



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE LARBI BEN MHIDI D'OUM EL BOUAGHI



FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
DEPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIERE

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de
Doctorat En Sciences

Option

Chimie des matériaux

Présenté par :

M^{lle} : Zina BOUTOBBA

Thème

*Composés Hybrides et Organométalliques à
Base de Cuivre*

Soutenu le : 02/06/2022

Devant le Jury:

Pr. SID Assia

Professeur, Université Larbi Ben M'Hidi, Oum El Bouaghi.

Présidente

Pr. BENALI-CHERIF Nourredine

Ecole Nationale Polytechnique-Constantine

Directeur de Thèse

Dr. BENREGGA Fatima Zohra

MCA, Université Larbi Tebessi, Tebessa.

Examinatrice

Dr. BOUCHENE Rafika

MCA, Université Larbi Ben M'Hidi, Oum El Bouaghi.

Examinatrice

Dr. GOLEA Linda

MCA, Université Abbas Laghrour, Khenchela.

Examinatrice

Pr. BOUCHOUIT Karim

Professeur à l'école Nationale Supérieure-Constantine.

Examineur

2021/2022



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ LARBI BEN MHIDI D'OUM EL BOUAGHI



FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
DÉPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIÈRE

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de
Doctorat En Sciences

Option

Chimie des matériaux

Présenté par :

M^{lle} : Zina BOUTOBBA

Thème

*Composés Hybrides et Organométalliques à
Base de Cuivre*

Soutenu le : 02/06/2022

Devant le Jury:

Pr. SID ASSIA

Professeur, Université Larbi Ben M'Hidi, Oum El Bouaghi.

Présidente

Pr. BENALI-CHERIF Nourredine

Ecole Nationale Polytechnique-Constantine

Directeur de Thèse

Dr. BENREGGA Faitma Zohra

MCA, Université Larbi Tebessi, Tebessa.

Examinatrice

Dr BOUCHENE Rafika

MCA, Université Larbi Ben M'Hidi, Oum El Bouaghi.

Examinatrice

Dr. GOLEA Linda

MCA, Université Abbes Laghrour, Khenchela.

Examinatrice

Pr. BOUCHOUIT Karim

Professeur à l'école Nationale Supérieure-Constantine

Examineur

2021/2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

DEDICACES

*Je remercie dieu de m'avoir donne la force
d'accomplir ce travail et aller plus loin*

Je dédie ce travail à :

*Je dédie ce travail à l'âme de ma Mère
et de mon Père*

A Mes frères Et Mes sœurs

*Mes nièces et neveux; Mohamed , Nasro, Louae
et Rabab*

*Mes amies, Amani, Wahiba, Rim ,Fahima, Souhila,
Farida , Naouel , Fatima , Sounia, Linda et Salima*

Et

A mes collègues: Mamoun, Fateh Meziti, Mohamed

Et

Toute ma Famille

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été réalisés au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Interatomiques, LAPSI²A'', Faculté des Sciences et technologies, Université Abbes Laghrour- Khenchela.

Je voudrais exprimer ma sincère gratitude au Professeur **Nourredine BENALI-CHERIF**, pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en acceptant de diriger cette recherche. Je le remercie pour sa grande disponibilité, sa patience, son soutien chaleureux et ses conseils avisés. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour ses critiques constructives d'une rigueur absolue.

J'adresse tous mes remerciements à **Pr. SID Assia** Professeur à l'Université Larbi Ben M'Hidi-Oum El Bouaghien nous accordant un grand honneur en acceptant de présider le jury de notre thèse.

Ils s'adressent également à **Dr. BENREGGA Fatima Zohra**, maître de conférences à l'université Larbi Tebessi, Tebessa. et à **Dr. BOUCHENE Rafika** maître de conférences à l'Université Larbi Ben M'Hidi-Oum El Bouaghi. et à **Dr. GOLJA Linda** maître de conférences à Université Abbes Laghrour, Khenchela., et à **Pr. BOUCHOUIT Karim** Professeur à l'école Nationale Supérieure-Constantine. Pour l'honneur qu'ils me font en prenant la charge de rapporteurs et en siégeant à ce jury.

Je tiens également à témoigner toute ma reconnaissance à **Pr. Boumaza ABDECHERIF**, et **Pr. Abdalkader DJELLOUL** Professeurs à l'universitaire de Khenchela pour tous les spectres IR,

Mes remerciements spéciaux vont à mon amie **Amani DIREM** maître de conférences à l'universitaire de Khenchela, pour son aide plus que précieuse pour ma recherche. Elle a toujours fait tout son possible pour m'aider et qui a pris le temps de m'écouter et de discuter avec moi et qui a répondu avec calme et patience aux questions quotidiennes dont je l'accablais. Pour tout cela qu'elle en soit remerciée à tout jamais.

Mes remerciements à mon amie **Rym. BENALI-CHERIF**, maître de conférences à l'universitaire de Khenchela, pour ses encouragements incessants et pour son aide précieuse.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à mes amis : **Wahiba, Lynda, Naouel, Fahima** et **Salima** pour leurs encouragements incessants et qui m'ont aidé à réaliser ce modeste travail. Je voudrais aussi remercier l'ensemble des membres du Laboratoire

Je tiens aussi à remercier mes collègues,

Liste des Tableaux

Numéro	Titre	Page
Chapitre 1		
Tableau -1-1	Le type d'orbital hybride formé est fonction de la géométrie du complexe	9
Tableau- 1-2	Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faible	24
Chapitre 3		
Tableau -3-1	les Données cristallographiques	59-60
Tableau -3-2	Longueurs des liaisons Cu–Cl et les valeurs des angles Cû autour de la sphère de coordination de Cu (II).	64
Tableau -3-3	Liaisons hydrogène au sein de la structure cristalline du complexe.	67
Chapitre 4		
Tableau-4-1	Données cristallographiques et Conditions d'enregistrement	82
Tableau-4-2	Résultats d'affinement du complexe.	83
Tableau -4-3	Longueurs des liaisons Cu–N et Cu–O (Å) autour de la sphère de coordination de Cu	89
Tableau -4-4	les distances interatomiques et les angles dans les deux cycle de 2,2'- bipyridine	90
Tableau -4-5	les distances interatomiques et les angles dans les deux cycle de 2,2'- bipyridine libre	91
Tableau -4-6	Liaisons hydrogène dans le composé μ-oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] (Å, °).	92
Chapitre 5		
Tableau-5-1	Les paramètres structuraux expérimentaux et calculés obtenus avec la base HF/6-31G(d) en phase gazeuse du complexe $[\text{Cu}_2(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$	124
Tableau-5-2	Fréquences FTIR (cm^{-1}) expérimentales et calculées obtenues au même niveau de théorie en phase gazeuse	126
Tableau-5-3	les valeurs calculées du déplacement chimique (ppm) des atomes de carbone et d'hydrogène dans les spectres RMN	127

Liste des Figures

Numéro	Titre	Page
Chapitre 1		
Figure -1-1	Le tableau de Mendeleïeff,	5
Figure-1-2	La configuration électronique de Cu	5
Figure -1-3	Unité asymétrie de complexe μ -Oxalato-bis[(N,N'-dimethylformamide)(1,10-phenanthroline)copper(II)]bis(perchlorate)	7
Figure-1-4	La géométrie des complexes de N.C. = 6	10
Figure -1-5	La liaison dative est considérée comme une donation de paires d'électron en provenance de la molécule ligand L	11
Figure-1-6	Le complexe $[\text{Cu}_2(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$	12
Figure -1-7	Complexe de coordinence un	12
Figure -1-8	Composé de coordinence quatre –tetraédrique-	13
Figure -1-9	Composé de coordinence quatre –plan carré-	14
Figure -1-10	Composés de coordinence cinq : (a) bipyramide trigonale (b) pyramide à base carrée	15
Figure -1-11	Composés de coordinence cinq ; bipyramide trigonale	15
Figure -1-12	Composés de coordinence six	16
Figure -1-13	Composés de coordinence six	17
Figure -1-14	les isomères bipyridiniques, symétrique et dissymétriques	18
Figure 1-15	Unité asymétrie de complexe μ -Oxalato- $\kappa^4\text{O}^1, \text{O}^2: \text{O}^1, \text{O}^{2'}$ -bis[aqua(2,2'-bipyridine- κN)(nitrato- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$)lead(II)]	19
Figure 1-16	La boîte à outils de la chimie supramoléculaire	21
Figure 1-17	Les interactions « face-to-face »	22
Figure 1-18	Les interactions « face-to-face » dans la maille	22
Figure 1-19	Les interactions « edge-to-face »	23
Figure 1-20	La liaison hydrogène à deux centres	24
Figure 1-21	Liaison hydrogène à trois centres	25
Figure 1-22	Liaison hydrogène chélate	25
Figure 1-23	Liaison hydrogène bifurquée	26
Figure 1-24	Liaison d'hydrogène à quatre centres	26
Chapitre 2		
Figure-2-1	Diffraction des rayons X sur monocristal	28
Figure-2-2	Loi de Bragg, réflexion par les plans réticulaires.	30
Figure-2-3	Déphasage des ondes diffusées par les électrons	30
Figure-2-4	Variation du facteur de diffusion avec l'angle de diffraction	31
Figure-2-5	Facteur de structure en fonction des facteurs de diffusion atomique.	32
Figure-2-6	Interface du WINGX	37
Figure-2-7	Organigramme général de Détermination Structurale par ShelXL-2016	38
Figure -2-8	Les modes de vibrations moléculaires des molécules H_2O et CH_2 -	40-41
Figure-2-9	Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique Spectromètre IRTF	42
Figure-2-10	Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre	43

IRTF.		
Figure-2-11	Schéma d'un interféromètre de Michelson	44
Figure-2-12	Schéma simplifié des modes d'acquisition spectrales en spectroscopie IR.	45
Figure-2-13	Schéma montrant les étapes de l'obtention d'un spectre IRTF.	45
Figure-2-14	Distance « d » entre deux signaux spectraux et l'interférogramme Correspondant.	46
Chapitre 3		
Figure-3-1	Structure de la mélamine	57
Figure-3-2	La forme de la mélamine en poudre	58
Figure-3-3	Les éléments de symétrie dans le complexe.	60
Figure-3-4	Représentation du groupe d'espèce $P2_1/m$ dans le tableau international.	60
Figure-3-5	Unité asymétrique de mel $[CuCl_5] Cl$	62
Figure-3-6	Structure moléculaire du complexe $H^2mel [CuCl_5]Cl$, et environnement pyramide à base carrée du centre métallique.	63
Figure-3-7	Environnement pentacoordiné	63
Figure-3-8	Angle dièdre entre les deux	64
Figure-3-9	Alternance des entités anioniques et cationiques dans la structure cristalline de $H_2mel [CuCl_5]Cl$ suivant le plan (ab).	65
Figure-3-10	Empilement de la structure cristalline dans le plan (ac).	65
Figure-3-11	Projection des liaisons hydrogène au sein du complexe bis-mel $[CuCl_5]Cl$	66
Figure-3-12	Environnement des liaisons hydrogène	67
Figure-3-13	Environnement des liaisons hydrogène dans le complexe (bis-melaminium) chloride pentachlorocuprate (II)	68
Figure-3-14	Graphes binaires $R_2^4(12)$ et $R_2^2(8)$	69
Figure-3-15	Graphes binaires $R_1^2(8)$	69
Figure-3-16	Graphes binaires $R_2^2(8)$	70
Figure-3-17	Alternance des Chaînes infinies et des cycles	70
Figure-3-18	Environnement moléculaire autour de la surface Hirshfeld englobant $H_2mel [CuCl_5]Cl$	71
Figure-3-19	Mode de représentation dnorm de la surface Hirshfeld du complexe $H_2mel [CuCl_5]Cl$ avec attribution des interactions interatomiques	72
Figure-3-20	Empreinte 2D de la surface Hirshfeld entourant le complexe $H_2mel [CuCl_5]Cl$, illustrant les couples (di, de) de tous les contacts interatomiques.	72
Figure-3-21	Empreintes digitales avec pourcentages des différents contacts présents dans le composé $H_2mel [CuCl_5]Cl$.	73
Figure-3-22	Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts a) Cl...H et b) H...Cl	75
Figure-3-24	Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts N...H et H...N	76
Figure-3-23	Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts a) N...H/H...N	75
Chapitre 4		
Figure-4-1	Unité asymétrie de complexe μ -Oxalato-bis[(2,2'-bipyridine) (N,N-dimethylformamide)copper(II)]bis(perchlorate)	97
Figure-4-2	Spectre infrarouge du complexe	80

Liste des Tableaux et Figures

Figure-4-3	Les éléments de symétrie dans le complexe	85
Figure-4-4	Le groupe d'espace $P2_1/n$ dans le tableau international	85
Figure-4-5	Le nombre de motif par maille	86
Figure-4-6	Le centre de symétrie du complexe	86
Figure-4-7	L'unité asymétrique du composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]	87
Figure -4-8	L'empilement cristallin du composé suivant l'axe b	87
Figure -4-9	Les valeurs des angles et des longueurs des liaisons autour de la sphère de coordination de l'ion Cu(II)	88
Figure-4-10	Angle dièdre entre les deux ligands 2,2'- bipyridine	89
Figure-4-11	 → Distances interatomiques dans les deux cycle	90
	 → Angles de liaison dans les deux cycle organiques	
Figure-4-12	Les liaisons hydrogène bifurquée et trois centres	93
Figure -4-13	Les trois interactions intra-unité asymétrique	93
Figure- 4-14	Les liaisons intermoléculaire de type O-H...O et C-H...O	94
Figure-4-15	Environnement du ligand 2,2'- bipyridine	94
Figure-4-16	Environnement de l'ion Nitrate	95
Figure-4-17	Environnement de la molécule d'eau	95
Figure-4-18	Environnement de l'ion oxalate	96
Figure- 4-19	Interaction $\pi \dots \pi$ (face to face)	96
Figure- 4-20	Interaction $\pi \dots \pi$ (face to face)	96
Figure- 4-21	Interaction de type C-H... π (face to face) dans le complexe : μ -oxalato diaqua bis[(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]	97
Figure- 4-22	Graphes unitaires des liaisons a et c.	99
Figure-4-23	Graphe binaire de la liaison d	99
Figure-4-24	Chaîne infinie de la liaison d	99
Figure-4-25	Graphe binaire des liaisons a et d	100
Figure-4-26	Graphes unitaires des liaisons b et c contenant un seul motif.	100
Figure-4-27	Graphe binaire des liaisons(e, f) et (h, i)	101
Figure-4-28	Graphe binaire des liaisons i et k	101
Figure-4-29	- Graphe unitaire de la liaison h - Graphe binaire des liaisons h et g	101
Figure-4-30	Graphe binaire des liaisons e et g	102
Chapitre 5		
Figure-5-1	Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) du cristal de triphénylène et gradient de couleur employé pour couvrir cette surface.	105
Figure-5-2	Représentation d_{norm} de la Surface de Hirshfeld du composé μ -oxalato diaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]	106
Figure-5-3	Représentation d_{norm} de la Surface de Hirshfeld du composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] exhibant la nature des liaisons hydrogène les plus forte présentes sur la surface	107
Figure-5-4	Environnement moléculaire autour de la Surface de Hirshfeld du composé : μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]	108
Figure-5-5	Empreintes digitales du composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] montrant la totalité des	109

contacts interatomiques. Les surfaces en haut à gauche mettent en évidence les taches de surface pertinentes associées aux contacts spécifiques.

Figure-5-6	le pourcentage de contribution des différents contacts à la surface de Hirshfeld	110
Figure-5-7	Empreintes digitales des Contacts de type O...H/H...O	111
Figure-5-8	Empreintes digitales des Contacts de type H...H	112
Figure-5-9	Empreintes digitales des Contacts de type C...H/H...C	113
Figure-5-10	Empreintes digitales des Contacts de type O...C/C...O	114
Figure-5-11	Empreintes digitales des Contacts de type C...C	115
Figure-5-12	Empreintes digitales des Contacts de type C...N/N...C	116
Figure-5-13	Empreintes digitales des Contacts de type N...N, O...N/N...O et N...H/H...N contacts dans le composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]	117-118
Figure-5-14	Mode de représentation (A) d et (B) de de la SH visualisant l'environnement moléculaire	119
Figure-5-15	Surface moléculaire d'Hirshfeld autour du composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] :	120
Figure-5-16	Shape index représente les interactions de type C-H... π et π ... π	121
Figure-5-17	Structure optimisée du complexe $[\text{Cu}_2(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$ calculée avec la fonctionnelle HF /LANL2DZ	123
Figure-5-18	Les graphiques de dispersion obtenus à partir des résultats expérimentaux et calculés	125
Figure-5-19	a- Carte MEP et b- Contour MEP du complexe étudié au niveau HF/LANL2DZ en phase Gazeus	127

liste des Schémas

Numéro	Titre	Page
Schéma-1-1	La structure de sel de Zeiss	3
Schéma-1-2	Réaction de préparation du 2,2'-bipyridine	20
Schéma-3-1	: Synthèse des bis [melaminium]chloride pentachlorocuprate (II)	59
Schéma-4-1	Synthèse de μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]	79

Introduction Générale***Chapitre 1 : Généralités et Rappels Bibliographique***

I-	Introduction	3
II-	Complexes de coordination	4
III-	Les métaux de transition	4
III-1-	Une des règles de HUND	5
III-2-	Propriétés chimiques du Cuivre	5
III-3-	Principaux états d'oxydation	8
IV-	Structure électronique et géométrie la liaison dans le complexe	8
V-	Règle des 18 électrons	10
VI-	Formation des complexes de coordination	11
VII-	La géométrie des complexes (Nombre de coordination)	12
VII-1-	Complexes de coordinence 1, 2 ou 3	12
VII-2-	Complexes de coordinence quatre	13
VII-3-	Complexes de coordinence cinq	14
VII-4-	Complexes de coordinence six	16
VIII-	Aperçu théorique sur le ligand	17
VIII-1-	Bipyridine	17
VIII-2-	Synthèse de 2,2'-bipyridine [2-(2-pyridyl) pyridine]	19
IX-	Chimie supramoléculaire	20
IX-1-	Les interactions non-covalentes	20
IX-2-	Les interactions de Van der Waals	21
IX-3-	Les interactions π - π	21
IX-4-	Les liaisons hydrogène	23
IX-4-1-	Caractéristiques des liaisons hydrogènes	24
IX-4-1- a-	Liaison hydrogène à deux centres	24
IX-4-1- b-	Liaison hydrogène à trois centres	25

IX-4-1- c- liaison hydrogène chélate	25
IX-4-1- d- Liaison hydrogène bifurquée	26
IX-4-1-e- Liaison d'hydrogène à quatre centres	26
X- Conclusion	26

Chapitre2: Rappel bibliographique sur les méthodes de caractérisation structurales

I. Introduction	27
II. Théorie de détermination de la structure par diffraction de rayon x	27
II-1- Étude Du phénomène de diffraction	27
II.1.1 Diffraction X Sur Monocristal	28
II.1.2 Conditions générales de diffraction	29
II.2. Facteur de diffusion atomique	30
II.3. Facteur de structure	31
II.4 Quelques notions théoriques sur la résolution et affinement de la structure	32
II.4.1. Théorie de la résolution structurale	32
II.4.2. Les méthodes directes	33
III. Résolution structurale	34
III.1. Détermination du groupe d'espace	34
III.2. Résolution structurale	35
III.3. Affinement	36
III.4. Détermination de la position des atomes d'hydrogène	36
III.5. Vérification de la résolution structurale	37
IV. Théorie de détermination de la structure par la spectroscopie	38
IV.1. Introduction	38
IV.2. Les modes de vibrations moléculaires	39
IV.2.1. Élongation	40
IV.2.2. Déformations dans et hors du plan	40
V. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	41

V.1. Principe de la spectroscopie IR	41
V.2. Génération d'un spectre IRTF	45
V.3. Résolution spectrale	46
VI. Les méthodes de calculs théoriques	47
VI.1. L'équation de Schrödinger	47
VI.2. Approximation de Born-Oppenheimer	48
VI.3. Méthode pour la solution du problème électronique	49
VI.3.1. Méthode post Hartree-Fock	51
VI.3.2. les méthodes de calculs basées sur l'approche Hartree-Fock	54
VI.3.3. Méthode post Hartree-Fock :	
Traitement de la corrélation électronique	54
VI. 4. Quelques bases utilisées dans les calculs	55
VII. Conclusion	56

Chapitre 3: Etude structurale du complexe bis (melaminium) [CuCl₅]Cl

I- Introduction	57
I-1- Structure	57
I.2. Synthèse de la mélamine	58
II- Synthèse	58
III- Étude cristallographique	59
III.1. Détermination du nombre Z	60
III.2. Le groupe d'espace P21/m	60
III.3. Visualisations de la Structure	62
III.3.1. Unité asymétrique	62
III.3.2. Description de la Structure cristalline	62
IV- Liaisons hydrogène	68
IV.1. Liaisons cation-anion	68
IV.2. Liaisons cation-cation	70
V- Analyse de la surface Hirshfeld	71

V.1. Contacts de type Cl...H/H...Cl	73
V.1.1. Contacts de type H... Cl	74
V.1.2. Contacts de type Cl...H	74
V.2. Contacts de type N...H/H...N	75
VI- Conclusion	77

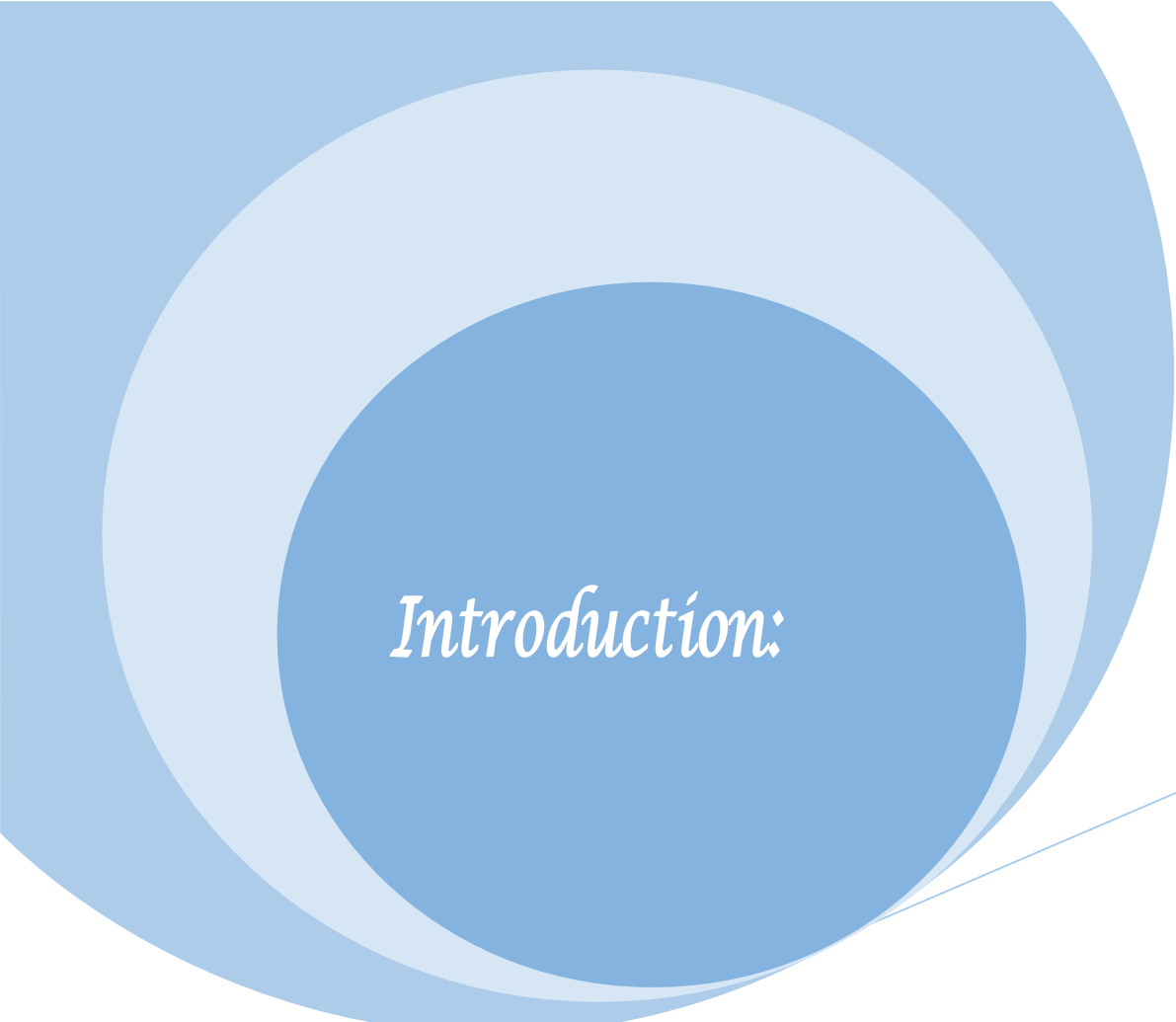
Chapitre 4 : Etude Structurale du complexe μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]

I- Introduction	78
II- Synthèse	79
III- Caractérisation par Spectroscopie IR	80
III-1- Vibrations la molécule d'eau	80
III-2- Vibrations de l'ion nitrate	80
III-3- Vibrations de l'oxalate	81
III-4- Vibrations Ligand-Métal	81
III-5- Vibrations de 2,2'- bipyridine	81
IV- Etude cristallographique	81
IV .1. Conditions d'enregistrement des intensités	81
IV.2. Résolution et Affinement de la Structure	82
IV.3. Détermination du nombre Z	84
IV.4. Le groupe d'espace P2₁/n	84
IV.5. Description de la structure	85
IV.5 .1. L'environnement de l'ion métallique Cu	88
IV.5 .2. Le ligand 2, 2'- bipyridine	89
IV. 6. Liaisons hydrogène dans le complexe	91
IV. 6.1. Environnement des différentes entités	94
IV. 7. Les interactions C-H...π et π ...π	96

IV. 8. Graphes et Motifs des liaisons hydrogène	98
IV. 8.1. Liaisons hydrogène de type O-H...O	98
IV. 8.2. Liaisons hydrogène de type C-H...O	100
V- Conclusion	102

Chapitre 5 : Calculs Théoriques

I- Fondements de la surface d'Hirshfeld	103
I.1. Les Propriétés de surface de Hirshfeld	103
II. Analyse de la surface d'Hirshfeld du composé μ-oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]	106
II.1. Contacts de type O...H/H...O	110
II.2. Contacts de type H...H	111
II.3. Contacts de type C...H/H...C	112
II.4. Contacts de type C...O/O...C	113
II.5. Contacts de type C...C et N...C/C...N	114
II.6. Autres contacts	116
III. Représentations d_e et d_i	118
IV. Représentation des surfaces «Shape Index» et «Curvedness»	119
V. Structure électronique	121
V.1. Méthodes de Calculs	122
V.2. Paramètres Géométriques Optimisés	122
VI. Conclusion	128
Conclusion Générale	129
Références	131
Annexes	138
Publications	
Resumé	



Introduction:

Introduction

La chimie de coordination a connu un développement important tant dans le domaine de la chimie structurale et analytique que dans celui des applications biologiques.

C'est une discipline qui associe la chimie inorganique et la chimie organique : les molécules organiques (comme ligands) et un ion inorganique (souvent un métal) comme élément central.

Les hétérocycles azotés ont une importance capitale dans la recherche biomédicale et surtout dans les applications bioactives. Depuis la fin des années 80, la chimie de coordination des composés azotés connaît un essor important en raison de la diversité des propriétés chimiques et catalytiques des complexes ayant dans leur sphère de coordination une ou plusieurs fonctions azotées.

Dans la banque des données CSD, beaucoup de travaux ont été effectués sur les complexes des métaux de transition avec la 2,2'- bipyridine et l'ion oxalate comme ligands. Ce travail est consacré à l'étude de l'un de ces complexes, et le manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est un rappel bibliographique sur les composés organo-métalliques qui traite des généralités sur tous les ligands utilisés dans ce travail de recherche, les métaux de transition ainsi que les complexes de coordination.

Le second chapitre est dédié aux principales méthodes de caractérisation notamment la diffraction des Rayons X, la technique spectroscopique FTIR et un aperçu bibliographique sur les différentes méthodes de calculs théoriques généralement utilisées dans la modélisation moléculaire.

Le troisième chapitre consiste à décrire la synthèse du complexe de coordination avec la formule $\text{Cu}_2(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2$ (**bipy** = **2,2'-bipyridine**), sa caractérisation par spectroscopie infrarouge et son étude structurale par diffraction des RX sur monocristal.

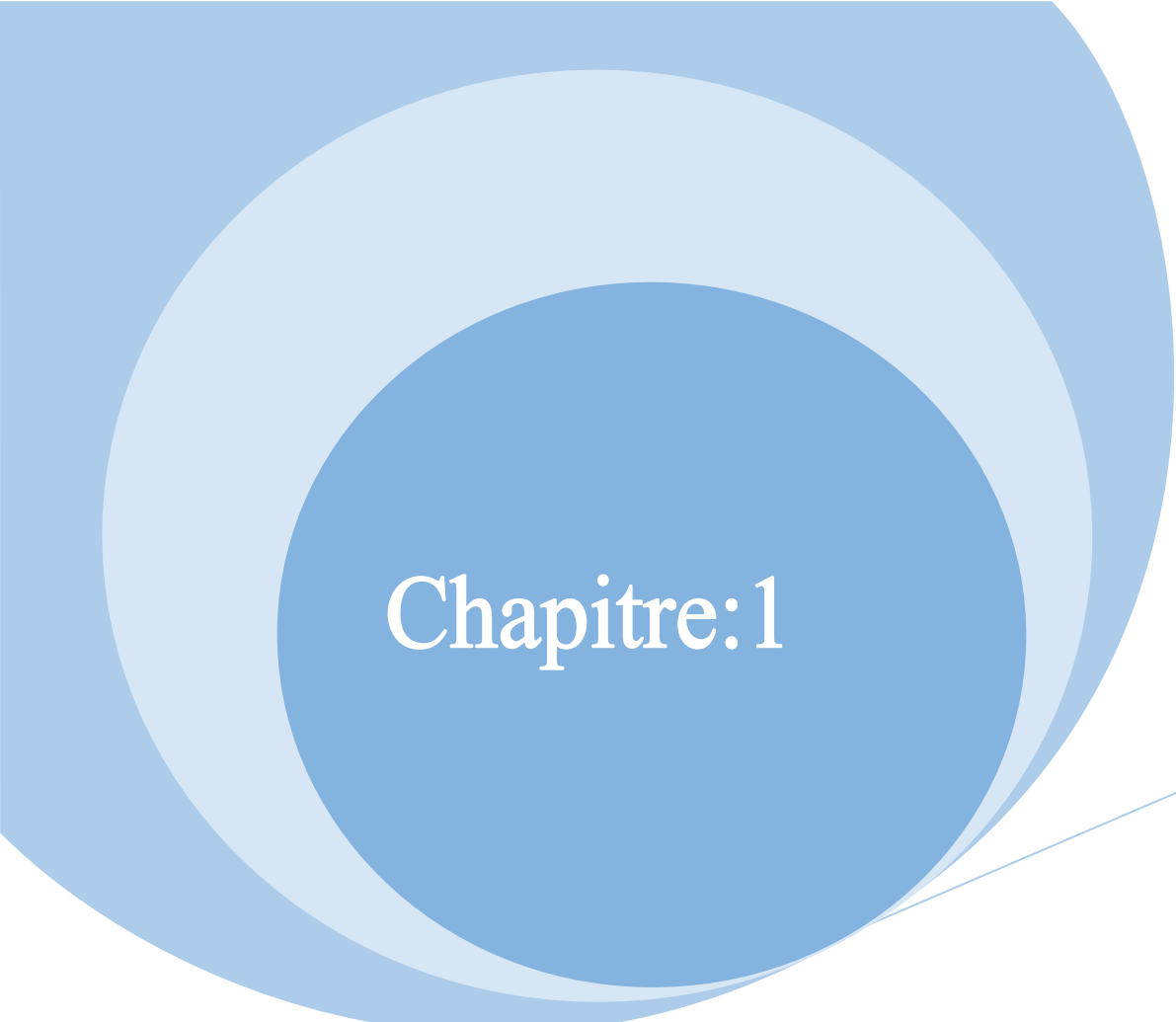
Le quatrième chapitre comporte l'analyse des surfaces d'Hirshfeld. Dans cette partie de la thèse, la description des variations structurales à l'échelle moléculaire et les interactions intermoléculaires ont été présentées et examinées selon une approche complémentaire basée sur l'analyse de la surface d'Hirshfeld et les techniques de calcul théorique effectué avec le logiciel Gaussian09, prenant en considération les données de diffraction des RX.

En dernier, le cinquième chapitre est consacré à décrire un complexe de coordination avec la formule $\text{Bis-mel}[\text{CuCl}_5]\text{Cl}$ (**Mel** = **melaminium**) et leurs caractérisations par la diffraction des rayons x sur monocristal et l'analyse de la surface d'Hirshfeld

Enfin, nous concluons la thèse en évoquant l'apport des résultats obtenus du point de vue synthèse et topologie aux différentes thématiques de recherche. Nous exposons aussi les perspectives de ce travail.

Les résultats des mesures expérimentales du complexe sont rassemblés dans les annexes. Ce travail a fait l'objet d'une publication intitulée «Crystal structure, Hirshfeld surface analysis and theoretical calculations of an oxalato-bridged copper(II) complex: μ -oxalato-bis[(2,2'-bipyridine) hydrate copper(II) nitrate]» dans le journal international, «**Journal of the Iranian Chemical Society**» ^[1].

