



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ « Abbès LAGHROUR »
DE KHENCHELA



FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Département des Sciences de la matière

N° de série

Mémoire de fin d'études

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

Filière : *Chimie*

Spécialité : *Chimie des Matériaux*

Intitulé

*Synthèse et étude structurale de complexes de cuivre à
base de pyrazole et ses dérivés*

Réalisé par :

- *KEZIZ Fahima.*

Dirigé par :

- *Dr. DIREM Amani.*

Membres de jury :

- *M^{elle}. BOUTTOBA Zina.*
- *Dr. GOLEA Lynda.*

Présenté le : 2019/2020

Remerciement

Tout d'abord, je tiens à remercier Dieu le tout Puissant de m'avoir donné la force, le courage et la volonté de mener à bien ce modeste travail.

*Ma plus grande gratitude à mon encadreur M^{elle}. **DIREM Amani** pour ses orientations et ses conseils précieux qui m'ont vraiment donné la puissance et la force afin d'accomplir ce travail.*

*Mes remerciements vont également aux membres du jury « Dr. GOLEA Lynda et Melle. BOUTTOBA Zina » qui ont accepté de juger mon travail. Enfin, je remercie chaleureusement **ma famille** pour ses appuis et sa patience.*

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail :
Au secret de mon existence et de mon succès :
l'homme de ma vie ; mon chère père qui a été
toujours mon soutien moral et qui a rempli ma vie
de gaieté.*

*A ma chère maman qui ne cesse de me donner avec
soutiens indéfectibles et amour sans limite le
nécessaire pour que je puisse arriver à ce
que je suis aujourd'hui.*

*À mon fiancé qui m'a toujours soutenu et encouragé
durant ces années d'études.*

A mes frères: A. El Hak; Nadjeh; Hayder

A mes sœurs: Sissa; Hanan.

A mes amies: Manel, IMEN, Souha, Nawal, BIZA

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin
pour que ce
projet soit possible, je vous dis merci*



*Liste des Figures, Tableaux
et Schémas*

<i>Liste des figures</i>		
<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Chapitre01	Les complexes à base de cuivre	16
II.	Formule générale de $([\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3)$ selon Werner	18
V.3.	Géométries Bipyramide à base triangulaire et pyramide à base carrée des coordinences cinq	23
V.4.	Géométrie octaédrique et trigonale prismatique des coordinences six	24
V.6.	Géométrie antiprisme à base carré et dodécaèdre des coordinences huit	24
VII.1.	Cuivre à l'état natif	25
IX.1.	Champs cristallin	29
IX.2. a.	Ion libre.	29
IX.2. b.	Distribution sphérique de ligand	29
IX.3	Champ cristallin octaédrique	30
Chapitre 02.	<i>Trans</i>-dichlorotrtrakis (1<i>H</i>-pyrazole-κN²) Cuivre (II)	32
III.	Spectre infrarouge enregistré à partir du complexe de coordination (<i>CI</i>)	34
IV.3.	Unité asymétrique du complexe (<i>CI</i>).	38
IV.4.	Vue en perspective de la structure cristalline de la molécule (<i>CI</i>)	39

IV.4. a.	La projection de la structure cristalline suivant le plan (bc)	39
IV.5	Projection en perspective visualisant les liaisons hydrogène dans la structure cristalline de (C1).	42
Chapitre 03	Trans-Dibromotetrakis (5-tert-butylpyrazole-κN²) Cuivre (II)	43
III.4.	Unité asymétrique du complexe [Cu(pz ^{t-but}) ₄ Br ₂].	47
III.5.	Vue en perspective de la structure cristalline de la molécule [Cu(pz ^{t-but}) ₄ Br ₂].	48
III.5. a.	Empilement de la structure cristalline suivant le plan (ac).	49
III.6.	Projection en perspective visualisant les liaisons hydrogène dans la structure cristalline de (C2).	51
Chapitre 04.	Bis(perchlorate)tetrakis(pyrazole)Cuivre (II)	52
III.	Spectre FT-IR du [Cu(Pz) ₄ (ClO ₄) ₂]	54
	Spectre FT-IR du ligand pyrazole	55
IV.3.	Unité asymétrique du complexe (C3).	58
IV.4.	Vue en perspective de la structure cristalline de la molécule(C3)	59
IV.5.	Empilement cristallin de [Cu(Prz) ₄ (ClO ₄) ₂]	60

<i>Liste des Tableaux</i>		
<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Chapitre 01	Les complexes à base de cuivre	16
VII.2.	Propriétés physico-chimiques du cuivre.	27
Chapitre 02	<i>Trans</i>-dichlorotetrakis (1<i>H</i>-pyrazole-κN^2) Cuivre (II)	32
III.	Attribution des bandes IR caractéristiques du complexe (<i>CI</i>).	36
IV.1.	Les données cristallographiques et Conditions d'enregistrement du composé (<i>CI</i>).	37
IV.2.	Résultats d'affinement les plus pertinents du complexe (<i>CI</i>).	38
IV.4. b.	Longueurs de liaisons (°).	40
	Angles de liaison (°) au sein du complexe (<i>CI</i>)	41
IV.5.	Distances et angles des liaisons hydrogène dans (<i>CI</i>).	42
Chapitre 03	<i>Trans</i>-Dibromotetrakis (5-<i>tert</i>-butylpyrazole-κN^2) Cuivre (II)	43
III.1.	Données cristallographiques	45
III.2.	Collecte des données.	46
III.3.	Résultats d'affinement les plus pertinents du complexe [Cu(pz ^{t-but}) ₄ Br ₂]	46
III.5. b.	Quelques longueurs de liaisons pour [Cu(pz ^{t-but}) ₄ Br ₂]	49








	Quelques angles de liaison (°) au sein du complexe $[\text{Cu}(\text{pz}^{\text{but}})_4\text{Br}_2]$	50
III.6.	Distances et angles des liaisons hydrogène dans $[\text{Cu}(\text{pz}^{\text{but}})_4\text{Br}_2]$.	50
Chapitre 04.	<i>Bis(perchlorate)tetrakis(pyrazole)cuivre (II)</i>	52
III.	Attribution des bandes d'absorption caractéristiques à la structure du composé $[\text{Cu}(\text{Pz})_4(\text{ClO}_4)_2]$.	56
IV.1.	Données cristallographiques et Conditions d'enregistrement du composé (C3).	57
IV.2.	Résultats d'affinement les plus pertinents du complexe (C3).	58
IV.5.	Distances de liaison pour $[\text{Cu}(\text{Pz})_4(\text{ClO}_4)_2]$	60
	Angles de liaison (°) au sein du complexe $[\text{Cu}(\text{Pz})_4(\text{ClO}_4)_2]$	61
IV.6.	Distances et angles des liaisons hydrogène dans(C3).	61

<i>Liste des Schémas</i>		
<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Chapitre 01	Les complexes à base de cuivre	16
III.1.	Complexe monométallique	19
	Complexe bimétalliques	19
	Complexe trimétallique	19
V.1.	Un exemple des complexes de coordinence 1	21
	Exemple de la géométrie trigonale équilatérale	21
V.2.	Exemple de la géométrie tétraédrique	22
	Exemple de la géométrie plane carrée	22
IX.3.	L'influence du Champ cristallin sur les niveaux orbitaux d.	30
Chapitre 02	<i>Trans</i>-dichlorotetrakis (1<i>H</i>-pyrazole-κN^2) Cuivre (II)	32
II.	Schéma de la synthèse du composé (C1)	33
Chapitre 03	<i>Trans</i>-Dibromotetrakis (5-<i>tert</i>-butylpyrazole-κN^2) Cuivre (II)	43
	Schéma de la synthèse du composé (C2)	44
Chapitre 04	<i>Bis(perchlorate)tetrakis(pyrazole)cuivre (II)</i>	52
	Schéma de la synthèse du composé (C3)	53








Table de matière

Table de Matière

 Remerciements	
 Dédicace	
 Liste des figures	
 Liste des tableaux	
 Liste des schémas	
 Sommaire	
 Introduction générale	

Chapitre 01. Les complexes à base de cuivre.....	16
I. INTRODUIONCT :	17
II. HISTORIQUE :	17
III. DÉFINITION D'UN COMPLEXE :	18
III.1. Classification des complexes :	18
III.2. Principales méthodes de caractérisation des complexes :	19
IV. FORMATION DES COMPLEXES DE COORDINATION :	20
V. NOMBRE DE COORDINATION (OU COORDINENCE) ET STRUCTURE DES COMPLEXES :	20
VI. COMPLEXE DES MÉTAUX DE TRANSITION :	25
VII. GÉNÉRALITÉ SUR LE CUIVRE :	25
VII.1. Définition :	25
VII.2. Propriétés physiques :	26
VIII. LIGANDS :	27
IX. DESCRIPTION DE L'INTERACTION MÉTAL-LIGAND (M-L) :	29
IX.1. Théorie du champ cristallin :	29
IX.2. Etapes de Théorie du champ cristallin :	29
IX.3. Champ cristallin octaédrique :	30
X. APPLICATIONS :	31
Chapitre 02. <i>Trans</i>-dichlorotetrakis (1<i>H</i>-pyrazole-κN²) Cuivre(II).....	32
I. INTRODUCTION :	33
II. LA SYNTHÈSE :	33
III. CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE IR :	34

III.1. Modes de Vibration de la Liaison N–H :	34
III.2 Modes de Vibration des Liaisons C–H :	35
III.3. Modes de Vibration du Cycle Aromatique :	35
III.4. Modes de Vibration des Liaisons Métal–Ligand :	35
III.5. Modes de Vibration des Liaisons Métal–Contre-ion :	35
IV. ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE :	36
IV.1. Collecte et Conditions d’enregistrement :	36
IV.2. Résolution et affinement :	37
IV.3. Unité asymétrique :	38
IV.4. Représentation de la structure :	39
IV.5. Liaisons hydrogène :	41
Chapitre 03. <i>Trans</i> -Dibromotetrakis (5-<i>tert</i>-butylpyrazole-κN^2) Cuivre(II).....	43
I. INTRODUCTION :	44
II. LA SYNTHÈSE :	44
III. DIFFRACTION DES RAYONS X ;	45
III.1. Etude cristallographique :	45
III.2. Collecte et Conditions d’enregistrement :	45
III.3. Résolution et affinement :	46
III.4. Unité asymétrique :	47
III.5. Représentation de la structure :	47
III.6. Liaisons hydrogène :	50
Chapitre 04. Bis(perchlorate)tetrakis(pyrazole) Cuivre(II).....	52
I. INTRODUCTION :	53
II. LA SYNTHÈSE :	53
III. ETUDE SPECTROSCOPIQUE FTIR :	54
IV. ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE :	56
IV.1. Collecte et Conditions d’enregistrement :	56
IV.2. Résolution et affinement :	57
IV.3. Unité asymétrique :	58
IV.4. Représentation de la structure :	59

IV.5. Description de la Structure cristalline :	59
IV.6. Liaisons hydrogène :	61
Conclusion générale	62
 Références bibliographiques	64
 Annexe 1	68
 Annexe 2.....	72
 Annexe 3.....	74
 Résumé	77



Introduction générale

Introduction générale :

La chimie de coordination reste à ce jour un domaine d'investigation considérable, que ce soit dans le cadre de recherches fondamentales comme la synthèse de matériaux moléculaires à propriétés physiques contrôlées (magnétisme [1], électroluminescence [2] ...), ou d'applications industrielles dans l'industrie pharmaceutique [3]. Dans les deux cas, le paramètre que l'on cherche à contrôler et à comprendre est l'interaction entre le ligand et le centre métallique. Cette interaction est contrôlée par plusieurs facteurs, dont les plus importants sont les propriétés électroniques et stériques du ligand. C'est en modulant ces propriétés, en fonction du centre métallique étudié, que les chimistes peuvent espérer et contrôler les architectures résultantes de l'état solide de ces composés.

L'assemblage des molécules hétérocycliques par la chimie de coordination a connu un essor considérable grâce à l'intérêt que présentent les composés hétérocycliques ces dernières années [4,5]. L'atome d'azote est présent dans de nombreuses molécules naturelles ou de synthèse, de très nombreuses méthodes ont été mises au point pour accéder notamment aux composés hétérocycliques azotés [6]. Il nous a semblé intéressant d'étudier des complexes avec des métaux de transition contenant des ligands hétérocycliques à savoir le pyrazole et ses dérivés [7- 9].

Les hétérocycles azotés constituent une classe importante en chimie de coordination [10]. En particulier, le pyrazole et ses dérivés ont attiré plus d'attention au cours des dernières années du fait de leur capacité de se coordonner facilement aux différents métaux de transition [11- 12]. De nos jours, le développement de ce domaine continue par la recherche de nouveaux ligands capables de former des complexes stables notamment avec les métaux de transition et qui peuvent trouver de nombreuses applications telles que dans la catalyse [13].

[1] Hazra, S.; Karmakar, A., *New J. Chem* 2015, 39 (3424).

[2] Gateau, C.;Mazzanti, M;Pécaut, J; Dunand, F A ;Helm, L; Dalton Trans.2003,12,2428-2433.

[3] G.Paiaro, A.de Renzi, R.Palubo, *Chem.Comm*, (1967) 1150.

[4] J.Alvarez-Builla,J. Jose Vaquero,J.Barluenga, *Modern Heterocyclic Chemistry*, 4, 2011

[5] S.F.A.Kettle, *Physico-chimie inorganique*.Ed.DeBoek (1999).

[6] J.Alvarez-Builla,J. Jose Vaquero,J.Barluenga, *Modern Heterocyclic Chemistry*, 4, **2011**.

[7]A. Direm, M. Tursun, C. Parlak, N. Benali-Cherif . (2015). *J. Mol. Struc.* 1093, 208-218.

[8] X. Liu, C A. Kilner, M. Thornton-Pett, M A. Halcrow. *Acta Cryst.* (2001). C57, 1253-1255.

[9] Y. Baran, H. Esener, M. Turkyilmaz. **2014** *Metal Chemistry*, 41:6, 710-715,

[10] W. G. Jackson, J.A. McKeon, S.Cortez. *Inorg. Chem.*, **2004**, 43(20), pp. 6249- 6254.

[11] S. Trofimenko, *Prog. Chem*, 34, 115.1986.

[12] R. Mukherjee, *Coord. Chem. Rev.*, 203, 151,2000.

[13] I.I.Cheryaev, T.N.Leonova, *Zh.Neorg.Khim* 10, (1965) 1935.

Les motifs hétérocycliques du pyrazole et ses dérivés constituent l'un des thèmes de recherche les plus étudiés de la synthèse hétérocyclique grâce à leurs utilisations importantes dans la Chimie médicinale, notamment leurs activités analgésiques [14] ainsi que leur réputation pour la préparation de précurseurs catalytiques [15], composés ayant des applications en chimie de coordination, chimie bio-organique et chimie organométallique [16]. De plus, les pyrazoles sont largement utilisés pour leur pouvoir de participer à des interactions intermoléculaires, types liaisons hydrogène [17,18]. Ils ont également une grande aptitude de donner des complexes avec les métaux de transition.

Le but de notre travail est la préparation et la caractérisation de complexes de coordination à base de ligands azotés dérivés du pyrazole avec les métaux de transitions : Cu (II). Pour cela ; nous avons utilisé des ligands à savoir « le pyrazole » et « le 5-tert-butylpyrazole ».

Les travaux qui ont été réalisés au cours de cette étude sont déroulés en quatre chapitres :

- Chapitre 1 : C'est un chapitre théorique qui traite d'un rappel bibliographique et des généralités sur les complexes de coordination, en particulier à base de cuivre et leurs propriétés.

- Chapitre 2 : Ce chapitre est dédié à la synthèse et à la caractérisation par spectroscopie infrarouge et par diffraction des rayons X sur monocristal d'un système monométallique : « *Trans*-dichlorotrakis (1*H*-pyrazole- κN^2) Cuivre(II) » [19]. De plus, une étude détaillée des interactions intermoléculaires a été réalisée.

- Chapitre 3 : Dans ce chapitre nous présentons une étude de la structure cristalline du composé :« *Trans*-DIBROMOTETRAKIS(5-*tert*-butylpyrazole- κN^2) Cuivre(II) » [20]. Ce complexe a été caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristaux.

- Chapitre 4 : Dans le dernier chapitre seront décrites la synthèse, l'étude structurale par diffraction des RX sur monocristaux et par spectroscopie infrarouge, ainsi que les liaisons hydrogène du complexe : « *Bis*(perchlorate)tetrakis(pyrazole) Cuivre(II) »[21].

[14] Gürsoy, A., Demiryak, S., Çapan, G., Erol, K. & Vural, K. (2000). *Eur. J. Med. Chem.* 35, 359-364.

[15] Togni, A. & Venanzi, L. M. (1994). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33, 497-526.

[16] Sorrell, T. N., Vankai, V. A. & Garrity, M. L. (1991). *Inorg. Chem.* 30, 207-210.

[17] Crawford, D., Hofer, A. K., Edler, K. L. & Ferrence, G. M. (2011). *Acta Cryst.* E67, 496.

[18] Pacios, V. G., Arroyo, M., Anton, N., Miguel, D. & Villafañe, F. (2009). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2135-2141.

