6)	-0.025 (3)	0.3877 (18)	0.110*
O2W	0.3559 (3)	-0.05463 (13)	0.45943 (14)	0.0496 (7)
H2WA	0.375 (4)	-0.0934 (15)	0.474 (2)	0.074*
H2WB	0.310 (4)	-0.063 (2)	0.4306 (18)	0.074*
O3W	0.5800 (2)	-0.01888 (13)	0.42300 (14)	0.0443 (6)
H3WA	0.609 (3)	-0.0502 (18)	0.401 (2)	0.066*
H3WB	0.5107 (17)	-0.029 (2)	0.426 (2)	0.066*
O4W	0.3831 (5)	-0.0311 (2)	0.2556 (2)	0.1122 (17)
H4WA	0.374 (6)	-0.053 (4)	0.223 (2)	0.168*
H4WB	0.321 (4)	-0.030 (5)	0.275 (3)	0.168*
O5W	0.6149 (2)	0.33192 (14)	0.32354 (14)	0.0446 (6)
H5WA	0.5442 (17)	0.341 (2)	0.321 (2)	0.067*
H5WB	0.636 (4)	0.337 (2)	0.2849 (11)	0.067*

Tableau 9. Paramètre de déplacement atomique (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.0365 (2)	0.02237 (17)	0.02829 (18)	0.00293 (16)	0.00178 (17)	-0.00085 (15)
O1	0.0477 (14)	0.0292 (11)	0.0322 (12)	0.0055 (10)	-0.0035 (11)	0.0024 (9)
C1	0.0276 (16)	0.0345 (18)	0.0281 (16)	0.0043 (13)	0.0011 (13)	-0.0004 (13)
C2	0.0270 (16)	0.041 (2)	0.0329 (17)	0.0049 (14)	0.0035 (14)	0.0022 (14)
C3	0.0363 (18)	0.051 (2)	0.0366 (19)	0.0054 (17)	0.0010 (15)	0.0119 (17)
C4	0.0337 (19)	0.064 (2)	0.0312 (19)	0.0107 (18)	0.0014 (15)	0.0092 (17)
C5	0.0270 (18)	0.070 (3)	0.0288 (18)	0.0094 (17)	-0.0011 (14)	-0.0064 (17)
C6	0.0309 (18)	0.046 (2)	0.0352 (18)	0.0075 (15)	-0.0018 (14)	-0.0068 (15)
C7	0.0266 (17)	0.0253 (14)	0.0356 (17)	0.0018 (12)	0.0017 (13)	-0.0027 (12)
N1	0.0250 (12)	0.0253 (11)	0.0257 (12)	0.0013 (11)	0.0008 (11)	0.0001 (9)
C8	0.0316 (16)	0.0248 (15)	0.0245 (15)	-0.0034 (13)	0.0011 (13)	0.0017 (12)
C9	0.0255 (15)	0.0323 (17)	0.0278 (16)	0.0002 (13)	0.0058 (13)	-0.0014 (12)
O2	0.0402 (14)	0.0305 (11)	0.0268 (11)	0.0054 (10)	-0.0002 (10)	-0.0009 (9)
O3	0.0481 (15)	0.0402 (13)	0.0260 (12)	0.0097 (11)	0.0006 (10)	0.0035 (10)
C10	0.0297 (16)	0.0245 (15)	0.0256 (15)	-0.0001 (12)	-0.0005 (13)	-0.0006 (11)
C11	0.0299 (16)	0.0298 (14)	0.0212 (16)	-0.0011 (12)	-0.0003 (12)	-0.0036 (12)
C12	0.0291 (15)	0.0377 (16)	0.0228 (14)	0.0000 (13)	0.0007 (14)	-0.0056 (14)
C13	0.0216 (15)	0.0340 (16)	0.0244 (15)	0.0021 (12)	0.0018 (12)	0.0003 (12)

Annexes

N2	0.0292 (14)	0.0235 (12)	0.0318 (14)	-0.0003 (11)	-0.0028 (11)	-0.0025 (10)
N3	0.0394 (17)	0.0355 (15)	0.0253 (13)	-0.0066 (12)	-0.0001 (11)	-0.0030 (10)
N4	0.0467 (18)	0.0384 (15)	0.0326 (15)	-0.0056 (15)	-0.0046 (14)	-0.0004 (12)
C14	0.042 (2)	0.093 (3)	0.036 (2)	0.013 (2)	-0.0075 (17)	-0.021 (2)
C15	0.058 (3)	0.0265 (16)	0.047 (2)	-0.0046 (18)	0.0035 (19)	0.0019 (14)
O4	0.0442 (15)	0.0265 (11)	0.0415 (13)	0.0027 (10)	0.0045 (11)	-0.0042 (9)
O5	0.0435 (15)	0.0409 (13)	0.0565 (17)	-0.0021 (12)	0.0069 (13)	-0.0050 (12)
C16	0.080 (4)	0.051 (3)	0.152 (6)	-0.026 (3)	0.028 (4)	-0.038 (3)
O1W	0.091 (3)	0.0527 (18)	0.077 (2)	-0.0178 (18)	-0.012 (2)	0.0001 (16)
O2W	0.0629 (19)	0.0378 (14)	0.0481 (17)	-0.0094 (13)	0.0093 (14)	-0.0005 (12)
O3W	0.0524 (16)	0.0287 (12)	0.0518 (17)	0.0008 (12)	0.0076 (14)	-0.0071 (11)
O4W	0.159 (4)	0.080 (3)	0.097 (4)	-0.047 (3)	0.033 (3)	-0.045 (2)
O5W	0.0414 (14)	0.0492 (14)	0.0431 (14)	-0.0035 (12)	0.0035 (13)	0.0062 (13)