^[1] - Z. Boutobba, A. Direm, K. Sayin, B El Bali, M. Lachkar, N. Benali-Cherif, Crystal structure, Hirshfeld surface analysis and theoretical calculations of an oxalato-bridged copper(II) complex: μ -oxalato-bis[(2,2'-bipyridine) hydrate copper(II) nitrate], (2019), Journal of the Iranian Chemical Society



Chapitre:1

Généralités et rappels Bibliographiques

I- Introduction:

Un complexe organométallique contient un atome de métal lié à un atome de carbone. Les composés présentant, par exemple ; une liaison métal-azote ou métal-oxygène sont appelés des complexes de coordination mais sont souvent désignés comme organométalliques. La chimie organométallique consiste les transformations des composés organiques par des métaux de transitions, dans les travaux de la littérature le premier composé connu à cette définition est un complexe du platine appelé sel de *Zeiss* trouvé par le pharmacien danois William C. Zeiss en 1827 ^[1]. Ce sel est préparé par l'utilisation de l'éthylène dans une solution de tétrachloro platinate (II) de potassium, selon l'équation suivante :



Cette équation du sel de *Zeiss* (**Figure-1-1**) a indiqué une structure où l'éthylène est lié par sa double liaison avec le métal (Pt).

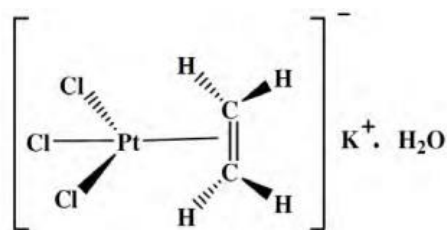


Schéma-1-1: La structure de sel de Zeiss

Les complexes organométalliques ont été largement étudiés par les chimistes et les biochimistes qui sont très intégrés à synthétiser des composés de coordination impliquant un ou plusieurs ions métalliques coordonnés à des groupements organiques utilisés comme des ligands.

^[1] W. C. Zeiss, (1827), *Pogg. Ann.*, 9, 632.

II- Complexes de coordination:

Un complexe de coordination ^[2,3,4] est constitué d'un donneur d'électrons (ligands ou base de Lewis) et d'un accepteur d'électrons (atome métallique, cation ou acide de Lewis). Le donneur en général un atome ou une molécule qui possède des doublets électroniques libres relativement électronégatifs et l'accepteur est soit un métal, soit un métalloïde.

Un composé de coordination ^[5,6] est un édifice moléculaire formé d'un centre métallique entouré de groupes donneurs d'électrons appelés ligands. Suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe, celui-ci peut être neutre, chargé négativement ou positivement. Le plus souvent, le métal est chargé positivement (oxydé). Les ligands qui peuvent être soit des ions, des atomes ou des molécules, soit neutres ou chargés (négativement ou positivement).

Le père de la chimie de coordination moderne est *Alfred Werner*, sa contribution à la chimie de coordination est venue d'un éclair d'inspiration (en 1893), quand il s'est aperçu que le nombre de groupements fixés à un atome (qu'il a appelé *valence secondaire*) n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation (qu'il a nommé *valence primaire*) ^[7].

Il a de plus émis l'hypothèse, quel que soit l'élément, ses valences primaires et secondaires pouvaient varier indépendamment. Le terme de valence secondaire a maintenant été remplacé par *coordenance* et celui de valence primaire par *degré d'oxydation*, mais à part cela l'idée de Werner reste essentiellement inchangée, son œuvre lui a valu le prix Nobel de chimie en 1913.

III- Les métaux de transition:

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblaient assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux (anciennement métalloïdes). Dans le tableau de Mendeleïeff (Figure-1-1), ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments ^[8].

^[2]- F. A. Cotton, G. Wilkinson & P.L. Gaus, (1995), *Basic inorganic chemistry*, Ed. John Wiley

^[3]- S. F. A. Kettle, (1999), *Physico-chimie inorganique*. Ed. DeBoek

^[4]- S. OUIS, (2005), *Synthese, etude structurale par diffraction RX et propriétés de nouveaux complexes à base de platine*, Université des Frères Mentouri, Constantine, 23

^[5]- A. A. Grinberg, (1962), *An introduction to the chemistry of complex compounds* Pergamon press Oxford

^[6]- G. Wilkinson, R. D. Gillard & J. A. McCleverty. *Comprehensive coordination chemistry*.

^[7]- A. Z. Werner, (1893), *Anorg Chem* 3. 267

^[8]- M. Gerloch & E.C. Constable, (2000), *Transition metal chemistry*, Editions VCH., Weinheim, New York, Tokyo, 211.

La chimie des métaux de transition tient au nombre élevé de leurs orbitales de valence. Celles-ci impliquent, outre les orbitales nd et $(n+1)s$, totalement ou partiellement occupées [exception : Cu : $3d^{10} 4s^1$] les orbitales $(n+1)p$ qui peuvent contribuer de manière importante à l'énergie de liaison.

H	bloc s																bloc p						He
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	bloc d																Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
Fr	Ra	Lr																					

Figure-1-1 : Le tableau de Mendeleïeff,

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitales d incomplètement saturée en électrons. Les 5 orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund.

III-1- Une des règles de HUND :

C'est le principe empirique : lorsqu'une couche d'orbitales est occupée par des électrons, la distribution s'effectue de manière à ce que les électrons occupent un nombre maximal d'orbitales de cette couche (Figure -1-2).

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
Cu	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow$
Cu ¹⁺	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	
Cu ²⁺	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$	

Figure -1-2 : La configuration électronique de Cu

III-2- Propriétés chimiques du Cuivre :

Le cuivre (symbole Cu, masse atomique 29) est un métal qui a une couleur rose très particulière, de structure électronique externe $3d^{10}4s^1$. Le cuivre est un très bon conducteur

thermique et électrique ; il réagit très lentement avec HCl concentré. La plupart des composés de cuivre (II) se dissolvent facilement dans l'eau en donnant l'ion hydraté bleu $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ et $(\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O})$ ^[9].

Les propriétés déterminant les emplois du *cuivre* et de ses alliages sont par ordre d'importance : la conductivité électrique, la résistance à la corrosion, la conductivité thermique, la malléabilité, l'aptitude au soudage et au brasage, les propriétés fongicides ^[10, 11].

Le cuivre métal est peu réactif. Il s'oxyde cependant à l'état de cuivre(I) : $[\text{Ar}](3d)^{10}$ ou de cuivre (II) : $[\text{Ar}](3d)^9$. On peut donc s'en servir comme pièce de monnaie d'usage courant. Au contact de l'atmosphère (dioxygène, dioxyde de carbone), il donne le carbonate basique connu sous le nom de « vert de gris ». Il ne réagit pas avec les solutions acides non oxydantes. Son potentiel standard redox $(E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ V})$ permet de l'utiliser dans des piles comme la pile Daniell (Cu/Zn, $E=1,10\text{V}$).

Le *cuivre* est un élément de transition appartenant au même groupe du tableau périodique que l'or et l'argent. En solution, il se retrouve généralement à deux degrés d'oxydation : (+I) et (+II) ^[12].

Le Cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie. Il fait partie de nombreuses métallo-enzymes et joue un rôle crucial dans les processus biologiques. Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le fer pour le transport de l'oxygène chez une espèce d'arthropode, le limule, dont le sang est bleu. Il a également des applications pharmacologiques en raison de ses activités anti-ulcères, anti-inflammatoires, anti-convulsives et anti-tremblements ^[13].

La chimie de coordination du Cuivre (I) est directement liée à sa configuration électronique d^{10} produisant une répartition symétrique de la charge électronique. Cette situation favorise une disposition tétraédrique autour du centre métallique de sorte à localiser les ligands le plus loin les uns des autres et ainsi minimiser la répulsion électrostatique. Des dérivés de *cuivre* di et trivalents possédant une géométrie de coordination linéaire et plan trigonal,

^[9] - H. Schiff, (1864), *Ann. Chim.*, 131, 118.

^[10] - Le cuivre et ses alliages, (1989). *Métallurgie, application, centre d'information du cuivre, Paris*,

^[11] - M. Gerloch & E.C. Constable, (2000), *Transition metal chemistry*, Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo, 211, 33

^[12] - F. A. Cotton & G. Wilkinson, (1988), *Advanced Inorganic Chemistry*, fifth edition, J. Wiley & sons.

^[13] - J. R. J. Sorenson, (1976), *Journal of Medicinal Chemistry*, vol.19, 135

respectivement, sont aussi connus. Si le cuivre (I) préfère très largement être entouré par quatre ligands adoptant une géométrie tétraédrique, le cuivre (II) adopte typiquement une géométrie de coordination plan carrée, parfois trigonal plan ou plan carrée avec deux ligands axiaux faiblement liés (octaédrique).

Dans certains cas, le cuivre (II) forme des complexes de structures pyramidales à bases carrées ^[14, 15]. Cependant une recherche bibliographique sur des structures de complexes comportant cette molécule a mis en évidence quelques composés étudiés qui sont : $(bpy)_2Cu(NO_3)_2$, CH_3OH ,^[16], $(bpy)_2Cu(NO_3)_2$ ^[17], $(2,2'$ -Bipyridine) (flavonolato) copper(II) ^[18], $(2,2'$ -Bipyridine) bis (difluorophosphinato) copper(II)^[19], $[Cu(2,2'$ bipyridine) $NO_3]$ NO_3 ^[20], $(2,2'$ -Bipyridine)bis(thiocyanato-N)- copper(II),^[21] , μ -Oxalato-bis [(N,N'-dimethyl formamide) (1,10-phenanthroline) copper(II)] bis (perchlorate) ^[22] (Figure-1-3), $[Cu(bpy)_2(H_2O)] [SiF_6] \cdot 4H_2O$, $[Cu(bpy)_2(TaF_6)_2]$ et $[Cu(bpy)_3][TaF_6]_2$ ^[23].

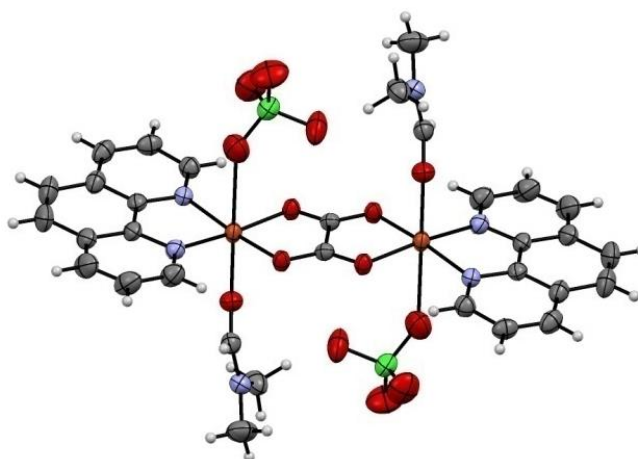


Figure-1-3: Unité asymétrique de complexe μ -Oxalato-bis [(N,N'-diméthylformamide)(1,10-phenanthroline)copper(II)]bis(perchlorate)

^[14] - S. Shanmuga Sundara Raj., R. Thirumurugan., G. Shanmugam, H. K. Fun., J. Manonmani & M. Kandaswamy, (1999). *Acta Cryst. C* 55, 894-896.

^[15] - S. Shanmuga Sundara Raj., D. Velmurugan., K. Gunasekaran., H. K. Fun., J. Manonmani & M. Kandaswamy, (1999). *Acta Cryst. C* 55, 1222-1224

^[16] - P. Y. Zavalij., B. L. Burton & W. E. Jones, (2002). *Acta Cryst. C* 58, m330-m333

^[17] - P. Y. Zavalij., B. L. Burton & W. E. Jones, (2002). *Acta Cryst. C* 58, m330-m333

^[18] - I. Lippai., G. Speier., G. Huttner & L. Zsolnai, (1997), *Acta Cryst. C* 53, 1547-1549

^[19] - D. L. Reger., M. F. Huff & L. Lebioda, (1991). *Acta Cryst. C* 47, 1167-1169

^[20] - B. L. Rodrigues & N. R. Pineda, (2017), *Acta Cryst. A* 70, C667

^[21] - O. J. Parker., B. L. Wilson & G. L. Breneman, (1994), *Acta Cryst. C* 50, 1681-1683

^[22] - H. D. Wang., Y. L. Zhou., H. Y. He., X. H. Tu & L. G. Zhu, (2006), *Acta Cryst. E* 62, m1081-m1082

^[23] - M. L. Nisbet, E. Hiralal & K. R. Poeppelmeier, (2021), *Acta Cryst. E* 77, 158-164

III-3- Principaux états d'oxydation :

Le cuivre existe essentiellement aux degrés d'oxydation 0 (métal), +I et +II. On le trouve de manière plus rare aux degrés d'oxydation -I, +III et +IV. Dans l'eau, le seul degré d'oxydation stable est +II, dans l'ion cuivre (II) hydraté, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ qui donne l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en milieu basique. Le cuivre (III) oxyde l'eau à l'état de dioxygène et l'ion cuivre(I) se dismute dans l'eau en cuivre (0) et cuivre (II).

- ✚ Cu(I) : $[\text{Ar}](3d)^{10}$, diamagnétique, moment magnétique nul [pas d'é célibataire]
- ✚ Cu (II) : $[\text{Ar}](3d)^9$, paramagnétique, $S=1/2$, moment magnétique non nul [présence d'é célibataire]
- ✚ Cu (III) : $[\text{Ar}](3d)^8$, K_3CuF_6 , octaédrique, paramagnétique, $S=1$; les autres dérivés de géométrie plan carré sont diamagnétiques, $S=0$, $[\text{Cu}(\text{III})(\text{biuret})_2]$

Les degrés d'oxydation I et II donnent de très nombreux complexes de coordination et d'intérêt biologique.

IV- Structure électronique et géométrie la liaison dans le complexe :

La théorie de PAULING (T. L. V.) = la théorie de la liaison de valence = l'hybridation: (Tableau-1-1)

- ✓ La formation d'un complexe met en jeu une réaction entre des bases de Lewis (L) et un acide de Lewis (M) avec la formation entre eux d'une liaison covalente de coordination (liaison dative)
- ✓ Le modèle utilise l'hybridation des orbitales atomiques des type $(n-1) d$, ns , np ou même nd pour rendre compte des structures et des propriétés magnétiques observées dans les complexes.

La géométrie d'un complexe dépend de l'hybridation des OA externes du Métal lorsque celle-ci est occupée par des doublettes électroniques provenant des différents L. On appréhende cette géométrie de la manière suivante :

1. On précise la distribution des e^- dans la couche externe du centre métallique M à l'état isolé ($\text{DO} = 0$)
2. On détermine cette même distribution au DO qui va être celui du M dans le complexe

3. On introduit dans la couche externe du M autant de doublets qu'il y a d'atomes donneurs des L
4. On définit les orbitales de liaison $\Rightarrow$ (orbitales hybrides)
5. Enfin on peut proposer comme géométrie de l'édifice celle basée sur la répulsion maximale entre les orbitales hybrides $\Leftarrow \Rightarrow$ positionner dans l'espace les ligands autour du M pour qu'ils soient à la plus grande distance possible les uns des autres.

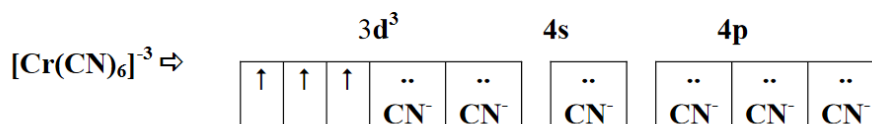
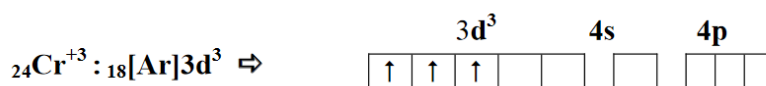
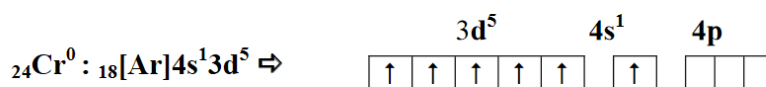
La théorie du champ cristallin $\rightarrow$ la théorie du champ de ligands :

- Proposée par Beth et van Vleck
- les interactions entre le centre métallique et les ligands sont des interactions électrostatiques
- La théorie des orbitales moléculaires

Tableau-1-1 : Le type d'orbital hybride formé est fonction de la géométrie du complexe

N.C.	Hybridation	Géométrie
2	Sp	Linéaire
3	sp ²	Trigonale plan
4	sp ³	Tétraédrique
4	dsp ²	Plan-carrée
5	dsp ³ , d ³ sp	Bipyramide – trigonale
5	d ² sp ² , d ⁴ s	Pyramide base carrée
6	d ² sp ³ , sp ³ d ²	Octaédrique

Exemple: L'ion hexacyanochromate (III) $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{-3}$:



Hybridation d²sp³ $\Rightarrow$ géométrie octaédrique (bipyramide à base carrée) (Figure -1-4).

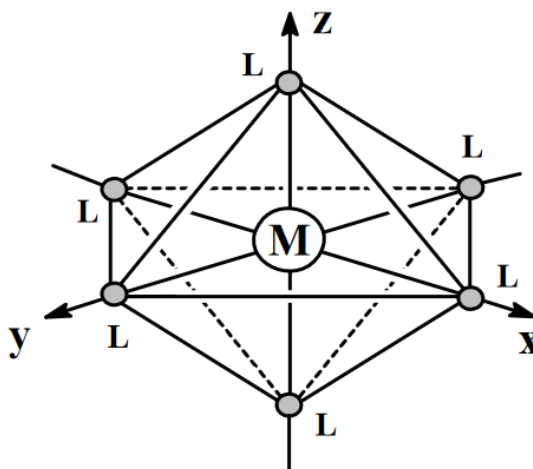


Figure -1-4 : La géométrie des complexes de N.C. = 6

V- Règle des 18 électrons:

La plupart des complexes organométalliques stables ou isolables possèdent dans la couche de valence 18 é apportés par le métal et les ligands, ce qui correspond à la structure d'un gaz rare. La règle des 18é ^[24,25,26] est une extension de l'idée de la règle de l'octet, qui est appliquée aux atomes qui ont uniquement des orbitales s et p. La concordance avec une saturation à 18 é dépend de la nature et de l'énergie des orbitales du métal, de nombreux intermédiaires réactionnels à 16é et même à 14é ont été proposés ou caractérisés.

Si l'on considère la première période des éléments de transition quand les orbitales 3d, 4s et 4p ont des énergies voisines, toutes ces orbitales peuvent conduire à des liaisons entre le métal et ces ligands. C'est le cas pour les éléments V, Cr, Mn, Fe et Co qui conduiront en général à des complexes où l'atome métallique est entouré de 18 électrons dans la couche de valence.

Par contre, à gauche du tableau périodique, pour le Sc et le Ti, les orbitales 3d sont d'énergie plus élevée que celle des orbitales 4s et 4p et pour les éléments à l'autre extrémité de la période : Ni, Cu et Zn, les orbitales 3d sont d'énergie trop faible pour que leurs électrons soient des électrons de valence. La contribution des orbitales 3d à la liaison métal-ligand sera peu importante pour ces deux groupes d'éléments et le maximum de recouvrement pour les liaisons métal-ligand ne correspondra pas nécessairement à un environnement à 18 électrons. Aussi bon

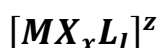
^[24] F. A. Cotton., G. Wilkinson & P.L. Gaus, (1995), *Basic inorganic chemistry*, Ed. John Wiley

^[25] S.F. A. Kettle, (1999), *Physico-chimie inorganique*, Ed. De Boek

^[26] S. Komiya, (1997), *Synthesis of organometallic compounds*, Ed. John Wiley

nombre de complexes sont à 16 électrons dans la colonne du Ti, du Co ou du Ni et même à 14 électrons dans la colonne du Cu.

Un complexe organométallique est un squelette polyatomique constitué d'un cation métallique central entouré d'ions ou de molécules associés à l'atome central par des liaisons chimiques. Certains complexes sont constitués de plusieurs atomes centraux : on les appelle complexes polynucléaires. L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit.



- M: atome central (métal).
- L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal)
- X : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal)
- z : charge du complexe (si elle n'est pas nulle)
- l : nombre de ligands de type L coordonnés
- x : nombre de ligands de type X coordonnés

VI- Formation des complexes de coordination :

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité de former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons (Ligand). 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 [27].

La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, en provenance de la couche 2s du ligand, avec des orbitales vides du métal (Figure-1-5)

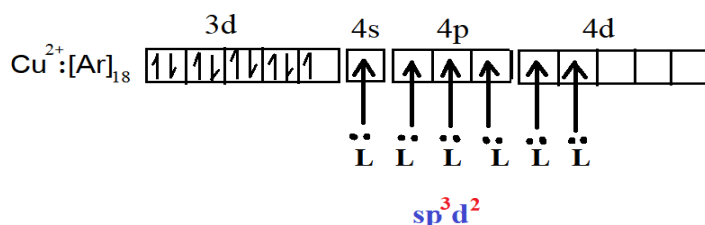
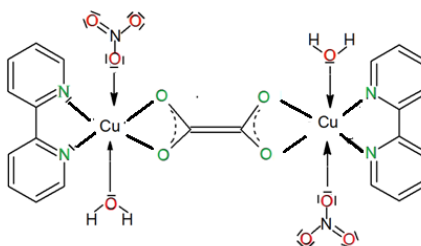


Figure-1-5 : La liaison dative est considérée comme une donation de paires d'électron en provenance de la molécule ligand L

[27] - M. Gerloch & E. C. Constable, (2000), Transition metal chemistry, Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo, 211.

Figure -1-6 : Le complexe $[\text{Cu}_2(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$

VII- La géométrie des complexes ^[28,29] (Nombre de coordination) :

Werner a été le premier à montrer que l'une des caractéristiques d'un composé de coordination est le nombre de ligands qui sont directement liés à l'atome central. Il a appelé ce nombre valence secondaire de l'atome central, qu'on appelle maintenant coordinence.

Le nombre de coordination (NC) indique le nombre de liaisons auquel participe le métal d'un complexe. Ce nombre peut varier de 2 à 12. Les valeurs les plus fréquentes sont 4 et 6,

Trois facteurs déterminent la coordinence d'un complexe :

- ✓ La taille de l'atome ou de l'ion central,
- ✓ Les interactions stériques entre les ligands,
- ✓ Les interactions électroniques.

VII-1- Complexes de coordinence 1, 2 ou 3 :

Les complexes de coordinence 1, 2 ou 3 ^[30, 31] sont rares. Deux complexes organométalliques de cuivre et d'argent (2,4,6- triphénylphényle cuivre et argent) (Figure -1-7) ont été décrits comme composés de coordinence un.

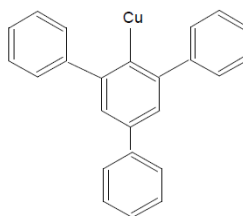


Figure -1-7 : Complexe de coordinence un

^[28]- F. A. Cotton, G. Wilkinson & P.L. Gaus, (1995), *Basic inorganic chemistry*, Ed. John Wiley

^[29]- S. F. A. Kettle, (1999), *Physico-chimie inorganique*. Ed. De Boeck

^[30]- Z. P. Qi., J. J. Sun, L. L. Zhu & H. Zhang, (2014), *Polyhedron* 81, 646-652,

^[31]- M. C. Favas & D. L. Kepert, (1980), *Prog.Inorg. Chem* vol 27, p 325,

VII-2- Complexes de coordinence quatre :

Une disposition tétraédrique de ligands est fréquente dans les complexes de coordinence quatre ^[32], elle correspond à l'état d'hybridation sp^3 . On la trouve à la fois pour les métaux de transition et les autres éléments. Les complexes de métaux de transition dans leur plus haut degré d'oxydation sont souvent tétraédriques, on retrouve aussi cette même géométrie pour les complexes de coordination à base de cuivre : *Dichloro{4-chloro-2-[(2-diethylaminoethylimino)methyl]phenolato- κ^2N,O }copper(II)* ^[33] de groupe d'espace : $[P2_1/c]$, *Dichloro{4-chloro-2-[2-(isopropylamino)ethyliminomethyl]phenolato}copper(II)* ^[34] de groupe d'espace : $[P2_1/c]$; (Figure-1-8) et *catena-Poly{[(2,2'-bipyridine- κ^2N,N')copper(I)]- μ -cyanido- $\kappa^2C:N$ -[(2,2'-bipyridine- κ^2N,N')copper(I)]- μ -thiocyanato- $\kappa^2S:N$ }* ^[35] de groupe d'espace : $[P2_1/n]$;

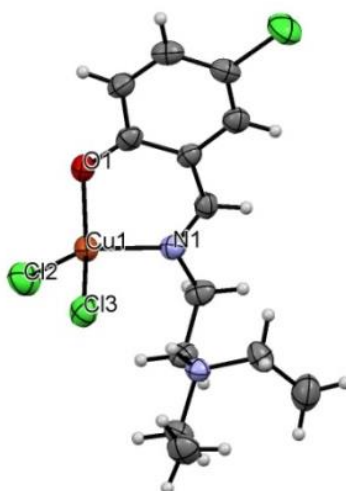


Figure-1-8 : Composé de coordinence quatre –tétraédrique-

L'arrangement tétracoordiné dans lequel les ligands se trouvent sur les arêtes d'un carré (complexes plan-carrés), se retrouve généralement dans les complexes de métaux de transition. Cet arrangement correspondant à l'état d'hybridation dsp^2 , il est fréquent et dominant pour les ions de la deuxième et de la troisième série possédant une configuration d^8 : rhodium (I), iridium (I), palladium (II), platine (II), Or (III) et Cu (III).

^[32]- R. P. Holmes, *Prog.Inorg.Chem* vol 32, p 119

^[33]- Q. Wang & X.-Y. Qiu, (2006), *Acta Crys, Section E* **62**, m3004- m3005

^[34]- H.-N. Hou, (2006), *Acta Crys, Section E* **62**, m1940-m1941

^[35]- J. Zhao., W.W. Dong., D. S. Li & Q. F. He, (2008), *Acta Cryst. E* **64**, m1576

Comme exemple sur les complexe à base de cuivre : 2,2'-bipyridine- κ^2N, N') bis(thiocyanato- κN) copper(II) ^[36] de groupe d'espace : [C2/c] (Figure-1-9) et (3,3'-Diamino-2,2'-bipyridine- κ^2N, N') bis (thiocyanato- κN) copper(II) ^[37] de groupe d'espace : [C 2/c] .

Qui est aussi un ion d⁸ intéressant par le fait qu'il forme à la fois des complexes tétraédriques et des complexes plan-carrés.

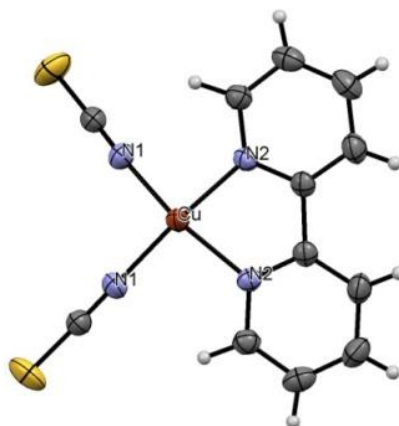


Figure-1-9 : Composé de coordination quatre –plan carré

VII-3- Complexes de coordination cinq :

De nombreux exemples de coordination cinq ^[38, 39] ont été mis en évidence et il est clair à présent que cette coordination est beaucoup plus fréquente qu'on ne le pensait. Il existe deux structures penta-coordinées idéales, la bipyramide trigonale (Figure-1-10-a) et la pyramide à base carrée (Figure-1-10-b).

^[36]- O. J. Parker, B. L. Wilson & G. L. Breneman, (1994), *Acta Cryst.* C50, 1681-1683

^[37]- S. G. Zhang, J. N. Chen & J. M. Shi, (2007), *Acta Cryst.* E63, m1945

^[38]- J. S. Wood & W. J. Rozell, (1977), *inorganic chemistry*, vol. 16. No, 8

^[39]- J. S. Wood, *Prog. Inorg. Chem* vol 16, p 227

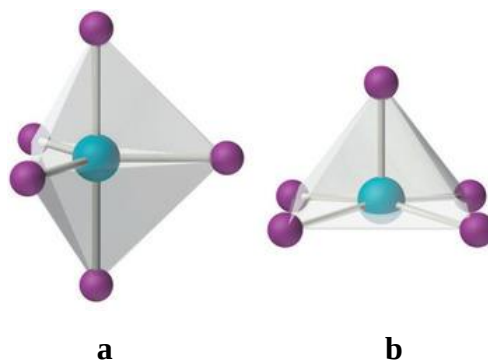


Figure 1-10 : Composés de coordination cinq : (a) bipyramide trigonale
(b) pyramide à base carrée

On retrouve même géométrie pour les complexes de coordination à base de cuivre : *Aqua-1κO-bis(4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine)-1κ²N,N';2κ²N,N'-[m-(2R,3R)-2,3-dioxidosuccinato 1κ²O¹,O²:2κ²O³,O⁴] dicopper (II) octahydrate* ^[40] de groupe d'espace : [P2₁] ; *Di-μ-chloro-bis[(2,2'-bipyridine)chlorocopper (II)]* ^[41] de groupe d'espace : [P-1] et *bis(2,2'-bipyridine) (dichromate) copper(II)* ^[42] de groupe d'espace : [P-1]. (Figure-1-11)

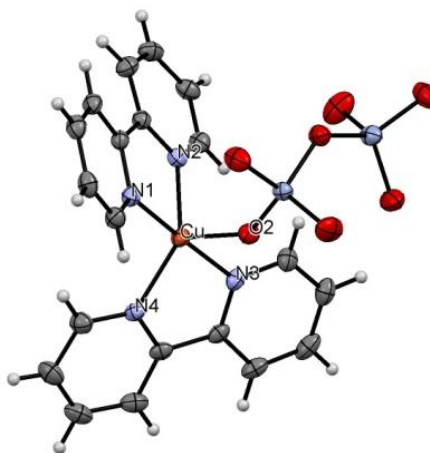


Figure-1-11 : Composés de coordination cinq ; bipyramide trigonale

^[40]- D. Wiedemann., R. D. Kulko & A. Grohmann, (2019), *Acta Cryst, Section E* **75**, 972

^[41]- G. E. Kostakis., E. Nordlander., M. Haukka & J. C. Plakatouras, (2006), *Acta Cryst, Section E* **62**, m77

^[42]- P. A. Maggard., A. L. Kopf., C. L. Stern & K. R. Poeppelmeier, (2002), *Acta Cryst, Section C* **58**, m207

VII-4- Complexes de coordinence six :

La majorité des composés de coordination que l'on rencontre sont hexacoordinés ^[43, 44], la structure adoptée étant celle d'un octaèdre régulier ou légèrement déformé (Figure-1-12).

On obtient une autre géométrie hexacoordinée en plaçant six ligands au sommet d'un hexagone régulier dont le métal occupe le centre.

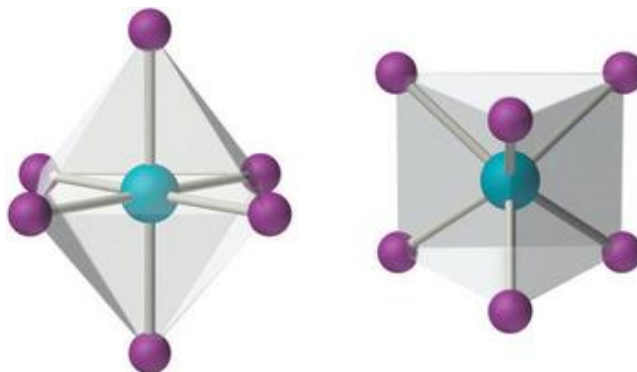


Figure 1-12: Composés de coordinence six

On retrouve même géométrie pour les complexes de coordination à base de cuivre : *catena-Poly[[[bis(acetonitrile- κN)(4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine- $\kappa^2 N, N'$)copper(II)]- μ -trifluoromethane sulfonato- $\kappa^2 O:O'$] trifluoromethanesulfonate]* ^[45] de groupe d'espace : [**P-1**] et *Diaquabis(ethylenediamine- $\kappa^2 N, N'$)copper(II)bis[(4-aminophenylsulfonyl)(4-methylpyrimidin-2-yl)azanide]* ^[46] (Figure 1-13); de groupe d'espace : [**P-1**] ; *Poly[(2,2'-bipyridine)copper(II)- μ_4 -oxalato]* ^[47] de groupe d'espace : [**Pna2₁**] et *μ -Oxalato-bis[(2,2'-bipyridine)(N,N-dimethylformamide)copper(II)]bis(perchlorate)* ^[48] ,

^[43]- D. J. Fuller & D. L. Kepert, (1982), *Inorg.Chem*, 21, 163-167

^[44]- D. L. Kepert, *Prog.Inorg.Chem* vol 23, p 1

^[45]- R. A. Adrian., D. R. Hernandez & H. D. Arman , (2020), *IUCr Data*, 5, 0

^[46]- A. Direm., W. Falek., G. Pilet & N. Benali-Cherif, (2014), *Acta Cryst*, Section E 70, m222

^[47]- J. H. Luo, M. C. Hong, Y. C. Liang & R. Cao, (2001). *Acta Cryst.* E57, m361-m362

^[48]- G.-L. Zhang., Y.T. Li & Z.Y. Wu (2006), *Acta Cryst.* E62, m1175-m1177

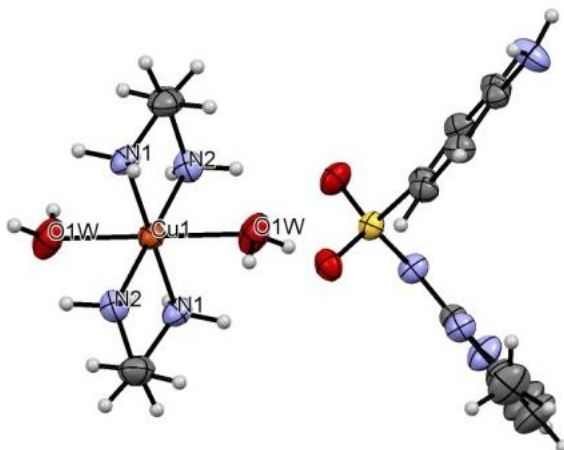


Figure 1-13: Complexe de coordination six

VIII- Aperçu théorique sur le ligand :

VIII-1- Bipyridine :

Les ligands bipyridiniques tels que la bipyridine et la phénanthroline sont couramment utilisés dans la formation des différents complexes ^[49,50,51]. La famille bipyridines sont des composés organiques, hétérocycliques, de formule brute $(C_5H_4N)_2$, formés à partir de deux **pyridines** couplées. Généralement ces bipyridines sont des solides incolores très solubles dans les solvants organiques et légèrement solubles dans l'eau.