[19]A. Direm, M. Tursun, C. Parlak, N. Benali-Cherif . (2015). *J. Mol. Struc.* 1093, 208-218.

[20] X. Liu, C A. Kilner, M. Thornton-Pett, M A. Halcrow. *Acta Cryst.* (2001). C57, 1253-1255.

[21] Y. Baran, H. Esener, M. Turkyilmaz. **2014** *Metal Chemistry*, 41 :6, 710-715,



Chapitre 1

Les complexes à base de cuivre

I. INTRODUCTION :

Les complexes, ou composés de coordination [1,2] sont un des sujets d'étude de la chimie inorganique contemporaine. Ils sont constitués d'atomes ou d'ions centraux métalliques entourés par un ensemble d'ions ou de molécules (en général 2 à 9). Ceux-ci, qui possèdent un ou plusieurs doublets électroniques libres et qui sont appelés ligands, sont capable de se lier à l'atome ou à l'ion central par une liaison de coordination [3] Leurs propriétés physiques (spectroscopie, magnétisme) et chimiques particulières (échanges de ligands, oxydoréduction, réactions impliquant des ligands...) sont aujourd'hui bien comprises grâce à la chimie physique.

Cette notion a été introduite pour la première fois par le père de la chimie de coordination Alfred Werner à la fin du XIX siècle (lauréat du Prix Nobel de chimie en 1913) [4].

Il y a eu différents types des métaux de transition utilisés dans la littérature pour la préparation des complexes de coordination [5]. Récemment, beaucoup d'attention a été accordée à l'étude des complexes de coordination formés à partir des réactions de ligands organiques avec les métaux de transition. Ceci est en raison de leurs propriétés chimiques et physiques importantes.

II. HISTORIQUE : Alfred Werner : (1866-1919, prix Nobel en 1913)

Les propriétés physico-chimiques des ligands et des métaux de transition sont démultipliées lorsqu'on associe ces deux entités au sein de complexes. Les possibilités sont tellement vastes que cette chimie (chimie de coordination) se développe depuis le début du XXe siècle. Bien que les premiers complexes aient été synthétisés vers le début du XIXe siècle, ils étaient très étudiés pour former des pigments colorés. Werner fût le premier à concevoir un complexe où l'ion métallique est au centre de sa sphère de coordination. C'est ainsi qu'il fut non seulement

[1] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, 2nd edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 2001.

[2] G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty. Comprehensive coordination chemistry.1999.

[3] J. Pierre Mercier, P. Godard, Une initiation Chimie organique, Presses Polytech et Universitaires Romandes ,1995.

[4] J-C. Bunzli, Chimie de coordination, cours destiné aux étudiant-e-s en chimie de polytechnique fédérale de Lausanne (3ème semestre, Bachlor), 2005/2006.

[5] José. A ; García-Vázquez, Manuel ; López-Becerra ; José R. Masaguer, Transition metalChimistry, 8,1983,4.

capable d'expliquer en 1907 l'existence de deux isomères pour $\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4$ mais qu'il put également synthétiser deux complexes énantiomères sans aucun carbone [6].

Werner qui a passé une grande partie de sa vie à Zürich, est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination. A la fin du 19e siècle, on se posait beaucoup de questions sur les composés des métaux de transitions, que l'on savait analyser. Par exemple les solutions de chlorure de cobalt dans l'ammoniaque $\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$, à partir desquelles on isolait des produits correspondant à une analyse élémentaire. Des formules telles que celle donnée ci-dessous furent proposées, par analogie avec la chimie organique :

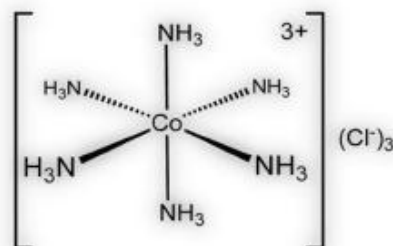


Figure 1. Formule générale de $([\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3)$ selon Werner.

III. DÉFINITION D'UN 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 [7, 8]. 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).

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

1. Classifications des complexes :

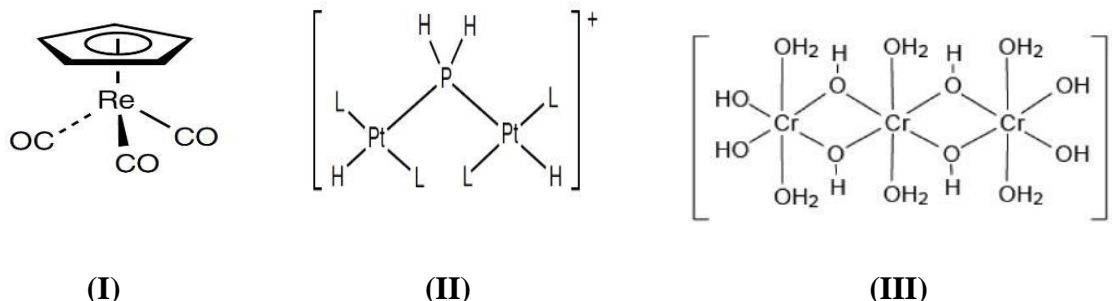
La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. On parle d'un complexe monométallique (on dit aussi mononucléaire) s'il s'agit

[6] W. G. Jackson, J.A. McKeon, S. Cortez, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6249- 6254

[7] A. L. Geoffrey. *Introduction to Coordination Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chapter III, **2010**, pp 4182.

[8] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Oxford Butterworth-Heinemann, **19**.

d'un seul centre métallique **(I)**. Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (binucléaire) **(II)**, trimétallique (trinucéaire), (polynucléaire) **(III)**.



Lorsque la distance est faible entre les centres métalliques, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé agrégat (cluster) **(Figure 2)**

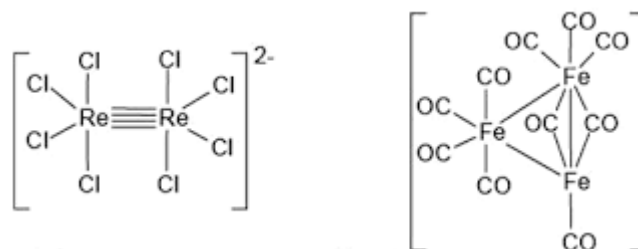


Figure 2. Exemple des Agrégats.

2. Principales méthodes de caractérisation des complexes :

a. Radiocristallographie :

La détermination de la structure exacte d'un complexe peut se faire par diffraction des rayons X, à condition de réussir à obtenir le complexe à l'état solide sous forme de cristaux. A partir des intensités collectées sur un diffractomètre de rayons X, on arrive par l'utilisation d'un ensemble de logiciels à déterminer les positions relatives de tous les atomes constituant le complexe étudié. L'organisation tridimensionnelle du composé est ainsi déterminée et les différentes interactions assurant cet empilement peuvent être mises en évidence avec une grande précision.

b. Spectroscopie infrarouge :

Les techniques de spectrophotométrie infrarouge peuvent être utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de proposer la structure d'un composé. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des

groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur formation et leurs éventuelles interactions [9].

C'est une spectroscopie d'absorption dont le principe repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par la matière à analyser. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, la région du proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500 – 4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000 – 400 cm^{-1}) et l'infrarouge lointain (25 à 1000 μm soit 400 – 10 cm^{-1}). Toutefois, la région des nombres d'onde comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} est particulièrement utile aux chimistes, il permet de connaître et de déterminer les groupes fonctionnels présent dans les molécules organiques. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire est mise en évidence [10].

IV. FORMATION DES COMPLEXES DE COORDINATION :

Les métaux de transition forment facilement des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons, les ligands. Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de coordination (ou liaison dative), nettement plus faible que la liaison de covalence. La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou de plusieurs paires d'électrons, en provenance de la couche 2s du ligand, l'atome central la/les reçoit dans une case quantique vide de sa couche de valence [11].

V. NOMBRE DE COORDINATION (OU COORDINENCE) ET STRUCTURE 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. Une vaste gamme de coordinence est possible (généralement de 2 à 9), les valeurs les plus fréquentes sont 4 et 6. Il y a trois facteurs qui déterminent la coordinence d'un complexe :

- a. La taille de l'ion central,
- b. Les interactions stériques entre les ligands,
- c. Les interactions électroniques

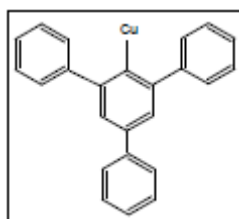
1. Complexes de coordinence 1, 2 ou 3 :

Ces nombres de coordination sont relativement rares. Un exemple des complexes de coordinence **1** est le cas du ligand 2,4,6-triphénylphénylcuivre (**IV**).

[9] Sutter, J. P. ; Dhers, S. Inorg Chem (2009),48, 5820-5828.

[10] A. El hajji; S. Zaydoun. Master sciences analytiques. Cours de Spectroscopie Infrarouge. U.M. V, FSR

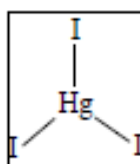
[11] M, Vérot, Description orbitale, Structure, Réactivité, Spectroscopie, cours, école normale supérieure (ENS) de Lyon.



(IV)

Les complexes de coordination deux se produisent avec les cations +1 de cuivre (I), c'est-à-dire une configuration électronique d^{10} . Leur géométrie est toujours linéaire. Les exemples les plus connus de cette coordination sont $[\text{CuCl}_2]^-$ et $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ [12].

Les géométries les plus importantes pour les complexes de coordination trois sont les trigonales équilatérales et la pyramide du trigonal. Cette coordination se rencontre souvent avec les ligands volumineux. L'anion $[\text{HgI}_3]^-$ est un exemple de la géométrie trigonale équilatérale (V).



(V)

2. Complexes de coordination quatre :

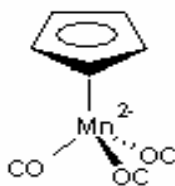
La coordination quatre est très courante. Les complexes avec cette coordination présentent deux arrangements des ligands possibles : tétraédrique ou plan carré.

- La géométrie tétraédrique [13] correspond à l'état d'hybridation sp^3 . On la trouve à la fois pour les métaux de transition de la droite du bloc d . En 1969, Brunner a préparé le premier complexe asymétrique tétraédrique : $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)(\text{CO})(\text{NO})]^+$ (VI) [14].

[12] S.F.A.Kettle ; physico-chimie inorganique: une approche basée sur la chimie de coordination. Traduction de la 1^{ère} Edition Anglaise Parécikilchant De Book Université S.A, 1999.

[13] J.D. Bernal, R.H. Fowler, J. Chem. Phys. 1, 515 (1933).

[14] H.Brunner, Transition Metal Chemistry And Optical Activity-Werner Type Complexes, Organometallic Compounds, Enantioselective Catalysis, Inchirality- From Weak Bosons To The A-Helix, R.Jonoskey (Ed)., 1991, 166-179.



(VI)

• La géométrie plane carrée se retrouve presque uniquement dans les complexes de métaux de transition. Cet arrangement correspondant à l'état d'hybridation $d sp^2$. La préférence des ions en métal d^8 pour la géométrie plan-carrée se produit parce que ceux-ci exigent seulement l'emploi d'une orbitale d en formant quatre liaisons σ métal-ligand. Ils sont alors possibles quand quatre paires d'électrons de l'ion métallique occupent les quatre orbitales restants d sans être repoussé par les paires d'électrons qui forment les liaisons σ métal-ligand (VII) [15].



(VII)

3. Complexes de coordination cinq :

Moins courant que quatre ou six, mais quand même très important. Il existe essentiellement deux formes géométriques :

- Bipyramide à base triangulaire : trois ligands forment un triangle équilatéral (ligands équatoriaux). Le métal se situe au centre de ce triangle. Les deux derniers ligands (ligands axiaux) se situent perpendiculairement au plan précédent (**Figure 3(a)**).
- Pyramide à base carrée : quatre ligands forment un carré (ligands équatoriaux). Le métal se situe au centre de ce carré. Le dernier ligand (ligand axial) se situe perpendiculaire au plan précédent (**Figure 3(b)**).

[15] R. Short, M.B. Hursthouse, T.G. Pural, J.D. Woollins, J. Chem. Soc. Chem Commun., 407, 1987.

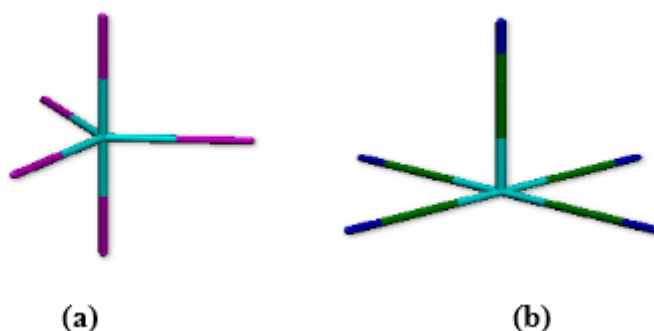


Figure 3. Complexes de coordination cinq, (a) Bipyramide à base triangulaire (b) pyramide à base carrée.

De nombreux exemples de coordination cinq ont été mis en évidence, il est clair à présent que cette coordination est beaucoup plus fréquente qu'on ne le pensait, mais elle est souvent déformée [16].

4. Complexes de coordination six :

C'est la plus courante, elle correspond à une géométrie octaédrique et rarement à une géométrie trigonale prismatique [17].

Dans l'octaèdre [18], les ligands se situent au centre des faces d'un cube et le métal se trouve au centre de ce cube. La géométrie octaédrique est caractéristique pour les composés *hexaamine*, *hexaaqua*, *hexahalogeno* ou *hexacyano métallate* (**Figure 4(a)**).

On trouve la configuration trigonale prismatique dans quelques complexes possédant des ligands soufrés. L'exemple le plus caractéristique de cette forme de coordination six est le complexe $[W(CH_3)_6]$ [19] (**Figure 4(b)**).

[16] S.F.A.Kettla ; physico-chimie inorganique: une approche basée sur la chimie de coordination. Traduction de la 1^{ère} Edition Anglaise Parcécikilchant De Book Université S.A, **1999**.

[17] http://cmcp.uca.ma/descript/web_descriptive/chimie_de_coordination.pdf

[18] C.L. Van Panthaleon Van Eck, Thèse, Leiden (1958); C.L. Van Panthaleon Van Eck, H. Mendel et W. Boog, Disc. Far. Soc. no 24, ZOO, (**1957**).

[19] A. Haland, A. Hammel, K.Rypdal, H.V. Volden; J. Am. Chem. Soc., 112, **1990**, 4547-4549.

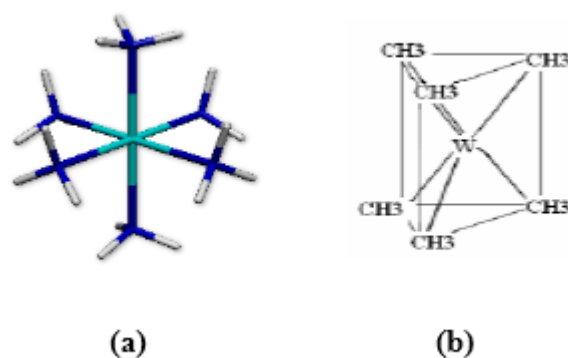


Figure 4. Complexes de coordination six, (a) géométrie octaédrique (b) géométrie trigonale prismatique

5. Complexes de coordination sept :

Trois géométries principales sont adoptées par les complexes de coordination sept.

- Octaèdre à face centrée.
- Trigonal prismatique à une face centrée.
- Bipyramide pentagonale.

6. Complexes de coordination huit :

Il existe essentiellement deux configurations habituelles de huit ligands autour d'un atome central, l'anti-prisme à base carré (**Figure 5(a)**), et le dodécaèdre [20] (**Figure 5(b)**).

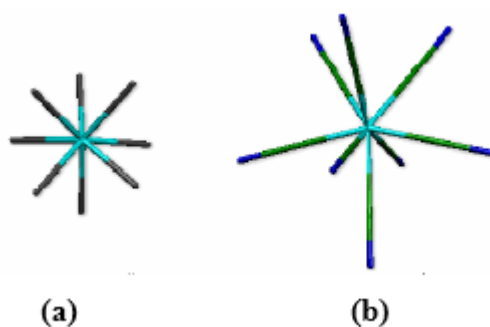


Figure 5. Complexes de coordination huit (a) antiprisme à base carré (b) dodécaèdre

[20] L. Pauling, The nature of the Chemical bond, 3^{ème} édition, Cornell University Press, New-York (1960).

IV. COMPLEXE DES MÉTAUX DE TRANSITION :

Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands.

La raison est que les éléments de transition possèdent des ions petits, très chargés avec des orbitales vides et les énergies de ces orbitales possèdent des valeurs qui sont capables de recevoir des doublets électroniques, apportées par les ligands (appelés aussi coordinats).

Un métal peut présenter plusieurs nombres de coordination caractéristique de la valence de l'atome ou de la nature du coordinat envisagé. Les atomes métalliques qui constituent le cœur du complexe sont les métaux de transition du groupe V et VI de la classification périodique des éléments. Ces métaux sont caractérisés principalement par l'existence des couches électronique «*d*» particulièrement remplies. Parmi ces métaux de transition, nous avons choisi le cuivre.