Tableau 10. Paramètres géométriques (Å, °)

Cu1—O1	1.881 (2)	N1—C8	1.469 (4)
Cu1—N1	1.917 (2)	C8—C9	1.531 (4)
Cu1—O2	1.940 (2)	C8—C10	1.543 (5)
Cu1—O4	1.978 (2)	C9—O3	1.232 (4)
O1—C2	1.301 (4)	C9—O2	1.273 (4)
C1—C6	1.417 (5)	C10—C11	1.524 (4)
C1—C2	1.421 (5)	C11—C12	1.532 (4)
C1—C7	1.434 (4)	C12—N2	1.449 (4)
C2—C3	1.411 (5)	C13—N3	1.321 (4)
C3—C4	1.381 (5)	C13—N4	1.321 (4)
C4—C5	1.389 (6)	C13—N2	1.327 (4)
C5—C6	1.373 (5)	C15—O5	1.252 (4)
C5—C14	1.523 (5)	C15—O4	1.271 (5)
C7—N1	1.281 (4)	C15—C16	1.479 (6)
O1—Cu1—N1	95.24 (10)	C7—N1—Cu1	124.9 (2)
O1—Cu1—O2	175.39 (10)	C8—N1—Cu1	113.51 (19)
N1—Cu1—O2	84.00 (10)	N1—C8—C9	108.3 (2)
O1—Cu1—O4	92.80 (10)	N1—C8—C10	110.9 (3)
N1—Cu1—O4	168.61 (11)	C9—C8—C10	109.0 (3)
O2—Cu1—O4	88.62 (10)	O3—C9—O2	123.2 (3)

Annexes

C2—O1—Cu1	126.2 (2)	O3—C9—C8	120.4 (3)
C6—C1—C2	119.1 (3)	O2—C9—C8	116.4 (3)
C6—C1—C7	117.9 (3)	C9—O2—Cu1	116.4 (2)
C2—C1—C7	122.9 (3)	C11—C10—C8	113.5 (2)
O1—C2—C3	118.8 (3)	C10—C11—C12	111.5 (3)
O1—C2—C1	124.6 (3)	N2—C12—C11	112.3 (3)
C3—C2—C1	116.5 (3)	N3—C13—N4	119.6 (3)
C4—C3—C2	122.2 (4)	N3—C13—N2	121.7 (3)
C3—C4—C5	121.7 (4)	N4—C13—N2	118.7 (3)
C6—C5—C4	117.2 (4)	C13—N2—C12	124.0 (3)
C6—C5—C14	121.4 (4)	O5—C15—O4	121.7 (3)
C4—C5—C14	121.4 (4)	O5—C15—C16	121.0 (4)
C5—C6—C1	123.2 (3)	O4—C15—C16	117.3 (4)
N1—C7—C1	125.7 (3)	C15—O4—Cu1	104.6 (2)
C7—N1—C8	121.6 (2)		

Résumé

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomique (*LASPI²A*), Faculté des Sciences et Technologies l'Université Abbes Laghrou, Khenchela.

Nous avons étudié la structure cristalline de trois dérivés de l'acide aminé arginine ; l'acétate d'argininium, une base de Schiff : la N (2-hydroxy-1 naphthalidène) L-arginine (HRN) et un complexe de cuivre : [Cu(MSA) (OAc)].5H₂O. ces composés ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristaux. Les réseaux de liaisons hydrogène dans ces composés ont été ensuite discutés.

Mots-clés : acide aminé, bases de Schiff, complexe de coordination, diffraction des rayons X.

Abstract

The present work has been realized in the Laboratory of Structures, Properties and Interactions Inter Atomic (*LASPI²A*), faculty of Sciences and Technology, of Abbes Laghrou University (Khenchela).

We have studied the crystal structure of three derivatives of the amino acid arginine : argininium acetate, the Schiff base N (2-hydroxy-1 naphthalidene)L-arginine (HRN) and the copper coordination complex [Cu(MSA) (OAc)].5H₂O. the three compounds have been characterized by single-crystal x-ray diffraction. The hydrogen-bonding networks of these compounds have been then discussed.

Keywords : amino acid, Schiff base, coordination complex, x-ray diffraction.

ملخص

تم هذا العمل في مختبر البنية وخصائص التفاعل بين الذرات بكلية العلوم والتكنولوجيا جامعة عباس لغرور خنشلة. قمنا بدراسة البنية البلورية لثلاث مشتقات من الحمض الأميني أرجينين : مركب أسينات الأرجينينوم، قاعدة شيف و معقد تنسيق النحاس. ثم وصف البنية البلورية لكل مركب باستعمال حيد الأشعة السينية على البلورات الأحادية.

كلمات مفتاحية. أحماض أمينية . قواعد شيف. معقد تنسيق، حيد الأشعة السينية.