Il existe six isomères bipyridiniques : 2, 2'-bipyridine ; 2,3'-bipyridine ; 2, 4'-bipyridine ; 3, 3'-bipyridine ; 3,4'-bipyridine et 4, 4'-bipyridine, (Figure-1-14) les deux isomères les plus importants sont :

- La 2,2'-bipyridine, un ligand très utilisé en chimie de coordination.
- La 4,4'-bipyridine, un précurseur dans la synthèse du paraquat (un herbicide) et dans la formation de polymères de coordination.

^[49]- A. Hazell, (2004), Polyhedron 23 2081

^[50]- A. W. Cordes., B. Durham., P. N. Swepston., W. T. Pennington., S. M. Condren., R. Jensen & J. L. Walsh, (1982), J. Coord. Chem., Vol. 11, pp. 251-260

^[51]- M. Boutebdja, (2011), Synthèse et Études Structurales des Complexes de Coordination magnétiques, Thèse de Magistère, Université Mentouri de Constantine, 23

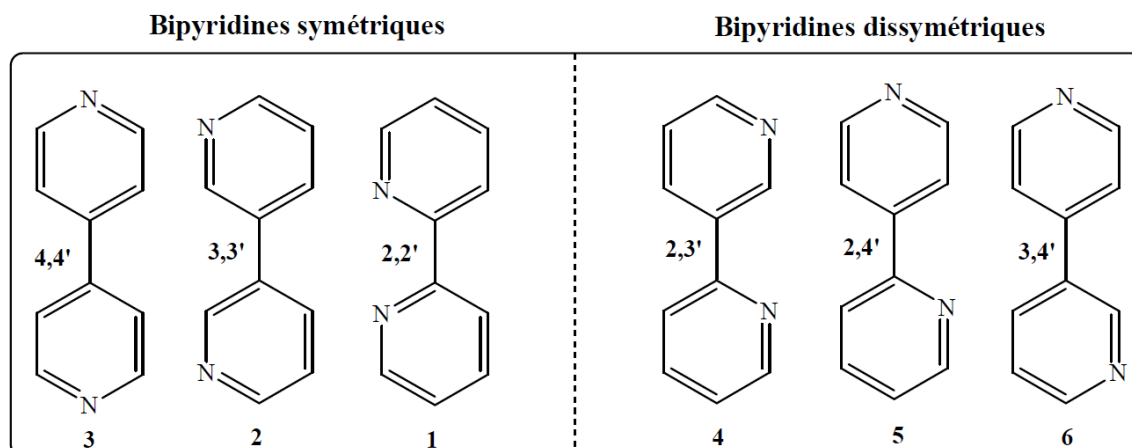


Figure 1-14 : les isomères bipyridiniques, symétrique et dissymétriques

L'intérêt pour ces ligands date du début du siècle passé, et connaît actuellement un grand développement, à cause de leurs propriétés permettant des nombreuses applications dans divers domaines (chimie, biochimie, pharmacologie), ^[52,53] aussi pour l'utilisation des complexes de métaux de transition à base de bipyridine comme des photo sensibilisateur et espèces de relais électronique dans les systèmes photochimique dirigé vers la conversion et le stockage d'énergie solaire ^[54]. Les ligands bipyridiniques sont souvent utilisés puisque l'azote de la pyridine aide parfois les réseaux polymériques à être soluble dans les solvants organiques qui est aussi important pour obtenir des monocristaux ^[55].

En chimie de coordination 2,2'- bipyridine est largement utilisée comme ligand. Elle peut former des complexes avec des métaux dans un large éventail de degrés d'oxydation ^[56]. Elle se lie invariablement au métal par les deux atomes d'azote, ce qui en fait un ligand bidentate solidement fixé, conduisant à des complexes stables.

La chimie des complexes avec le 2,2'- bipyridine comme ligand sont : (Diethyl 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate) ^[57], ((2,2'-Bipyridine) (1,2-dicyanoethene-1,2-dithiolato)

^[52] J.-C. Plaquevert, I. Chichaoui & al, (1996), Bull. Soc. Chim. Fr, 133, 36.

^[53] M. J. Rauterkus & S. Fakih, (2003), Inorganica Chimica Acta, 350, 355.

^[54] V. Amani & N. Safari, (2007), Polyhedron, 26, 4257

^[55] K. C. Mondal & O. Sengupta, R. Soc. Chem, (2008), 767

^[56] F. A. Cotton & G. Wilkinson, (1972), Advanced Inorganic Chemistry, a Comprehensive Text. 3rd Ed, p.723

^[57] D. P. Rillema,, C. Moore, & V. KomReddy, (2016). IUCr Data.1, x161547

platinum(II)^[58], 2,2'-Bipyridin-1'-ium 1-oxide bromide monohydrate^[59], (2,2'-Bipyridine $\kappa^2 N, N'$) chlorido[η^6 -1-methyl-4- (propan-2-yl)benzene]ruthenium(II) tetraphenylborate^[60], (4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine)^[61], 4-[2-(4- methylphenyl)ethynyl]-2,2'-bipyridine^[62], 4-[2-(pyridin-3-yl) ethynyl]-2,2'-bipyridine^[63], 4-(indol-4-yl)-2,2'-bipyridine^[64]et bis(2,2'-bipyridine $\kappa^2 N, N'$)bis(thiocyanato- κN)manganese(II) 2,2'-bipyridine^[65]. μ -Oxalato- $\kappa^4 O^1, O^2: O^1', O^2'$ -bis[aqua(2,2'-bipyridine- κN)(nitrate- $\kappa^2 O, O'$)lead(II)]^[66], (Figure-1-15),

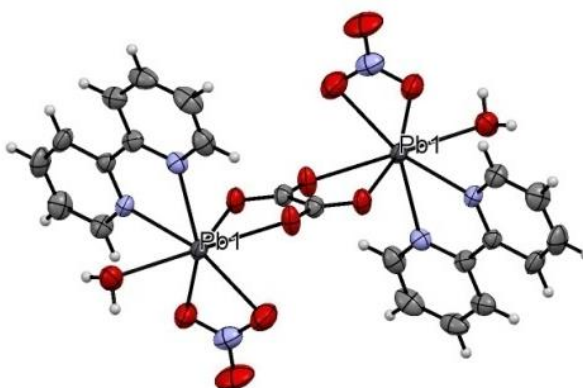


Figure-1-15: Unité asymétrie de complexe μ -Oxalato- $\kappa^4 O^1, O^2: O^1', O^2'$ -bis[aqua(2,2'-bipyridine- κN)(nitrate- $\kappa^2 O, O'$)lead(II)]^[66]

VIII-2- Synthèse de 2,2'-bipyridine [2-(2-pyridyl) pyridine] :

Fritz Blau a décrit la distillation à sec du pyridine-2-carboxylate de cuivre (II) en 1888 et a signalé notamment la perte de gaz (cyanure d'hydrogène) et la formation d'un distillat contenant de la pyridine dans un point de fusion de 70°C (schéma-1-2). Ce dernier a donné une couleur rouge intense avec du FeSO₄^[67]. Il a attribué la structure correcte d'un nouveau composé qu'il a décrit comme α - α -Dipyridyl.

^[58] - V. N Nesterov., J. Hu., E.W. Reinheimer & B. W. Smucker, (2019). IUCr Data 4, x190158

^[59] - K. Heintz., H. Görls & W. Imhof, (2018). Acta Cryst. E74, 341–344

^[60] - R. Thapa & S. M. Kilyanek, (2019). IUCrData. 4, x191006

^[61] - Y. Kusano., K. Ohno & T. Fujihara, (2015). Acta Cryst. E71, o623–o624

^[62] - T. L. Thi Thu., N. N. Bich., H. Nguyen & L. V. Meervelt, (2017). Acta Cryst. E73, 610–615

^[63] - T. L. Thi Thu., N. N. Bich., H. Nguyen & L. V. Meervelt, (2017). Acta Cryst. E73, 610–615

^[64] - T. L. Thi Thu., N. N. Bich., H. Nguyen & L. V. Meervelt, (2017). Acta Cryst. E73, 610–615

^[65] - S. Suckert., I. Jess & Ch. Näther, (2015). Acta Cryst. E71, m3–m4

^[66] - Gang-Hong Pan, Jin-Niu Tang, Zhong-Jing Huang, Long Li & Chun-Mei Zhang, (2012), Acta Cryst, E68, m1310

^[67] - F. Blau, (1888), Die Destillation pyridinmonocarbonsaurer Salze. Ber. Dtsch. Chem. Ges21, 1077–1078

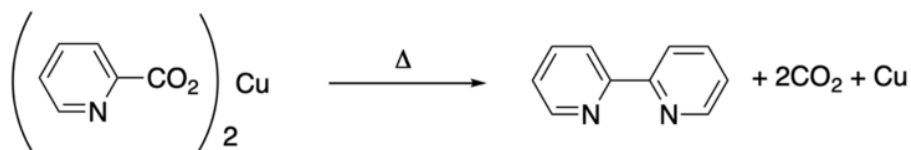


Schéma-1-2 : Réaction de préparation du 2,2'-bipyridine

IX- La chimie supramoléculaire:

La chimie supramoléculaire ; définie par Jean Marie Lehn (prix Nobel de Chimie 1990) comme «la chimie au-delà de la molécule » ^[68], est la chimie des assemblages moléculaires et de la liaison intermoléculaire. Son objectif est de mettre en œuvre et de contrôler les liaisons intermoléculaires non-covalentes comprenant : les liaisons électrostatiques, les liaisons hydrogènes, les liaisons de Van der Waals, les interactions π - π , les interactions de dispersion et les effets hydrophobique et solvophobique.

Le principe des liaisons non covalentes a été établi pour la première fois par Fischer en 1894 ^[69], qui a utilisé le concept de système clé serrure, caractéristique de l'activité enzymatique. Alors que, les premiers systèmes supramoléculaires ont été développés au début des années 1990 par l'équipe de Jean Marie Lehn ^[70].

IX-1- Les interactions non-covalentes :

Les liaisons faibles ou non covalentes constituent la « boîte à outils » de la chimie supramoléculaire ^[71]. Elles sont le plus souvent basées sur des interactions de nature électrostatique (Figure-1-16).

^[68] - J. M. Lehn, (1995), *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*.

^[69]- P. Ball (1994), *Nature*, Volume 371, Issue 6494, pp. 202-203

^[70]-C. Fouquey, J. M. Lehn & A. M. Levelut, (1990), *Advanced Materials*, 254-257.

^[71]- J. W. Steed & J. L. (2009), Atwood, *Supramolecular Chemistry, Second Edition*, Wiley VCH Weinheim.

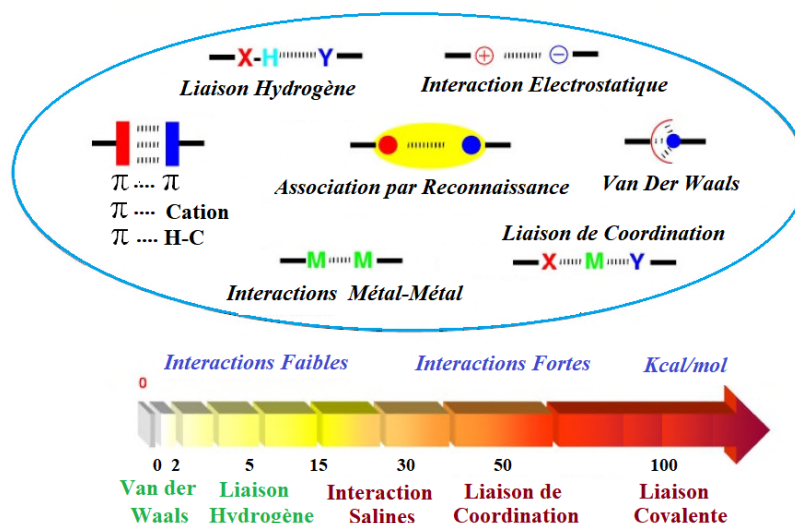


Figure-1-16 : La boîte à outils de la chimie supramoléculaire

IX-2- Les interactions de Van der Waals :

Les interactions de van der Waals proviennent de trois types d'interactions : celles entre deux dipôles permanents, celles entre un dipôle permanent et un dipôle induit et celles entre deux dipôles induits ^[72]. La présence de dipôles induits dans une molécule provient de la délocalisation temporaire des électrons dans le nuage électronique de l'atome suite à l'exposition rapprochée d'une molécule chargée. La présence de dipôles permanents provient de la délocalisation des électrons en raison d'une différence d'électronégativité entre les atomes. Bien que les interactions de van der Waals soient de faible énergie, elles sont importantes en raison de leur très grand nombre dans les interactions moléculaires.

IX-3- Les interactions π - π :

Les interactions entre systèmes π sont courantes dans les systèmes aromatiques et se produisent souvent entre un cycle aromatique pauvre en électrons et un cycle plus riche. Ce type d'interaction est de nature électrostatique et se présente généralement selon deux types de configuration, « face-to-face » et « edge-to-face ».

^[72]-T. E. Creighton, (2003), *Proteins: Structures and Molecular Properties*, Second Edition., W. H. Freeman Company: New York,

Les interactions « face-to-face » sont ainsi responsables de l'arrangement en structure cristalline d'une large variété de cycles aromatiques dont l'exemple le plus courant est l'arrangement des molécules de benzène. Figure -1-17 et Figure-1-18

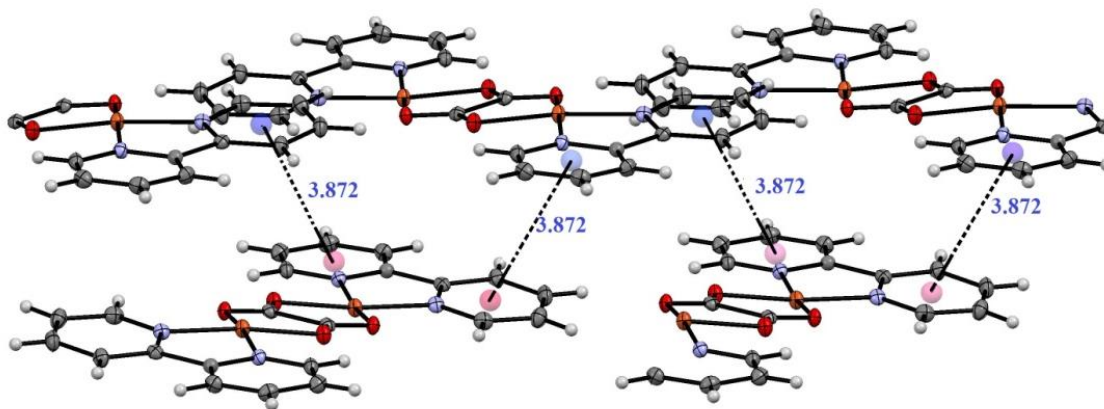


Figure -1-17: Les interactions « face-to-face »

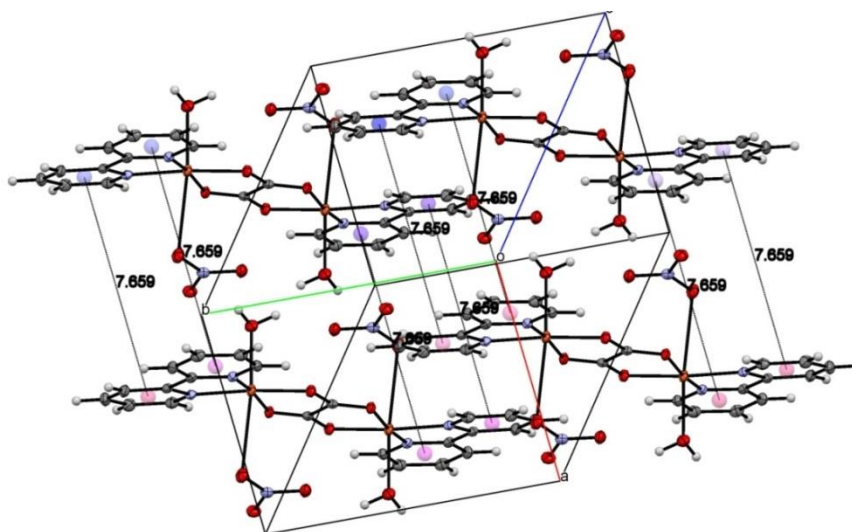


Figure -1-18 : Les interactions « face-to-face » dans la maille

Les interactions « edge-to-face » ont une énergie plus faible et sont le résultat d'interactions entre un atome d'hydrogène chargé positivement et le système π chargé négativement de systèmes aromatiques ^[73,74]. (Figure -1-19).

^[73] - J. C. Ma & D.A. Dougherty, (1997), *Chem. Rev.* 97, 1303-1324.

^[74] - J. W. Steed & J. L. Atwood, (2000), *Supramolecular chemistry*.

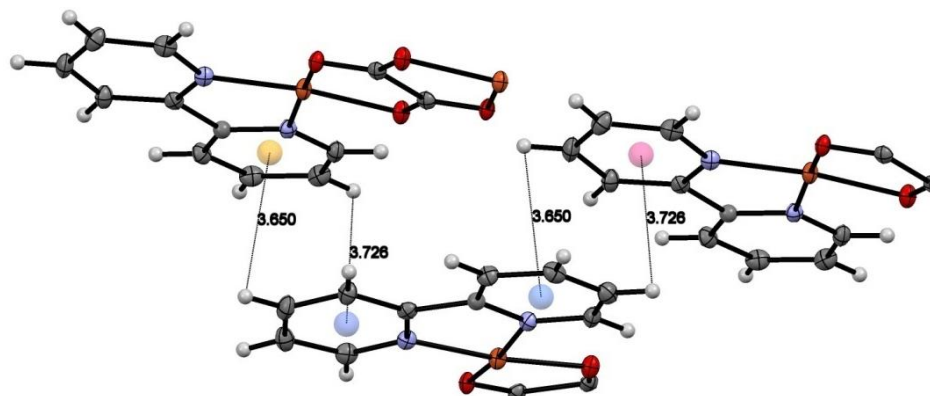


Figure-1-19 : Les interactions « edge-to-face »

IX-4- Les liaisons hydrogène :

La liaison hydrogène est une interaction notée $A-H...B$ qui peut se former d'une façon générale entre un atome d'hydrogène H lié à un atome électronégatif B porteur d'un doublet électronique libres ou bien des électrons π polarisables (*accepteur*). La liaison hydrogène est formée lorsque l'électronégativité définie par Pauling (1939) de l'atome A relatif à l'atome d'hydrogène dans une liaison covalente A-B ^[75].

La liaison On définit hydrogène par trois variables :

- ✓ La distance donneur-hydrogène : A-H
- ✓ La distance Hydrogène-accepteur : H....B
- ✓ L'angle Accepteur-hydrogène-donneur A-H.....B

L'interaction H....B est forte plus l'angle A-H....B est grande et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit ^[76, 77].

La valeur de la liaison hydrogène se situe dans un intervalle dont les limites supérieures et inférieures sont définies par les interactions de Van Der Waals et les liaisons covalentes. Une forte liaison hydrogène ressemble à une liaison covalente alors qu'une liaison hydrogène faible ressemble à une interaction type Van Der Waals. Le tableau-1-2 ci-dessous représente la variation des trois variables caractéristiques de la liaison hydrogène :

^[75]- L. Pauling, (1931). *The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules.* J.Am.Chem.Soc.57, 1367-1400.

^[76]- L. Pauling, (1939), *The nature of the chemical bond.* Cornell University Press, Ithaca : NY. Pp.2-3; P.29

^[77]- L. C. Pauling, (1996), *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society*, Vol. 42, pp. 316-338

Tableau -1-2 : Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faible

	<i>Liaisons fortes</i>	<i>Liaisons modérées</i>	<i>Liaisons faibles</i>
L'interaction D-H...A	Majoritairement Covalente	Majoritairement Électrostatique	Électrostatique
Distances	D-H $\approx$ H...A	D-H < H...A	D-H $\ll$ H...A
H...A (Å)	$\sim 1.2-1.5$	$\sim 1.5-2.2$	2.2-3.2
D...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
D-H...A (°)	175-180	130-180	90-150

IX-4-1- Caractéristiques des liaisons hydrogènes :

A l'état solide, l'empilement des molécules est déterminé par leur forme ainsi qu'une variété de forces intermoléculaires, dont les premiers sont les liaisons hydrogène ^[78].

On peut classer les liaisons hydrogène selon leurs attachements en cinq catégories :

IX-4-1- a- Liaison hydrogène à deux centres :

La liaison hydrogène à deux centres est une liaison presque linéaire avec un seul atome accepteur et un seul atome donneur. Elle est dite à deux centres (Figure-1-20).

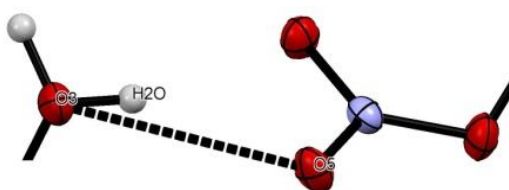


Figure -1-20 : La liaison hydrogène à deux centres

^[78] - G. Albrecht & R. B. Corey, (1939), The crystal structure analysis of glycine. J Am Chem Soc 61:1087-103,

IX-4-1- b- Liaison hydrogène à trois centres :

L'atome d'hydrogène est lié à trois atomes ; avec une liaison covalente et deux liaisons hydrogènes, elle devrait être proche du plan de A, B1 et B2 ; et la somme des angles est proche de 360° . Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques ou r_1 différent de r_2 ^[79] (Figure 1-21).

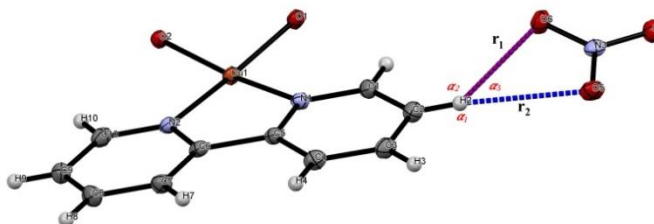


Figure 1-21 : Liaison hydrogène à trois centres

IX-4-1- c- liaison hydrogène chélate :

L'atome d'hydrogène est lié à trois atomes ; une liaison covalente et deux liaisons hydrogène avec deux atomes accepteurs qui sont liés au même atome X ^[80, 81].

Une liaison hydrogène chélate est une liaison à trois centres, où l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes, il existe deux formes

- La première forme un seul donneur avec deux accepteurs. *Figure-1-22. a*
- La deuxième forme deux donneurs avec un seul accepteur. *Figure-1-22. b*

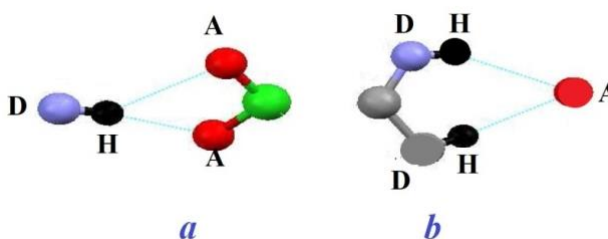


Figure-1-22 : Liaison hydrogène chélate

^[79] - E. M. Arnett & E. J. Mitchell, (1971), Hydrogen bonding VI. A dramatic between proton transfer and hydrogen bonding. *J Am Chem Soc* 93: 4052-53,

^[80] - G. Albrecht & R. B. Corey, (1939), The crystal structure analysis of glycine. *J Am Chem Soc* 61:1087-103,

^[81] - M. Bagieu-Beucher, (1990). *Acta Cryst.* C46, 238-240.

IX-4-1- d- Liaison hydrogène bifurquée:

La combinaison de deux configurations à trois centres conduit à une configuration bifurquée, où ces liaisons à trois centres ne sont pas coplanaires et font un angle de l'ordre de 50° ^[82]. (Figure-1-23).

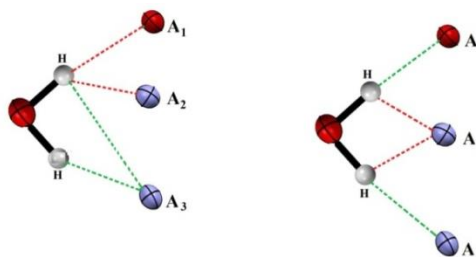


Figure-1-23: Liaison hydrogène bifurquée

IX-4-1-e- Liaison d'hydrogène à quatre centres:

Les liaisons à quatre centres (à trois groupements accepteurs), sont rarement observées dans les structures cristalline (<5%). Les distances H...A sont généralement plus longues que les liaisons d'hydrogène à trois centres et tous les angles A-H...A_i doivent être supérieurs à 90° ^[83] (Figure -1-24).

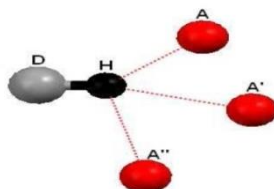


Figure -1-24 : Liaison d'hydrogène à quatre centres

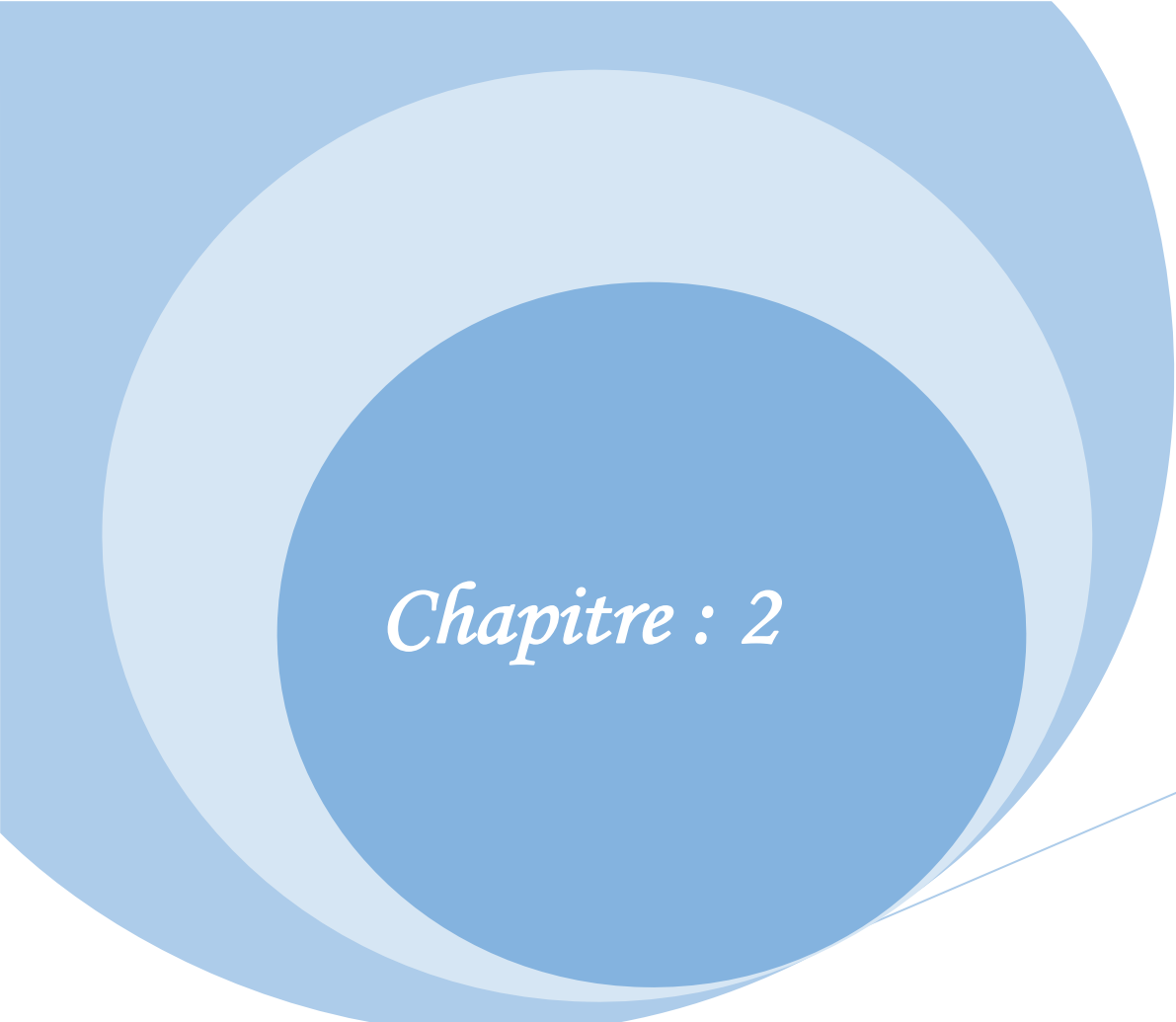
X- Conclusion:

Nous avons donné un aperçu très généralisé sur les complexes à base de cuivre qui présentent de différentes configurations: carrée plane, tétraédrique, pyramidale à base carrée et octaédrique, selon la nature des ligands et les conditions opératoires.

Les complexes sont stabilisés par des liaisons hydrogène et des interactions du type C-H... π ou π ... π intermoléculaire.

^[82]- M. E. Balis, (1968), *Antagonists and Nucleic acids*. New York: American Elsevier.

^[83]-G. R. Desiraju & T. Steiner, (1999), *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press. pp. 2-3, p. 24.



Chapitre : 2

*Rappel bibliographique sur les méthodes
de détermination de la structure*

I- Introduction :

La cristallographie est la branche des sciences exactes qui se consacre à l'étude de la structure de la matière à l'échelle atomique, détermination, classification et interprétation des structures géométriques des cristaux ^[1].

Les solides cristallins sont constitués d'arrangements tridimensionnels périodiques d'atomes, reliés entre eux par des liaisons chimiques qui constituent autant d'oscillateurs atomiques.

Parmi les méthodes à la disposition du chimiste pour l'analyse structurale, la spectroscopie vibrationnelle infrarouge, est un outil précieux porteur d'informations cristallochimiques et dynamiques. Aussi, la diffraction des rayons X est une méthode expérimentale permettant de déterminer la structure cristalline. Ces dernières années les études des cristallographes sont basées aussi sur les calculs théoriques sur les paramètres géométriques de la structure moléculaire.

Dans ce chapitre, nous présenterons des notions sur la diffraction des RX sur monocristal, la théorie de détermination de la structure par la spectroscopie et les méthodes de calcul théoriques.

II- Théorie de détermination de la structure par diffraction de rayon x :**II-1- Étude Du phénomène de diffraction :**

La diffraction est une propriété des ondes qui se manifeste par un changement des directions de propagation de l'onde, lorsque celle-ci rencontre une ouverture ou un obstacle sans changement de la valeur de la longueur d'onde. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques (OEM), de même nature que les ondes radio, la lumière ou les micro-ondes. Ces ondes peuvent être considérées comme des petits paquets d'onde, appelés photons. Nous utilisons la diffraction des rayons X pour obtenir les valeurs des paramètres de maille ainsi que des informations sur la qualité cristalline. Cette analyse permet aussi de déterminer les distances interatomiques, l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins et la détermination de leur distribution électronique.

^[1]-R. Boussebouda, (2010), *Influence de la géométrie de l'anion sur le réseau de liaisons hydrogène dans de nouveaux composés hybrides*, Mémoire de Magistère, Université Mentouri-Constantine,

L'étude des structures cristallines est effectuée généralement avec des échantillons monocristallins, par contre pour la caractérisation des matériaux, on utilise plus des échantillons poly-cristallins ou des poudres. Elle sert aussi à identifier et quantifier les différentes phases cristallisées contenues dans un échantillon de matière solide.

II.1.1 Diffraction X Sur Monocristal :

Un monocristal est un objet macroscopique sans défauts où les atomes sont parfaitement ordonnés dans les trois directions de l'espace. La diffraction des rayons X par les cristaux ^[2,3,4] est un outil privilégié de détermination de la structure tridimensionnelle des molécules (Figure-2-1). En effet, les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes du cristal. Le cristal étant un milieu périodique tridimensionnel, ces ondes diffusées interfèrent et provoquent le phénomène de diffraction. La mesure de ces intensités diffractées donne alors accès aux composantes de Fourier de la densité électronique de la molécule. Une détermination structurale consiste donc à repérer, après un certain nombre d'étapes de calcul, les maxima de densité électronique, que l'on assimile aux positions atomiques.