VII. GÉNÉRALITÉ SUR LE CUIVRE :

1. Définition :

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif (**Figure 6**). Ce fait d'ailleurs explique probablement qu'il fut le premier métal utilisé par les hommes.



Figure 6. Cuivre

C'est un métal de transition considéré comme un oligo-élément essentiel à la vie pour tous les organismes vivants. Il possède de nombreuses propriétés indispensables au monde d'aujourd'hui. Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29, il appartient au groupe (I_B) de la classification périodique des éléments. Un métal de couleur rougeâtre, il possède une exceptionnelle conductivité thermique et électrique.

C'est un métal très pur et très résistant à la corrosion, mais aussi très malléable. Le cuivre possède une orbitale *s* occupée par un seul électron sur des sous-couches totalement remplies, ce qui permet la formation de liaisons métalliques tandis que le nickel, le cobalt et le reste des métaux *3d* ont l'orbitale *s* totalement occupée sur des sous-couches partiellement remplies. On le trouve usuellement, comme la plupart des métaux à usage industriel ou commercial, sous une forme polycristallin.

Les composés de cuivre présentent quatre états d'oxydation :

Cu(I) souvent nommé cuivreux : La coordination du cuivre(I) est liée à sa configuration électronique d^{10} produisant une répartition symétrique de la charge électronique. Cette situation favorise une disposition tétraédrique, exemple : chlorure de cuivre(I) CuCl.

Cu(II) souvent nommé cuivrique : Le cuivre(II) est le plus utile en comparaison avec les autres composés, il adopte typiquement une géométrie de coordination plan carré, parfois octaédrique exemple : l'acétate de cuivre(II) Cu(OAc)₂. La plupart des composés de cuivre (II) se dissolvent facilement dans l'eau en donnant l'ion hydraté bleu [Cu (H₂O)₆]⁺²[21].

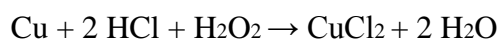
Cu(III) : Les composés de cuivre(III) sont peu courants mais sont impliqués dans une grande variété de réactions en biochimie non organique et en catalyse homogène. Le cuivre (III) peut avoir une géométrie octaédrique, exemple : Hexafluorocuprate de potassium (III) K₃CuF₆.

Cu(IV) : Tels que les sels de CuF₆⁻² l'hexafluorocuprate(IV), il est très rare [22].

2. Propriétés physiques :

La structure cristalline du cuivre est cubique à face centrée (CFC), il réagit très lentement avec l'acide chlorhydrique concentré. Il réagit en présence d'une association d'oxygène et d'acide chlorhydrique pour former toute une série de chlorures de cuivre. Le chlorure de cuivre (II) bleu-vert, lorsqu'il est porté à ébullition en présence de cuivre métallique, subit une réaction de rétrodismutation produisant un chlorure de cuivre(I) blanc.

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



Il a une grande aptitude à la construction d'alliage dont les laitons et les bronzes sont les plus répandus, et c'est le meilleur conducteur d'électricité et de chaleur après l'argent. Il confère

[21] M. Bernard. (1994). Cours de chimie minérale. 2eme édition. DUNOD, Paris. P 369- 372

[22] A. F. Diaz, K. K. Nanazawa et G. P. Gardini; J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1979).635

aussi des débouchés très importants dans l'industrie et le bâtiment grâce à ses propriétés remarquables anticorrosives. On peut obtenir plusieurs complexes de cuivre (II) en traitant les solutions hydratées avec des ligands [23].

Les propriétés physico-chimiques de cuivre sont regroupées dans le tableau suivant : [24]

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du cuivre.

Symbole	Cu
Numéro atomique	29
Masse molaire atomique	63,54
Point de fusion	1083 °C
Point d'ébullition	2570°C
Nombre d'oxydation	+1, +2
Etat physique	Solide
Famille chimique	Elément de transition
Structure cristalline	Cubique à faces centrées

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

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

VIII. LIGANDS :

1. Différents Types de ligands :

Les ligands sont classés selon leurs structures, et le nombre d'atomes donneurs qu'ils contiennent (leur nombre d'atomes formant des liaisons avec le métal).

[23] H. S. Schiff, "Sur quelques dérivés phéniques des aldéhydes," *Ann. Chim. (Paris)*, vol. 131, p. 118, 1864.

[24] M. Gerloch ; E.C. Constable. *Transition metal chemistry (the valence shell in d-Block chemistry)*. Edition: CVH verlegsgesellschaft (Allemagne) et VCH publisher (New York). (1994). P 1-4

a. Ligands monodentés:

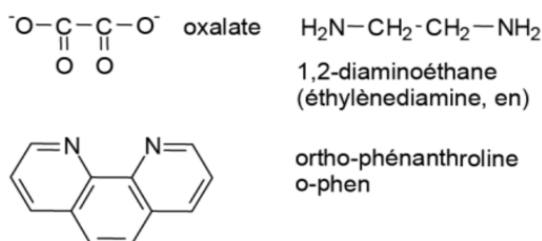
Les coordinats sont des anions ou des molécules avec un doublet libre qu'ils fournissent à l'atome central.

Exemples: H₂O, OH⁻, NH₃, CH₃OH, Cl⁻, NCS⁻, CN⁻, CO.... etc.

b. Ligands bidentés :

Le coordinat se fixe à l'atome central par deux positions.

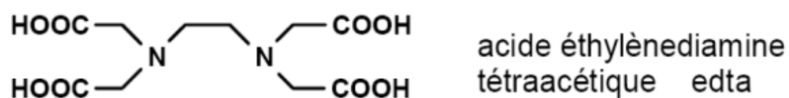
Exemples:



c. Ligands polydentés :

Le coordinat se fixe à l'atome central par plusieurs positions.

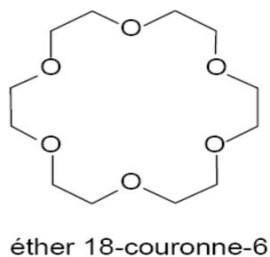
Exemple :



d. Ligands macrocycliques :

On peut complexer sélectivement des cations selon leur taille, en utilisant des ligands macrocycliques particuliers, comme les éthers couronne, les cryptant et les cyclodextrines [25].

Exemple :



[25] B. Faure. Structure des complexes de métaux de transition, chimie inorganique. (2014-2015). P 1, 2.

IX. DESCRIPTION DE L'INTERACTION MÉTAL-LIGAND (M-L) :

1. Théorie du champ cristallin :

C'est la description de la liaison chimique dans les composés de coordination sur la base d'un modèle ionique. Ce modèle est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le centre métallique et les ligands c'est à dire une interaction ionique (atome central = charge positive ; ligand avec doublets libres = charge négative).

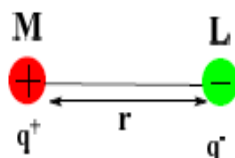


Figure 7. Le champ cristallin.

Le champ cristallin est un champ électrostatique dû à l'interaction entre les ligands et les orbitales d du métal de transition.

2. Etapes de Théorie du champ cristallin :

a. Dans un ion métallique à l'état gazeux, les niveaux d'énergie des cinq orbitales d sont dégénérés (même énergie).



Figure 8. Ion libre.

b. Si un champ magnétique sphérique de charges (-), ces charges négatives interagissent avec les électrons des orbitales d et la répulsion entre les entités de charge identique conduit à une répulsion et à une déstabilisation des orbitales.

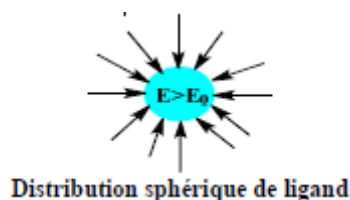


Figure 9. Distribution sphérique de ligand

c. La conséquence sur la déstabilisation de l'ion central est la levée de dégénérescence et le dédoublement des 5 orbitales atomiques en deux séries d'orbitales atomiques [26].

3. Champ cristallin octaédrique :

Dans un atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales $3d$ sont dégénérés (même énergie) sous l'effet d'un champ électronique sphérique, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité d'énergie ΔE . Maintenant, si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands vont créer un champ électrostatique (Figure 10) dont l'influence sur les 5 orbitales d du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalentes vis-à-vis des six ligands : il y a levée de dégénérescence (Schéma VIII).

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

Les orbitales $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands .un électron occupant l'une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligand donc l'énergie de ces orbitales est augmentée ; elles sont appelées e_g [27].

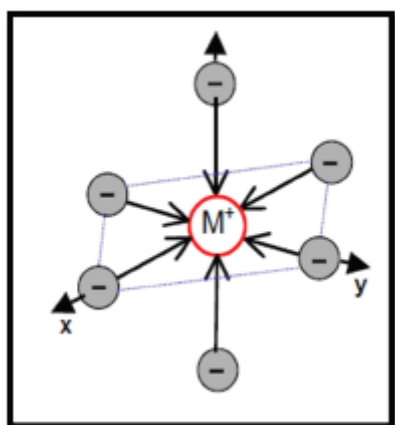


Figure 10. Champ cristallin octaédrique

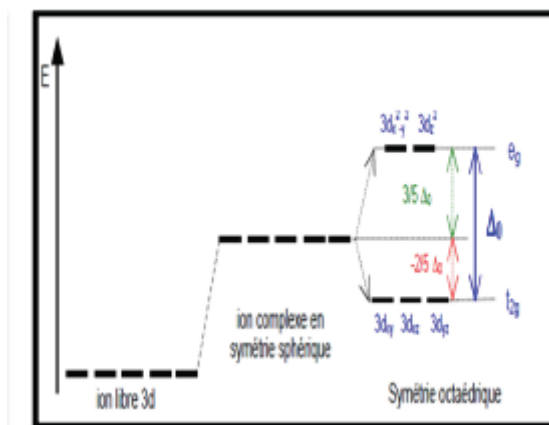


Schéma VII. L'influence du Champ cristallin sur les niveaux orbitales d

[26] Akika-Hallala F.Z. Master Cours Théorie du champ cristallin et propriétés des complexes ,2018, P22.

[27] Henri poulet 2017 J. Chim. Phys., Vol. 54 (1957), pp. 258–261.

X. APPLICATIONS :

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

L'utilisation des particules de cuivre noyées dans une matrice polymère permettent le développement de nouveaux matériaux plastiques ayant un comportement antimicrobien contrôlée [28]. En outre, le cuivre représente un élément indispensable à de nombreux processus vitaux ; il est le coenzyme de nombreuses métalloprotéines comme l'acide ascorbique oxydase et la tyrosinase, mais son rôle principal est la stimulation de la synthèse de l'hémoglobine. Par ailleurs, les complexes de cuivre(II) ont particulièrement attiré l'attention comme des alternatives prometteuses pour agents anti-tumoraux [29], comme agents antiviraux et agents anti-inflammatoires [30].

[28] Palza, H.; Delgado, K., In *Polymeric Materials with Antimicrobial Activity*, 2014; p 351.

[29] Santini, C.; Pellei, M.; Gandin, V.; Porchia, M.; Tisato, F.; C. Marzano, *Chem. Rev* 2014, 114, 815–862.

[30] Vosburg, W. C.; Cooper, G. R.; J.Am., *Chem. Soc* 1941, (63), 437-444



Chapitre 2

Trans-dichlorotrtrakis (1*H*-pyrazole- κN^2)

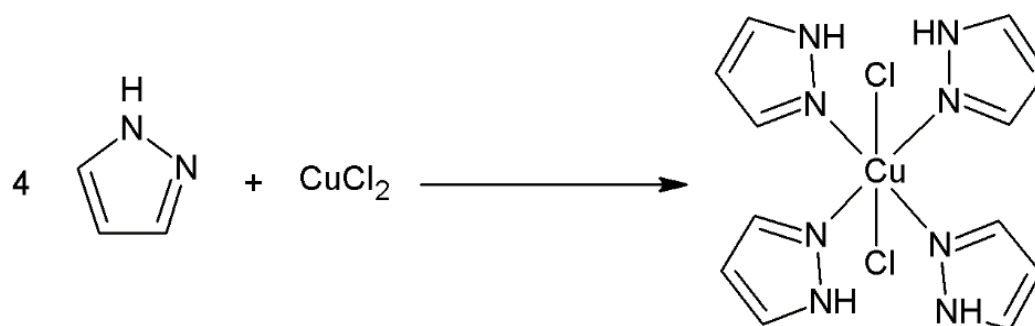
Cuivre(II)

I. INTRODUCTION :

Depuis longtemps, les complexes à base des métaux de transition constituent un axe de recherche important dans plusieurs laboratoires de recherches dans le monde, en utilisant des hétérocycles azotés comme ligands principaux. Dans les années 70s, Reedijk a publié une série de papiers représentant une étude systématique du pyrazole et ses dérivés [1-6]. Le produit synthétisé a été caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal et par spectroscopie infrarouge. Le composé cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ du système monoclinique avec les paramètres de maille $a = 13,5430(10) \text{ \AA}$, $b = 9,1480(10) \text{ \AA}$, $c = 14,6480(10) \text{ \AA}$ et $\beta = 116,7(5)^\circ$.

II. LA SYNTHÈSE :

La préparation de *Trans*-dichlorotetrakis (1*H*-pyrazole- κN^2) cuivre (II) (*CI*) est réalisée à partir en mélangeant une solution aqueuse d'acide oxalique (10 ml, 30°C) avec une solution éthanolique (20 ml, 60°C) de CuCl_2 et de pyrazole dans un rapport molaire 1:2. Après avoir chauffé le mélange réactionnel à 60°C pendant 30 minutes, la solution résultante a été ensuite filtrée pour éliminer toutes traces de précipités. Après quelques jours d'évaporation lente à température ambiante, des monocristaux bleus sous forme prismatique se sont formés [7]. Le schéma de la synthèse du composé (*CI*) est présenté ci-dessous :



[1]Reedijk, J. (1969). *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **88**, 1451-1470.

[2] Reedijk, J. (1969). *Inorg. Chim. Acta.* **3**, 517-522.

[3]Reedijk, J. (1970). *Recl. Trav. Chim.* **89**, 605.

[4] Reedijk, J. (1970). *Recl. Trav. Chim.* **89**, 993-1016.

[5] Reedijk, J. (1970). *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.* **13**, 189.

[6] Reedijk, J. (1971). *Recl. Trav. Chim.* **90**, 117-129.

[7]A. Direm, M. Tursun, C. Parlak, N. Benali-Cherif . (2015). *J. Mol. Struc.* 1093, 208-218.

III. CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE IR :

Le spectre infrarouge à transformée de Fourier du composé (**CI**) a été enregistré dans la région 4000-200 cm^{-1} en utilisant des pastilles de KBr à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker Optics IFS66v/s FT-IR à température ambiante (Figure 1).

Le composé (**CI**) a été caractérisé à partir des modes de vibration suivants :

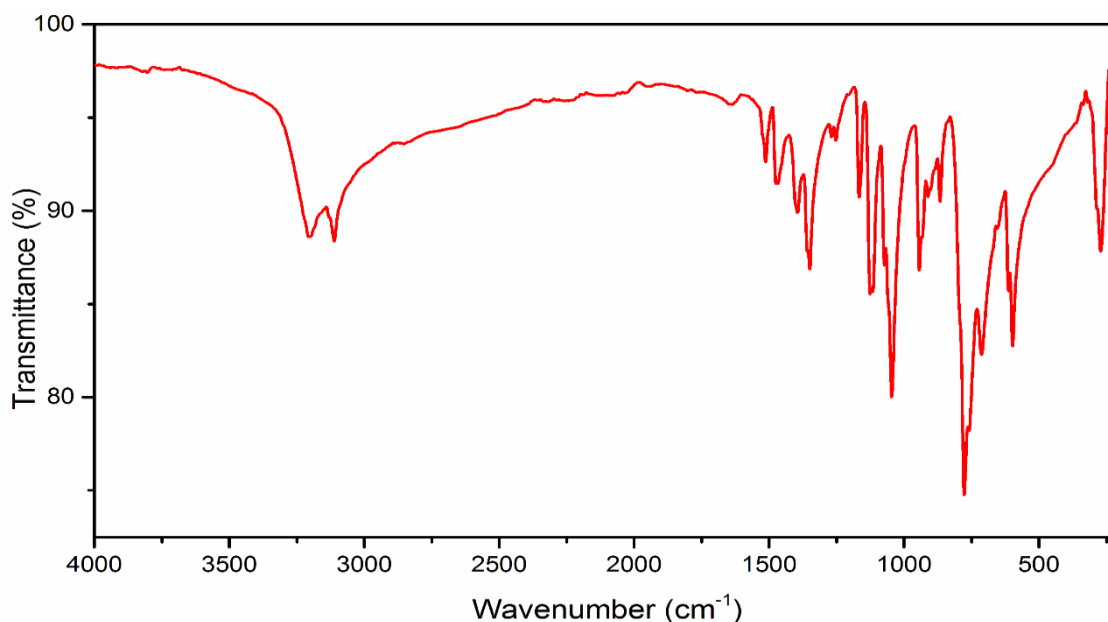


Figure 1. Spectre infrarouge enregistré à partir du complexe de coordination (**CI**)

1. Modes de Vibration de la Liaison N–H :

Le spectre infrarouge du complexe (**CI**) montre une bande située à 3205 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation de la liaison $\nu(\text{N-H})$, qui apparaît vers 3523 cm^{-1} dans le spectre de la molécule de pyrazole non coordonnée [8,9]. La vibration de déformation de la liaison $\delta(\text{N-H})$ est observée dans le spectre du complexe à environ (1474-1466 cm^{-1} et 1166-1117 cm^{-1}), et vers (1447 cm^{-1} et 1159-1121 cm^{-1}) pour le pyrazole libre [10].