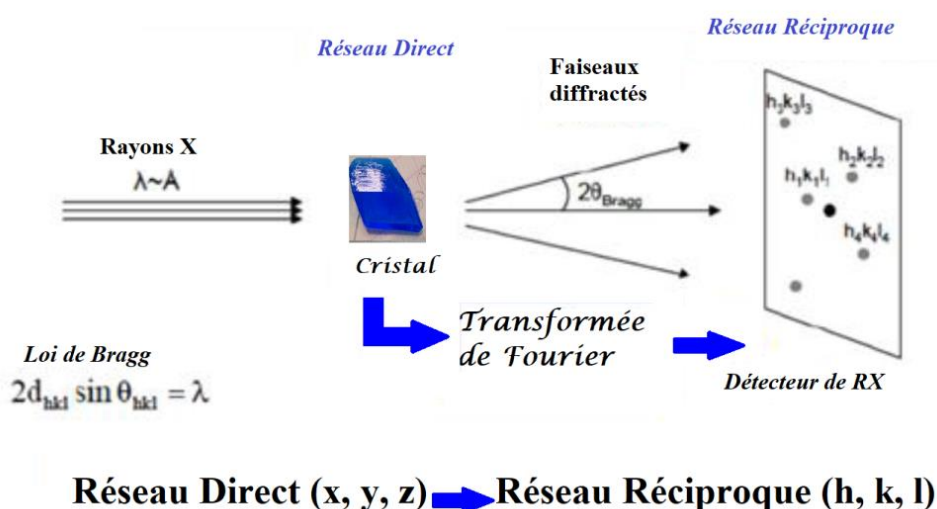


Figure-2-1: Diffraction des rayons X sur monocristal

[2] - A. J. C. Wilson & C. H. Holbrow, (1963), X-Ray Optics, American Journal of Physics 31, 893.

[3] - H. M. Rietveld, (1967), Acta. Cryst. 6, 266,

[4] - M. J. Cooper, (1982), Acta. Cryst, A38, 264-269

Les méthodes expérimentales classiques d'enregistrement sur films de la diffraction des rayons X par un monocristal, tels que : Cristal tournant, Weissenberg, précession pour déterminer des structures complexes ou affiner des structures déjà grossièrement établies [5,6,7] sont dépassées devant les performances des diffractomètres automatiques à monocristal [8] (diffractomètre à quatre cercles).

II.1.2 Conditions générales de diffraction :

Un faisceau de rayons X bombarde un cristal, les ondes sont en partie, transmises et en diffusées par le cristal.

Les ondes diffusées par tous les motifs d'un même plan ne sont en phase (donc interfèrent de façon constructive) que s'il y a réflexion de l'onde sur le plan, autrement dit, s'il y a égalité entre l'angle d'incidence et l'angle de diffusion.

✓ Loi de Bragg

Le rayonnement X diffusé élastiquement par un échantillon cristallin présente des interférences constructives dans un nombre limité de directions. Ce phénomène de *diffraction* est mis en équation par la *loi de Bragg* :

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$$

Nous précisons que d_{hkl} désigne la distance interréticulaire des plans de la famille (hkl), θ est l'angle d'incidence pris à partir de la surface des plans (hkl) et λ la longueur d'onde des photons diffusés. Lorsqu'une famille de plans (hkl) est en condition de diffraction, les faisceaux de rayons X incident et diffracté se trouvent dans une géométrie de réflexion sur ces plans (Figure-2-2). L'angle de diffraction formé entre le faisceau non dévié et le faisceau diffracté est alors égal à $2\theta_{hkl}$.

[5]- J. W. Jeffry, (1971), *Method in X-Rays Crystallography*, Academic Press, London

[6]- M. J. Buërger, (1958), *X-Ray Crystallography*, New York

[7]- A. Guinier, (1964), *Théorie et techniques de la radiocristallographie*, Dunod, Paris, 87-1 pp. 120-121

[8]- C. Kittel, (1985), *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York.

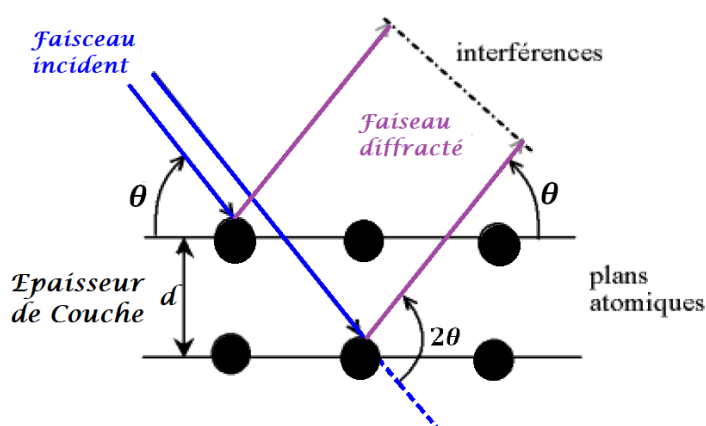


Figure-2-2: Loi de Bragg, réflexion par les plans réticulaires.

II.2 Facteur de diffusion atomique :

On appelle facteur de diffusion d'un atome j (noté f_j), la somme des amplitudes diffusées par tous les électrons qui le constituent. Ce facteur dépend de la température et de l'angle de diffraction. Si on prend comme unité d'amplitude l'amplitude diffusée par un électron, et si on désigne par Z le nombre d'électrons de l'atome, on constate que f ne prend sa valeur maximale Z que pour un angle de diffraction 2θ nul.

En effet, à l'échelle de la maille, l'atome n'est pas ponctuel. Les ondes diffusées par les électrons, en phase pour $\theta=0$, présentent un déphasage pour $\theta \neq 0$ (Figure-2-3). Ce déphasage augmente avec θ . Si l'atome était ponctuel, on aurait $f=Z$ quel que soit.

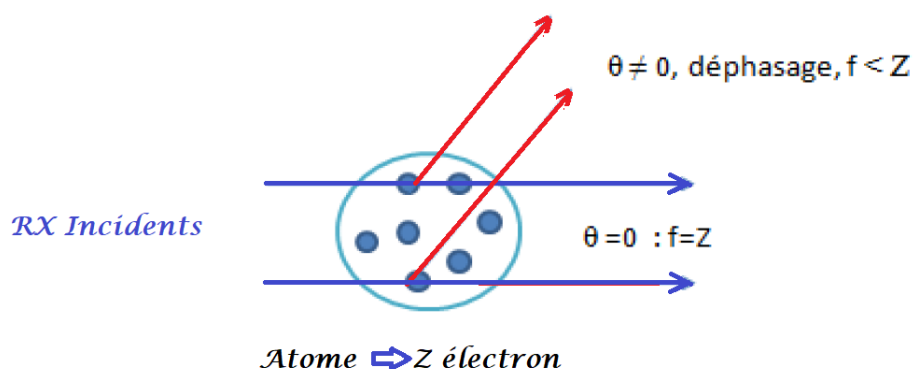


Figure-2-3: déphasage des ondes diffusées par les électrons

Le facteur de diffusion f_j est donné par les tables internationales de cristallographie en fonction de $\sin \theta / \lambda$, où λ est la longueur d'onde de la radiation X utilisée. Figure-2-4 montre que la contribution des électrons de l'atome j à la diffraction diminue quand l'angle θ augmente.

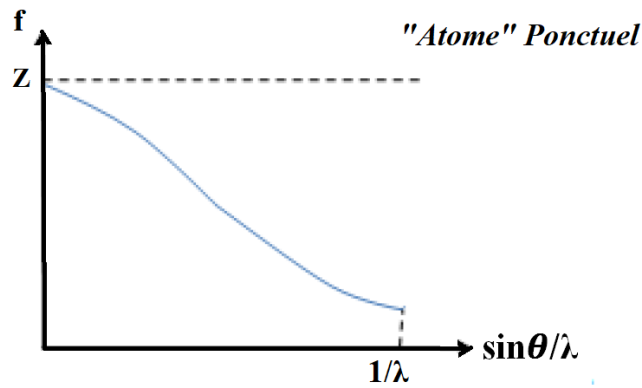


Figure-2-4: variation du facteur de diffusion avec l'angle de diffraction

II.3 Facteur de structure :

Le facteur de structure dépend de la nature chimique des atomes présents dans la maille. Il est défini comme étant la somme de toutes les contributions atomiques affectées dont chacune est dépendante par son déphasage direct de la position de l'atome j dans la maille.

$$F = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i\varphi_j)$$

N : Le nombre d'atome par maille ;

f_j : Le facteur de diffusion de l'atome j ;

φ_j : Le déphasage entre les différents atomes de la maille formulé par :

$$\varphi_j = 2\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)$$

Où x_j , y_j et z_j sont les coordonnées de l'atome j .

Le facteur de structure s'écrit donc :

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(i2\pi(h.x_j + k.y_j + l.z_j))$$

Cette somme des contributions de chaque atome peut se représenter dans le plan complexe par des vecteurs (Figure-2-5).

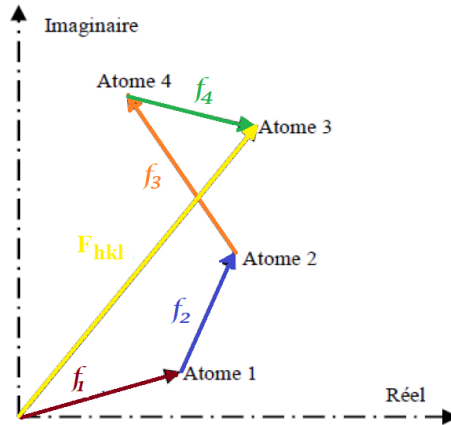


Figure-2-5: facteur de structure en fonction des facteurs de diffusion atomique.

Lorsqu'un cristal entre en condition de diffraction sur les plans (hkl), l'intensité diffractée I_{hkl} devient non-nulle et égale à F_{hkl}^2 .

II.4 Quelques notions théoriques sur la résolution et affinement de la structure :

II.4.1. Théorie de la résolution structurale :

L'expérience de diffraction des rayons X nous donne des réflexions dont l'amplitude $I_{hkl} = |F_{hkl}^2|$ est en relation avec la fonction densité électronique par l'expression ^[9] :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Où V est le volume de la maille élémentaire.

^[9] - W. Pauli, (1940), Phys. Rev. 58, 719,

Le facteur de structure F_{hkl} est une grandeur complexe. Si l'on désigne par φ_{hkl} la phase du facteur de structure, la densité électronique s'écrira :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{[\varphi_{hkl} - 2\pi i(hx + ky + lz)]}$$

L'expérience fournit seulement un nombre fini de modules de facteurs de structure. Nous n'avons aucune information directe sur les phases correspondantes à ces facteurs. Par conséquent, sous la forme de l'équation précédente la densité électronique ne peut être calculée à partir des seules observations expérimentales et le problème, en principe insoluble, formulé en ces termes est connu sous le nom du problème de la phase.

Le problème de la phase provient du fait que cette information manquante est nécessaire et doit être obtenue par un moyen ou un autre. Les méthodes de calcul maintenant de phase sont largement employées et sont automatisées à un point tel que la plupart des programmes fonctionnent en "technique de boîte noire". Les données brutes entrent d'un côté et la structure en partie résolue apparaît de l'autre ^[10,11,12].

Généralement dans le cas des monocristaux organiques les méthodes principales pour déterminer le modèle structurale sont les méthodes directes, ou qu'il n'y a pas d'atome lourds pour appliquer d'autres méthodes tel que la Patterson...etc

II.4.2. Les méthodes directes :

Les méthodes directes sont généralement utilisées pour obtenir une bonne approximation des phases de facteurs de structure. Elles sont également appelées les méthodes mathématiques, car elles sont basées en grande partie sur les calculs de statistique et de probabilités pour la détermination des phases. La connaissance des phases permet alors de calculer la densité électronique et de déduire les positions atomiques. Elles sont basées sur des hypothèses très simples :

^[10]- C. Giacovazzo, (1980), *Direct methods in crystallography*, Academic Press, London.

^[11]- G.M. Sheldrick, (1990). *Acta Cryst. A* 46, 467-473.

^[12]- M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna & D. Viterbo, (1989), *J. Appl. Cryst.*, **22**, 389-393

- ✓ La densité électronique est positive partout dans l'espace.
- ✓ les atomes sont des objets séparés. La densité électronique est fortement à leur position.
- ✓ les amplitudes des facteurs de structures contiennent des informations sur leurs phases.

Les méthodes directes font le plus souvent usage des grandeurs U et E liées directement aux facteurs de structures par :

$$U(hkl) = \frac{F_{hkl}}{\sum_l^n f_j}$$

$$|E(hkl)|^2 = \frac{F_{hkl}^2}{\sum_l^n f_j^2}$$

- U : appelé le facteur de structure unitaire ;
- E : appelé le facteur de structure normalisé.
- n : nombre d'atomes par maille ;
- f_j : facteur de diffusion de l'atome j .

Les méthodes directes permettent de localiser les atomes. La synthèse de Fourier appelée différence itérative donne les positions des atomes restants et est calculée par a relation suivante :

$$\rho_{obs} - \rho_{cal} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l [|F_{obs}| - |F_{cal}| e^{-2\pi(hx+ky+lz)}]$$

- ρ_{cal} exprime la densité électronique calculée à partir des positions déterminées lors de la résolution, c'est-à-dire à partir des facteurs de structure calculés F_{cal} ;
- ρ_{obs} : est la densité électronique calculée à partir des facteurs de structure observés. F_{obs}

III- Résolution structurale :

III.1. Détermination du groupe d'espace :

Un point critique de la résolution structurale est la détermination du groupe d'espace. Elle se fait d'ailleurs parallèlement à celle du groupe ponctuel, pour les groupes de symétrie plus haute que la symétrie orthorhombique. Pour cela, on étudie les conditions d'extinctions systématiques. On peut aussi examiner la fonction de Patterson (décrite dans le paragraphe suivant). En effet, les pics de Patterson se concentrent dans l'espace réciproque autour d'axes et de plans

caractéristiques du groupe d'espace. Si plusieurs groupes sont encore possibles à l'issue de cet examen, il faut essayer de résoudre la structure dans les différents systèmes, surtout lorsque les extinctions systématiques n'arrivent pas à trancher entre un groupe centrosymétrique et un groupe non centrosymétrique.

III.2. Résolution structurale :

Le traitement des intensités enregistrées permet à travers diverses opérations détaillées ci-dessous, d'accéder à la répartition de la densité électronique $\rho(x,y,z)$ dans la maille, c'est-à-dire aux positions atomiques (x_j, y_j, z_j) .

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{[\varphi_{hkl} - 2\pi i(hx + ky + lz)]}$$

L'intensité de diffraction I_{hkl} d'une réflexion d'indice hkl peut s'exprimer par :

$$I_{hkl} = F_{hkl} F_{hkl}^* = |F_{hkl}|^2$$

F_{hkl} est le facteur de structure. C'est un nombre complexe qui correspond à l'amplitude de l'onde diffractée à un nœud hkl du réseau réciproque :

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\alpha}$$

Les mesures de I_{hkl} , données par le diffractomètre, permettent donc de connaître le module du facteur de structure $|F_{hkl}|$, mais le terme de phase $e^{i\alpha}$ reste inconnu, car il dépend des coordonnées des positions atomiques (x_j, y_j, z_j)

Tous les calculs informatiques concernant la résolution structurale et l'affinement des structures étudiées ont été effectués avec le programme ShelXL-2016 ^[13].

^[13] -G.M. Sheldrick, (2015), Acta Cryst.C71, 3–8.

III.3. Affinement :

L'étape précédente permet de placer approximativement les atomes dans la maille, mais il faut affiner leurs positions. On cherche à minimiser la quantité

$$P = \sum_{hkl} w(|F_c| - |F_o|)^2$$

Par moindres carrés sur tous les facteurs de structures observés F_o et calculés F_c

$$w = \frac{1}{\sigma(F_o)^2 + 1 \cdot 10^{-4} F_o^2}$$

w : Est le schéma de pondération. Il tient compte de l'importance de l'erreur σ associée à chaque F_o . Plus l'erreur est grande, moins sa part est importante dans le calcul du facteur d'accord. Les facteurs d'accord (ou facteurs de reliabilité) R et R_w

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad \text{et} \quad R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum_{hkl} w F_o^2}}$$

Doivent donc être les plus petits possibles. R et R_w donnent avoir des valeurs inférieures à 10 % pour considérer qu'une structure est bien résolue.

III.4. Détermination de la position des atomes d'hydrogène :

Il est aussi possible de localiser les atomes d'hydrogène parmi les derniers résidus d'une carte Fourier différence en fin d'affinement, et ainsi de vérifier et préciser les calculs de valence. Cette recherche directe est facilitée en calculant la Fourier différence avec les réflexions à bas θ (généralement pour $\sin\theta/\lambda < 0,5$) qui contiennent l'information sur les atomes d'hydrogène. Cette détection est d'autant plus précise que la liaison hydrogène est forte, donc les atomes d'hydrogène bien localisés (typiquement pour $U_{iso} < 0,04 \text{ \AA}^2$), sont généralement stabilisés par des liaisons covalentes ou par des interactions très fortes.

III.5. Vérification de la résolution structurale :

On considère que la résolution structurale est achevée si **R** et **R_w**, calculés avec les valeurs de F pour lesquels $I \geq 2\sigma(I)$, sont inférieurs à 10 %. Il faut aussi s'assurer que l'affinement converge (erreurs sur les paramètres inférieures à 1%) et qu'il n'y a pas de corrélation excessive entre les paramètres. Pour cela, il faut au minimum 10 réflexions indépendantes par paramètre affinés. Il faut également que les résidus électroniques s'il y en a soient situés autour des atomes de l'élément le plus lourd de la structure et soient d'une intensité inférieure à 10% de la masse atomique de cet élément.

Il convient ensuite de vérifier la cohérence chimique de la structure proposée, notamment en termes d'électro neutralité (en s'appuyant sur les calculs de valence et des formules chimiques) et des distances interatomiques. Enfin, un soin particulier doit être accordé à l'observation des paramètres de déplacement atomique. En effet, une valeur d'agitation isotrope équivalente négative (ou avec des valeurs d'agitation anisotrope physiquement impossibles) ou au contraire trop élevée, peuvent indiquer des erreurs dans le modèle structural ou un cristal de mauvaise qualité: mauvaise attribution d'atome, mauvaise maille, mauvais groupe d'espace, déplacement d'origine, phénomène de désordre. ^[14]

Le traitement des données collectées est effectué à l'aide de la suite des programmes disponibles dans WINGX ^[15] (Figure-2-6).

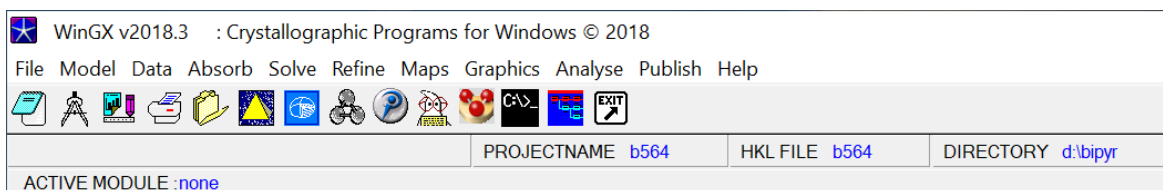
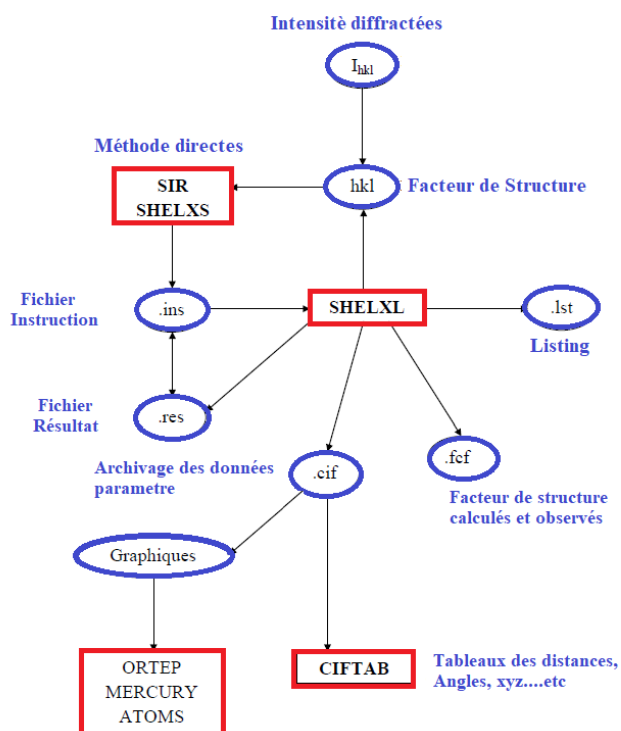


Figure-2-6 : Interface du WINGX

^[14] - P. Muller, R. Herbst-Irmer., A. L. Spek., T. R. Schneide & M. R. Sawaya, (2006), *Crystal StructureRefinement A Crystallographer's Guide to SHELXL*, Oxford University Press,

^[15]- L. J. Farrugia, (2012), *J. Appl.Cryst.* 45, 849–854

Figure-2-7 : Organigramme général de Détermination Structurale par ShelXL-2016 ^[16].

IV- *Théorie de détermination de la structure par la spectroscopie :*

IV.1. *Introduction :*

Technique de spectroscopie vibrationnelle d'absorption infrarouge (IR), est non seulement complémentaires à d'autres méthodes de caractérisation de la matière (par exemple la spectroscopie de masse, la Résonance magnétique nucléaire (RMN)), mais fournit aussi des informations, inaccessibles par d'autres techniques, sur la structure, la composition moléculaire, et les interactions au sein d'un échantillon. Cette technique est de plus en plus utilisée dans le domaine de l'industrie, notamment pour l'identification et la caractérisation des molécules dans le cadre du contrôle qualité.

^[16] -G.M. Sheldrick, (2015), ActaCryst. **C71**, 3–8.

La spectroscopie vibrationnelle est un outil d'analyse qui permet de déterminer la composition chimique d'une substance (solide, liquide ou gaz) par l'interaction entre une onde électromagnétique excitatrice et les liaisons moléculaires qui la composent. Elle fournit des informations qualitatives et quantitatives de l'échantillon étudié.

IV.2. Les modes de vibrations moléculaires :

Dans une molécule, les atomes sont liés entre eux par l'intermédiaire des liaisons (covalente, ionique, Van der Waals...). Si la molécule est dans son état fondamental (état de stabilité maximale), les atomes sont quasiment figés dans leur position d'équilibre. En revanche, si un facteur extérieur vient perturber la molécule, un photon par exemple, les atomes ont la possibilité de vibrer autour de leur position d'équilibre si ce photon peut être absorbé. Il est également possible d'observer des mouvements de rotation des atomes autour du centre de masse de la molécule.

Les vibrations moléculaires dépendent de la géométrie de la molécule, des atomes qui la composent et de la nature des liaisons entre les atomes. En étudiant ces vibrations, on est par conséquent capable d'extraire des informations sur la structure de la molécule. Ceci forme la base de la spectroscopie vibrationnelle.

Une vibration moléculaire se produit lorsque les atomes d'une molécule sont dans un mouvement périodique pendant que la molécule dans son ensemble subit un mouvement de translation et de rotation. La fréquence du mouvement périodique est appelée fréquence de vibration. Une molécule non-linéaire constituée de n atomes possède $3n-6$ modes normaux de vibration, alors qu'une molécule linéaire n'en possède que $3n-5$, puisque la rotation autour de son axe moléculaire ne peut être observée. Une molécule diatomique ne possède ainsi qu'un mode normal de vibration. Les modes normaux des molécules poly-atomiques sont indépendants les uns des autres, chacun d'entre eux impliquant des vibrations simultanées des différentes parties de la molécule.

Les vibrations simples peuvent être classées en deux grands groupes : les vibrations d'élongation (stretching) et les vibrations de déformation (bending) et qui se déclinent en fonction de leur symétrie.

IV.2.1. Élongation :

Appelée aussi vibration de valence ou "stretching", ce mode concerne la vibration de la molécule le long de l'axe des liaisons. Ce mouvement implique une variation de la distance interatomique.

Les vibrations d'élongation sont représentées par «v». Ces vibrations se situent dans la région du spectre allant de 4000 à 1000 cm^{-1} . Ce mode de vibration peut être symétrique ou asymétrique (Figure-2-8):

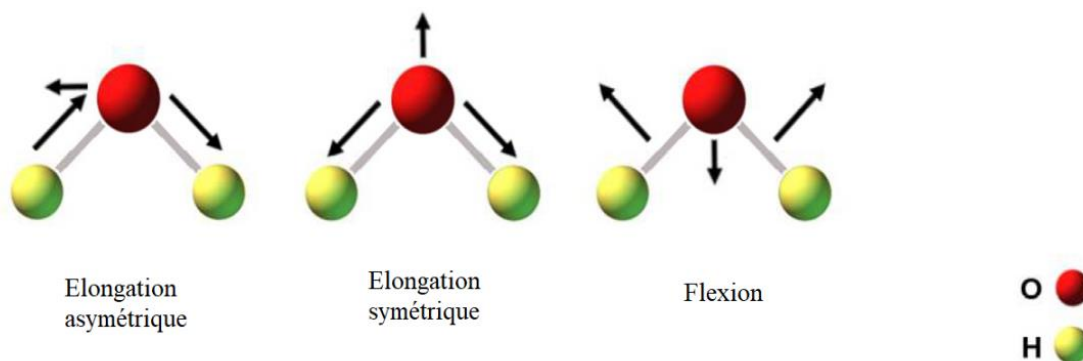
- Vibration symétrique (ν_s): C'est une vibration avec conservation de la symétrie moléculaire.
- Vibration asymétrique (ν_{as}): C'est une vibration avec une perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule ce qui exige plus d'énergie

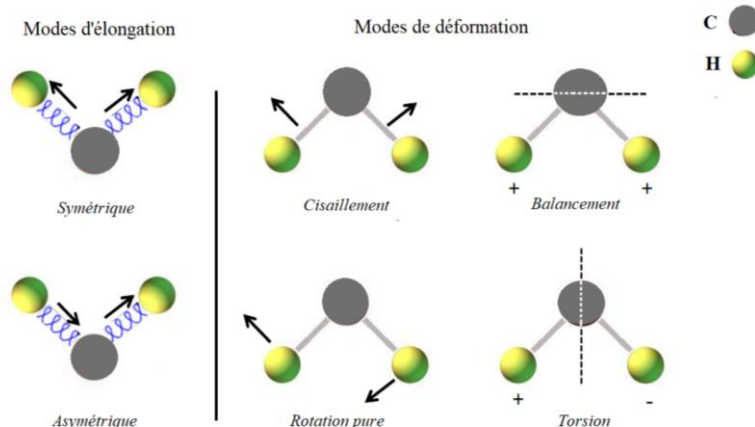
$$\nu_{as} > \nu_s$$

IV.2.2. Déformations dans et hors du plan :

Considérons la molécule H_2O (Figure-2-8.a). En plus de la vibration d'élongation, l'angle des liaisons peut varier : il y a flexion ou déformation. Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante. Ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan des deux liaisons concernées ou hors du plan.

La Figure-2-8 présente les modes de vibrations fréquemment rencontrés en spectroscopies vibrationnelles pour deux molécules H_2O et CH_2 —:

**a- Des différents modes de vibration de H_2O**



b- Des différents modes de vibration de CH_2 –

Figure-2-8 : Les modes de vibrations moléculaires des molécules H_2O et CH_2 –

Les vibrations de *déformations* sont d'intensité plus faible que celle d'élongation. Elles sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins.

V- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

V.1. Principe de la spectroscopie IR :

La spectroscopie IR est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions. Dans le cas de molécules biologiques, elle permet de détecter des variations spectrales liées à différents constituants macromoléculaires comme les acides nucléiques, les lipides, les glucides ou encore les protéines présents dans le spécimen étudié, de façon qualitative et quantitative. Notons que seule une molécule ayant une variation de son moment dipolaire, peut être active en IR.

La région infrarouge est localisée entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes (Figure-2-9). Le domaine infrarouge s'étend de $0,8 \mu\text{m}$ à $1000 \mu\text{m}$. Il comprend 3 zones :

- le proche infrarouge ($0,8$ à $2,5 \mu\text{m}$ soit 12500 - 4000 cm^{-1}),
- le moyen infrarouge ($2,5$ à $25 \mu\text{m}$ soit 4000 - 400 cm^{-1}),
- le lointain infrarouge (25 à $1000 \mu\text{m}$ soit 400 - 10 cm^{-1}).

Le spectre infrarouge représente l'absorbance «A» en fonction de la longueur d'onde «λ» qui est traditionnellement exprimée sous la forme du nombre d'onde «ν».

- $\nu = 10^4/\lambda$ en cm^{-1}

- Avec λ en μm .

Les régions du proche IR et du lointain IR ont suscité un certain intérêt et ont été utilisées dans plusieurs études. Cependant, le moyen IR reste le plus adapté et le plus utilisé pour l'étude de la composition moléculaire d'un échantillon.

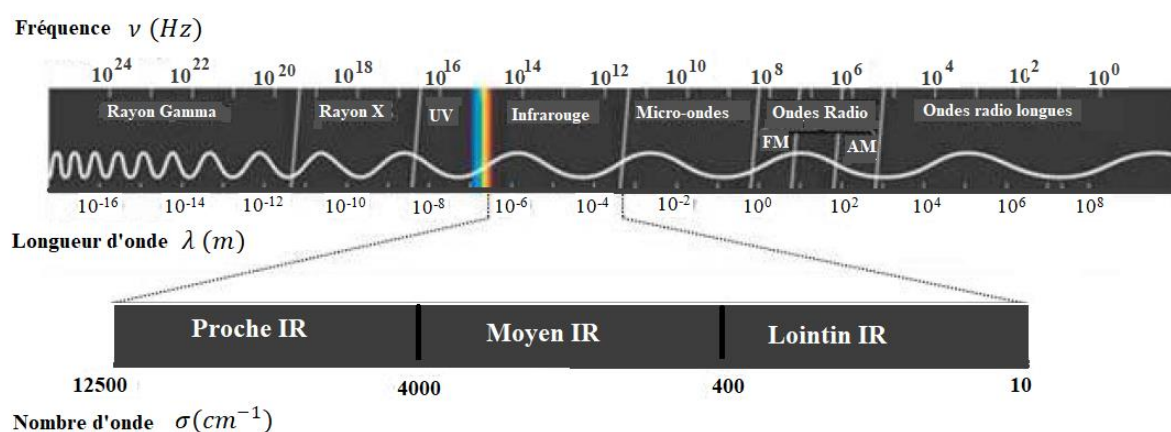


Figure-2-9 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique Spectromètre IRTF

Un spectromètre IRTF comporte essentiellement 5 parties comme montré dans la Figure-2-10:

- ✓ Une source lumineuse polychromatique, type Globar
- ✓ Un interféromètre, un dispositif permettant de moduler le signal et générer les interférences
- ✓ Un compartiment échantillon
- ✓ Un détecteur ou capteur photosensible
- ✓ Un convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

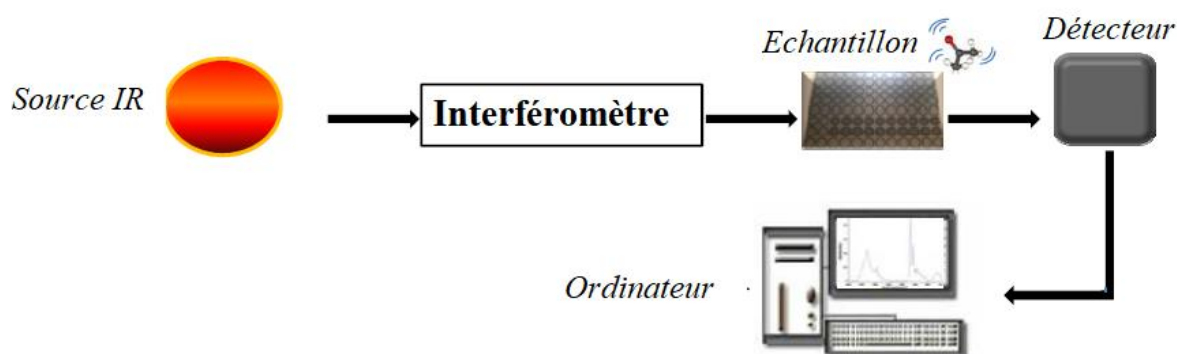


Figure-2-10: Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre IRTF.

L'interféromètre est l'élément essentiel d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Il permet de mesurer toutes les fréquences simultanément. L'interféromètre le plus connu est l'interféromètre de Michelson qui se compose de deux plans perpendiculaires à l'axe optique (Figure-2-11). Ce dispositif est composé d'un miroir fixe et d'un miroir mobile qui peut se déplacer le long de l'axe optique.

Une source émet un faisceau de lumière infrarouge qui est divisée en deux parties grâce à une lame séparatrice comportant une face semi-réfléchissante. La moitié du faisceau est réfléchi et l'autre moitié est transmise. Chacun de ces deux faisceaux est ensuite réfléchi par les miroirs puis retombe sur la séparatrice où les deux faisceaux se recombinent, mais les différences de chemin optique créent des interférences constructives et destructives formant l'interférogramme. Le faisceau recombiné traverse l'échantillon qui absorbe à différentes longueurs d'onde, caractéristiques de son spectre et qui sont soustraites de l'interférogramme. Le faisceau est recueilli par un détecteur qui voit une variation de l'énergie en fonction du temps pour toutes les longueurs d'onde simultanément. Un faisceau laser (He:Ne) y est superposé et sert de référence pour le fonctionnement de l'appareil, c'est-à-dire pour la conversion analogique-digitale. L'interférogramme, qui représente l'intensité en fonction du temps (ou distance), est ensuite converti en un spectre infrarouge, représenté par l'intensité en fonction de la fréquence, par une transformation mathématique appelée transformée de Fourier (TF), d'où la dénomination «Infrarouge à transformée de Fourier».

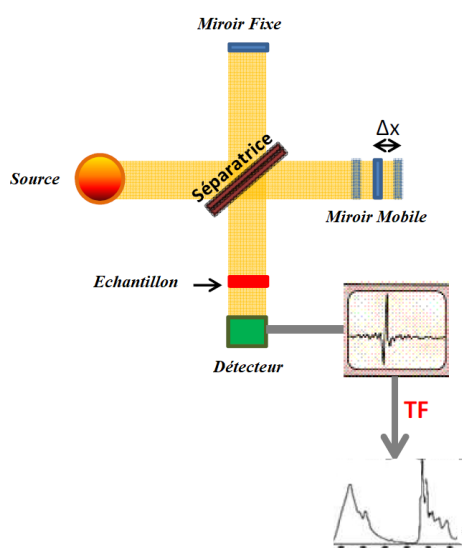


Figure-2-11 : Schéma d'un interféromètre de Michelson

Deux modes de mesure sont généralement possibles en spectroscopie IR : la transmission et la réflexion (Figure-2-12).

- En mode « transmission », le faisceau infrarouge passe à travers l'échantillon et l'énergie provenant de ce dernier est mesurée. Le signal est recueilli et envoyé au détecteur. En effet, avant l'échantillon, l'intensité de la lumière est I_0 . Elle est égale à I après avoir traversé l'échantillon. On obtient alors une transmission $T = I/I_0$. L'absorbance est donc :

$$A = -\log T = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Ce mode de mesure nécessite l'utilisation de supports transparents dans le moyen infrarouge et peu absorbant. Il en existe une multitude parmi ceux-ci, le fluorure de calcium (CaF_2), le bromure de potassium (KBr), le sélénure de zinc (ZnSe), le fluorure de baryum (BaF_2) et le germanium (Ge). Avant toute mesure, une référence doit être enregistrée sur le support vide.

- En mode réflexion, la lumière infrarouge est réfléchiée par l'échantillon. Le rayonnement incident est collecté par la même optique et ensuite acheminé vers le détecteur. Dans cette configuration, le signal est alors exprimé en % de réflexion par rapport au "100% de réflexion" obtenu en présentant un échantillon de "référence" considéré comme réfléchissant à 100% (par exemple : miroir en or ou en argent). Sur des échantillons de surface non homogène ou rugueuse, ou de poudres, il s'agit alors de réflexion "diffuse".

Sur des échantillons polis ou de surface très plane, la réflexion "spéculaire" est largement prépondérante (comportement miroir), le faisceau réfléchi est monodirectionnel (Figure-2-12).

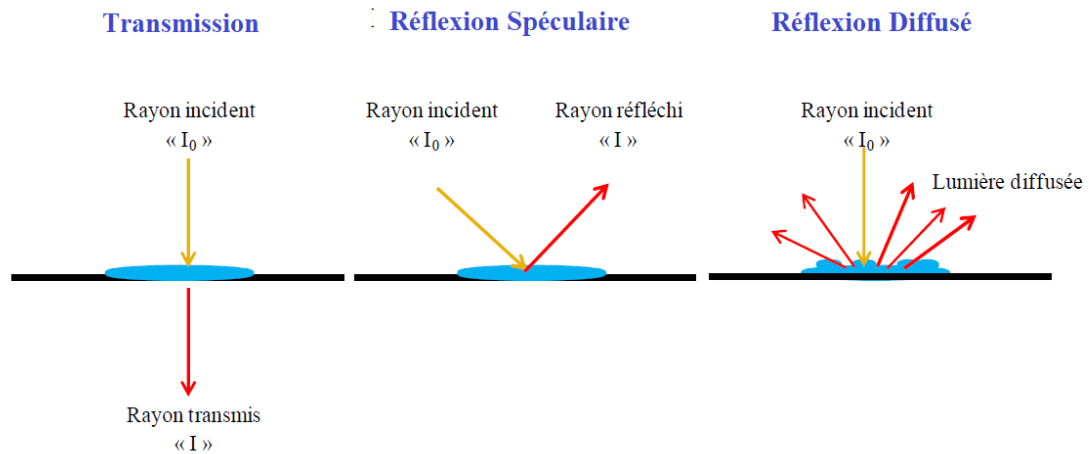


Figure-2-12 : Schéma simplifié des modes d'acquisition spectrales en spectroscopie IR.

V.2. Génération d'un spectre IRTF :

Un spectre infrarouge est obtenu selon les étapes illustrées dans la Figure-2-13 :

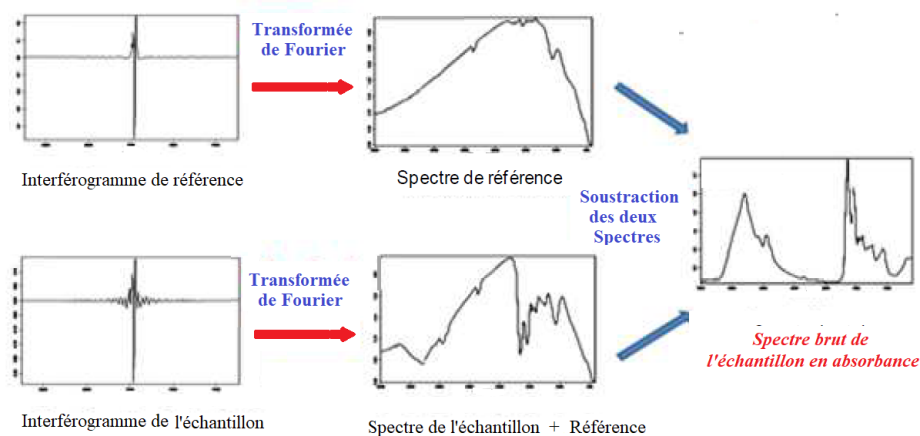


Figure-2-13 : Schéma montrant les étapes de l'obtention d'un spectre IRTF.

La première étape est l'enregistrement d'un interférogramme de référence sur le support porte-échantillon (spectre de référence), ensuite le spectromètre procède à l'enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de l'échantillon à analyser. Ces deux signaux sont ensuite transformés par l'équation mathématique de transformée de Fourier en spectres. Le spectre

infrarouge de l'échantillon est obtenu après la soustraction des deux spectres [(spectre (échantillon+ référence) –spectre de référence)].

Le spectre IRTF a la caractéristique de fournir des informations qualitatives et quantitatives de l'échantillon analysé :

- ✓ Informations qualitatives : L'échantillon absorbe à des longueurs d'onde précises et qui sont caractéristiques des groupements chimiques qui le composent.
- ✓ Informations quantitatives : L'intensité d'absorption à une longueur d'onde précise est proportionnelle à la concentration du groupement chimique qui est à l'origine de cette absorption (mesure de l'aire du pic caractéristique).

V.3. Résolution spectrale :

Ce paramètre est illustré sur la Figure-2-14. Un écart « d » entre deux bandes sur l'échelle des nombres d'onde est observable lorsqu'une modulation périodique de « $1/d$ » est constatée sur l'interférogramme : pour obtenir une séparation correcte de « d » entre deux bandes dans le domaine des nombres d'onde, il faut au minimum mesurer l'interférogramme sur une distance $D=1/d$

La résolution spectrale est un paramètre très important qui définira la précision du signal enregistré. C'est-à-dire, plus la résolution est grande, plus le spectre est bien défini. On observera alors le maximum de détail de l'enregistrement. La résolution (en cm^{-1}) est liée au parcours du miroir mobile et est donc un paramètre que l'on réglera selon le type de précision d'analyse que l'on désire. L'appareil effectue une mesure tous les $X \text{ cm}^{-1}$ du spectre infrarouge. X est définie en début de mesure.

Exemple : pour une résolution spectrale de 4 cm^{-1} il faudra au minimum un déplacement du miroir mobile de 0,25 cm.

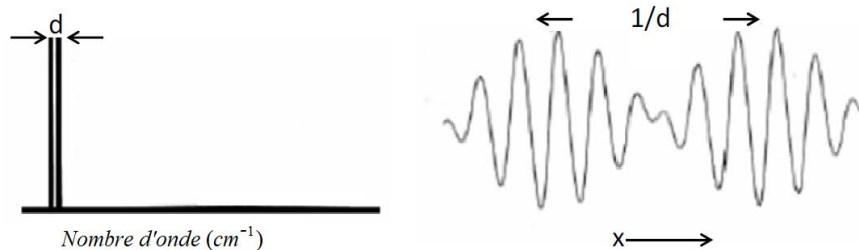


Figure-2-14 : Distance « d » entre deux signaux spectraux et l'interférogramme Correspondant.

VI- Les méthodes de calculs théoriques :

VI.1. L'équation de Schrödinger

La chimie quantique concerne le développement et l'utilisation de méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger ^[17,18] décrivant le mouvement des électrons et des noyaux constitutifs de tout système moléculaire. En résolvant l'équation (indépendante du temps) :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

Où est l'hamiltonien, on obtiendra l'énergie totale E et la fonction d'onde Ψ du système, à partir de laquelle il sera possible de déterminer toutes les informations sur le système étudié. Il n'est cependant pas possible de résoudre exactement une telle équation et des approximations ont donc dû être introduites dans la théorie quantique proposée dès les années 1920 afin de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger de façon approchée.

L'hamiltonien, pour un système de N noyaux et ne électrons, par exemple pour un agrégat isolé, s'écrit :

$$\hat{H} = - \sum_{k=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l>k}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_{kl}} - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \cdot \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

1

2

3

4

5

1. Operateur cinétique des électrons
2. Operateur d'attraction des électrons par les noyaux
3. Operateur de répulsion électrostatique les électrons
4. Operateur cinétique des noyaux
5. Operateur de répulsion électrostatique entre les noyaux

Où les noyaux sont désignés par A, B et les électrons par k, l. On utilisera par la suite les unités atomiques: dans ce système d'unités $m_e = 1$; $\hbar = 1$; $e = 1$ et $4\pi\epsilon_0 = 1$.

^[17] - E. Schrödinger, (1926) Ann. Phys, 79, 489.

^[18] - E. Schrödinger, (1926), Ann. Phys, 79, 361

VI.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, Born et Oppenheimer ^[19,20] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1) en découplant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ **1836** fois moindre que celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

En d'autres termes, pour une conformation $\mathcal{R}$ donnée des noyaux, les propriétés électroniques du système sont obtenues à partir de la partie électronique de la fonction d'onde. Cela revient à résoudre deux équations de *Schrödinger*, l'une pour la partie électronique, en considérant les noyaux fixes, et l'autre pour la partie nucléaire, avec un potentiel électronique dépendant de $\mathcal{R}$. La fonction d'onde approchée du système, solution de l'équation de *Schrödinger* dans l'approximation de *Born et Oppenheimer*, peut alors s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions:

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi_N(\mathbf{R}) \quad (2)$$

Où $\Psi_N(\mathbf{R})$ est la fonction d'onde nucléaire, $\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions $\mathbf{R}$ des noyaux figés, $\mathbf{r}$ et $\mathbf{R}$ étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.

On peut faire la séparation suivante :

$$H = H_N + H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

$$\text{Avec : } H_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{Opérateur nucléaire}$$

$$\text{Et } H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_e} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad \text{Opérateur électronique}$$

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l>k}^{n_e} \frac{1}{r_{kl}}$$

^[19] - G. Leibfried & W. Ludwig, *Theory of Anharmonic Effects in Crystals*

^[20] - M. Born & R. Oppenheimer, (1927), *Ann. Physik*, 84, 457.

L'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \cdot \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3)$$

La fonction d'onde $\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est une fonction propre de l'opérateur électronique H_e avec la valeur propre $\varepsilon(\mathbf{R})$, pour des positions $\mathbf{R}$ des noyaux figées. Pour une conformation $\mathcal{R}$ donnée, l'énergie totale vaut :

$$U(\mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions $\mathbf{R}$ des noyaux immobiles.

L'ensemble des conformations $\mathcal{R}$ des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle appelée «surface de Born-Oppenheimer (BO) ». Il s'agira d'une fonction à $3N-6$ variables ($3N-5$ pour les molécules linaires) dont les minima correspondent aux géométries stables de la molécule. Au minimum de plus basse énergie correspond la géométrie à l'équilibre de la molécule. La détermination de $U(\mathbf{R})$ et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface BO. La connaissance de la fonction d'onde électronique permet de calculer des propriétés telles que le moment dipolaire et la polarisabilité dipolaire statique.

Le mouvement des atomes est alors régi par une équation de *Schrödinger* où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée à partir de l'équation (3) :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + U(\mathbf{R}) \right] \psi_N(\mathbf{R}) = E_N \psi_N(\mathbf{R}) \quad (4)$$

$U(\mathbf{R})$ joue le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. Connaissant $U(\mathbf{R})$, on peut résoudre l'équation nucléaire et avoir accès aux constantes de force du système et donc à ses fréquences de vibration. Les méthodes de calculs présentées brièvement dans ce chapitre se placent toutes dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

VI.3. Méthode pour la solution du problème électronique :

La fonction d'onde électronique Ψ_e (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre Ψ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système.

L'approximation orbitélaire, introduite par Hartree en 1928 ^[21,22], et qui est utilisée dans toutes les méthodes qui suivent, consiste à écrire la fonction multiélectronique $\Psi(1,2,\dots,n_e)$ en un produit de n_e spin-orbitales monélectroniques supposées normalisées (Hartree). Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes. La forme la plus simple est :

$$\psi = \varphi_1(1) \cdot \varphi_2(2) \cdot \varphi_3(3) \cdot \dots \dots \varphi_{n_e}(n_e) \cdot \quad (5)$$

Où chaque spin-orbitale φ_i , est le produit d'une fonction d'espace φ_i , et d'une fonction de spin

$$\varphi_i(r_i, S_i) = \varphi_i(r_i) \cdot \eta(S_i)$$

La fonction de spin n'admet que 2 formes notées α pour $m_{S_i} = 1/2$ et β pour $m_{S_i} = -1/2$. On adopte souvent la notion suivante pour une spin-orbitale :

Hartree et Fock ont généralisé le concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli (qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale) est respecté si on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n_e spin-orbitales ^[23,24]. On obtient alors ce qui est connu sous le nom de «déterminant de Slater» :

$$\psi(1, 2, 3, \dots, n_e) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_{n_e}(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(n_e) & \dots & \varphi_{n_e}(n_e) \end{bmatrix} \quad (6)$$

$\frac{1}{\sqrt{n_e!}}$: est le facteur de normalisation.

La forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales φ_i doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant s'annule.

Les spins-orbitales sont déterminées en résolvant l'équation (3) sur la base des fonctions (6) en utilisant le principe variationnel. Le problème consiste dès lors à rechercher les spin-orbitales qui

^[21]- D. R. Hartree, (1928), *Proc. Cambridge Philos*, 24-89.

^[22]- D. R. Hartree, (1928), *Proc. Cambridge Philos*, 24-426.

^[23]- J. C. Slater, (1930), *Phys. Rev*, 48-35.

^[24]- J. C. Slater, (1972), *Adv. Quantum Chem*, 6-1.

conduisent à l'énergie la plus basse possible pour le système, ce but est atteint en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock .

VI.3.1. Méthode de Hartree-Fock :

Dans la méthode Hartree-Fock, nous résolvons l'équation électronique de Schrödinger en minimisant l'énergie évaluée sur la base d'un déterminant de Slater

L'énergie moyenne du système définie par $E_e = \frac{\langle \psi | H_e | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ où ψ est un déterminant de Slater s'obtient aisément à partir des règles de Slater. Pour un système à couches fermées contenant $2n$ électrons, on obtient :

$$E_e = 2 \sum_{i=1}^n h_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (7)$$

Où : h_{ii} est la partie monoélectronique définie par :

$$h_{ii} = \int \phi_i(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \phi_i(1) d\tau_1 \quad (8)$$

Les éléments de matrice de la partie biélectronique sont donnés par :

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) \cdot d\tau_1 d\tau_2 \quad (9)$$

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) \cdot d\tau_1 d\tau_2$$

Les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont respectivement appelées intégrales de Coulomb et intégrale d'échange. L'intégrale de coulomb a un équivalent en mécanique classique, alors que l'intégrale d'échange provient de l'indiscernabilité des électrons. Les intégrales de Coulomb et d'échange prennent en compte les interactions entre électrons. J_{ij} représente l'interaction coulombienne moyenne entre deux électrons situés dans les orbitales ϕ_i et ϕ_j respectivement. L'intégrale d'échange K_{ij} est non nulle seulement si les deux orbitales ϕ_i et ϕ_j sont associées à la même partie de spin. Lorsque les spins sont identiques, K_{ij} apparaît comme une correction à J_{ij} .

Le calcul des éléments de matrice h_{ii} , J_{ij} et K_{ij} nécessite la connaissance des orbitales ϕ_i . Celles-ci sont déterminées en même temps que l'énergie en utilisant le principe variationnel.

Fock et Slater ont développé de façon simultanée et indépendante, ce qui est maintenant connu sous le nom d'équation de Hartree-Fock. Etant donnée une fonction onde d'essai ψ ,

normée à l'unité, sous la forme d'un déterminant de Slater, le principe variationnel permet d'écrire :

$$E' = \langle \psi' | H_e | \psi' \rangle \geq E_0$$

où E_0 est l'énergie exacte $\langle \psi | H_e | \psi \rangle$, ψ normée à l'unité. La «meilleure» fonction d'onde de type déterminant de Slater sera donc obtenue en faisant varier tous les paramètres qu'elle contient, jusqu'à ce que l'on obtienne l'énergie la plus basse. Cela revient à minimiser la quantité $\langle \psi' | H_e | \psi' \rangle$, en conservant la condition de normalisation de la fonction d'onde soit $\langle \psi' | \psi' \rangle = 1$.

Le problème revient alors à faire une minimisation avec contrainte que l'on résout par la méthode des «multiplicateurs de Lagrange». Appliqué au problème de la recherche des orbitales conduisant à l'énergie minimale avec conservation de la norme, le procédé conduit aux «équations de Hartree-Fock» :

$$[h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)]]\phi_i(1) = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \phi_j(1) \quad i = 1, 2, 3, \dots \dots n \quad (10)$$

Où les ε_{ij} sont les multiplicateur de Lagrange et :

$$h(1) = \frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (11)$$

$$J_j(1)\phi_i(1) = \left\{ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right\} \phi_i(1)$$

$$K_j(1)\phi_i(1) = \left\{ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \right\} \phi_j(1)$$

$h(1)$ est l'opérateur mono électronique défini par la relation (8), il prend en compte l'opérateur cinétique de l'électron $\langle \langle 1 \rangle \rangle$ et le potentiel d'interaction avec les noyaux A. Les opérateurs J et K sont définis en (11) par leur action sur une orbitale.

Par une transformation orthogonale unitaire des Φ_i , on transforme la matrice des multiplicateurs de Lagrange $[\varepsilon_{ij}]$ en une forme diagonale. L'équation (10) prend alors la forme d'un problème aux valeurs propres :

$$F(1)\phi'_i(1) = \varepsilon_i \phi'_i(1) \quad (12)$$

Où $F(1)$ est l'opérateur monoélectronique de Fock donné par :

$$F(1) = h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (13)$$

Et ϵ_i est l'énergie correspondant à l'orbitale Φ_i .

L'opérateur de Fock est invariant par rapport à une transformation unitaire appliquée aux orbitales constitutives d'un déterminant de Slater donc dans l'équation (12) il est bâti sur les orbitales Φ_i . On l'exprime en fonction des solutions Φ_i que l'on cherche. On se trouve donc en présence d'un ensemble de n équations monoélectroniques non linéaires qu'il faudra résoudre par un processus itératif.

A partir d'un jeu d'orbitales d'essai on construit l'opérateur :

$$\left[h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \right]$$

On résout l'équation (12) avec cet opérateur, on déduit un nouveau jeu de fonctions Φ_i , à partir duquel on calcule à nouveau l'opérateur et ainsi de suite jusqu'à la convergence : c'est-à-dire lorsque le jeu d'orbitales obtenu est très proche du jeu d'orbitales qui a permis de l'obtenir. Ce processus est nommé auto-cohérent (ou self-consistent).

Pour les cas moléculaires on résout de manière approchée les équations de Hartree-Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. C'est l'approximation LCAO (Linear Combinations of Atomic Orbitals) qui consiste à choisir un jeu limité d'orbitales atomiques (OA) χ_μ qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires Φ . Pour résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, dans l'approximation LCAO, Roothaan ^[25] a démontré que, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et peuvent ainsi être résolues en utilisant la méthode matricielle habituelle de résolution des problèmes aux valeurs propres. Il s'agit des équations de Hartree-Fock-Roothaan.

En posant :

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu}$$

Et en reportant dans l'équation de Hartree-Fock on obtient :

$$[F_{\mu\nu} - \epsilon_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu}] \cdot [C_i] = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots \dots n$$

Où $F_{\mu\nu}$ est la matrice de l'opérateur de Fock définie en (12) et $S_{\mu\nu}$ est la matrice de recouvrement, toutes les deux sont bâties sur les orbitales atomiques χ . Par convention les OA sont centrées sur

^[25] - C. C. J. Roothaan, (1951), Rev. Mod. Phys. 23-69.

les atomes (d'où 16 leur nom) et le symbole μ correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale χ .

Avec une base atomique, on évalue les éléments de matrice $S_{\mu\nu}$ et $F_{\mu\nu}$. Puis on diagonalise la matrice $[F_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}]$, ce qui nous donne un jeu de coefficients $C_{i\mu}$ à partir desquels on évaluera à nouveau les éléments de matrice de J et K. On répète le procédé itérativement jusqu'à la convergence. Pour initialiser le procédé c'est-à-dire avoir un jeu initial de coefficients $C_{i\mu}$ on diagonalise la matrice $[h_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}]$.

VI.3.2. les méthodes de calculs basées sur l'approche Hartree- Fock :

Les méthodes de calculs fondées sur l'approximation de Hartree-Fock utilisent généralement l'approximation LCAO pour des molécules. Les méthodes non-empiriques (ou ab initio) effectuent une résolution rigoureuse de ces équations en calculant toutes les intégrales à deux électrons présentes dans l'équation de Fock. Les méthodes semi-empiriques négligent quant à elles un grand nombre de ces intégrales, et calculent les autres de manière approchée en faisant intervenir des paramètres ajustables déterminés empiriquement à partir de données expérimentales. Les méthodes semi-empiriques ont une grande importance pour l'étude de gros systèmes avec un grand nombre d'atomes et d'électrons. Elles peuvent aussi servir pour une description qualitative du système étudié.

VI.3.3. Méthode post Hartree-Fock : traitement de la corrélation électronique :

Dans la théorie Hartree-Fock, valable uniquement pour l'état fondamental (ou l'état de plus basse énergie pour une symétrie donnée) à cause de son caractère variationnel, l'énergie la plus être obtenue est l'énergie Hartree-Fock, notée EHF. Or, cette théorie est approximative; elle prend en compte de façon moyenne la répulsion électronique. Les électrons de spin opposés (particulièrement ceux situés dans des orbitales ayant des parties spatiales similaires) exercent, en effet, les uns sur les autres des forces répulsives dépendant de leur positions instantanées. Or dans le modèle de Hartree-Fock, cet effet est en partie négligé puisque l'on suppose que chaque électron se trouve dans le champ moyen créé par tous les autres. La contribution à l'énergie totale de cette interaction électronique d'origine quantique est faible, mais elle devient importante lorsque de petites différences d'énergie sont en jeu. Elle est, en particulier, souvent capitale pour la formation d'une liaison chimique. La prise en compte des effets de corrélation

peut se révéler essentielle pour l'obtention de certaines propriétés atomiques ou moléculaires Lowdin ^[26,27], a défini l'énergie de corrélation d'un système comme étant la différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie «exacte» non-relativiste du système :

$$E_{\text{cor}} = E - E_{\text{HF}}^e$$

La recherche des fonctions d'onde dans ce cas est plus compliquée que dans le cas Hartree-Fock, et pour ce faire, plusieurs méthodes ont été proposées. En général la fonction d'onde HF ne décrit pas correctement le comportement des électrons à proximité du noyau et surestime la probabilité de trouver deux électrons proches l'un de l'autre. Ces effets de corrélation à courte distance sont dus au trou de Coulomb ^[28] et l'énergie de corrélation qui en découle est dite « corrélation dynamique». Les effets de corrélation à longue distance contribuent, quant à eux, à l'énergie de « corrélation non dynamique » (ou statique) et à cause de ces effets, les calculs HF ont tendance à sous-estimer les longueurs de liaison. Lorsque ces effets sont faibles, la fonction d'onde HF fournit une bonne description du système et pour évaluer l'énergie de corrélation, des méthodes post-HF dites « à référence unique » basées sur un seul déterminant, (déterminant de Slater obtenu en Hartree-Fock), suffisent. Par chance, cette situation est la plus répandue (systèmes dans l'état fondamental proche de l'équilibre). Par contre, dans les autres situations, la description mono- déterminantale de la théorie HF est insuffisante (états excités, molécules proches de la dissociation ou états électroniquement quasi-dégénérés).

VI. 4. Quelques bases utilisées dans les calculs ^[29]

Les types de bases utilisées dans les calculs compter sur les orbitales atomiques les plus utilisées sont :

- Les orbitales de type Slater ou STO ^[30]
- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO ^[31]
- Les bases introduites par Pople ^[32-33], ont caractérisé par les symboles:

^[26] L. P.-O. Löwdin, (1959), *Advan. Chem. Phys.*, 2-207

^[27] H. F. Schaefer, (1977), *Methods of Electronic Structure Theory*, Springer Science, Business Media New York

^[28] P. J. Knowles. M. Schütz & H. J. Werner, (2000), *"Ab initio methods for electron correlation in molecules in modern and algorithms of Quantum Chemistry"*, publication series of the John von Neumann Institut for Computing.

^[29] S. Bekheh, (2018), *Etude théorique des molécules organiques utilisées dans les diodes à effets électroluminescents*, Université des Frères Mentouri, Constantine 1, 10

^[30] J. C. Slater, (1930), *Phys. Rev.*, 36-57.

^[31] A. D. Becke, (1988), *Phys. Rev. A*, 38-3098.

- ✓ n-ijG pour les bases DZ.
- ✓ n-ijkG pour les bases TZ.

n est le nombre de primitives pour les orbitales internes tandis que i, j et k sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence.

Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople et al. ^[34]. La plus simple est la base STO-3G; base minimale. Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Les autres bases développées par Pople comprennent les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de cœur ; ex : la base 6-31G utilise six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour représenter les orbitales 2p. Pour augmenter de flexibilité on peut ajouter des fonctions de polarisation; la base 6-31G* ou 6-31G (d) signifie que la fonction d a été ajoutée à tous les atomes sauf H dans la molécule, tandis que 6-31G** ou 6-31G (p,d) signifie que la fonction p a été ajoutée aux hydrogène et que la fonction d a été ajoutée aux autres atomes ^[35].

VII- Conclusion :

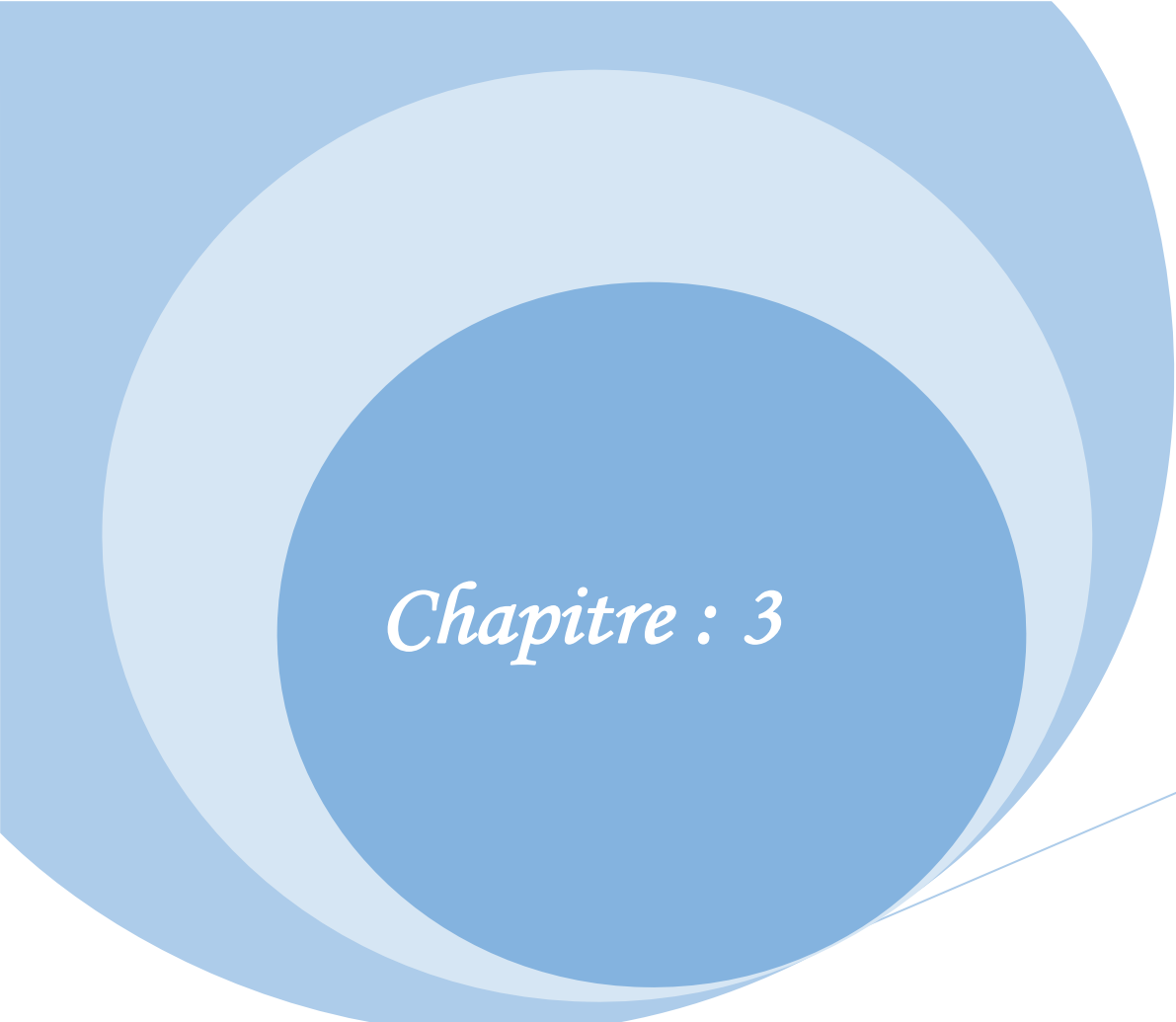
Nous avons présenté dans ce chapitre l'étude bibliographique sur les méthodes de caractérisation structurales qui seront utilisées dans la partie pratique, ainsi que la méthode de calcul théorique (la méthode Hartree-Fock) qui nous aiderons à connaître la stabilité de nouveau composée et comparer les données expérimentales et les données théoriques pour assurer avec précision que la structure de nouveau complexe organométallique obtenu après une réaction de complexation est bien ce attendu.

^[32]- J. A. Pople., R. Ditchfield & W. J. J. Hehre, (1971), Chem. Phys, 54-724.

^[33]-J. A. Pople., R. Ditchfield & W. J. J. Hehre, (1972), Chem. Phys, 56: 2257.

^[34]- J. A. Pople., R. Ditchfield & W. J. J. Hehre, (1971), Chem. Phys, 54: 724.

^[35]-W.J. Hehre., R.F Stewart & J.A. J. Pople, (1969), Chem. Phys., 52-2657.



Chapitre : 3

Etude structurale du complexe bis (melaminium) $[\text{CuCl}_5]\text{Cl}$

Etude structurale du complexe bis (melaminium) $[\text{CuCl}_5]\text{Cl}$

I- Introduction:

La 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine (*triaminotriazine*) ou cyanuramide ou cyanurotriamine est une base organique également connue sous le nom de mélamine. La mélamine est très largement utilisée dans plusieurs applications industrielles, telles que la production de mousse de mélamine dans le nettoyage polymère ^[1] et aussi comme produit chimique intermédiaire dans la fabrication de résines aminées et de plastiques ^[2]. La mélamine peut être un accepteur de protons et forme le cation 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1-ium ^[3]. Récemment, de nombreux complexes de mélaminium ont été étudiés, comme le mélaminium-bis (trichloroacétate) monohydraté ^[4], l'iodure de mélaminium monohydraté (Zhao & Shi, 2010) et le citrate de mélaminium ^[5]. Les Cristaux de sel de mélaminium ont montré des propriétés intéressantes comme par exemple leur comportement optique non linéaire ^[6]. Dans la formation des cristaux de sel de mélaminium, les molécules sont liées les unes aux autres par des liaisons hydrogène. La liaison hydrogène joue un rôle important dans les activités catalytiques, biochimiques mais aussi en chimie supramoléculaire et en génie des cristaux ^[7].

I-1- Structure

La mélamine (cyanuramide) (Figure-3-1) est un composé organique de formule brute $C_3H_6N_6$. Elle possède une teneur élevée en atome d'azote 66 % en masse. Sa structure fait également apparaître un noyau aromatique (délocalisation de 6 électrons au niveau du cycle) rendant la molécule plane.