[8] Majoube, M. (1988). *J. Phys. Chem.* **92**(9), 2407–2410.

[9] Corey, A. R. (2007). *Jet-FTIR Spectroscopy of Biomolecular Model Systems*. Cuvillier Verlag, Göttingen. pp. 63-95

2. Modes de Vibration des Liaisons C–H :

Dans le même spectre, nous avons observé une bande d'absorption située à 3112 cm^{-1} résultant de la vibration d'élongation $\nu(\text{C–H})$. Cependant, elle a été observée dans la région $3155\text{--}3126\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre infrarouge du pyrazole libre [10]. Quant aux bandes localisées dans les domaines IR suivants 1513 , $1394\text{--}1253$ et $1073\text{--}1046\text{ cm}^{-1}$, elles résultent de la vibration de déformation dans le plan des liaisons $\delta(\text{C–H})$. Quant aux déformations hors du plan (*wagging*), elles sont dans la région $902\text{--}759\text{ cm}^{-1}$ du spectre IR.

3. Modes de Vibration du Cycle Aromatique :

Pour le cycle Aromatique, le spectre infrarouge du complexe affiche des vibrations d'élongation C–C situé à 1513 cm^{-1} et $1394\text{--}1073\text{ cm}^{-1}$. Nous avons observé une élongation du cycle pyrazolique issue des liaisons respectives C–N et N–N dans la région $1531\text{--}1009\text{ cm}^{-1}$. De plus, des bandes d'absorption observées à ($1513\text{--}1466/\text{cm}^{-1}$ et $1126\text{--}1117\text{ cm}^{-1}$) et à ($1359\text{--}1166\text{ cm}^{-1}$ et 1046 cm^{-1})¹ résultent de la vibration de déformation.

4. Modes de Vibration des Liaisons Métal–Ligand :

Dans le spectre illustré à la (Figure 1) ont été observés une bande de vibration d'élongation $\nu(\text{Cu–N})$ à 264 cm^{-1} et de déformations $\delta(\text{Cu–N})$ dans le plan à 243 cm^{-1} . La déformation $\delta(\text{Cu–N})$ hors du plan a été observée à 102 cm^{-1} .

5. Modes de Vibration des Liaisons Métal–Contre-ion :

Pour les Liaisons Métal–Contre ion, le spectre infrarouge du complexe affiche des bandes situées à 243 cm^{-1} indiquant que le cuivre (II) est coordonné au contre-ion chlorure et qu'elles résultent des modes d'élongation et de déformation de la liaison Cu–Cl.

Toutes les bandes caractéristiques qui ont été attribuées aux modes de vibration apparaissant sur le spectre Infrarouge mesuré dans le domaine ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) sont consignées dans le Tableau 1.

[10] Tabacik, V. & Pellegrin, V. (1979). *Spectrochim. Acta A.* **35**, 1055-108.

Tableau 1. Attribution des bandes IR caractéristiques du complexe (C1).

Mode de vibration	Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Nombres d'onde (cm ⁻¹)
v(-NH)	3205	v(-NN) + δ (-CH)	1046
v(-CH)	3112	δ Ar	944/911
v(-NC) + δ (-NH)	1474/1466	ω (-CH)	902/866
v(-CC) + δ (-CH)	1394	τ Ar	713
v(-NN) + v(-CC) + δ (-CH)	1359/1349	τ Ar	655
v(-NN) + v(-CC) + δ (-CH)	1268/1253	v(-CC) + v(-NC) + δ (-CH)	1513
v(-NN) + v(-CC) + δ (-NH)	1166	τ Ar + ω (-NH)	613/598
v(-NC) + v(-CC) + δ (-NH)	1126/1117	v(-CuN)	264
v(-CC) + δ (-CH)	1073	v(-CuCl) δ (-CuN)	243

IV. ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE :

1. Collecte et Conditions d'enregistrement :

Un cristal en forme de block bleu foncé du complexe (C1), avec des dimensions de (0,10 x 0,10 x 0,15) mm³ a été sélectionné et monté à 170K sur un diffractomètre circulaire X-Calibur-2 comprenant un goniomètre à quatre cercles et un détecteur bidimensionnel à CCD avec une mise au point fine, utilisant la radiation $K\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). La détermination de la maille unitaire et la réduction des données ont été faites sur 8144 réflexions, dont 2741 étaient indépendantes et 2120 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$ avec les plages d'indices $-19 < h < 20$, $-13 < k < 11$, $-20 < l < 21$. Le complexe cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ du système monoclinique. Les paramètres de la maille, les conditions d'acquisition des données sont décrites dans le Tableau 2.

Tableau 2. Données cristallographiques du composé (C1).

Données cristallographiques	(C1)
Formule Chimique	C ₁₂ H ₁₆ Cu N ₈ Cl ₂
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	406.78
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
<i>a</i> (Å)	13.5430(10)
<i>b</i> (Å)	9.1480(10)
<i>c</i> (Å)	14.6480(10)
β (°)	116.700(5)
<i>V</i> (Å ³)	1621.3(3)
<i>Z</i>	4
Dimension du cristal (mm)	0.15 × 0.1 × 0.1
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	X-Calibur-2 CCD 4 (Oxford diffraction)
Réflexions mesurées	8144
Réflexions indépendantes	2741
Réflexions avec [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2120
<i>R</i> _{int}	0.021
θ_{\min} (°), θ_{\max} (°)	2.8, 31.7

2. Résolution et affinement :

La structure a été résolue par les méthodes directes en utilisant le programme SIR2014 [11]. L'affinement du model structural proposé a été réalisé en utilisant le programme *SHELXL2014* [12] inclu dans le progiciel cristallographique *WinGX* [13]. Tous les atomes non hydrogène ont été affinés anisotropiquement, alors que les hydrogènes ont été situés à partir des cartes de Fourier différence et ensuite fixés en appliquant des contraintes géométriques sur les distances N–H et O–H (0.86Å et 0.93 Å, respectivement). Nous avons obtenu les facteurs de reliabilité non pondéré *R* = 0.025 et pondéré *wR*=0.069 avec une

[11] 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.

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

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

estimation de la variance (goodness of fit) de 1.019. De plus, les pics résiduels des synthèses de Fourier différence finale étaient de 0,344 et -0,293 e Å⁻³. Les résultats de l'affinement les plus pertinents sont consignés dans le Tableau 3.

Tableau 3. Résultats d'affinement les plus pertinents du complexe (*C1*).

Affinement en F^2	(<i>C1</i>)
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.025
$wR(F^2)$	0.069
S	1.02
Nombre de réflexions	2548
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.34, -0.29

3. Unité asymétrique

L'unité asymétrique du complexe (*C1*) consiste en la moitié d'un complexe de cuivre discret dans lequel nous avons la moitié de l'ion métallique Cu²⁺, localisé sur un centre de symétrie à (¼, ¼, ½), deux ligands pyrazole indépendants cristallographiquement et un contre-ion chlorure, situés tous dans des positions générales (Figure 2).

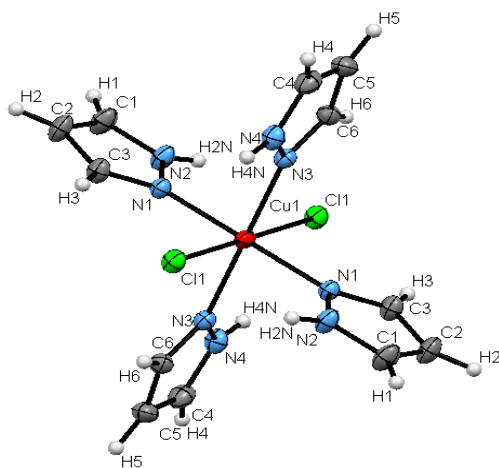


Figure 2. Unité asymétrique du complexe (*C1*).

4. Représentation de la structure :

La représentation structurale de la molécule étudiée a été réalisée à l'aide du programme *Mercury 3.3.1* [14].

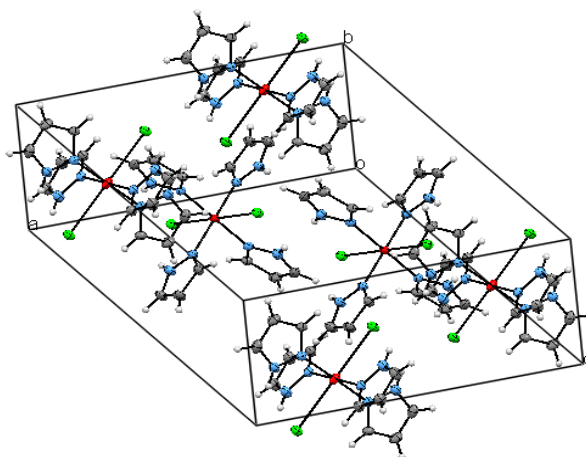


Figure 3. Vue en perspective de la structure cristalline de la molécule (CI)

a. Description de la Structure cristalline :

Les projections de la molécule suivant les plans (ab), (ac), (bc) représentées dans les figures suivantes ont permis de décrire l'empilement cristallin du complexe.

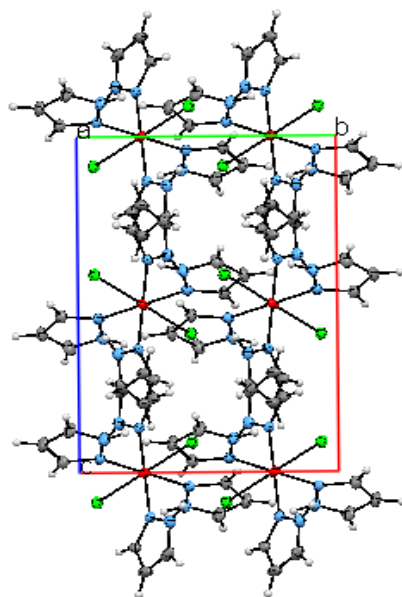


Figure 4. Projection de la structure cristalline suivant le plan (bc).

[14] Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst. B* **58**, 389-397.

b. Description de la géométrie cristalline :

Dans le complexe (*CI*), le centre métallique a une géométrie octaédrique. Le centre de cet octaèdre N₄Cl₂ est l'atome du métal Cu qui est coordonné à quatre atomes N de quatre ligands pyrazole dont deux atomes d'azote de deux ligands pyrazole équivalents N1 et N1ⁱ, et deux azotes appartenant à deux autres pyrazoles équivalent N3 and N3ⁱ (indépendant cristallographiquement). La géométrie octaédrique est complétée par les deux chlorures Cl1 et Cl1ⁱ occupant les positions axiales ayant une distance axiale Cu–Cl de 2.8226(4) Å. Cette dernière est largement plus longue que les liaisons équatoriales, avec un écart de 0.8122 Å. De plus, la longueur de la liaison Cu–Cl est en parfait accord avec celles observées dans des complexes à base de cuivre à six coordonnées [15]. L'angle entre les deux plans moyens (N1N2C1C2C3 et N3N4C4C5C6) portant les atomes des deux ligands est de 83.47°. D'autre part, L'angle de torsion le plus élevé dans le ligand a été observé dans le cas de N1–N2–C1–C2, avec une valeur de 0.36(17) °. En outre, L'analyse cristallographique du complexe a également montré que la distance Cu... Cu la plus courte est 8,1716 (5) ° dans la direction [100]. Les longueurs et les angles de liaison les plus pertinents sont énumérés dans les tableaux suivants :

Tableau 4 : Longueurs de liaisons (°).

Liaison	Longueur	Liaison	Longueur
Cu1—N1	2.0033 (10)	N2—H2N	0.86
Cu1—N1 ⁱ	2.0033 (10)	C6—C5	1.397 (2)
Cu1—N3	2.0176 (11)	C6—H6	0.93
Cu1—N3 ⁱ	2.0176 (11)	C5—C4	1.372 (2)
N1—C3	1.3285 (16)	C5—H5	0.93
N1—N2	1.3387 (15)	C1—C2	1.368 (2)
N4—C4	1.3438 (18)	C1—H1	0.93
N4—N3	1.3494 (15)	C3—C2	1.3947 (18)
N4—H4N	0.86	C3—H3	0.93
N3—C6	1.3311 (17)	C4—H4	0.93
N2—C1	1.3418 (17)	C2—H2	0.93

[15] M. Malecka, L. Chęcinska, Acta Cryst. C 59 (2003) m115-m117.

Tableau 5. Angles de liaison (°) au sein du complexe (C1).

Angle	Valeur	Angle	Valeur
N1—Cu1—N1 ⁱ	180.00 (7)	N3—C6—C5	110.16 (13)
N1—Cu1—N3	88.40 (4)	N3—C6—H6	124.9
N1 ⁱ —Cu1—N3	91.60 (4)	C5—C6—H6	124.9
N1—Cu1—N3 ⁱ	91.60 (4)	C4—C5—C6	105.51 (13)
N1 ⁱ —Cu1—N3 ⁱ	88.40 (4)	C4—C5—H5	127.2
N3—Cu1—N3 ⁱ	180	C6—C5—H5	127.2
C3—N1—N2	105.56 (10)	N2—C1—C2	106.99 (12)
C3—N1—Cu1	131.81 (9)	N2—C1—H1	126.5
N2—N1—Cu1	122.19 (8)	C2—C1—H1	126.5
C4—N4—N3	111.32 (11)	N1—C3—C2	110.60 (12)
C4—N4—H4N	124.3	N1—C3—H3	124.7
N3—N4—H4N	124.3	C2—C3—H3	124.7
C6—N3—N4	105.97 (11)	N4—C4—C5	107.05 (13)
C6—N3—Cu1	128.53 (9)	N4—C4—H4	126.5
N4—N3—Cu1	125.50(9)	C5—C4—H4	126.5
N1—N2—C1	111.78(11)	C—C2—C3	105.07(12)
N1—N2—H2N	124.1	C1—C2—H2	127.5
C1—N2—H2N	124.1	C3—C2—H2	127.5

Codes de symétrie : (i) : $(-x+1/2, -y+1/2, -z+1)$

5. Liaisons hydrogène :

La structure cristalline de $[\text{Cu}(\text{HPrz})_4\text{Cl}_2]$ est explorée avec une discussion sur la liaison hydrogène L'empilement cristallin du complexe est principalement consolidé par un réseau supramoléculaire de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires de type N-H...Cl. Par conséquent, un total de trois liaisons hydrogène entre les ligands pyrazole et les contre-ions chlorure sont observés dans l'unité asymétrique (Figure 5 et Tableau 6).

Les contre-ions Cl⁻ forment des interactions de type Cl...Cl assez proches avec leurs équivalents de symétrie par rapport à la molécule adjacente. L'étude structurale a révélé que la plus courte distance Cl...Cl intermoléculaire est de 3,906 Å.

Tableau 6. Distances et angles des liaisons hydrogène dans (C1).

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N2—H2N...Cl1	0.86	2.47	3.1395 (11)	135
N4—H4N...Cl1 ⁱ	0.86	2.78	3.4385 (13)	135
N4—H4N...Cl1	0.86	2.56	3.1961 (12)	131

Codes de symétrie : (i) : $(x+1/2, y+1/2, z)$.

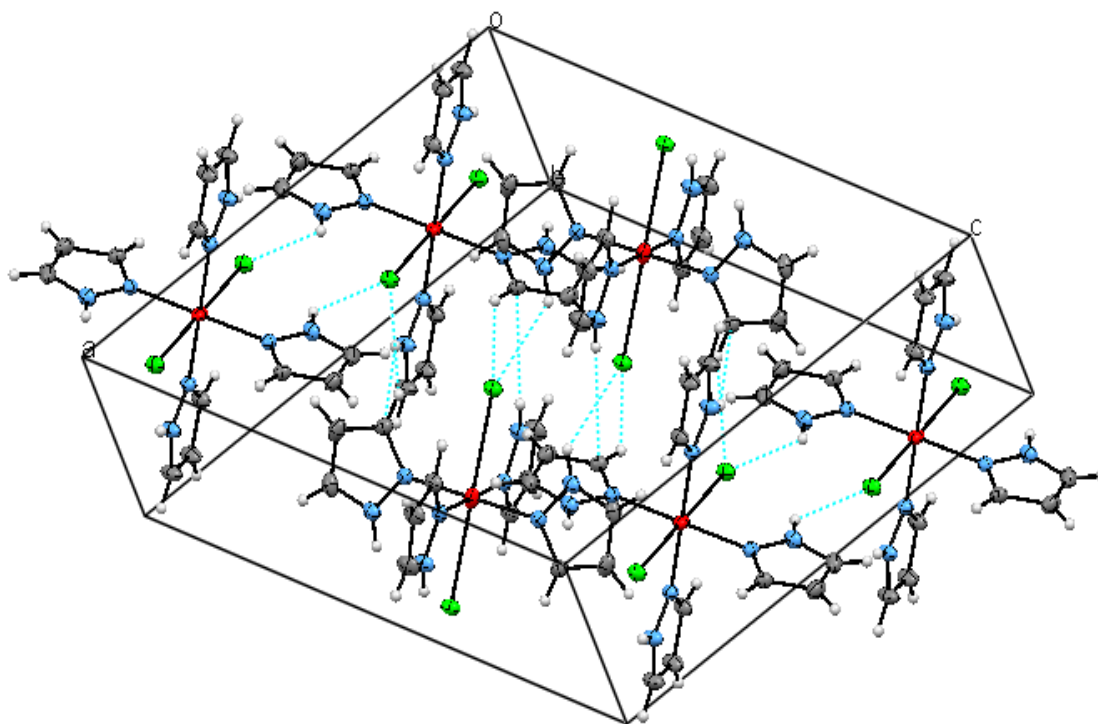


Figure 5. Réseaux des liaisons hydrogène présents dans la maille de (C1).