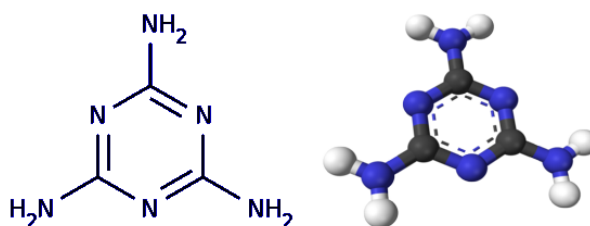


Figure-3-1: Structure de la mélamine

^[1] - J. Rima ., M. Abourida., T. Xu ., I. K. Cho & S. Kyriacos, (2008). *J. Food Compost. Anal.* 22, 689–693.

^[2] - H. A. Cook ., C. W. Klampfl & W. Buchberger ,(2005). *Electrophoresis*, 26, 1576–1583.

^[3] - J. Rima ., M. Abourida., T. Xu ., I. K. Cho & S. Kyriacos, (2008). *J. Food Compost. Anal.* 22, 689–693.

^[4] -S. Debrus ., M. K. Marchewka ., M. Drozd & H. Ratajczak ,(2007). *Opt. Mater.* 29, 1058–1062.

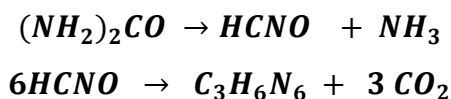
^[5] -M. K. Marchewka, & A. Pietraszko, (2003). *J. Phys. Chem. Solids.* 64, 2169–2181.

^[6] -M. K. Marchewka, (2002). *Mater. Sci. Eng. B*, 95, 214–221.

^[7] -H. Aghabozorg ., S. Daneshvar, & A. Nemati, (2008). *Acta Cryst. E*64, m1063–m1064.

I.2. Synthèse de la mélamine

Justus von Liebig avait réalisé en 1834 la synthèse de la mélamine à partir de cyanamide de calcium. Actuellement, la mélamine est synthétisée industriellement à partir de l'urée, en deux étapes, de bilan endothermique :



Ces deux réactions sont effectuées en phase gazeuse ou en phase liquide sous pression, en présence d'un excès d'ammoniac pour éviter la décomposition de la mélamine. Le mélange réactionnel, après élimination de NH_3 et du CO_2 , nécessite un lavage intensif à l'eau pour éliminer les oxytriazines formées. Les eaux de lavage sont concentrées pour éviter ces rejets dans l'environnement.



Figure-3-2 : La forme de la mélamine en poudre

II- Synthèse :

Le complexe bis(melaminium) chloride pentachlorocuprate (II) a été préparé sous agitation à 60°C, à partir d'une solution de mélamine (1.5 mmol) dans un mélange (éthanol-eau) (1:1, 10 cm³), en l'ajoutant goutte à goutte à une solution (10 ml) de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (3 mmol). Le mélange a été chauffé à 60°C et maintenu sous agitation pendant 30 min, selon la réaction suivante. La solution a été ensuite filtrée afin d'éliminer toute trace de réactifs insolubles et le filtrat résultant a été laissé à température ambiante jusqu'à ce que des blocs bruns se soient formés après quelques semaines.

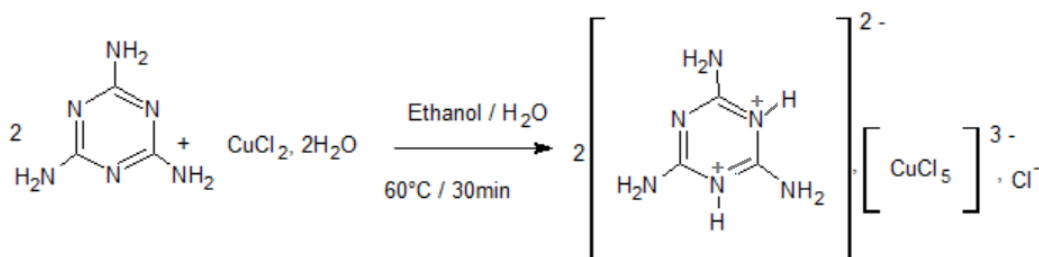


Schéma-3-1 : Synthèse des bis [melaminium]chloride pentachlorocuprate (II)

III- Étude cristallographique :

Le complexe bis[melaminium]chloride pentachlorocuprate (II) cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/m$ du système monoclinique. Les paramètres de la maille, et les conditions d'acquisition des données sont décrites dans le (Tableau-3-1).

Tableau-3- 1: les Données cristallographiques

Données cristallographiques	
• Formule chimique	[mel[CuCl ₅]Cl] C ₃ H ₈ Cl ₆ CuN ₆
• Masse Molaire (g. mol ⁻¹)	<i>Mr</i> = 266.27
• Système cristallin	Monoclinique
• Groupe d'espace	$P2_1/m$
• les dimensions de l'unité (Å, °)	
- a (Å)	5.6947 (6) Å
- b (Å)	14.9784 (14)
- c (Å)	10.2898 (11)
- β	93.089 (9)°
• Volume (Å ³)	876.42 (16)
• Z	4
• Dimension du cristal (mm)	0.1 × 0.15 × 0.15
Conditions d'enregistrement	
• Réflexions mesurées	8961
• Réflexions indépendantes	2855
• Réflexions avec $[I > 2\sigma(I)]$	2044
• R _{int}	0.052
• θ _{max} (°)	31.763
• θ _{min} (°)	3.583

Affinement	
R[F ² > 2σ(F ²)]	0.033
wR(F ²)	0.0079
S	0.99
Nombre de réflexions	2855
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.86, -0.61

III.1. Détermination du nombre Z:

Le nombre de molécule par maille (**Z**) est calculé par l'expression suivante :

$$Z = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{masse de la molécule}} = \frac{\rho \cdot v \cdot N}{M}$$

- **M**: Masse moléculaire;
- **V**: Volume de la maille;
- **N** : Nombred'Avogadro; (6,023. 10²³ mol⁻¹)
- **ρ** : Masse volumique

Le volume de la maille est donné par l'expression suivante :

$$V^2 = a^2 b^2 c^2 (1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)$$

Avec :

La formule chimique de la molécule est : C₃H₈Cl₆CuN₆, donc : **M**= 266.27g/mol

$$\text{Les paramètres de la maille : } \begin{cases} a = 5.6947(6) \text{ \AA} \\ b = 14.9784(14) \text{ \AA} \\ c = 10.2898(11) \text{ \AA} \end{cases} \begin{cases} \alpha = 90^\circ \\ \beta = 93.089(9)^\circ \\ \gamma = 90^\circ \end{cases}$$

$$V = 876.42(16) \text{ \AA}^3$$

$$\text{On a: } Z=4$$

III.2. Le groupe d'espace P2₁/m:

Le groupe P2₁/m admet un axe hélicoïdal 2₁ suivant l'axe [010] à (0,0,0) ; (½,0,0) ; (1,0,0) ; (0,0,½), (½,0,½), (1,0,1), (1,0,0), (1,0,½), (1,0,1), un plan de glissement de type « m »

parallèle au plan (ac) à $(0, \frac{1}{4}, 0)$; $(0, \frac{3}{4}, 0)$ et un centre d'inversion « i » à $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, 0)$; $(1, 0, 0)$; $(0, 0, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(1, 0, \frac{1}{2})$; $(0, 0, 1)$; $(\frac{1}{2}, 0, 1)$; $(1, 0, 1)$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(1, \frac{1}{2}, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, 1)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$; $(1, \frac{1}{2}, 1)$; $(0, 1, 0)$; $(\frac{1}{2}, 1, 0)$; $(1, 1, 0)$; $(0, 1, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2})$; $(1, 1, \frac{1}{2})$; $(0, 1, 1)$; $(\frac{1}{2}, 1, 1)$; $(1, 1, 1)$; (Figure-3-3) et (Figure-3-4).

- Système cristallin : Monoclinique
- Mode de réseau : Primitif
- Axe Hélicoïdal 2_1 selon l'axe b

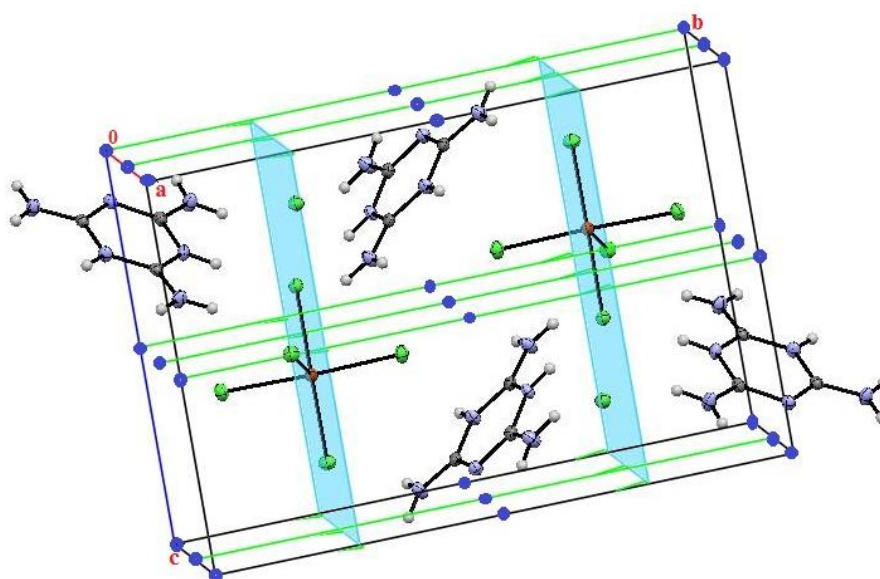


Figure - 3-3 : Les éléments de symétrie dans le complexe.

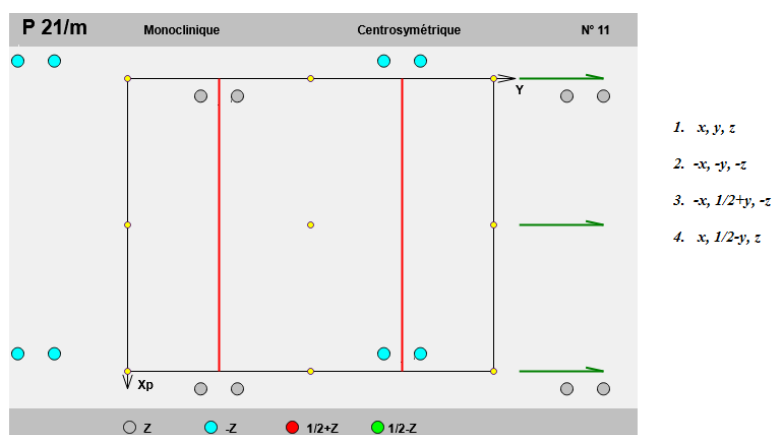


Figure-3-4: Représentation du groupe d'espace $P2_1/m$ dans le tableau international.

III.3. Visualisations de la Structure :

Les représentations graphiques, les études cristallographiques et l'analyse des différentes interactions ont été réalisées à l'aide des logiciels, *Mercury 3.3.1* ^[8], et *Diamond 4.0 Beta 1* ^[9].

III.3.1. Unité asymétrique :

L'unité asymétrique de la structure cristalline du complexe Bis-mel[CuCl₅]Cl est constituée de la moitié de l'ion inorganique [CuCl₅]³⁻, la moitié d'un chlorure Cl⁻ et d'un ion mélaminium diprotoné (mel²⁺) au niveau de deux azote du cycle (Figure-3-5).

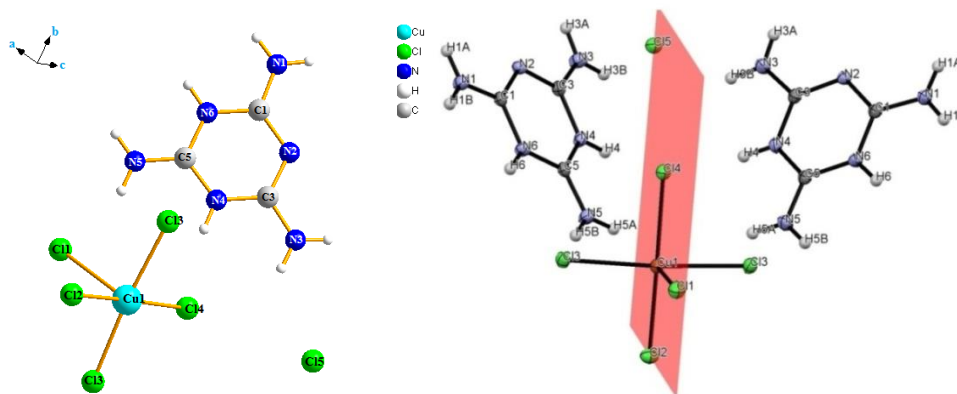


Figure-3-5 : Unité asymétrique de mel [CuCl₅] Cl

III.3.2. Description de la Structure cristalline :

La (Figure-3-6) représente le complexe moléculaire bis-melaminium chloride pentachlorocuprate (II) qui exhibe un environnement pyramide à base carrée CuCl₅³⁻, formé par cinq atomes de chlore. En effet, le centre métallique présente une géométrie pyramide à base carrée mettant en jeu quatre atomes de chlore (Cl2, Cl4) et (Cl3, Cl3i)

^[8]-I. J. Bruno., J.C. Cole., P. R. Edgington., M. Kessler., C. F. Macrae., P. McCabe., J. Pearson, & R. Taylor, (2002). *Acta Cryst. B58*, 389-397.

^[9]- Crystal Impact (2014). *DIAMOND- Crystal and Molecular Structure Visualization*, version 4.0 Beta 1. Crystal Impact, H. Putz & K. Brandenburg GbR, Bonn, Germany.

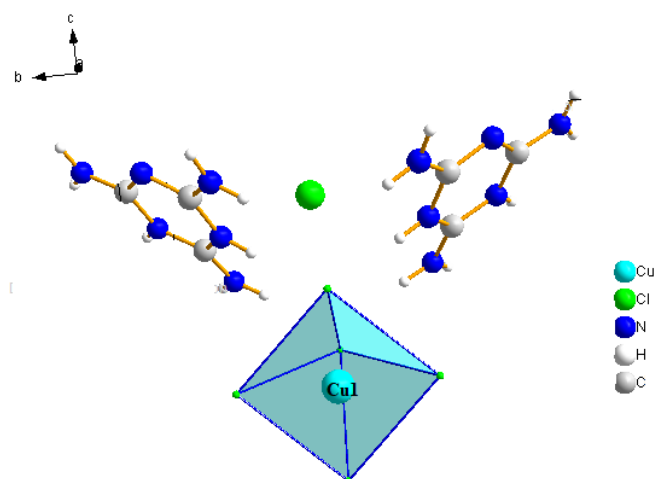


Figure-3-6 : Structure moléculaire du complexe $H_2mel [CuCl_5]Cl$, et environnement pyramide à base carrée du centre métallique.

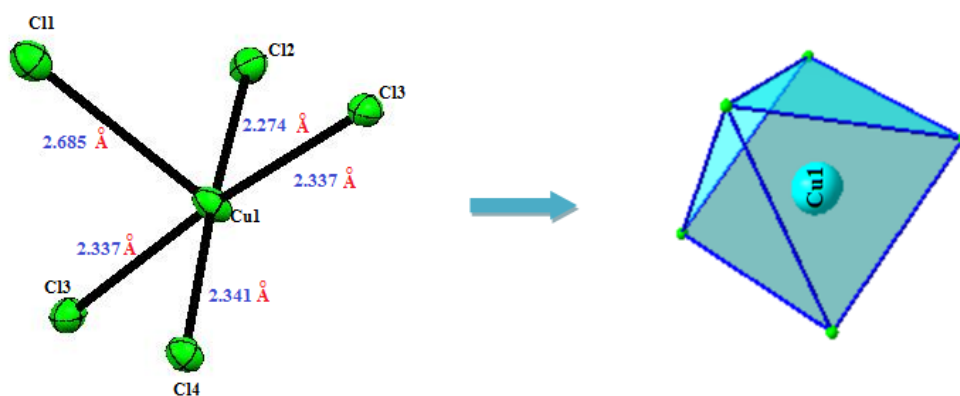


Figure-3-7 : Environnement pentacoordiné.

Les chlorures Cl1, Cl4 et Cl2 sont situés dans le même plan symétrie

Les valeurs des angles autour de la sphère de coordination de l'ion $Cu (II)$, ont des valeurs approximativement égales à 90° (Tableau -3-2).

Tableau -3-2: Longueurs des liaisons Cu–Cl et les valeurs des angles $\widehat{\text{Cu}}$ autour de la sphère de coordination de Cu (II).

Complexe étudié	
Les distances (Å)	
Cu1–Cl1	2.685
Cu1– Cl2	2.274
Cu1– Cl3	2.337
Cu1– Cl3i	2.337
Cu1–Cl4	2.341
Les angles(°)	
Cl1-Cu1-Cl2	92.89
Cl1-Cu1-Cl3	91.91
Cl1-Cu1-Cl4	90.77
Cl2-Cu1-Cl3	91.56
Cl3-Cu1-Cl4	88.33

L'ion melaminium H₂mel²⁺ se présente sous forme de chaînes prolongées suivant l'axe a. Les deux ions forment entre eux un angle dièdre de 64,21°. (Figure-3-8).

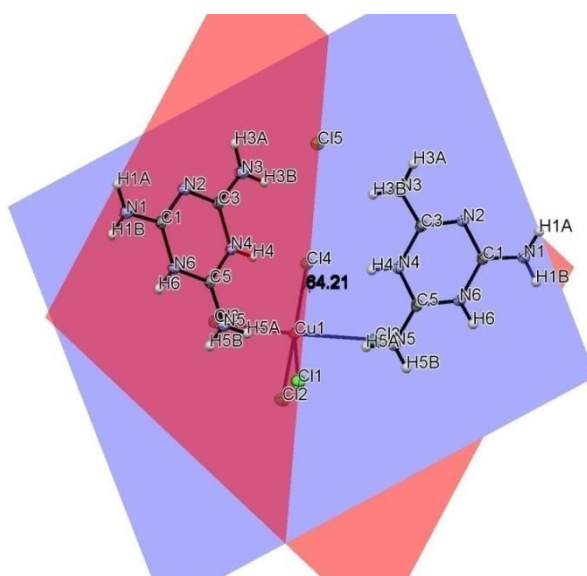


Figure-3-8: Angle dièdre entre les deux

L'empilement de la structure cristalline du composé H₂mel[CuCl₅]Cl, se présente comme une alternance de chaînes cationiques melaminium et de chaîne anionique, formées de dimères, parallèlement à l'axe a. (Figure-3-9)

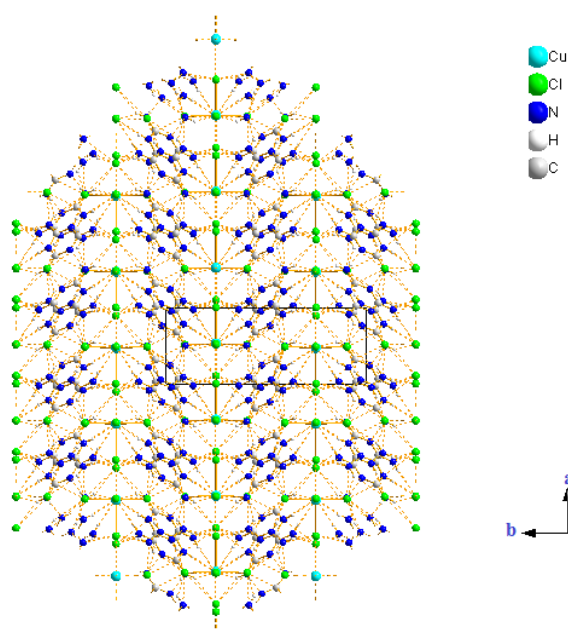


Figure-3-9: Alternance des entités anioniques et cationiques dans la structure cristalline de $\text{H}_2\text{mel} [\text{CuCl}_5]\text{Cl}$ suivant le plan (ab).

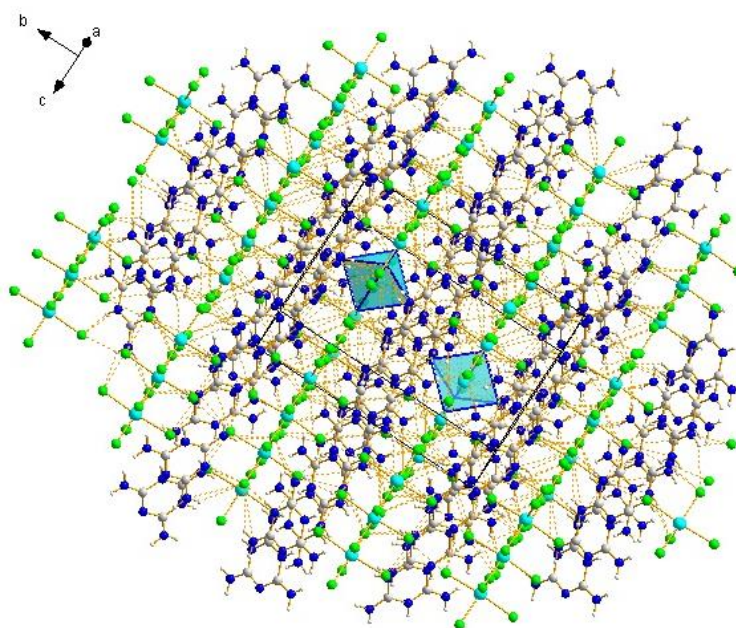


Figure-3-10: Empilement de la structure cristalline dans le plan (ac).

IV- Liaisons hydrogène :

L'étude structurale du complexe Bis-mel[CuCl₅]Cl par diffraction des rayons X a révélé que sa structure cristalline est riche en liaisons hydrogène, de type N–H...Cl, et N–H...N, observées entre les différentes entités constitutives du cristal. En outre, des interactions de type N–H...Cl viennent s'ajouter aux réseaux tridimensionnels des liaisons hydrogène assurant la jonction dans le complexe (Figure-3-11).

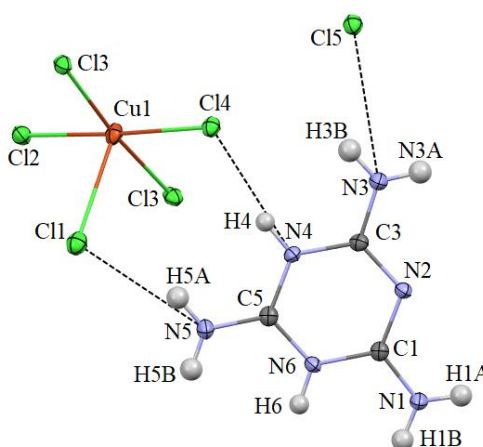


Figure-3-11: Projection des liaisons hydrogène au sein du complexe bis-mel[CuCl₅]Cl

La connexion entre les chaînes moléculaires est assurée par dix (10) liaisons hydrogène de type N–H...Cl, et N–H...N: quatre (4) intramoléculaires (Figure-3-12) et six (6) intermoléculaires.

Les distances et angles caractéristiques des donneurs et accepteurs d'hydrogène constitutifs des réseaux des liaisons hydrogène dans le complexe bis- mel[CuCl₅]Cl sont rassemblés dans le (Tableau-3-3).

Tableau-3-3 : Liaisons hydrogène au sein de la structure cristalline du complexe.

D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
<i>Interactions Intramoléculaires</i>				
N4—H4···Cl4	0.86	2.21	3.0608 (17)	169.6
N6—H6···Cl3 ⁱ	0.86	2.24	3.0829 (17)	165.1
N3—H3A···N2 ⁱⁱ	0.86	2.18	3.039 (2)	175.1
N3—H3B···Cl4	0.86	2.83	3.5493 (18)	141.8
<i>Interactions Intermoléculaires</i>				
N3—H3B···Cl5	0.86	2.55	3.2198 (18)	135.8
N1—H1A···Cl5 ⁱⁱ	0.86	2.34	3.1705 (18)	163.3
N1—H1B···Cl2 ⁱ	0.86	2.40	3.2315 (18)	162.4
N5—H5A···Cl1	0.86	2.32	3.1371 (18)	158.9
N5—H5B···Cl3 ⁱⁱⁱ	0.86	2.55	3.2291 (18)	136.3
N5—H5B···Cl3 ⁱ	0.86	2.80	3.0829 (17)	140.6

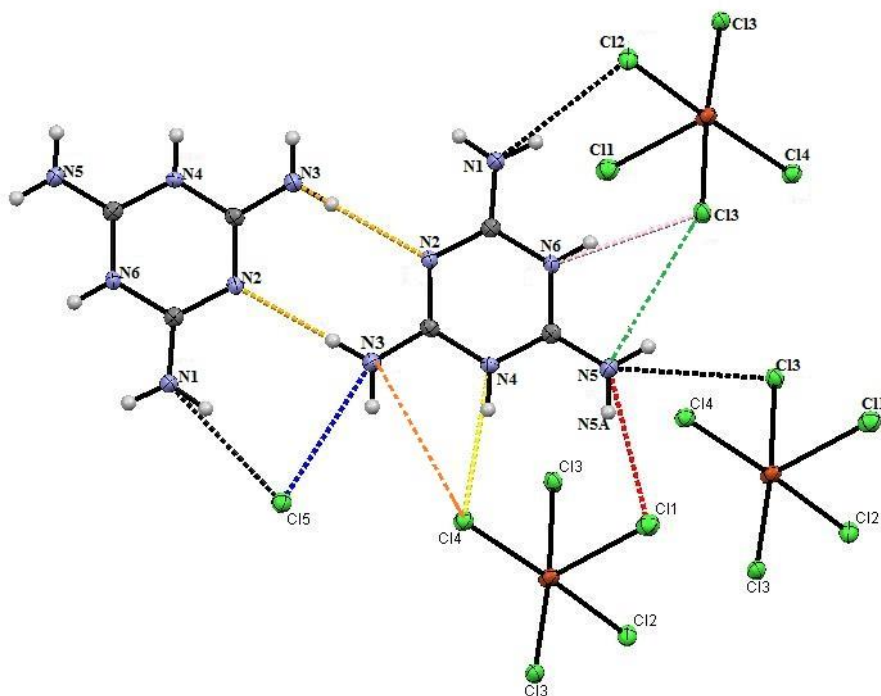


Figure-3-12: Environnement des liaisons hydrogène

L'empilement cristallin est également stabilisé par des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires de type *N-H...O* et *N-H...N*. L'atome de chlore Cl4, forme une interaction intramoléculaire bifurquée impliquant les atomes de l'azote N4 et N3 du melaminium. Les distances Cl4...N4 et Cl4...N3 sont de 3.0608 (17) et 3.5493 (18) Å, respectivement,

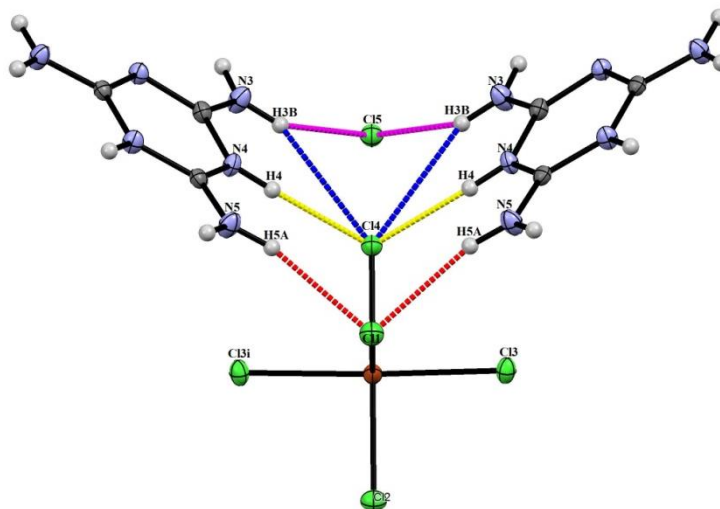


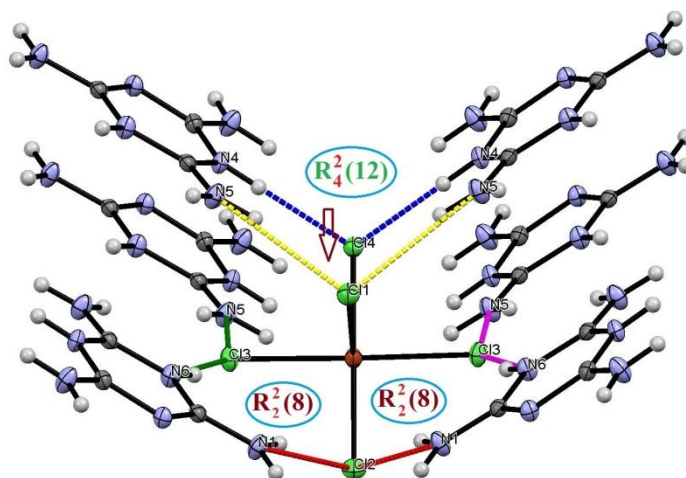
Figure-3-13: Environnement des liaisons hydrogène dans le complexe (bis-melaminium) chlorure pentachlorocuprate (II)

L'atome de chlore Cl3, forme une interaction intermoléculaire bifurquée impliquant les atomes de l'azote N6 et N5 du melaminium. Les distances Cl3i...N6 et Cl3i...N5 sont de 3.0829 (17) et 3.0829 (17) Å, respectivement,

IV.1. Liaisons cation-anion :

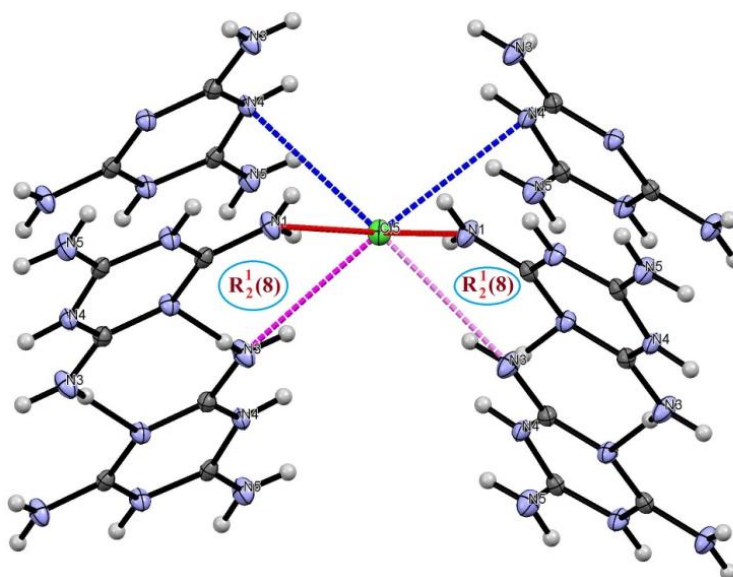
1- L'anion [CuCl₅]³⁻ est engagé avec trois cations melaminium différents en formant ainsi cinq liaisons hydrogène intermoléculaires de type *N-H...Cl*

La combinaison de la liaison N4-H4...Cl4 [3.0608 (17) Å] avec N5-H5A...Cl1 [3.1371(18) Å] donne un graphe R₄²(12) mettant en jeu deux donneurs et quatre accepteurs et la combinaison entre deux liaisons N1-H1B...Cl2 [3.2315(18) Å] et N6-H6...Cl3 [3.0829(17) Å], conduit à un cycle R₂²(8), de huit motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs. (Figure-3-14)

Figure-3-14: Graphes binaires $R_4^2(12)$ et $R_2^2(8)$,

2- L'anion Cl^- forme trois liaisons hydrogène de type $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ avec trois cations différents.

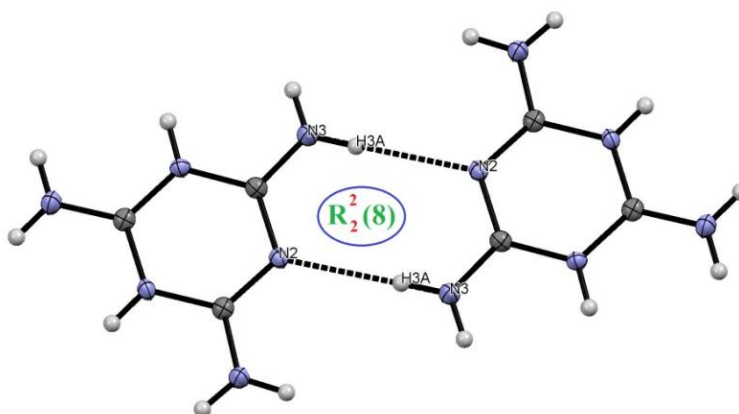
La combinaison de la liaison $\text{N1-H1A}\cdots\text{Cl5}$ [3.1705(18) Å] avec $\text{N3-H3B}\cdots\text{Cl5}$ [3.2198(18) Å] donne un graphe $R_2^1(8)$ mettant en jeu un donneur et deux accepteurs

Figure-3-15: Graphes binaires $R_2^1(8)$

IV.2. Liaisons cation-cation :

Le cation melaminium est engagé avec un autre cation melaminium et forme une liaison hydrogène intermoléculaires de type $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$

La liaison $\text{N3}-\text{H3A}\cdots\text{N2}$ [3.039(2) Å] avec $\text{N3}-\text{H3A}\cdots\text{N2}$ donne un graphe $R_2^2(8)$ mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs. (Figure-3-16)

Figure-3-16: Graphes binaires $R_2^2(8)$

La combinaison entre les liaisons hydrogène de type $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ conduit à une chaîne infinie $C_4^3(14)$ de quatorze motifs, mettant en jeu trois donneurs et quatre accepteurs et une autre chaîne infinie $C_4^2(17)$ de seize motifs, mettant en jeu deux donneurs et quatre accepteurs (Figure-3-17).

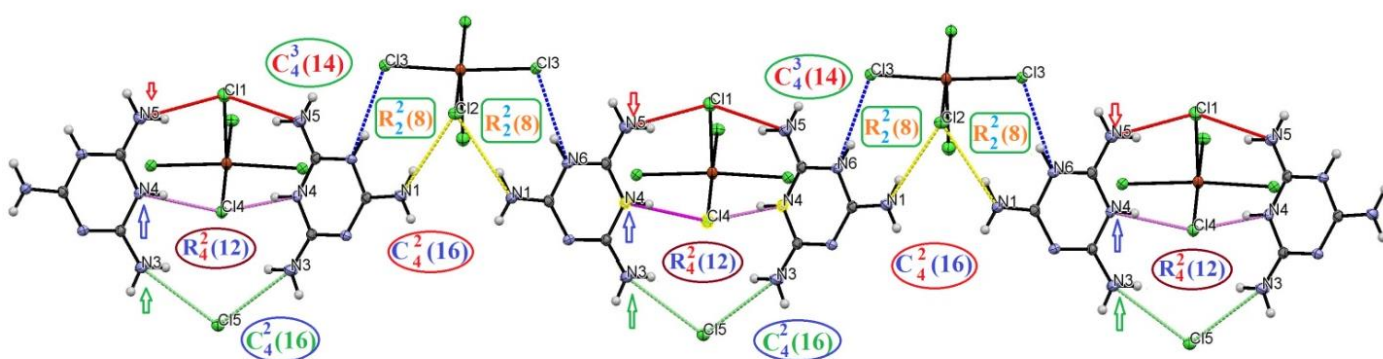


Figure-3-17: Alternance des Chaînes infinies et des cycles

V- Analyse de la surface Hirshfeld:

L'analyse de la surface Hirshfeld du complexe bis (melaminium) [CuCl₅]Cl nous a permis de déterminer les contacts ayant lieu entre les cations melaminium et les anions [CuCl₅]³⁻ et l'anion libre chlorure (Cl⁻). L'examen du mode de représentation d_{norm} de la surface Hirshfeld (Figure-3-18) révèle la présence de taches rouges distribuées d'une façon hétérogène et permet d'identifier les contacts les plus courts présents dans la structure.

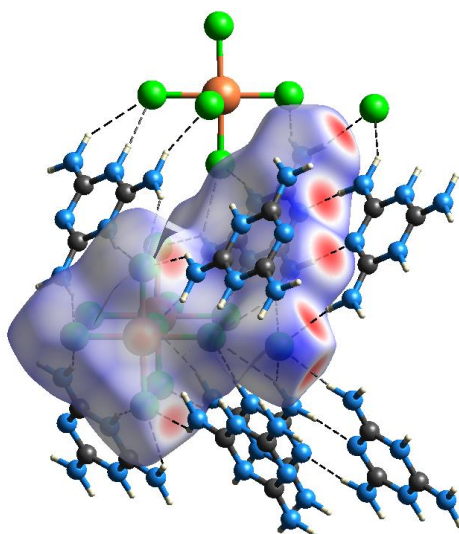


Figure-3-18: Environnement moléculaire autour de la surface Hirshfeld englobant H₂mel
[CuCl₅]Cl

En outre, la (Figure-3-19) permet de mettre en évidence l'existence de différents types de contacts anions-anions et cations-anions ayant lieu entre les atomes d'azote et les chlorure. Ces contacts peuvent être attribués à des interactions de type N-H...Cl, N-H...N. Les surfaces Hirshfeld ainsi que les empreintes digitales du complexe H₂mel [CuCl₅]Cl ont été toutes établies en utilisant le programme CrystalExplorer ^[10].

^[10]- S. K. Wolff., D. J. Grimwood., J.J. McKinnon., M. J. Turner., D. Jayatilaka & M. A. Spackman, (2012), *Crystal Explorer (Version 3.0)*, University of Western Australia,

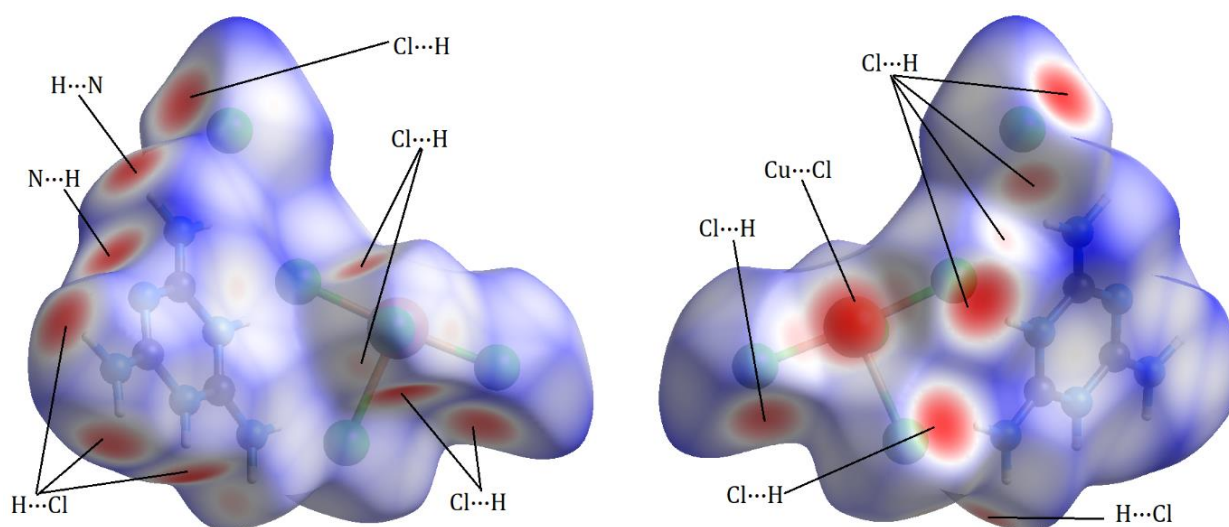


Figure-3-19: Mode de représentation d_{norm} de la surface Hirshfeld du complexe $\text{H}_2\text{mel} [\text{CuCl}_5]\text{Cl}$ avec attribution des interactions interatomiques

L'examen des graphiques 2D des empreintes digitales permet de relier des valeurs numériques à la contribution des interactions intermoléculaires dessinées sur des surfaces Hirshfeld. La (Figure-3-20) illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface Hirshfeld qui englobe le complexe $\text{H}_2\text{mel} [\text{CuCl}_5]\text{Cl}$

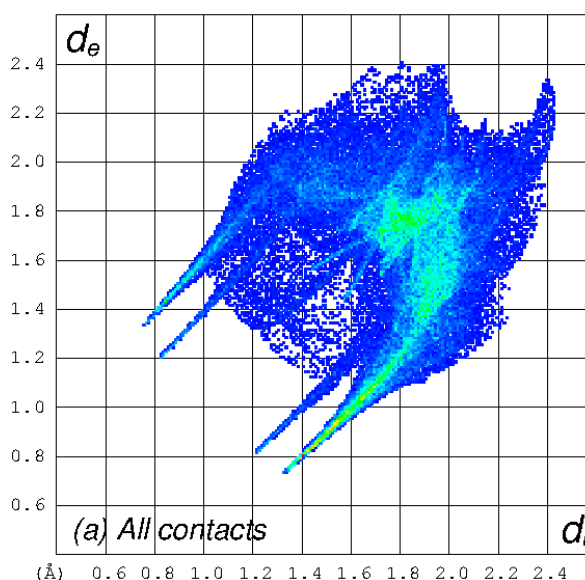


Figure-3-20: Empreinte 2D de la surface Hirshfeld entourant le complexe $\text{H}_2\text{mel} [\text{CuCl}_5]\text{Cl}$, illustrant les couples (d_i, d_e) de tous les contacts interatomiques.

La (Figure-3-21) illustre le pourcentage de contribution des différents types de contacts à la surface totale de *Hirshfeld*. Il est à noter que la majorité des interactions intermoléculaires sont de type $\text{Cl}\cdots\text{H}$ avec une contribution de 54.6%. Quant aux contacts de type $\text{H}\cdots\text{H}$, ils participent avec 10.9% suivis des contacts $\text{N}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{N}$ (9.8%) et $\text{Cl}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{Cl}$ (8.4%).

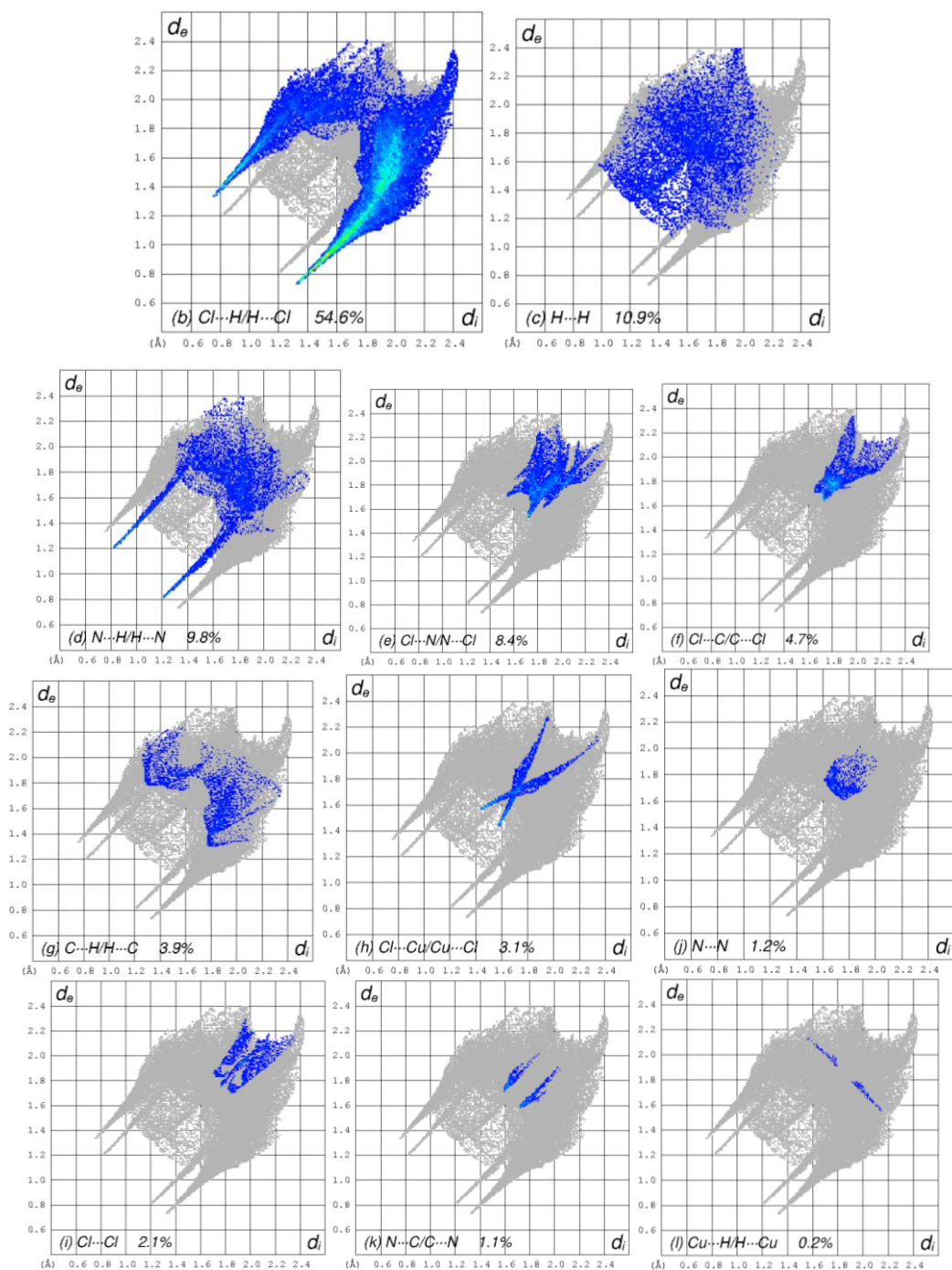


Figure-3-21: Empreintes digitales avec pourcentages des différents contacts présents dans le composé $\text{H}_2\text{mel} [\text{CuCl}_5]\text{Cl}$.

V.1. Contacts de type Cl...H/H...Cl :

Les graphiques 2D représentant les contacts Cl...H/H...Cl (Figure-3-21-b) résultent de la combinaison des contacts Cl...H et H...Cl contribuant chacun à la surface totale de Hirshfeld autour du composé H₂mel [CuCl₅]Cl.

V.1.1. Contacts de type H... Cl:

Les contacts H...Cl illustrés par le pic supérieur de l'*empreinte digitale* représentent les donneurs d'hydrogène au sein du complexe et participent avec une teneur de 12.6% à la surface totale entourant H₂mel [CuCl₅]Cl.

Cependant la (Figure-3-22-a) illustre le cas inverse avec une contribution de 38.7%. Le trait fin de couleur verte dont l'extrémité gauche est localisée sur le point ($d_i = 1.35 \text{ \AA}$, $d_e = 0.75 \text{ \AA}$) explique la densité de distribution des contacts les plus courts. En comparant les données de ce point avec la valeur du rayon de van der Waals des atomes de chlore ($1.52 \text{ \AA}$) et d'hydrogène ($1.20 \text{ \AA}$), il est clair que la position de l'amas de points illustre la trop petite distance séparant ces atomes et par conséquent la présence de contacts rapprochés.

V.1.2. Contacts de type Cl...H :

En ce qui concerne les contacts Cl...H représentés par le pic inférieur de l'*empreinte digitale* de la (Figure-3-22-b), ils sont considérés comme des accepteurs d'hydrogène et participent avec 38.7% par rapport à la surface *Hirshfeld* autour du complexe (Figure-3-22-a). Le graphique représenté à cette figure répertorie les paires (d_i , d_e) des atomes de Chlore et les atomes d'hydrogène faisant partie du cation.

Il est intéressant de noter que le contact le plus court correspond à une distance de $2.05 \text{ \AA}$, ce qui est beaucoup plus petit que le rayon de van der Waals des atomes impliqués. Quant à la paire de points située un peu plus haut par rapport à l'extrémité de la lame bleue de la même figure ($d_i = 1.15 \text{ \AA}$, $d_e = 0.80 \text{ \AA}$),

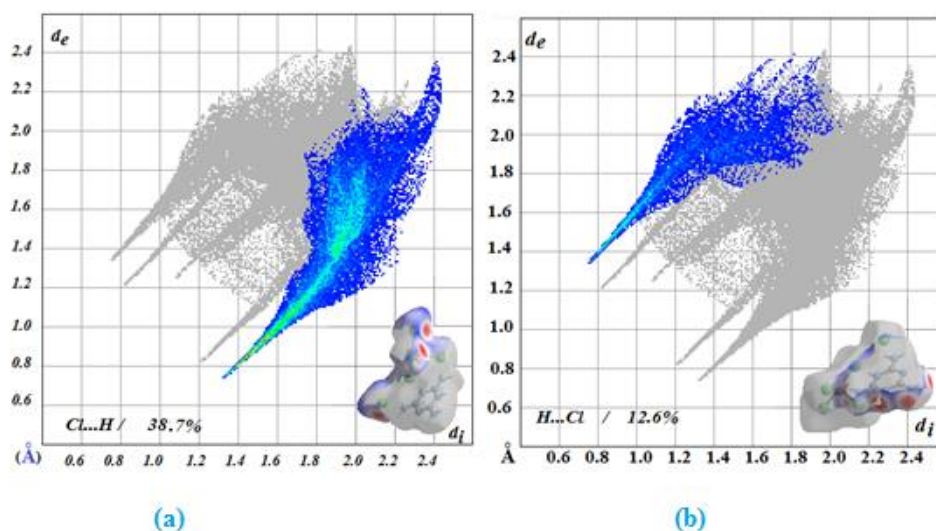


Figure-3-22: Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts a) $\text{Cl}\dots\text{H}$ et b) $\text{H}\dots\text{Cl}$

V.2. Contacts de type $\text{N}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{N}$:

L'analyse de la représentation d_{norm} de la surface Hirshfeld autour des cations constituant $\text{H}_2\text{mel} [\text{CuCl}_5]\text{Cl}$, séparément, a permis de classer les contacts $\text{H}\dots\text{N}/\text{N}\dots\text{H}$ en contacts cations-

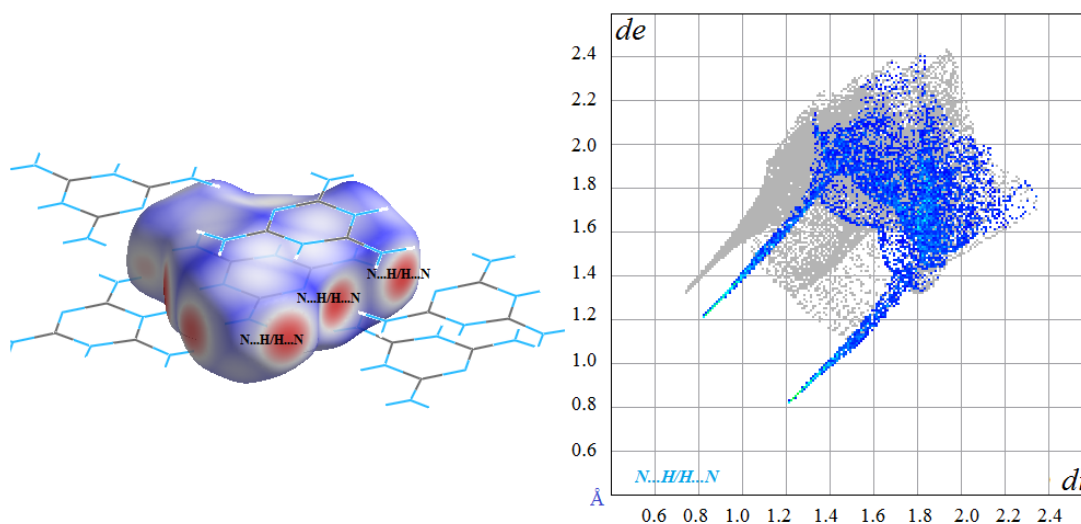


Figure-3-23: Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts a) $\text{N}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{N}$

- Contacts de type H...N et de type N...H :

Le graphique dépeint à la (Figure-3-24-a) illustre la relation existant entre les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la surface Hirshfeld du composé H₂mel [CuCl₅]Cl et les atomes d'azote logés à l'extérieur de celle-ci, qui sont considérés comme des accepteurs d'hydrogène (8.3%). La paire (d_i, d_e) située à l'extrémité de la distribution de points en forme de griffe (d_i = 0.75 Å, d_e = 1.15 Å) est associée à l'atome d'hydrogène du groupe amino.

Toutefois, la (Figure -3-24-b) exhibe la contribution des contacts N...H qui représentent 7.9% de la totalité de la participation des contacts H...N/N...H à la surface Hirshfeld englobant H₂mel [CuCl₅]Cl Ce type de contacts illustré sous forme d'un pic inférieur représente les accepteurs d'hydrogène présents sous la surface de H₂mel [CuCl₅]Cl

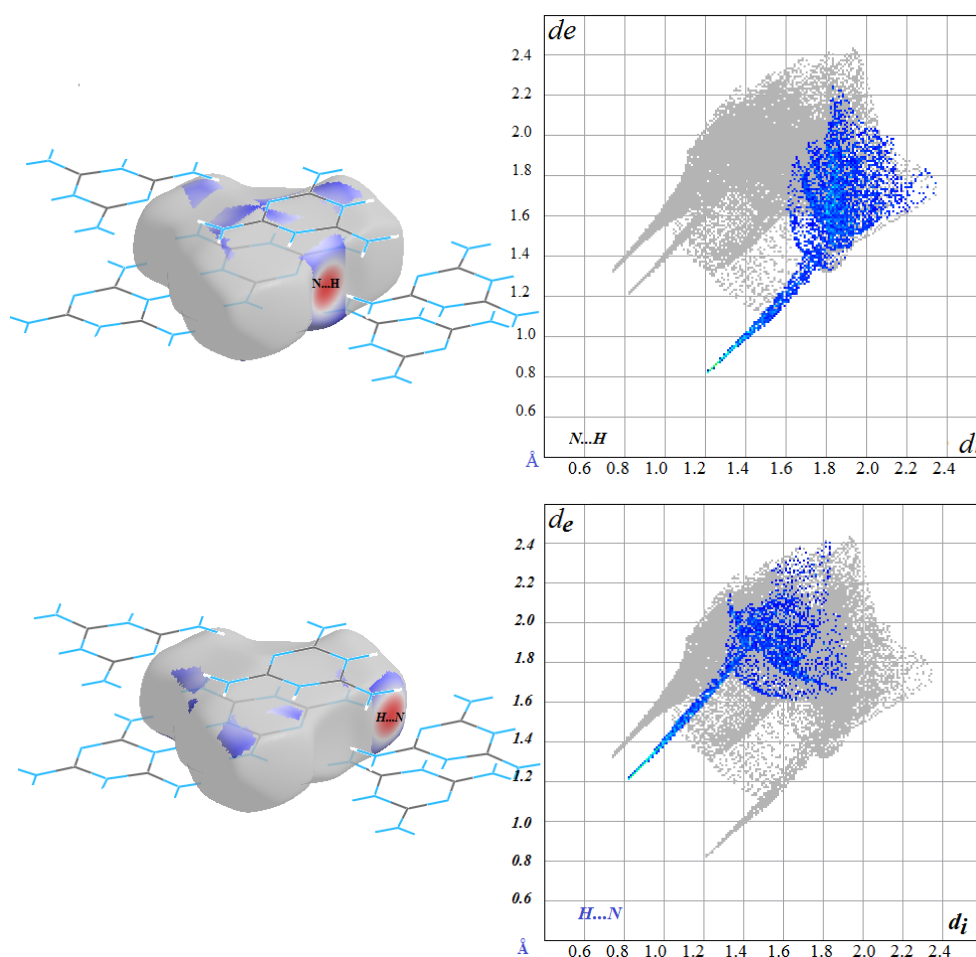


Figure-3-24: Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts N...H et H...N

VI- Conclusion :

Ce chapitre a été dédié à la synthèse et l'étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristaux. L'étude cristallographique a également révélé que le complexe cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/m$ du système monoclinique. L'unité asymétrique de la structure cristalline du complexe bis-mel[CuCl₅]Cl est constituée de la moitié d'un anion [CuCl₅]⁻³, la moitié d'ion Chlorure Cl⁻ et d'un cation mélaminium diprotoné (mel²⁺)

Les réseaux des liaisons hydrogène et les différentes interactions intermoléculaires ont été amplement étudiés via la théorie des graphes et l'établissement des surfaces Hirshfeld. Ces dernières ont mis en évidence un environnement moléculaire autour du complexe construit principalement d'interactions de type N-H...Cl et N-H.....N.

Chapitre: 04

*Etude Structurale du complexe :
 μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]*

I- Introduction :

Nous présentons dans ce chapitre, la synthèse, la caractérisation structurale par la diffraction des rayons X sur monocristal et par spectroscopie infrarouge du complexe μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate], un complexe de cuivre à base du ligand bidentate 2,2'-bipyridine et de l'oxalate comme ligand bis-bidentate.

L'oxalate ^[1] est un ligand important en chimie de coordination car il peut présenter divers modes de pontage. Avec les préférences variées de coordination des ions métalliques, il peut entraîner la formation d'espèces oligonucléaires ou polymériques bidimensionnelles ou tridimensionnelles. Ainsi, le dianion oxalate peut se coordonner à deux ions métalliques de façon bis-bidentate pour former une unité dinucléaire, bien que d'autres modes de coordination de l'oxalate aient également été rapportés.

L'anion oxalate tétradentate est largement présent, et particulièrement dans les complexes suivant : *catena-Poly*[[bis(1-ethyl-1H-imidazole- κN^3) copper(II)]- μ -oxalato- $\kappa^4 O^1, O^2: O^1', O^2'$]^[2], *Aquabis*(3,5-dimethyl-1H-pyrazole- κN)- (oxalato- $\kappa^2 O, O'$) copper(II)^[3], λ -oxalato-bis[bis(triphenylphosphine)- copper(I)] dichloromethane disolvate^[4]; μ -oxalato-bis[azido(histamine) copper(II)] ; μ -oxalato-bis[(dicyanamido)- (histamine)copper(II)]^[5], μ -Oxalato-bis[(2,2'-bipyridine)(N,N-dimethylformamide)copper(II)]bis(perchlorate)^[6] (figure-4-1), μ -Oxalato-bis [(N,N'-dimethyl formamide) (1,10-phenanthroline) copper(II)] bis (perchlorate)^[7] et Bis(μ -1,2,4-triazole- $\kappa^2 N^1: N^2$)bis[aqua(oxalato- $\kappa^2 O, O'$) copper(II)]^[8].

^[1] A.I. Buvailo., S.V. Tomya., M. Haukka., V.A. Pavlenko & I.O. Fritsky, (2008), *Acta Cryst.* E64, m37–m38

^[2] L.Q. Xu, (2011), *Acta Cryst.* E67, m1585

^[3] A.I. Buvailo., S.V. Tomya., M. Haukka., V.A. Pavlenko & I.O. Fritsky, (2008), *Acta Cryst.* E64, m37–m38

^[4] A.D. Royappa., J. A. Golen., A.L. Rheingold & A.T. Royappa, (2014), *Acta Cryst.* E70, e3

^[5] C. Liua & Kh.A. Abboud, (2015), *Acta Cryst.* E71, 1379–1383

^[6] G.-L. Zhang., Y.-T. Li & Z.-Y. Wu, (2006), *Acta Cryst.* E62, m1175–m1177.

^[7] H.-D. Wang., Y.-L. Zhou., H.-Y. He., X.-H. Tu & L.-G. Zhu, (2006), *Acta Cryst.* E62, m1081–m1082

^[8] O. Castillo., U. García-Couceiro., A. Luque., J.P. García-Terán & P. Román, (2004). *Acta Cryst.* E60, m9–m11

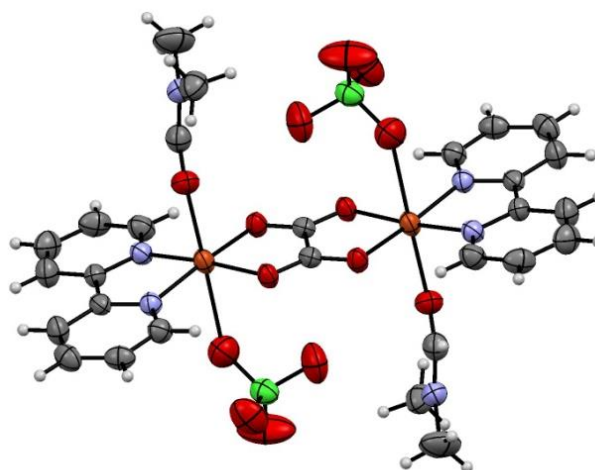


Figure-4-1: Unité asymétrie du complexe μ -Oxalato bis[(2,2'-bipyridine)(N,N-diméthylformamide)copper(II)]bis(perchlorate) ^[9]

II- Synthèse :

Le complexe μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] a été préparé en ajoutant sous agitation une solution de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,341 g, 2 mmol) à de la 2,2'-bipyridine (0,312 g, 2 mmol) préalablement dissoute dans l'éthanol (10 ml). Une solution d'acide oxalique (0,09 g, 1 mmol dans 10 ml d'éthanol) a ensuite été ajoutée goutte à goutte au mélange préparé, dans un rapport (2: 2: 1).

Après avoir ajouté lentement de l'acide nitrique (10 ml), la solution résultante a été agitée à température ambiante pendant 30 min jusqu'à l'obtention d'une solution presque limpide et laissé reposer à température ambiante après filtration de toute quantité de matière insoluble. L'évaporation lente conduit, après quelques jours à des beaux cristaux bleus. (Schéma.4.1)

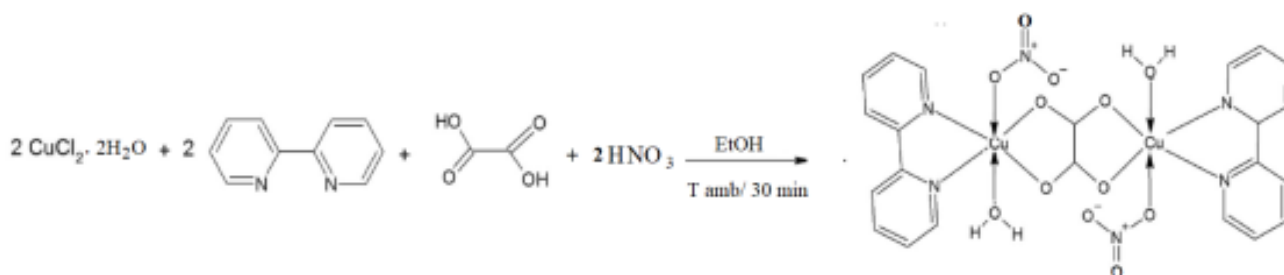


Schéma.4.1 : Synthèse de μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]

^[9] L.-G. Zhang, Y.-T. Li & Z.-Y. Wu, (2006), Acta Cryst. E62, m1175-m1177

III. Caractérisation par spectroscopie IR :

Le spectre FTIR (Figure-4-2) du complexe μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] a été mesuré à l'aide d'un spectromètre Perkinelmer Spectrum GX à température ambiante dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Le complexe a été préparé sous forme de pastilles de KBr. Etant donné que le bromure de potassium ne présente aucun pic dans le domaine exploité, toutes les bandes de vibrations enregistrées sont par conséquent propres au complexe.

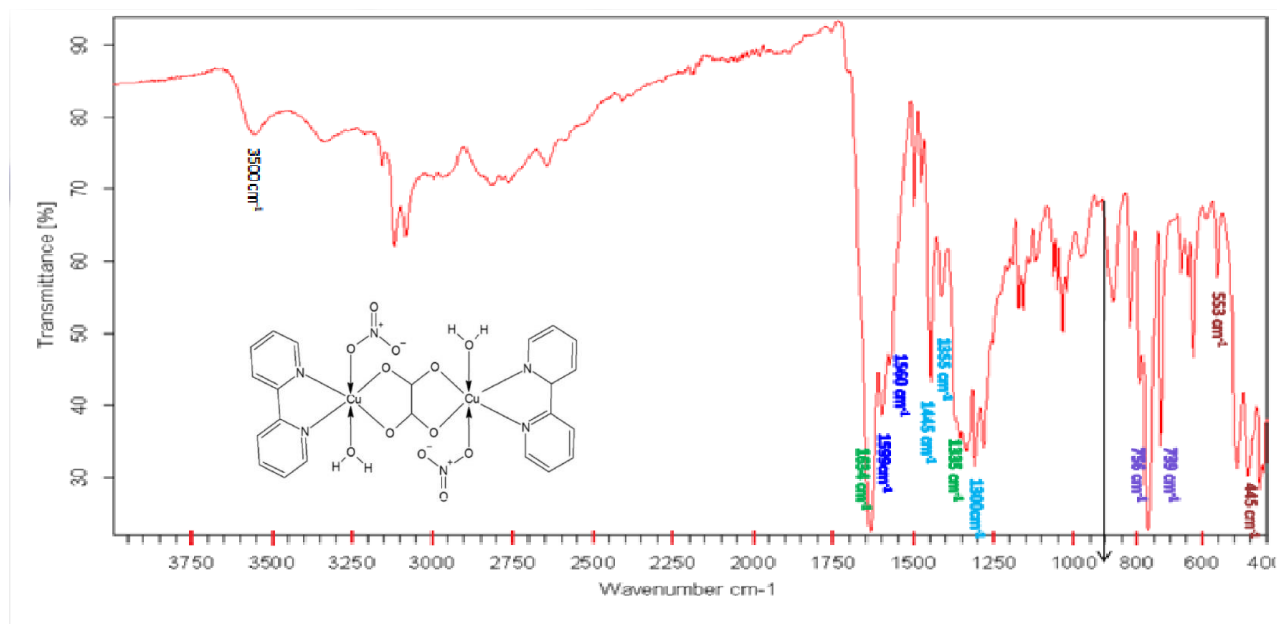


Figure-4-2. Spectre infrarouge du complexe.

III-1- Vibrations la molécule d'eau:

Le spectre IR du complexe μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] révèle la présence d'une large bande à 3500 cm^{-1} caractéristique de la fonction OH des molécules d'eau coordonnée.

III-2- Vibrations de l'ion nitrate:

Le spectre IR montre également des fréquences d'étirement dues aux ions nitrates coordonnée en mode de liaison monodentate, à savoir $\nu(\text{NO}_3)$: 1445, 1355, 1300 et 1010 cm^{-1} .

III-3- Vibrations de l'oxalate:

On observe aussi deux bandes d'intensité moyenne observées à 1634 et 1335 cm^{-1} qui sont associées aux vibrations d'élongation asymétrique $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ et symétrique $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ de l'oxalate.

III-4- Vibrations Ligand-Métal :

La coordination du ligand 2,2'-bipyridine est confirmée par l'apparition d'une bande à 553 cm^{-1} qui est relative à la liaison métallique (Cu-N). Par ailleurs, la coordination de l'oxalate et du ligand 2,2'-bipyridine au cuivre est caractérisée par l'apparition de bandes d'absorption dans le domaine 445-553 cm^{-1} dues à la formation des liaisons Cu-O et Cu-N.