Chapitre 3

***Trans* -Dibromotetrakis (5-*tert*-butylpyrazole- N^2)**

Cuivre (II)

Trans -Dibromotetrakis (5-*tert*-butylpyrazole- N^2)

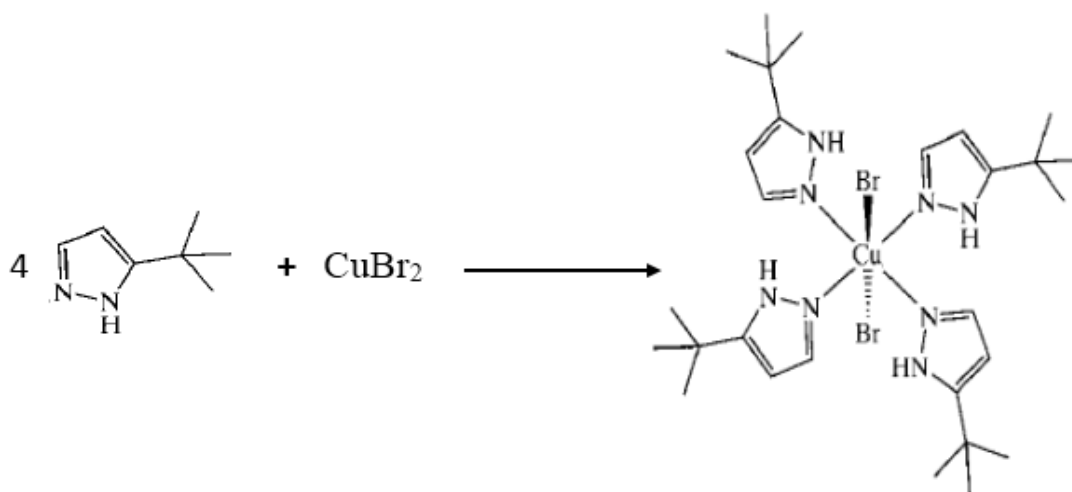
Cuivre (II)

I. INTRODUCTION

En 2001, Liu *et al* ont trouvé que la complexation de $CuBr_2$ par le ligand « HpztBu » en présence du méthanol basique conduit à une nouvelle structure d'agrégat heptacuiivre qui semble riche en liaisons hydrogène avec des anions non coordonnés [1]. Nous nous sommes proposés dans ce chapitre d'étudier un complexe métallique issu du cuivre et d'un ligand hétérocyclique dérivé du « HpztBu » ; à savoir « le 5-*tert*-butylpyrazole » comme agent complexant [2]. La structure cristalline du complexe : $[Cu(pz^{t-but})_4Br_2]$, (C2), a été caractérisée par diffraction des rayons X sur monocristal.

II. SYNTHÈSE :

L'objectif de cette synthèse est de concevoir un composé de coordination à base de cuivre et d'un dérivé de pyrazole. Du $CuBr_2$ anhydre (1.0 mmol, 0.22g) et du (5-*tert*-butylpyrazole) (pz^{t-but}) (3.0 mmol, 0.37g) ont été réagis dans 50 ml de CH_3OH . Le mélange réactionnel a été agité pendant 30 min à température ambiante, et ensuite filtrée pour éliminer le précipité formé. Des cristaux bleu foncé appropriés pour la diffraction des rayons X ont été obtenus par évaporation lente du filtrat obtenu



[1] Liu, X.-M., McAllister, J. A., de Miranda, M. P., Whitaker, B. J., Kilner, C. A., Thornton-Pett, M. & Halcrow, M. A. (2001). *Angew. Chem.* Submitted

[2] X. Liu, C A. Kilner, M. Thornton-Pett, M A. Halcrow *Acta Cryst.* (2001). C57, 1253-1255

III. DIFRACTION DES RAYON X :

1. Etude cristallographique :

L'expérience de diffraction des rayons X sur un cristal de taille ($0.49 \times 0.34 \times 0.17 \text{ mm}^3$) a révélé que le complexe (C2) cristallise dans le groupe d'espace C2/c du système Monoclinique, avec les paramètres de la maille : $a = 19.5985 (3) \text{ \AA}$, $b = 11.9918 (2) \text{ \AA}$, $c = 15.9131 (2) \text{ \AA}$ et $\beta = 109.8260(6)^\circ$. Les données cristallographiques sont données dans le tableau suivant :

Tableau 1. Données cristallographiques

Données cristallographiques	[Cu(pz ^{t-but}) ₄ Br ₂]
Formule Chimique	C ₂₈ H ₄₈ Cu N ₈ Br ₂
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	720.10
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a (Å)	19.5985 (3)
b (Å)	11.9918 (2)
c (Å)	15.9131 (2)
β (°)	109.8260(6)
V (Å ³)	3518.24 (9) A
Z	4
Dimension du cristal (mm ³)	$0.49 \times 0.34 \times 0.17$

2. Collecte et Conditions d'enregistrement :

L'enregistrement des données du complexe [Cu(pz^{t-but})₄Br₂] a été réalisé à 150(2) K. Les données ont été collectées sur un diffractomètre Nonius Kappa CCD. Sur les 4019 réflexions enregistrées dans le domaine ($h : -25 \rightarrow 25$, $k : -15 \rightarrow 15$, $l : -20 \rightarrow 20$), 3655 avec $I > 2\sigma(I)$ ont été utilisées pour la résolution de la structure. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le Tableau2.

Tableau 2. Collecte des données.

Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Nonius kappa CCD
Réflexions mesurées	29739
Réflexions avec [$I > 2\sigma(I)$]	3655
Réflexions indépendante	4019
R_{int}	0.077
$\theta_{\text{min}} (^{\circ})$, $\theta_{\text{max}} (^{\circ})$	3.7–27.5

3. Résolution et affinement :

Les calculs de ce complexe ont été réalisés à l'aide du logiciel WinGX [3]. Les structures ont été résolues par les méthodes directes en utilisant le programme *SHELXS97* [4], L'affinement du model structural a été fait grâce au programme *SHELXL97* [4]. Tous les atomes non hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les cartes de Fourier différence finales ont conduit à une densité résiduelle de ($\Delta\rho_{\text{max}} = 0.26 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ et $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.44 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$), en appliquant la méthode des moindres carrées sur F^2 . Avec des acteurs de reliabilité non pondéré $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.026$ et pondéré $wR(F^2)=0.070$. Les paramètres de l'affinement les plus pertinents sont illustrés dans le Tableau 3

Tableau 3. Résultats d'affinement les plus pertinents du complexe (C2).

Affinement en F^2	[Cu(pz^{t-but})₄Br₂]
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.026
$wR(F^2)$	0.070
Réflexion	4019
S	1.07
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	0.26, -0.44

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

[4] Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.

4. Unité asymétrique :

L'unité asymétrique du complexe (C2) consiste en un complexe mononucléaire de cuivre (II) hexacoordiné dans lequel la moitié du centre métallique Cu^{2+} est localisé sur un centre de symétrie à $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$. L'unité asymétrique est constituée également de deux ligands (pz^{t-but}) indépendants cristallographiquement et d'un contre-ions bromure dans des positions générales (Figure1).

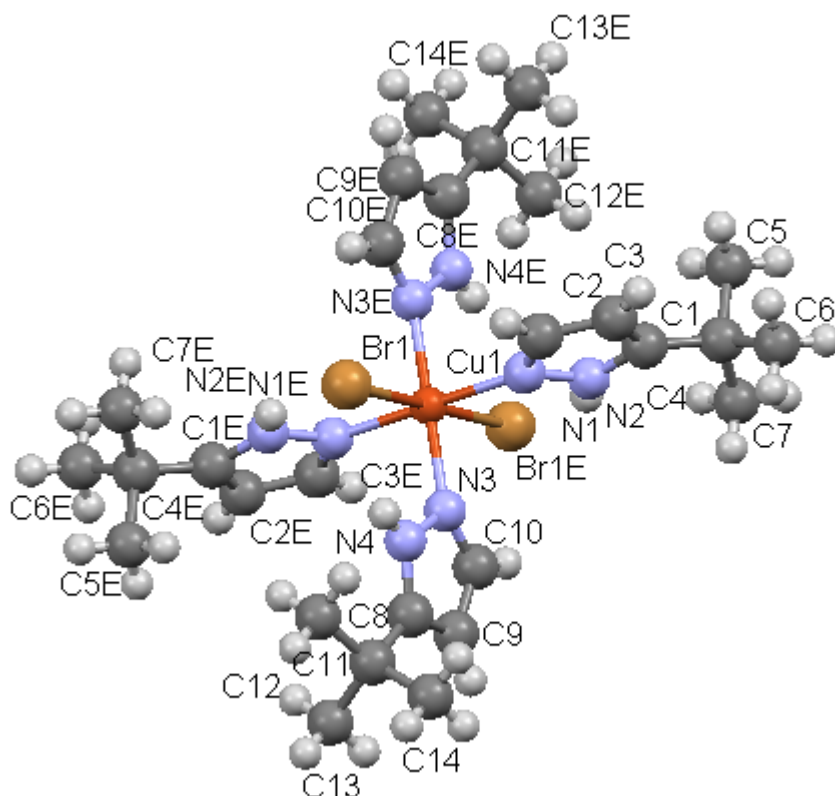


Figure1. Unité asymétrique du complexe (C2).

5. Représentation de la structure :

La représentation structurale du complexe étudié et l'analyse des différentes interactions ont été réalisées à l'aide du logiciel *Mercury 3.3*. [5]. Une vue en perspective de sa maille est donnée dans la figure suivante :

[5] Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst. B* **58**, 389-397.

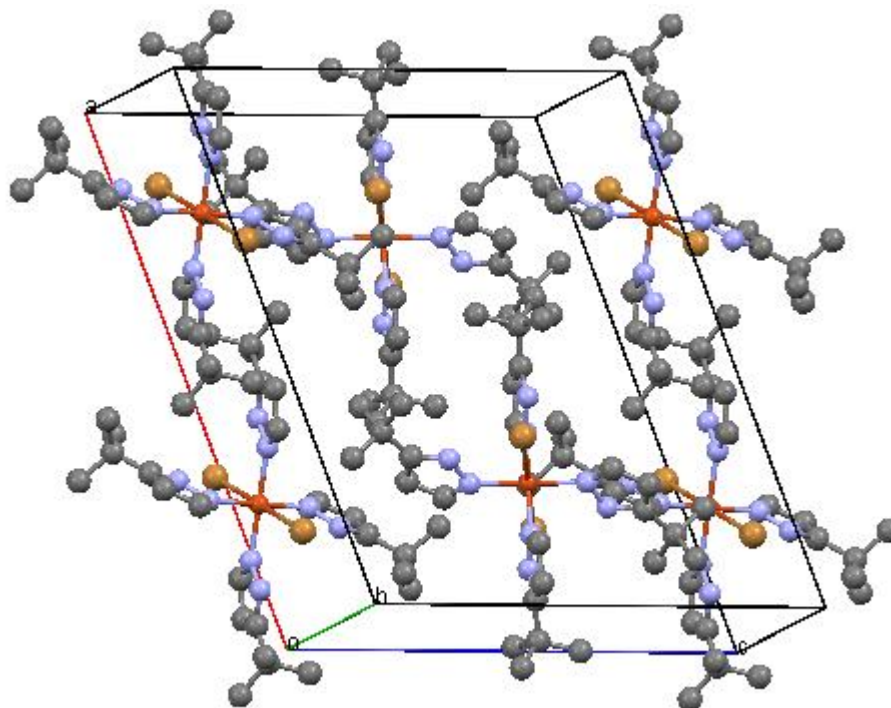


Figure 2. Vue en perspective de la structure cristalline du complexe (C2).

a. Description de la Structure cristalline :

Les projections de la structure suivant les plans (ac), (bc) représentées dans la figure 3 ont permis de décrire son empilement cristallin.

La figure 3 montre que l'empilement de la structure cristalline du complexe (C2) peut être décrit comme des couches formées de molécules (C2) qui se développent parallèlement au plan (ac), telle que chaque couche est formée à partir d'une paire de molécules (C2) reliées avec un centre d'inversion.

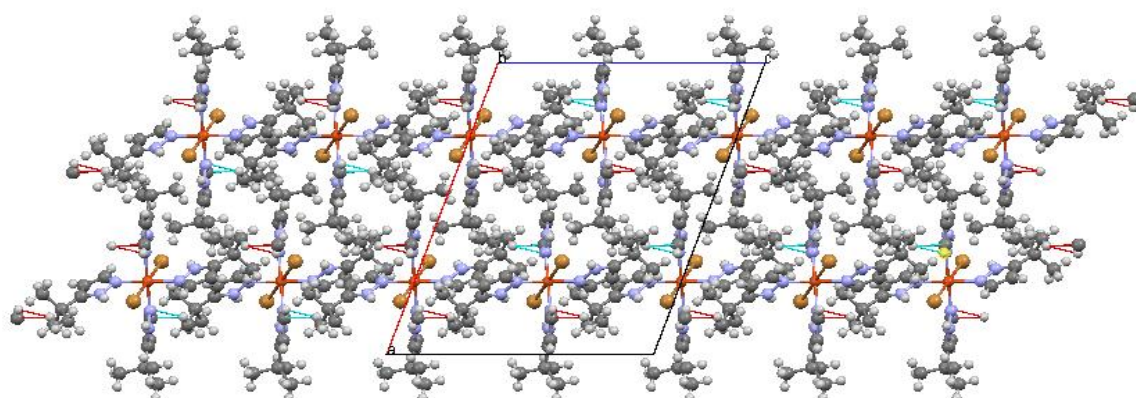


Figure 3. Empilement de la structure cristalline suivant le plan (ac).

b. Description de la géométrie cristalline :

Les positions axiales sont occupées par les deux bromures Br^- , avec une longueur de liaison Cu-Br de 3.02801(16) Å. Cependant, les atomes d'azote des quatre 5-*tert*-butylpyrazole sont situés à la position équatoriale, avec une longueur de liaison Cu1-N1 de 2.0094(14) Å et Cu1-N3 de 2.0032(14) Å. Ces quatre atomes d'azote sont strictement coplanaires en formant un plan carré avec une différence entre les deux distances Cu1-N de 0.006(2) Å.

Les cycles pyrazoliques différents cristallographiquement situés dans la base de l'octaèdre entourant le cuivre sont en configuration *trans* les uns par rapport aux autres. La distance axiale Cu-Br de 3.02801 (16) Å est considérablement plus longue que la somme des rayons covalents du cuivre (1.38 Å) et du brome (1.14 Å) [6]. Les longueurs et les angles de liaison les plus pertinents sont énumérés dans les tableaux suivants :

Tableau 4 : Quelques longueurs de liaisons pour (C2).

Cu1—N1	2.0094(14)
Cu1—N3	2.0032(14)
Cu1— Br1	3.02801(16)

[6] Gordon, A. J. & Ford, R. A. (1972). *The Chemist's Companion, A Handbook of Practical Data, Techniques and References*. New York: John Wiley and Sons

Tableau 5. Quelques angles de liaison ($^\circ$) au sein du complexe $[\text{Cu}(\text{pz}^{\text{t-but}})_4\text{Br}_2]$

N1—Cu1—N3	92.96(6)
N1—Cu1—Br1	92.62(4)
N3 —Cu1— Br1	88.63(4)

6. Liaisons hydrogène

La cohésion de la structure cristalline du complexe $[\text{Cu}(\text{pz}^{\text{t-but}})_4\text{Br}_2]$ est principalement assurée par des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires de type N—H...Br. Ainsi, un total de deux liaisons hydrogène entre les ligands pyrazole et les contre-ions bromure sont observés dans l'empilement cristallin (Figure 5 et Tableau 6). Les structures cristallines de deux autres complexes de Cu(II) à base de pyrazole et de dihalogénure avec le rapport 4:1, ont été précédemment rapportées, en l'occurrence $[\text{CuCl}_2(\text{pz})_4]$ [7, 8] et *catena*- $\{[\text{CuCl}_2(\mu\text{-dpm})_2]_n\}$ (avec dpm est le ligand bis(pyrazol-4-yl)methane)[9]. Ces dernières présentent une géométrie de coordination identique au complexe étudié $[\text{Cu}(\text{pz}^{\text{t-but}})_4\text{Br}_2]$. Elles exhibent également les mêmes liaisons hydrogène de type N—H...halogénure.

Tableau 6. Distances et angles des liaisons hydrogène dans $[\text{Cu}(\text{pz}^{\text{t-but}})_4\text{Br}_2]$.

D—H...A	D—H (\AA)	H...A (\AA)	D...A (\AA)	D—H...A ($^\circ$)
N2—H1...Br1 ⁱ	0.86(2)	2.45(2)	3.2195 (15)	148(2)
N4—H13...Br1	0.80(2)	2.51(2)	3.2275 (15)	149(2)

Codes de symétrie : (i) : $(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z)$.

Chaque bromure est ainsi doublement lié à deux atomes d'azote du ligand (N2, N4ⁱ, N4 et N2ⁱ) en formant ainsi deux interactions intramoléculaires illustrées.

[7] Mighell, A., Santoro, A., Prince, E. & Reimann, C. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2479–2482.

[8] Casellato, U., Ettore, R. & Graziani, R. (2000). *Z. Kristallogr.* 215, 287–288.

[9] Broomhead, J. A., Camm, G., Sterns, M. & Webster, L. (1998). *Inorg. Chim. Acta*, 271, 151-159.

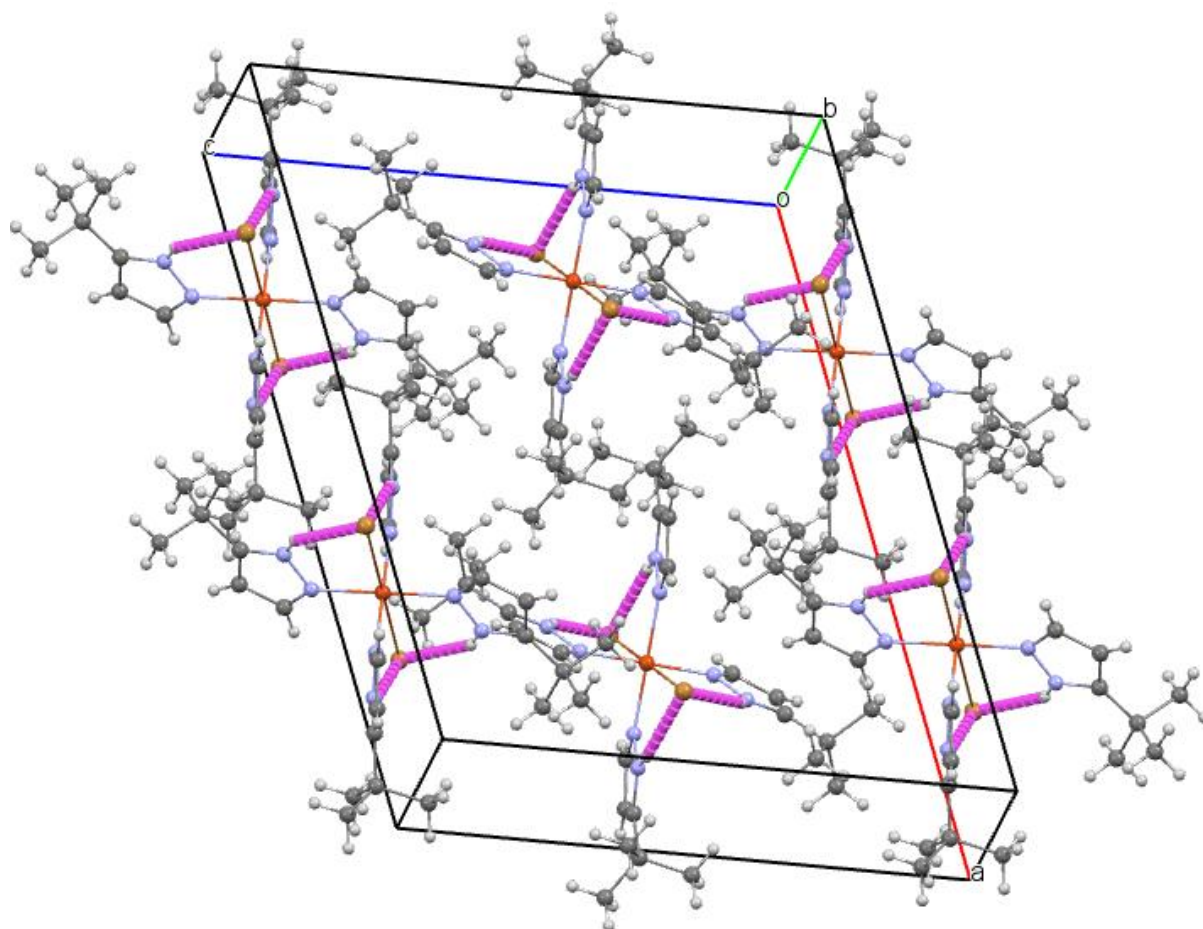


Figure 3 : *Projection en perspective visualisant les liaisons hydrogène dans la structure cristalline de (C2).*



Chapitre 4

Bis(perchlorate)tetrakis(pyrazole)cuivre (II)

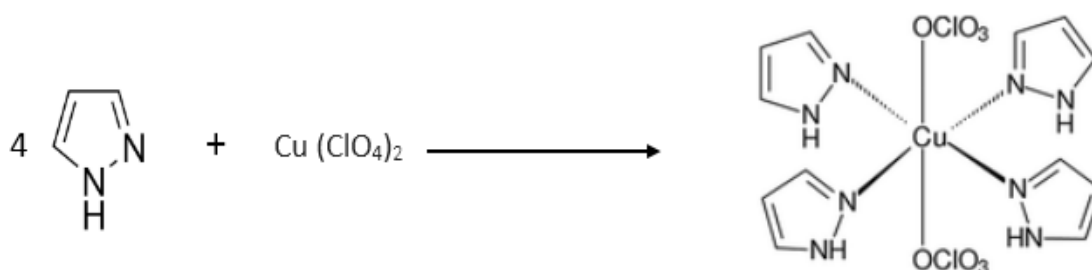
Bis(perchlorate)tetrakis(pyrazole)cuivre (II)

I. INTRODUCTION :

Il est bien connu que le pyrazole est un ligand donneur qui peut réagir avec le cuivre (II) pour donner une variété de complexes [1-4]. Les anions perchlorate ClO_4^- à leur tour peuvent se coordonner au métal en tant que contre-ions [5,6]. Dans ce chapitre seront décrites la synthèse, l'étude structurale par diffraction des RX sur monocristaux et par spectroscopie infrarouge, ainsi que les liaisons hydrogène du complexe $[\text{Cu}(\text{Prz})_4(\text{ClO}_4)_2]$ (**C3**).

II. LSYNTHESE :

Le perchlorate de cuivre hydraté $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 g, 2.70 mmol) a été dissous dans 50 ml de méthanol. D'un autre côté, (0.9 g, 13.2 mmol) de pyrazole a été séparément dissous dans 50 ml de méthanol. La solution du ligand a été ensuite ajoutée à la solution du sel métallique sous agitation magnétique à 50°C pendant 6 heures. La solution a été filtrée et laissée au repos à température ambiante pour cristallisation. Après deux semaines de cristaux bleus ont été collecté [7].



- [1] Raidt, M.; Neuburger, M.; Kaden, T.A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 1292–1298.
- [2] Boca, R.; Dlhan, L.; Mezei, G.; Ortiz-P ereza, T.; Raptis, R. G.; Telser, J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5801–5803.
- [3] Angaridis, P. A. ; Barna, P. ; Boca, R. ; Cervantes-Lee, F. ; Haase, W. ; Mezei, G. ; Raptis, R.G. ; Werner, R. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2219–2228.
- [4] Naumov, P.; Jovanovski, G.; Drew, M.G.B.; Ng, S.W. *Inorg. Chim. Acta.* **2001**, *314*, 154–162
- [5] Gowda, N.M.N. ; Naikar, S.B.G. ; Reddy, K.N. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1984**, *28*, 255–299.
- [6] Rosenthal, M.R.J. *Chem. Educ.* **1973**, *50*, 331–339.
- [7] Y. Baran, H. Esener, M. Turkyilmaz **2014** *Metal Chemistry*, *41:6*, 710-715

III. ETUDE SPECTROSCOPIQUE FTIR :

Le spectre infrarouge à transformée de Fourier du composé (**C3**) a été enregistré à température ambiante sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer dans le domaine $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$

Le spectre FTIR du complexe est illustré dans la Figure 1. Il ressemble à celui du ligand libre (Figure 2). Certaines différences ont été observées uniquement dans la région de la vibration d'élongation des liaisons conjuguées C=N et C=C du pyrazole. Dans les deux spectres, de larges bandes d'absorption apparues à 3358 cm^{-1} sont attribuables aux élongations des liaisons N-H impliquées dans des liaison hydrogène.

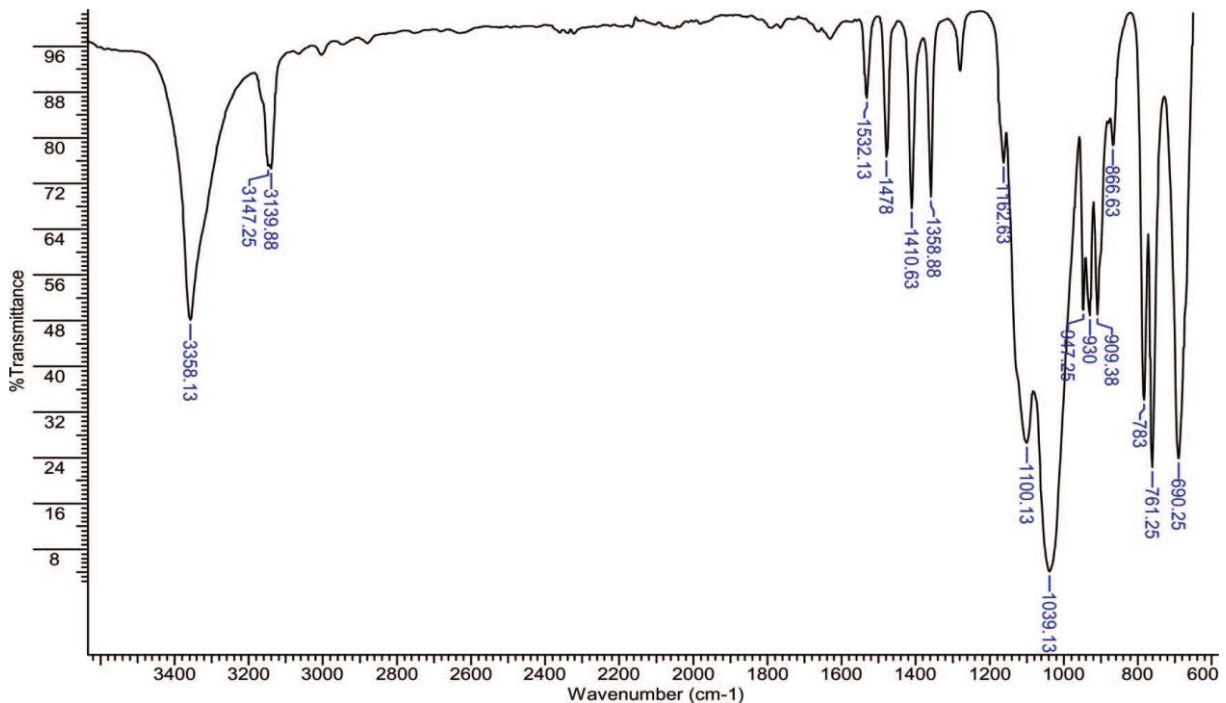


Figure1. Spectre FT-IR du [Cu(Prz)₄(ClO₄)₂]

Le Tableau 1 résume les bandes d'absorption caractéristiques du complexe de cuivre (II) dans la région $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. L'affectation des bandes d'absorption ont été faites par comparaison du complexe avec le ligand pyrazole [8]. Dans le spectre du complexe, il y a trois bandes fortes à 1162 , 1100 et 1069 cm^{-1} , qui peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation asymétriques des liaisons Cl-O des perchlorates [9]. Comme on peut le voir, la complexation a déplacé les bandes d'absorption (de $10-20 \text{ cm}^{-1}$) sensiblement par rapport à ceux des ligands libres. Ce déplacement était accompagné d'une augmentation considérable des bandes d'absorption.

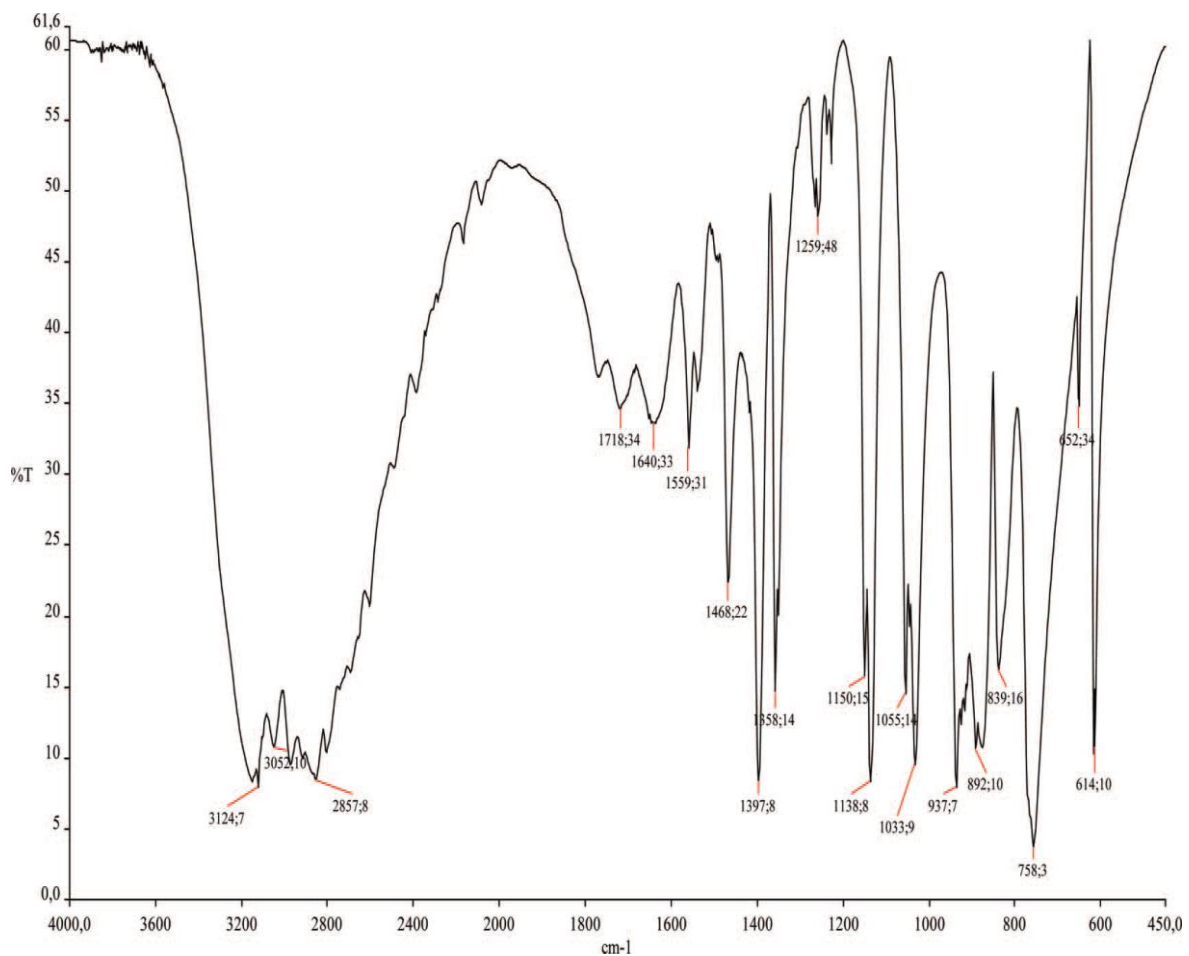


Figure2. Spectre FTIR du ligand pyrazole.

[8] Troitskaya, V.S.; Konevskaya, N.D.; Vinokurov, V.G.; Tyulin, V.I. *Chem.Heterocyclic Comp.* **1974**, *4*, 471476.

[9] Pascal, J.L.; Favier, F. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 865-902.

Tableau 1. Attribution des bandes d'absorption caractéristiques à la structure du composé (C3)

Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
3358	ν N-H
3139	ν N-H
1631	ν C =C
1532	ν C =C
1477	δ CH cycle
1410	ν cycle + δ CH
1358	ν cycle
1279	δ CH + ν cycle
1162	vas (Cl-O)
1100	vas (Cl-O)
1039	vas (Cl-O)
947	γ CH
930	vs (Cl-O)
909	γ NH
866	δ cycle
783	δ cycle
761	γ CH

IV. ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE :

1. Collecte et Conditions d'enregistrement :

Un monocristal bleu du composé (C3) de dimensions $0,27 \times 0,25 \times 0,09$ mm³ a été monté sur un diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4 pour la collecte de données. Un rayonnement monochromatique MoK α ($\lambda = 0,710$ Å) a été utilisé pour toutes les mesures. La collecte des données et l'affinement des paramètres de la maille ont été réalisées avec CAD-4 [10]. La réduction des données a été effectuée à l'aide du même programme. Les données ont été collectées avec les plages d'indices $-17 < h < 17$, $0 < k < 11$, $0 < l < 18$ avec un total de 1819 réflexions collectées dont 1572 indépendantes ($R_{int} = 0,041$). Le complexe cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ du système monoclinique. Les paramètres de la maille, les conditions d'acquisition des données sont décrites dans le Tableau 2.

[10] Schagen, J.D.; Straver, L.; Meurs, F.V.; Williams, G. CAD-4 Version 5.0, Delft Instruments X-ray Diffraction, **1989**.

Tableau 1. Données cristallographiques du composé (C3).

Données cristallographiques	(C3)
Formule Chimique	C ₁₂ H ₁₆ CuCl ₂ N ₈ O ₈
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	534.74
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
<i>a</i> (Å)	14.533(7)
<i>b</i> (Å)	9.957(3)
<i>c</i> (Å)	15.852(6)
β (°)	115.57
<i>V</i> (Å ³)	2069(1)
<i>Z</i>	4
Dimension du cristal (mm ³)	0.27 × 0.25 × 0.09
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Réflexions mesurées	1819
Réflexions indépendantes	1572
<i>R</i> _{int}	0.041
θ _{min} (°), θ _{max} (°)	2.57, 28.29

2. Résolution et affinement

La structure a été résolue avec les méthodes directes en utilisant SIR92 [11]. Tous les atomes non hydrogène ont été affinés avec RAELS [12]. Les résultats de l'affinement les plus pertinents sont consignés dans le Tableau 3.

[11] Altomare, A.; Burla, M.C.; Camalli, M.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Polidori, G. *J. Appl. Cryst.* **1994**, 27, 435–436.

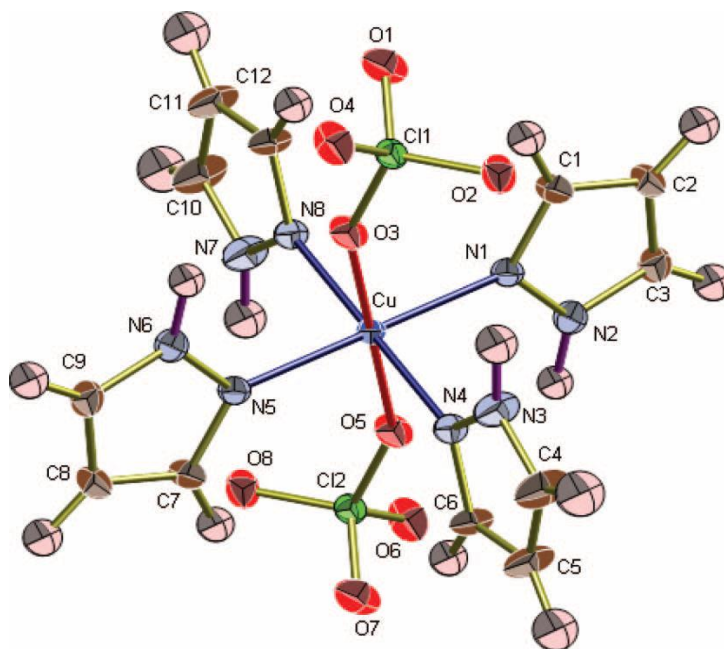
[12] Rae, A.D.; Raels, A. *Comprehensive Constrained Least Squares Refinement Program*. University of New South Wales, **1996**

Tableau 2. Résultats d'affinement les plus pertinents du complexe (C3).

Affinement en F^2	(C3)
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0394
$wR(F^2)$	0.1050
GooF(F^2)	1.60
F(000)	972
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e \AA^{-3})	0.60, -0.76

3. Unité asymétrique :

Le complexe (C3) cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ avec une molécule centrosymétrique dans l'unité asymétrique, constituée de la moitié de l'ion métallique Cu^{2+} , localisé sur un centre de symétrie à l'origine (Figure 3).

**Figure 3.** Unité asymétrique du complexe (C3).

4. Représentation de la structure :

La représentation structurale de la molécule étudiée a été réalisée à l'aide du programme *Mercury 3.3.1* [13].

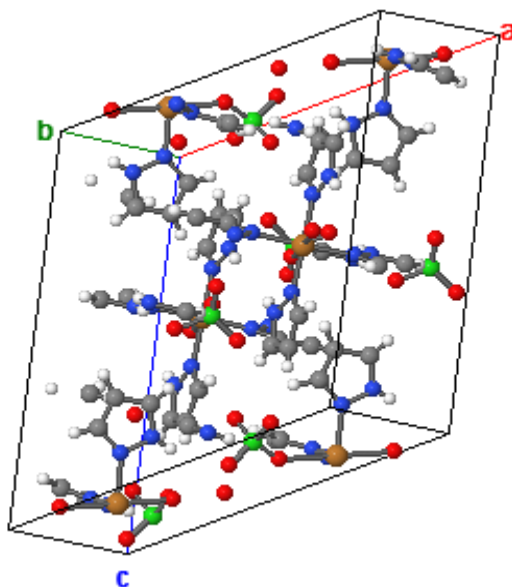


Figure 4. Vue en perspective de la structure cristalline de la molécule (C3)

5. Description de la Structure cristalline :

La géométrie du composé est déterminée par la nature de l'ion central et le nombre et la structure moléculaire des ligands. Ainsi, l'ion métallique coordonne avec quatre molécules du ligand pyrazole *via* des paires d'électrons situés sur les azométhines du cycle pyrazole et de deux ions perchlorate *via* une seule paire d'électrons libres située sur les atomes d'oxygène des ions. Cela révèle un entourage octaédrique de l'atome central. Les données du Tableau 4 montrent que les longueurs des liaisons Cu–N ne sont pas égales (1,992 et 2,014 Å) et l'angle N(1)–Cu–O(3) entre eux est de 82,29°. En revanche, les longueurs des liaisons Cu–O sont égales et sont de 2,505 Å. Les angles N1-Cu-N5 et N4-Cu-N8 sont tous les deux de 180,00°, tandis que ceux de O3-Cu-N4 et O3-Cu-N8 sont respectivement de 88,653 et 91,347°.

La distorsion octaédrique observée autour de l'environnement de l'ion central pourrait être attribué à la symétrie du groupe perchlorate monodentate. Un effet Jahn-Teller statique consistant en un raccourcissement des liaisons métal-ligand situées dans le plan (xy) et un allongement des deux autres le long de l'axe z a été observé. Ces différentes liaisons cuivre-

[13] Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 389-397.

ligand ont tendance à avoir une structure octaédrique allongée, L'empilement de la structure du complexe (C3) est illustré à la Figure 5.

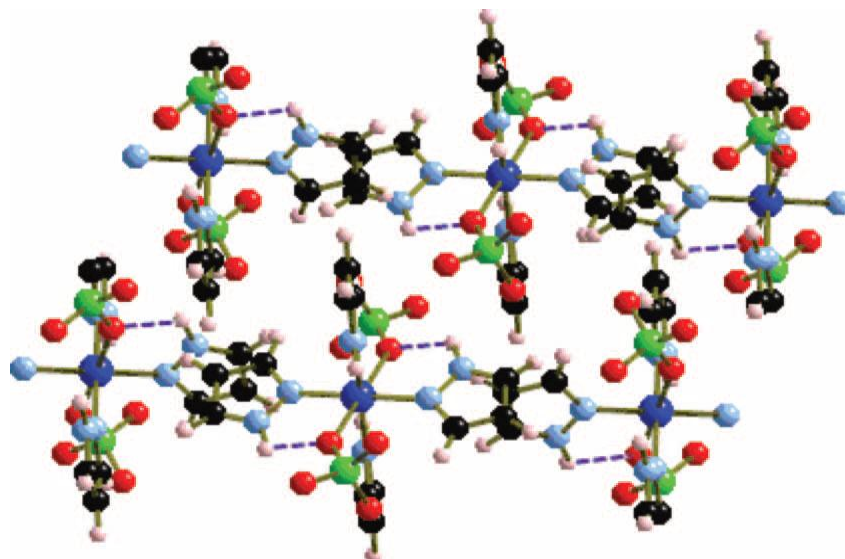


Figure 5. Empilement cristallin de(C3).

Les longueurs et les angles de liaison les plus pertinents sont énumérés dans les tableaux suivants :

Tableau 4. Distances de liaison pour $[\text{Cu}(\text{Prz})_4(\text{ClO}_4)_2]$

Distances	(Å)
Cu–O3	2.505
Cu–O5	2.505
Cu–N1	2.014
Cu–N4	1.992
Cu–N5	2.014
Cu–N8	1.992

Tableau 5. Angles de liaison (°) au sein du complexe (**C3**)

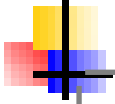
Angles	(°)
N1–Cu–N5	180.000
N4–Cu–N8	180.000
O3–Cu–O5	180.000
O3–Cu–N1	82.299
O3–Cu–N4	88.653
O3–Cu–N8	91.347

6. Liaisons hydrogène :

La cohésion de la structure cristalline du complexe (**C3**) est principalement assurée par des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires de type N–H...O. Par conséquent, un total de quatre liaisons hydrogène entre l'azote du cycle pyrazole et les oxygènes des contre-ions perchlorate sont observées (Tableau 6).

Tableau 3. Distances et angles des liaisons hydrogène dans (**C3**).

<i>D</i> –H... <i>A</i>	<i>D</i> –H (◆)	H... <i>A</i> (◆)	<i>D</i> ... <i>A</i> (◆)	<i>D</i> –H... <i>A</i> (°)
N2–H2N...O1	0.81(3)	2.25(3)	3.0517 (19)	171(2)
N2–H2N...O3	0.81(3)	2.58(2)	3.0722 (17)	121(2)
N4–H4N...O7	0.79(2)	2.24(2)	3.8124 (17)	129.3(17)
N4–H4N...O5	0.79(2)	2.50(2)	3.1580 (17)	141.5 (17)



Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail de fin d'études, nous avons synthétisé et caractérisé des complexes de coordination issus de dérivés azotés ; le pyrazole et ses dérivés. Les trois complexes étudiés ont été caractérisés principalement par les techniques de diffraction des RX sur monocristaux et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Les structures des différents complexes étudiés ont montré que le ligand est coordonné au métal par les atomes d'azote du pyrazole ou ses dérivés. L'étude structurale montre que le centre métallique dans les trois cas possède un environnement octaédrique légèrement distordu formé de quatre ligands pyrazole (ou ses dérivés). Les résultats obtenus nous encourage à continuer à travailler sur cet axe en étudiant d'autres complexes avec d'autres métaux de transitions.

Références bibliographiques

- [1] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, 2nd edition, Butterworth-Heinemann, *Oxford, UK*, **2001**.
- [2] G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty. *Comprehensive coordination chemistry*.1999.
- [3] J. Pierre Mercier, P. Godard, Une initiation Chimie organique, *Presses Polytech et Universitaires Romandes*, **1995**.
- [4] J-C. Bunzli, Chimie de coordination, cours destiné aux étudiant-e-s en chimie de polytechnique fédérale de Lausanne (3^{ème} semestre, Bachelor), **2005/2006**.
- [5] José. A ; García-Vázquez, Manuel ; López-Becerra ; José R. Masaguer, *Transition metal Chemistry*, 8,1983,4.
- [6] W. G. Jackson, J.A. McKeon, S. Cortez, *Inorg. Chem.***2004**, 43, 6249- 6254.
- [7] A. L. Geoffrey. *Introduction to Coordination Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chapter III, **2010**, pp 4182.
- [8] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Oxford Butterworth-Heinemann, **19**.
- [9] Sutter, J. P. ; Dhers, S. *Inorg Chem* (2009),48, 5820-5828.
- [10] A. El hajji; S. Zaydoun. Master sciences analytiques. Cours de Spectroscopie Infrarouge. U.M. V, FSR
- [11] M, Vérot, Description orbitalaire, Structure, Réactivité, Spectroscopie, cours, école normale supérieure (ENS) de Lyon.
- [12] S.F.A.Kettla ; physico-chimie inorganique: une approche basée sur la chimie de coordination. Traduction de la 1^{ère} Edition Anglaise Parécikilchant De Book Université S.A, *1999*.
- [13] J.D. Bernal, R.H. Fowler, *J. Chem. Phys.* 1, 515 (1933).
- [14] H.Brunner, *Transition Metal Chemistry And Optical Activity-Werner Type Complexes, Organometallic Compounds, Enantioselective Catalysis, Inchirality- From Weak Bosons To The A-Helix*, R.Jonosckey (Ed)., *1991*, 166-179.
- [15] R. Short, M.B. Hursthouse, T.G. Pural, J.D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 407, **1987**.
- [16] S.F.A.Kettla ; physico-chimie inorganique: une approche basée sur la chimie de coordination. Traduction de la 1^{ère} Edition Anglaise Parécikilchant De Book Université S.A, **1999**.
- [17] http://cmcp.uca.ma/descript/web_descriptive/chimie_de_coordination.pdf
- [18] C.L. Van Panthaleon Van Eck, Thèse, Leiden (1958); C.L. Van Panthaleon Van Eck, H. Mendel et W. Boog, *Disc. Far. Soc. no 24, ZOO*, (**1957**).
- [19] A. Haland, A. Hammel, K.Rypdal, H.V. Volden; *J. Am. Chem. Soc.*, 112, **1990**, 4547-4549.
- [20] L. Pauling, *The nature of the Chemical bond*, 3^{ème} edition, Cornell University Press, New-York (**1960**).
- [21] M. Bernard. (1994). *Cours de chimie minérale*. 2eme édition. DUNOD, Paris. P 369- 372
- [22] A. F. Diaz, K. K. Nanazawa et G. P. Gardini; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979).635
- [23] H. S. Schiff, "Sur quelques dérivés phéniques des aldéhydes," *Ann. Chim. (Paris)*, vol. 131, p. 118, 1864.
- [24] M. Gerloch ; E.C. Constable. *Transition metal chemistry (the valence shell in d-Block chemistry)*. Edition: CVH verlegsgesellschaft (Allemagne) et VCH publisher (New York). (1994). P 1-4
- [25] B. Faure. *Structure des complexes de métaux de transition, chimie inorganique*. (2014-2015). P 1, 2.
- [26] Akika-Hallala F.Z. Master Cours Théorie du champ cristallin et propriétés des complexes ,**2018**, P22.
- [27] Henri poulet 2017 *J. Chim. Phys.*, Vol. 54 (1957), pp. 258–261.
- [28] Palza, H.; Delgado, K., In *Polymeric Materials with Antimicrobial Activity*, 2014; p 351.
- [29] Santini, C.; Pellei, M.; Gandin, V.; Porchia, M.; Tisato, F.; C. Marzano, *Chem. Rev* 2014, 114, 815–862.

-
- [30] Vosburg, W. C.; Cooper, G. R.; J. Am. Chem. Soc. 1941, (63), 437-444
- [31] Reedijk, J. (1969). *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **88**, 1451-1470.
- [32] Reedijk, J. (1969). *Inorg. Chim. Acta.* **3**, 517-522.
- [33] Reedijk, J. (1970). *Recl. Trav. Chim.* **89**, 605.
- [34] Reedijk, J. (1970). *Recl. Trav. Chim.* **89**, 993-1016.
- [35] Reedijk, J. (1970). *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.* **13**, 189.
- [36] Reedijk, J. (1971). *Recl. Trav. Chim.* **90**, 117-129.
- [37] A. Direm, M. Tursun, C. Parlak, N. Benali-Cherif. (2015). *J. Mol. Struct.* 1093, 208-218.
- [38] Majoube, M. (1988). *J. Phys. Chem.* **92**(9), 2407-2410.
- [39] Corey, A. R. (2007). *Jet-FTIR Spectroscopy of Biomolecular Model Systems*. Cuvillier Verlag, Göttingen. pp. 63-95
- [40] Tabacik, V. & Pellegrin, V. (1979). *Spectrochim. Acta A.* **35**, 1055-108.
- [41] 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.
- [42] Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3-8.
- [43] L. J. Farrugia. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849-854
- [44] Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 389-397
- [45] M. Malecka, L. Chęcinska, *Acta Cryst.* **C 59** (2003) m115-m117.
- [46] Liu, X.-M., McAllister, J. A., de Miranda, M. P., Whitaker, B. J., Kilner, C. A., Thornton-Pett, M. & Halcrow, M. A. (2001). *Angew. Chem.* Submitted
- [47] X. Liu, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, M. A. Halcrow *Acta Cryst.* (2001). **C57**, 1253-1255
- [48] Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849-854.
- [49] Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467-473.
- [50] Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 389-397.
- [51] Gordon, A. J. & Ford, R. A. (1972). *The Chemist's Companion, A Handbook of Practical Data, Techniques and References*. New York: John Wiley and Sons
- [52] Mighell, A., Santoro, A., Prince, E. & Reimann, C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2479-2482.
- [53] Casellato, U., Ettore, R. & Graziani, R. (2000). *Z. Kristallogr.* **215**, 287-288.
- [54] Broomhead, J. A., Camm, G., Sterns, M. & Webster, L. (1998). *Inorg. Chim. Acta*, **271**, 151
- [55] Raidt, M.; Neuburger, M.; Kaden, T.A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 1292-1298.
- [56] Boca, R.; Dihan, L.; Mezei, G.; Ortiz-Pereza, T.; Raptis, R. G.; Telsler, J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5801-5803.
- [57] Angaridis, P. A.; Barna, P.; Boca, R.; Cervantes-Lee, F.; Haase, W.; Mezei, G.; Raptis, R.G.; Werner, R. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2219-2228.
- [58] Naumov, P.; Jovanovski, G.; Drew, M.G.B.; Ng, S.W. *Inorg. Chim. Acta.* **2001**, *314*, 154-162
- [59] Gowda, N.M.N.; Naikar, S.B.G.; Reddy, K.N. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1984**, *28*, 255-299.
- [60] Rosenthal, M.R.J. *Chem. Educ.* **1973**, *50*, 331-339.

-
- [61] Y. Baran, H. Esener, M. Turkyilmaz **2014** *Metal Chemistry*, 41:6, 710-715
- [62] Troitskaya, V.S. ; Konevskaya, N.D. ; Vinokurov, V.G. ; Tyulin, V.I. *Chem.Heterocyclic Comp.* **1974**, 4, 471476.
- [63] Pascal, J.L.; Favier, F. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178, 865-902.
- [64] Schagen, J.D. ; Straver, L. ; Meurs, F.V. ; Williams, G. *CAD-4 Version 5.0*, Delft Instruments X-ray Diffraction, **1989**.
- [65] Altomare, A. ; Burla, M.C ; Camalli, M. ; Cascarano, G. ; Giacovazzo, C. ; Guagliardi, A. ; Polidori, G. *J. Appl. Cryst.* **1994**, 27, 435–436.
- [66] Rae, A.D.; Raels,A. *Comprehensive Constrained Least Squares Refinement Program*. University of New South Wales, **1996**
- [67] Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst. B***58**, 389-397.



ANNEXE

Annexe 01

Tableau 1 : Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement du composé (C1)

Tableau 1.1. Données cristallographiques du composé (C1).

Données cristallographiques	(C1)
Formule Chimique	C ₁₂ H ₁₆ Cu N ₈ Cl ₂
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	406.78
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
<i>a</i> (Å)	13.5430(10)
<i>b</i> (Å)	9.1480(10)
<i>c</i> (Å)	14.6480(10)
β (°)	116.700(5)
<i>V</i> (Å ³)	1621.3(3)
<i>Z</i>	4
Dimension du cristal (mm)	0.15 × 0.1 × 0.1

Tableau 1.2 collecte des données :

Diffractomètre	X-Calibur-2 CCD 4 (Oxford diffraction)
Réflexions mesurées	8144
Réflexions indépendantes	2741
Réflexions avec [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2120
<i>R</i> _{int}	0.021
θ _{min} (°), θ _{max} (°)	2.8, 31.7

Tableau 1.3. Résultats d'affinement les plus pertinents du complexe (CI).

Affinement en F^2	(CI)
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.025
$wR(F^2)$	0.069
S	1.02
Nombre de réflexions	2548
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.34, -0.29

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

Atome	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	0.25	0.25	0.5	0.02018 (7)
Cl1	0.06387 (3)	0.06492 (3)	0.41099 (2)	0.02228 (8)
N1	0.14694 (9)	0.42139 (11)	0.45774 (8)	0.0188 (2)
N4	0.33696 (9)	0.34633 (12)	0.35332 (9)	0.0228 (2)
H4N	0.3891	0.3954	0.4005	0.027*
N3	0.25973 (9)	0.26925 (11)	0.36706 (8)	0.0180 (2)
N2	0.03787 (9)	0.40638 (12)	0.40023 (9)	0.0235 (2)
H2N	0.0045	0.3236	0.383	0.028*
C6	0.19493 (11)	0.20970 (15)	0.27682 (10)	0.0211 (3)
H6	0.1342	0.1504	0.2636	0.025*
C5	0.23130 (14)	0.24923 (15)	0.20486 (11)	0.0282 (3)
H5	0.2006	0.2221	0.1364	0.034*
C1	-0.01304 (12)	0.53629 (15)	0.37269 (12)	0.0289 (3)
H1	-0.0883	0.5519	0.3332	0.035*
C3	0.16542 (11)	0.56453 (14)	0.46628 (10)	0.0228 (3)
H3	0.2345	0.6075	0.5023	0.027*
C4	0.32193 (13)	0.33660 (16)	0.25639 (12)	0.0279 (3)
H4	0.3649	0.3808	0.2293	0.033*
C2	0.06685 (12)	0.64139 (15)	0.41377 (12)	0.0271 (3)
H2	0.0575	0.7422	0.4079	0.033*

Tableau 3. *Facteurs d'agitation thermique anisotropes.*

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.02382 (13)	0.02012 (12)	0.01734 (12)	0.01005 (8)	0.00990 (9)	0.00451 (8)
Cl1	0.01895 (15)	0.01936 (14)	0.02527 (16)	-0.00224 (11)	0.00704 (12)	-0.00012 (11)
N1	0.0186 (5)	0.0181 (5)	0.0192 (5)	0.0033 (4)	0.0081 (4)	0.0013 (4)
N4	0.0204 (5)	0.0200 (5)	0.0280 (6)	-0.0010 (4)	0.0107 (5)	-0.0009 (4)
N3	0.0178 (5)	0.0170 (5)	0.0190 (5)	0.0015 (4)	0.0080 (4)	0.0015 (4)
N2	0.0181 (5)	0.0182 (5)	0.0297 (6)	0.0021 (4)	0.0067 (5)	0.0026 (4)
C6	0.0203 (6)	0.0207 (6)	0.0193 (6)	0.0001 (5)	0.0064 (5)	-0.0003 (5)
C5	0.0329 (7)	0.0317 (8)	0.0186 (6)	0.0070 (6)	0.0103 (6)	0.0021 (5)
C1	0.0197 (6)	0.0247 (7)	0.0371 (8)	0.0063 (5)	0.0081 (6)	0.0058 (6)
C3	0.0200 (6)	0.0187 (6)	0.0288 (7)	0.0009 (5)	0.0100 (5)	0.0002 (5)
C4	0.0327 (7)	0.0252 (7)	0.0338 (8)	0.0061 (6)	0.0221 (6)	0.0076 (6)
C2	0.0248 (7)	0.0175 (6)	0.0378 (8)	0.0055 (5)	0.0130 (6)	0.0043 (5)

Tableau 4 : Longueurs de liaisons (°).

Liaison	Longueur	Liaison	Longueur
Cu1—N1	2.0033 (10)	N2—H2N	0.86
Cu1—N1 ⁱ	2.0033 (10)	C6—C5	1.397 (2)
Cu1—N3	2.0176 (11)	C6—H6	0.93
Cu1—N3 ⁱ	2.0176 (11)	C5—C4	1.372 (2)
N1—C3	1.3285 (16)	C5—H5	0.93
N1—N2	1.3387 (15)	C1—C2	1.368 (2)
N4—C4	1.3438 (18)	C1—H1	0.93
N4—N3	1.3494 (15)	C3—C2	1.3947 (18)
N4—H4N	0.86	C3—H3	0.93
N3—C6	1.3311 (17)	C4—H4	0.93
N2—C1	1.3418 (17)	C2—H2	0.93

Tableau 5. Angles de liaison (°) au sein du complexe (C1).

Angle	Valeur	Angle	Valeur
N1—Cu1—N1 ⁱ	180.00 (7)	N3—C6—C5	110.16 (13)
N1—Cu1—N3	88.40 (4)	N3—C6—H6	124.9
N1 ⁱ —Cu1—N3	91.60 (4)	C5—C6—H6	124.9
N1—Cu1—N3 ⁱ	91.60 (4)	C4—C5—C6	105.51 (13)
N1 ⁱ —Cu1—N3 ⁱ	88.40 (4)	C4—C5—H5	127.2
N3—Cu1—N3 ⁱ	180	C6—C5—H5	127.2
C3—N1—N2	105.56 (10)	N2—C1—C2	106.99 (12)
C3—N1—Cu1	131.81 (9)	N2—C1—H1	126.5
N2—N1—Cu1	122.19 (8)	C2—C1—H1	126.5
C4—N4—N3	111.32 (11)	N1—C3—C2	110.60 (12)
C4—N4—H4N	124.3	N1—C3—H3	124.7
N3—N4—H4N	124.3	C2—C3—H3	124.7
C6—N3—N4	105.97 (11)	N4—C4—C5	107.05 (13)
C6—N3—Cu1	128.53 (9)	N4—C4—H4	126.5
N4—N3—Cu1	125.50(9)	C5—C4—H4	126.5
N1—N2—C1	111.78(11)	C—C2—C3	105.07(12)
N1—N2—H2N	124.1	C1—C2—H2	127.5
C1—N2—H2N	124.1	C3—C2—H2	127.5

Codes de symétrie : (i) : (-x+1/2, -y+1/2, -z+1)

Tableau 6. Distances et angles des liaisons hydrogène dans (C1).

D—H...A	D—H (◆)	H...A (◆)	D...A (◆)	D—H...A (°)
N2—H2N...C11	0.86	2.47	3.1395 (11)	135
N4—H4N...C11 ⁱ	0.86	2.78	3.4385 (13)	135
N4—H4N...C11	0.86	2.56	3.1961 (12)	131

Codes de symétrie : (i) : (x+1/2, y+1/2, z).

Annexe 02**Tableau 1.** Données cristallographiques

Données cristallographiques	[Cu(pz ^{t-but}) ₄ Br ₂]
Formule Chimique	C ₂₈ H ₄₈ Cu N ₈ Br ₂
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	720.10
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>C2/c</i>
<i>a</i> (Å)	19.5985 (3)
<i>b</i> (Å)	11.9918 (2)
<i>c</i> (Å)	15.9131 (2)
β (°)	109.8260(6)
<i>V</i> (Å ³)	3518.24 (9) A
<i>Z</i>	4
Dimension du cristal (mm ³)	0.49 × 0.34 × 0.17

Tableau 2. Collecte des données.

Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Nonius kappa CCD
Réflexions mesurées	29739
Réflexions avec [$I > 2\sigma(I)$]	3655
Réflexions indépendante	4019
R_{int}	0.077
θ_{min} (°), θ_{max} (°)	3.7–27.5

Tableau 3. Résultats d'affinement les plus pertinents du complexe (C2).

Affinement en F ²	[Cu(pz ^{t-but}) ₄ Br ₂]
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.026
$wR(F^2)$	0.070
Réflexion	4019
S	1.07
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.26, -0.44

Tableau 4 : Quelques longueurs de liaisons pour (C2).

Cu1—N1	2.0094(14)
Cu1—N3	2.0032(14)
Cu1— Br1	3.02801(16)

Tableau 5. Quelques angles de liaison (°) au sein du complexe [Cu(pz^{t-but})₄Br₂]

N1—Cu1—N3	92.96(6)
N1—Cu1—Br1	92.62(4)
N3 —Cu1— Br1	88.63(4)

Tableau6. Distances et angles des liaisons hydrogène dans [Cu(pz^{t-but})₄Br₂].

D—H···A	D—H (◆)	H···A (◆)	D···A (◆)	D—H···A (°)
N2—H1···Br1 ⁱ	0.86(2)	2.45(2)	3.2195 (15)	148(2)
N4—H13···Br1	0.80(2)	2.51(2)	3.2275 (15)	149(2)

Codes de symétrie : (i) : (½-x, ½-y, 1-z).

Annexe 03**Tableau 1.** Attribution des bandes d'absorption caractéristiques à la structure du composé [Cu(Prz)₄(ClO₄)₂]

Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
3358	ν N-H
3139	ν N-H
1631	ν C =C
1532	ν C =C
1477	δ CH cycle
1410	ν cycle + δ CH
1358	ν cycle
1279	δ CH + ν cycle
1162	vas (Cl-O)
1100	vas (Cl-O)
1039	vas (Cl-O)
947	γ CH
930	vs (Cl-O)
909	γ NH
866	δ cycle
783	δ cycle
761	γ CH

Tableau 1. Données cristallographiques du composé (C3).

Données cristallographiques	(C3)
Formule Chimique	C ₁₂ H ₁₆ CuCl ₂ N ₈ O ₈
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	534.74
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
<i>a</i> (Å)	14.533(7)
<i>b</i> (Å)	9.957(3)
<i>c</i> (Å)	15.852(6)
β (°)	115.57
<i>V</i> (Å ³)	2069(1)
<i>Z</i>	4
Dimension du cristal (mm ³)	0.27 × 0.25 × 0.09
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Réflexions mesurées	1819
Réflexions indépendantes	1572
<i>R</i> _{int}	0.041
θ _{min} (°), θ _{max} (°)	2.57, 28.29

Tableau 2. Résultats d'affinement les plus pertinents du complexe (C3).

Affinement en <i>F</i>²	(C3)
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.0394
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.1050
GooF(<i>F</i> ²)	1.60
F(000)	972
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.60, -0.76

Tableau 4. Distances de liaison pour [Cu(Prz)₄(ClO₄)₂]

Distances	(Å)
Cu–O3	2.505
Cu–O5	2.505
Cu–N1	2.014
Cu–N4	1.992
Cu–N5	2.014
Cu–N8	1.992

Tableau 5. Angles de liaison (°) au sein du complexe [Cu(Pz)₄(ClO₄)₂]

Angles	(°)
N1–Cu–N5	180.000
N4–Cu–N8	180.000
O3–Cu–O5	180.000
O3–Cu–N1	82.299
O3–Cu–N4	88.653
O3–Cu–N8	91.347

Tableau 3. Distances et angles des liaisons hydrogène dans (C3).

<i>D</i> –H··· <i>A</i>	<i>D</i> –H (♦)	H··· <i>A</i> (♦)	<i>D</i> ··· <i>A</i> (♦)	<i>D</i> –H··· <i>A</i> (°)
N2–H2N···O1	0.81(3)	2.25(3)	3.0517 (19)	171(2)
N2–H2N···O3	0.81(3)	2.58(2)	3.0722 (17)	121(2)
N4–H4N···O7	0.79(2)	2.24(2)	3.8124 (17)	129.3(17)
N4–H4N···O5	0.79(2)	2.50(2)	3.1580 (17)	141.5 (17)

Résumé

Ce travail qui s'inscrit dans le cadre d'une préparation d'un diplôme de master a pour objectif de synthétiser et caractériser des complexes de coordination à base de pyrazole et de ses dérivés, en utilisant le cuivre(II) comme métal de transition. Les complexes sujets de ce mémoire ont été structurellement caractérisés par spectroscopie FTIR et par diffraction des rayons X sur monocristaux. Ainsi, les différentes liaisons inter et intramoléculaires existantes au sein de ces complexes ont été élucidées. L'étude cristallographique a révélé que les trois complexes (C1), (C2) et (C3) sont hexacoordinés et forment des liaisons hydrogène fortes et modérées de type N-H...Cl, N-H...Br et N-H...O selon le complexe.

Mots-Clés : complexes de coordination, ligands pyrazoliques, diffraction des RX sur monocristaux, spectroscopie FTIR, complexes de cuivre (II).

Abstract

This work, which is part of a preparation for a master's degree, aims to synthesize and characterize coordination complexes based on pyrazole and its derivatives, using copper (II) as a transition metal. The complexes subjects of this work were structurally characterized by FTIR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. Thus, the various inter and intramolecular bonds existing within these complexes were elucidated. The crystallographic study revealed that the three complexes (C1), (C2) and (C3) are hexacoordinated and form strong and moderate hydrogen bonding networks of type N-H... Cl, N-H... Br and N-H ... O depending on the complex.

Keywords: coordination complexes, pyrazole ligands, single crystal X-ray diffraction, FTIR spectroscopy, copper (II) complexes.

ملخص

يهدف هذا العمل ، الذي يعد جزءاً من التحضير لدرجة الماجستير ، إلى تخليق وتوصيف مركبات التنسيق بناءً على البيرازول و مشتقاته باستخدام النحاس (II) كمعادن انتقالية. حيث تم تمييز المركبات هيكلياً عن طريق التحليل الطيفي FTIR وحيود الأشعة السينية على البلورات الأحادية. وهكذا ، فإن الروابط المختلفة بين الجزيئات الموجودة داخل المركبات تم عرضها.

كشفت الدراسة البلورية أن المركبات الثلاثة (C1), (C2), و (C3) متناسقة بشكل سداسي وتشكل شبكات قوية ومتوسطة من روابط هيدروجينية من النوع N-H... Cl , N-H... Br , و N-H ... O حسب المركب.

الكلمات المفتاحية: مجمع التنسيق ، روابط البيرازول ، حيود الأشعة السينية على البلورات الأحادية ، التحليل الطيفي FTIR، مجمعات النحاس (II)