III-5- Vibrations de 2,2'- bipyridine:

Le spectre IR du complexe montre des bandes d'absorption $\nu(\text{C-C})$ et $\nu(\text{C-N})$ du ligand 2,2'-bipyridine dans la région 1599-1560 cm^{-1} . En outre, des bandes d'absorption fortes observées à 756 cm^{-1} et 739 cm^{-1} sont attribuées aux déformations hors plan de la liaison C-H de la 2,2'-bipyridine.

IV. Etude cristallographique**IV .1. Conditions d'enregistrement des intensités :**

Un cristal bleu foncé de dimension 0.10 × 0.15 × 0.15 mm a été analysé à température ambiante au moyen d'un diffractomètre automatique de type Oxford-Diffraction X calibur. A Ultra utilisant la radiation $K\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les intensités diffractées ont été intégrées grâce au logiciel CrysAlis ^[10]. Les données cristallographiques et la stratégie de la collecte des données sont rapportées dans le (Tableau -4-1).

^[10]-Oxford Diffraction. (2005), Oxford Diffraction Ltd., Xcalibur CCD system, CrysAlis Software system, Version 1.171

Tableau -4-1: Données cristallographiques et Conditions d'enregistrement

Données cristallographiques	
• Formule chimique	[Cu ₂ (Bipy) ₂ (H ₂ O) ₂ (C ₂ O ₄)(NO ₃) ₂] C ₁₁ H ₁₀ CuN ₃ O ₆
• Masse Molaire (g. mol ⁻¹)	M= 343,77
• Système cristallin	Monoclinique
• Groupe d'espace	P2 ₁ /n
• les dimensions de l'unité (Å, °)	
- a (Å)	7.6587(3)
- b (Å)	10.2273(4)
- c (Å)	16.1551(6)
- β	99.583°
• Volume (Å ³)	1247.74 (8)
• Z	4
• Dimension du cristal (mm)	0.10 × 0.15 × 0.15
Conditions d'enregistrement	
• Diffractomètre	Oxford Diffraction Xcalibur
• Réflexions mesurées	12922
• Réflexions indépendantes	3096
• Réflexions avec [I > 2σ(I)]	2777
• R _{int}	0.0289
• θ _{max} (°)	29.29
• θ _{min} (°)	3.17

IV.2. Résolution et Affinement de la Structure :

La structure du complexe ([Cu₂(Bipy)₂(H₂O)₂(C₂O₄)(NO₃)₂]) a été résolue par les méthodes directes grâce au programme SIR2004 ^[11] implémenté dans la suite logicielle WinGX ^[12]. Des synthèses de Fourier Différence successives ont permis ensuite de localiser la totalité

^[11]-M.C.Burla, R.Caliandro, M.Camalli, B.Carrozzini, G.L.Cascarano, L.DeCaro, C.Giacovazzo, G.Polidori & R.Spagna, (2005), J.Appl.Cryst. 38, 381-388.

^[12]- L.J.Farrugia, (2012), J.Appl.Cryst.45,849-854.

des atomes. Les différents paramètres structuraux ont été ensuite affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur $|F^2|$ à l'aide du programme ShelXL-2016^[13].

Les atomes non-hydrogènes ont été affinés en mode anisotrope, alors que les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions idéales calculées avec des paramètres d'agitation thermique isotrope compris entre 1.2 et 1.5 par rapport à ceux des atomes auxquels ils sont liés. Les valeurs de la longueur des liaisons $C-H$ (du cycle aromatique) ont été fixées à 0.93 Å. Cependant les positions des hydrogènes de l'eau ont été déterminées par analyse des cartes de Fourier différence. Les résultats de l'affinement sont consignés dans le (Tableau-4- 2). De plus, les coordonnées atomiques, les paramètres de déplacement atomiques isotropes et anisotropes sont regroupés dans le Tableau 2 de l'Annexe.

Après avoir effectué plusieurs cycles d'affinement utilisant les facteurs d'agitation thermique anisotropes, des atomes non hydrogène, en utilisant les intensités satisfaisant à la relation $I > 2\sigma(I)$, le facteur de reliabilité se stabilise vers 3.68 % pour 3410 réflexions indépendante. À la fin de cet affinement, une synthèse de Fourier différence ne montre aucun pic résiduel significatif ($\Delta\rho_{\max} = 0.686 \text{ e/Å}^3$). Les principaux résultats de l'affinement par la méthode des moindres carrés sont consignés dans le Tableau-4-2.

Tableau-4-2: Résultats d'affinement du complexe.

Affinement en F^2	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0368
$wR(F^2)$	0.0907
S	1.166
Nombre de réflexions	3410
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} (\text{e Å}^{-3})$	0.686, -0.519

Les coordonnées atomiques des différents atomes et les facteurs thermiques anisotropes des atomes de μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] sont représentées dans le Tableau 1 de l'annexe.

^[13] - G.M.Sheldrick,(2015),ActaCryst.C71,3–8

IV.3.Détermination du nombre Z:

Le nombre de molécule par maille (**Z**) est calculé par l'expression suivante :

$$Z = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{masse de la molécule}} = \frac{\rho \cdot v \cdot N}{M}$$

- *M*: Masse moléculaire;
- *V*: Volume de la maille;
- *N* : Nombre d'Avogadro; ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
- ρ : Masse volumique

✓ Le volume de la maille est donné par l'expression suivante :

$$V^2 = a^2 b^2 c^2 (1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)$$

Avec :

✓ La formule chimique de la molécule est : $C_{11}H_{10}CuN_3O_6$, donc : $M = 343,77 \text{ g/mol}$

✓ Les paramètres de la maille : $\begin{cases} a = 7.6587(3) \text{ \AA} \\ b = 10.2273(4) \text{ \AA} \\ c = 16.1551(6) \text{ \AA} \end{cases} \begin{cases} \alpha = 90^\circ \\ \beta = 99.583(4)^\circ \\ \gamma = 90^\circ \end{cases}$

- $V = 1247.814789 \text{ \AA}^3$

On a : $Z = 4$

IV.4 .Le groupe d'espace $P2_1/n$:

Le groupe $P2_1/n$ admet un axe hélicoïdal 2_1 suivant l'axe $[010]$ à $(\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, 0, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, 0, \frac{3}{4})$, un plan de glissement de type « n » parallèle au plan (ac) à $(0, \frac{1}{4}, 0)$; $(0, \frac{3}{4}, 0)$ et un centre d'inversion « i » à $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(0, 0, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, (Figure-4-3) et (Figure-4-4).

- Système cristallin : Monoclinique
- Mode de réseau : Primitif
- Axe Hélicoïdal 2_1 selon l'axe b

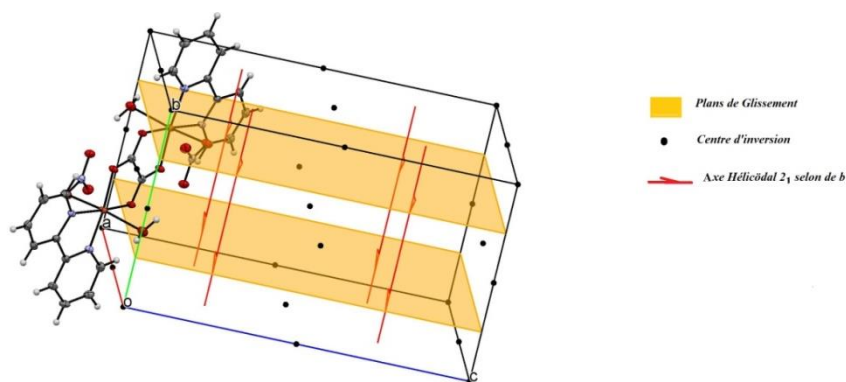
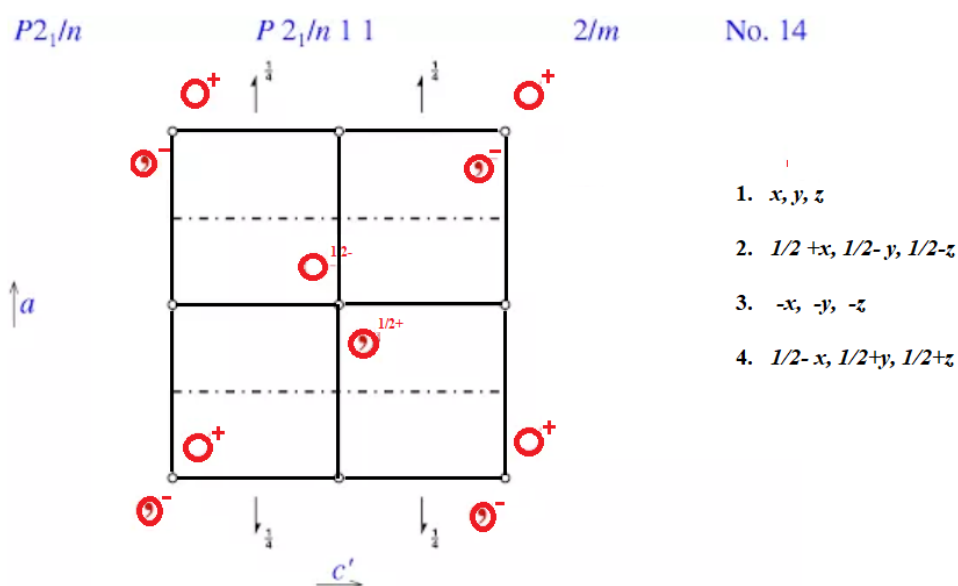


Figure-4-3 : Les éléments de symétrie dans le complexe.

Figure-4-4: Projection de la maille $P2_1/n$.

IV.5 .Description de la structure :

Le composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] cristallise dans le groupe spatial $P2_1/n$ du système monoclinique avec un nombre de motifs par maille $Z = 4$. (Figure-4-5)

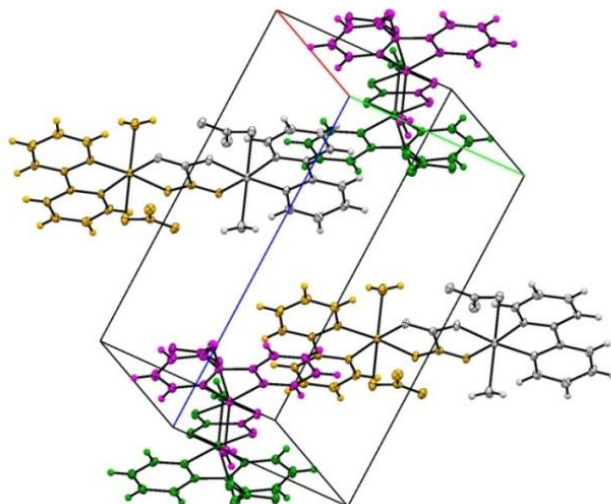


Figure-4-5: le nombre de motif par maille

La structure de la sphère interne est constituée de deux 2,2'-bipyridine, deux molécules d'eau et deux ions nitrate centrosymétriques avec l'oxalate placé au centre de symétrie (Figure-4-6).

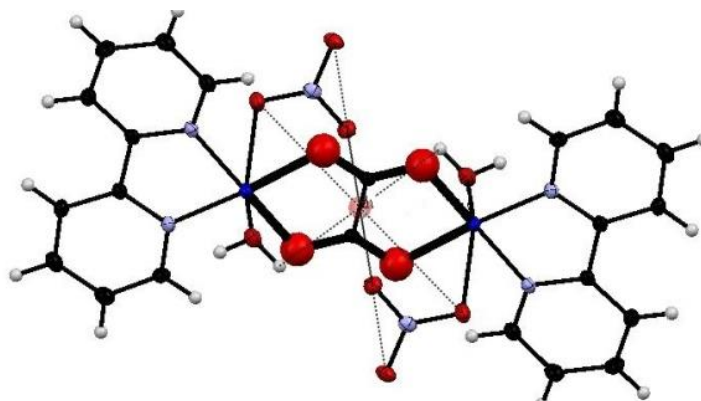


Figure-4-6: Le centre de symétrie du complexe

L'unité asymétrique (Figure-4-7) contient deux moitiés de molécule, liées par un centre d'inversion cristallographique situé au milieu du pont oxalate. La structure du complexe se compose de deux ions Cu(II) en tant qu'atomes centraux possédant une géométrie tétragonale-bipyramidale déformée. Les quatre positions équatoriales, pour chaque centre métallique, sont occupées par deux atomes N appartenant aux molécules 2,2'-bipyridine bidentate [avec Cu–N = 1,984(2) et 1,969(2) Å] et deux atomes O provenant de l'anion oxalate tétradentate [avec Cu–O = 1,966(2) et 1,991(2) Å]. Les distances de liaison Cu–N_{bipy} (moyenne, 1,976(2) Å) et Cu–O_{ox} (moyenne, 1,978(2) Å) sont comparables à celles observées dans d'autres complexes

hexa-coordonnées où le cuivre est lié au ligand 2,2'-bipyridine: $\text{Cu}(4,4\text{-(C(CH}_3\text{)}_3)_2\text{-2,2'-bipyridine)} (\text{NO}_3)_2[\text{Cu-N}, 1,965(2) \text{ et } 1,980(2) \text{ \AA}]$ ^[14], ou aux ponts oxalates : $[\text{Cu}_2(\text{Oxalate})_2(\text{pyrazine})_3]_n [\text{Cu-O}, 1,982(6) \text{ et } 1,981(6) \text{ \AA}]$ ^[15].

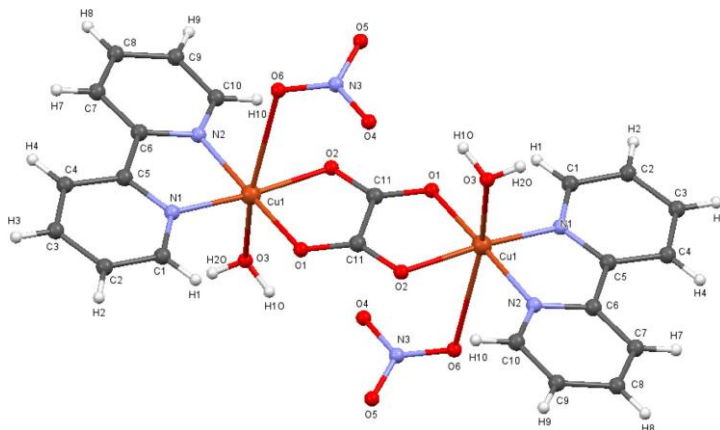


Figure-4-7: L'unité asymétrique du composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate].

L'empilement cristallin du complexe se présente comme une alternance de deux plans :

- ✚ Le premier est constitué du ligand 2, 2- bipyridine, des molécules d'eau et de l'ion nitrate.
- ✚ Le deuxième plan est constitué des molécules d'eau et des ions nitrate. (Figure -4-8).

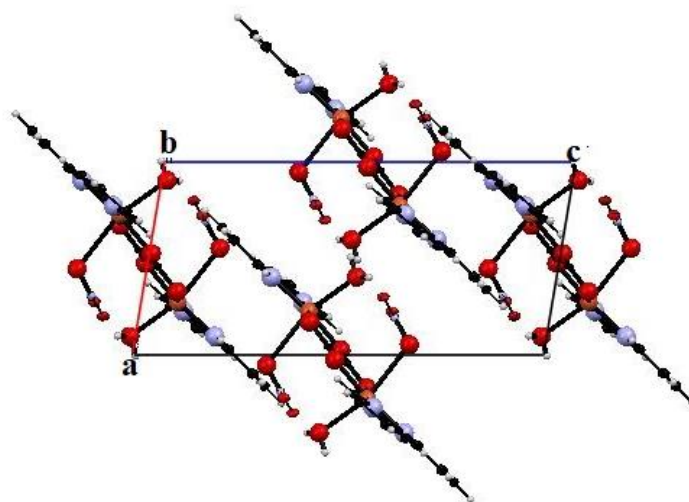


Figure -4-8:L'empilement cristallin

^[14]-F.Gao,C.X.Yin &P.Yang,(2004),Chin.Sci.Bull.**49**,1667–1680.

^[15]-S.Kitagawa,T.Okubo,S.Kawata.,M.Kondo.,M.Katada&H.Kobayashi,(1995),Inorg.Chem.**34**,4790–4796.

IV.5 .1. L'environnement de l'ion métallique Cu :

La diffraction des RX sur monocristal est déterminée la structure moléculaire du complexe μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre(II) nitrate] et montre que l'ion métallique Cu(II) est situé dans un environnement octaédrique trans-coordonné avec une molécule d'eau et un ion nitrate via les deux atomes d'oxygènes (O3 et O6) [Cu-O3=2,311[Å]] et [Cu-O6 =2,763 [Å]]. Il est également chélaté par deux ions bidentates à travers les atomes d'oxygène (O1 et O2) de l'oxalate [Cu-O1 =1,966 [Å]] et [Cu-O2 =1, 991 [Å]] et les atomes d'azote (N1 et N2) du ligand 2,2'-bipyridine [Cu-N1=1,984Å] et [Cu-N2=1,969[Å]].

Les valeurs des angles autour de la sphère de coordination de l'ion Cu (II), notamment les angles N1-Cu1-O3w et N1-Cu1-O6, ont des valeurs supérieures à 90° (102,01° et 95,36°, respectivement). Ce pendant, l'angle O3w-Cu1-O6 est inférieur à 180°. (figure-4-9).

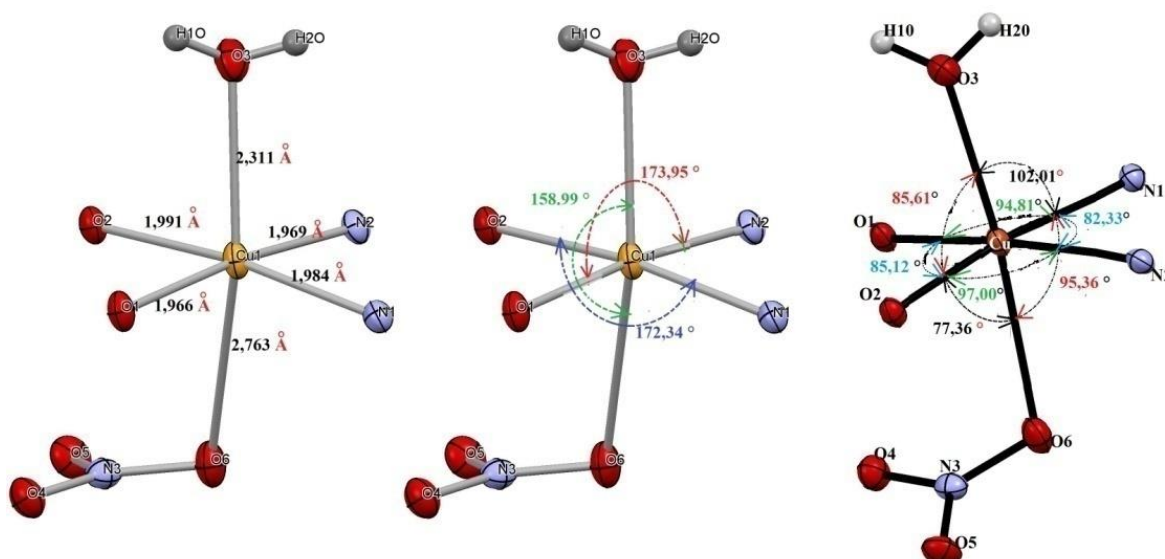


Figure -4-9: Les valeurs des angles et des longueurs des liaisons autour de la sphère de coordination de l'ion Cu(II)

Les distances Cu-N (avec l'ion 2,2'- bipyridine) et Cu-O (avec l'ion oxalate) (Tableau -4-3) sont comparables avec celles relevées pour des complexes similaires, tels que :[μ -Oxalato-bis [(2,2'-bipyridine) (N,N-dimethylformamide) copper(II)] bis (perchlorate)]^[16], [Di- μ -hydroxido- k^4 O:O-di-m-perchlorato- k^4 O:O'-bis [(2,2'-bipyridine- k^2 N,N')copper(II)]]^[17], et [Bis

^[16]-G.L.Zhang.,Y.T.Li&Z.-Y,(2006).Acta Cryst.E62,m1175-m1177.

^[17]-B. Saravanan., A. Jayamani., N. Sengottuvelan., G. Chakkaravarthi& V. Manivannan, Acta Cryst, (2013). E69, m600

(μ -2-amino éthanesulfonato)- $k^3N,O:O';k^3O':N,O$;-bis[(bipyridine- k^2N,N') (perchlorate- kO) copper(II)] [18].

De plus une étude comparative des distances et angles autour de la sphère de coordination de l'ion Cu (II) dans notre composé avec ceux observés dans des complexes similaires à base du ligand 2,2'- bipyridine prouve que les valeurs sont comparables.

Tableau-4-3 : Longueurs des liaisons Cu–N et Cu–O (Å) autour de la sphère de coordination de Cu (II).

	Complexe étudié	(Complexe 1) [17]	(Complexe 2) [18]	(Complexe 3 [19])
Cu1–N1	1,984	1,984	1,988	1,989
Cu1–N2	1,969	1,977	1,988	2,024
Cu1–O1	1,966	1,974	///	///
Cu1–O2	1,991	1,974	///	///

IV.5 .2. Le ligand 2,2'- bipyridine :

Le ligand 2,2'- bipyridine se présentent sous forme de chaînes carbonées prolongées suivant l'axe b. Les deux ions forment entre eux un angle dièdre de 5,74°. (Figure-4-10).

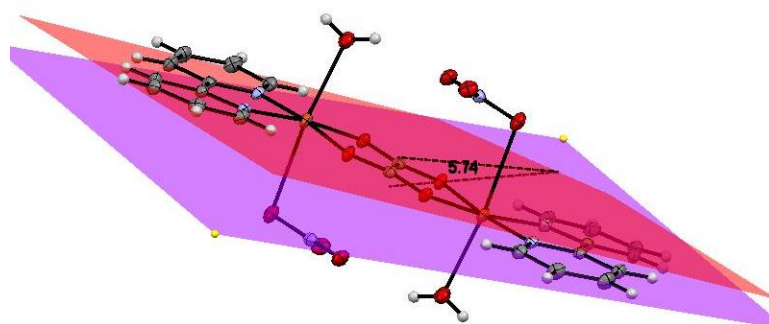


Figure-4-10: Angle dièdre entre les deux ligands 2,2'- bipyridine

Les deux cycles benzéniques du ligand 2,2'- bipyridine sont caractérisés par des distances interatomiques C-C variant de 1.384Å à 1.386Å pour le cycle 1 et de 1.385(4) Å à 1.388(3) Å pour le cycle 2. On constate que les angles de liaisons sont caractérisés par une valeur moyenne $\langle C-C-C \rangle = 120^\circ$ pour les deux cycles. La longueur de liaisons N-C est de 1.338 et 1.348 Å pour le cycle 1, et 1.342 et 1.351 Å pour le cycle 2. (Figure-4-11).

[18]- J.-H.Cai, Y.-M.Jiang, X.-J.Wang & Z.-M.Liu, (2004), Acta Cryst. E60, m1659-m1661

Les distances et les angles autour des cycles aromatiques sont comparables à ceux observés dans des structures similaires à base de 2,2'- bipyridine ^[19]. (Tableau-4-4)

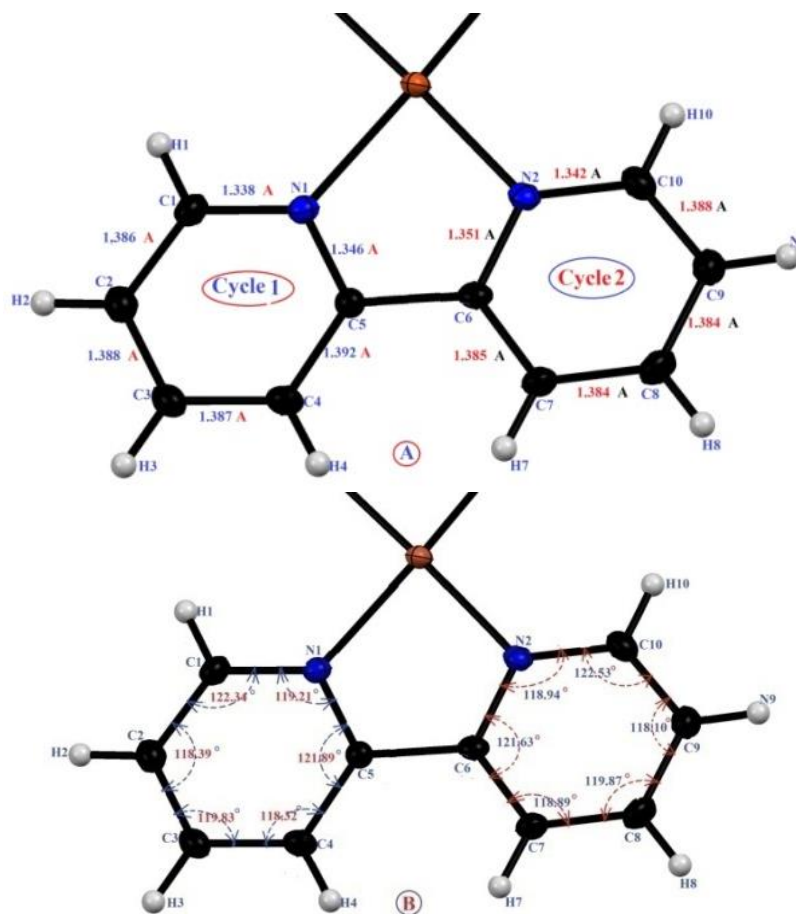
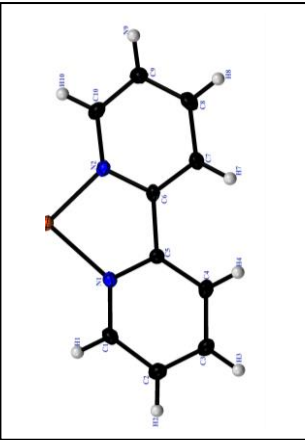


Figure-4-11 : **a** → Distances interatomiques dans les deux cycles aromatiques

b → Angles de liaison dans les deux cycles organiques

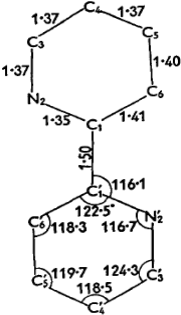
Tableau-4- 4: les distances interatomiques et les angles dans les deux cycle de 2,2'-bipyridine

2,2- bipyridine		Distance (Å)			2,2- bipyridine		Angle (°)	
N ₁ -C ₁	N ₂ -C ₁₀	1.338	1.342		$\widehat{C_1}$	$\widehat{C_{10}}$	122.34	122.53
C ₁ -C ₂	C ₁₀ -C ₉	1.388	1.388		$\widehat{C_2}$	$\widehat{C_9}$	118.39	118.10
C ₂ -C ₃	C ₉ -C ₈	1.385	1.384		$\widehat{C_3}$	$\widehat{C_8}$	119.83	119.87
C ₃ -C ₄	C ₈ -C ₇	1.387	1.384		$\widehat{C_4}$	$\widehat{C_7}$	118.32	118.89
C ₄ -C ₅	C ₇ -C ₆	1.392	1.385		$\widehat{C_5}$	$\widehat{C_6}$	121.89	121.63
C ₅ -N ₁	C ₆ -N ₂	1.346	1.351		$\widehat{N_1}$	$\widehat{N_2}$	119.21	118.94
C ₆ -C ₅	C ₆ -C ₅	1.479	1.479					

^[19] - L.L.Merritt & E.Schroeder,(1956),Acta Cryst.9,801-804

Les distances C-N et C-C dans les deux cycles 2,2'-bipyridine (Tableau-4-5) sont également comparables avec celles observées dans le noyau libre.

Tableau-4-5: les distances interatomiques et les angles dans les deux cycles de 2,2'-bipyridine libre

2,2'- bipyridine	Distance(Å)		2,2'- bipyridine	Angle(°)
C ₁ - N ₂	1.35		C ₁ -N ₂ -C ₃	116.40
N ₂ -C ₃	1.37		N ₂ -C ₃ -C ₄	124.17
C ₃ -C ₄	1.37		C ₃ -C ₄ -C ₅	118.32
C ₄ -C ₅	1.37		C ₄ -C ₅ -C ₆	119.40
C ₅ -C ₆	1.40		C ₅ -C ₆ -C ₁	118.17
C ₆ -C ₁	1.41		C ₆ -C ₁ -N ₂	122.28
C ₁ -C ₁ '	1.50		C ₆ -C ₁ -C ₁ '	121.25
C ₁ -H ₁	1.08		N ₂ -C ₁ -C ₁ '	116.08

IV. 6. Liaisons hydrogène dans le complexe :

La connexion des molécules dans le cristal étudié est assurée par des liaisons hydrogène de type O-H...O, C-H...O et des interactions intermoléculaires de type π ... π et C-H... π . La cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin sont renforcées par ce réseau tridimensionnel de liaisons hydrogènes.

Les liaisons hydrogène dans le complexe μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] ont été analysées à l'aide du programme Mercury ^[20]. La connexion entre les chaînes moléculaires est assurée par onze (11) liaisons hydrogène de type O-H...O et C-H...O: trois (3) intramoléculaire et huit (8) intermoléculaires. Les liaisons hydrogène caractéristiques de ce complexe sont reportées dans le Tableau -4-6:

^[20]-I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, (2002), ActaCryst. B58,389–397

Tableau -4-6 : Liaisons hydrogène dans le composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] (Å, °).

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
<i>Interactions Intramoléculaires</i>				
O3-H1O...O4 ⁽ⁱ⁾	0.86	2.14	2.871(3)	142
C1-H1...O1	0.93	2.58	3.090(3)	115
C10-H10...O2 ^(v)	0.93	2.65	3.153(3)	115
<i>Interactions Intermoléculaires</i>				
O3-H2O...O5 ⁽ⁱⁱ⁾	0.81	2.03	2.781(2)	155
C2-H2...O5 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.93	2.59	3.508(3)	170
C2-H2...O6 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.93	2.51	3.266(3)	139
C4-H4...O4 ^(iv)	0.93	2.48	3.409(3)	176
C7-H7...O4 ^(iv)	0.93	2.56	3.489(3)	178
C7-H7...O6 ^(iv)	0.93	2.42	3.105(3)	131
C9-H9...O5 ^(v)	0.93	2.53	3.230(3)	132
C9-H9...O2 ^(v)	0.93	2.63	3.460(3)	149

Codes de symétrie: (i) $2 - x, -y, 1 - z$; (ii) $-1 + x, y, z$; (iii) $3/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$; (iv) $3/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$; (v) $2 - x, 1 - y, 1 - z$

L'empilement cristallin est également stabilisé par des liaisons hydrogène non classiques. Ces faibles interactions intramoléculaires et intermoléculaires sont de type C-H...O. L'atome d'oxygène O4 de l'ion nitrate, en tant qu'accepteur, forme une interaction intermoléculaire bifurquée impliquant les atomes de carbone C4 et C7 du ligand 2,2'-bipyridine. Les distances C4...O4 et C7...O4 sont de 3,409(3) et 3,489(3) Å, respectivement, et les interactions résultantes sont presque linéaires (176° et 178°).

L'atome C2 est impliqué dans une liaison hydrogène à trois centres reliant les deux oxygènes des nitrates O5 et O6 [avec 3.508(3) et 3.266(3) Å, respectivement]. Les mêmes oxygènes de l'ion nitrate (O5 et O6) donnent lieu à deux autres liaisons hydrogène bifurquées formées avec les carbones C9 et C7 de la 2,2'-bipyridine [ayant des distances de 3.230(3) et 3.105(3) Å, respectivement]. (Figure-4-12)

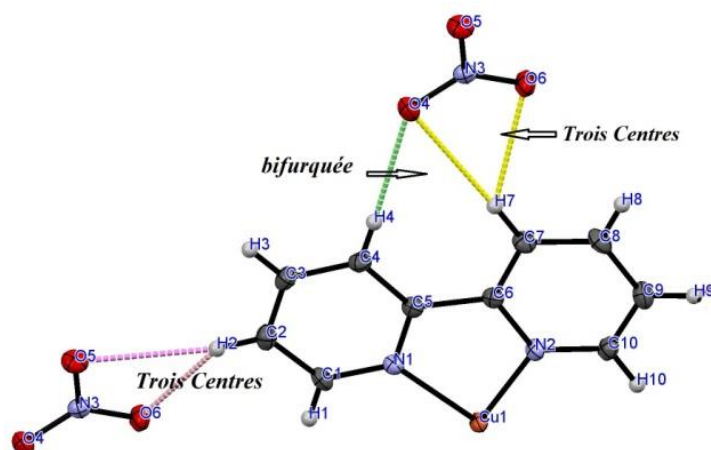


Figure-4-12: Les liaisons hydrogène bifurquée et à trois centres

Les liaisons hydrogènes intramoléculaires (figure-4-13) sont observées entre l'atome de l'oxygène O3 de la molécule d'eau et l'oxygène O4 de l'ion nitrate via l'hydrogène H10 [$O3...O4 = 2.871(3) \text{ \AA}$, et $O3-H10...O4 = 142^\circ$], entre le carbone C1 et l'oxygène O1 via l'hydrogène H1 [$C1...O1 = 3.090(3) \text{ \AA}$; $C1-H1...O1 = 115^\circ$] et entre le carbone C10 et l'oxygène O2 via l'hydrogène H10 [$C10...O2 = 3.153(3) \text{ \AA}$; $C1-H1...O1 = 115^\circ$]. Ces valeurs sont comparables à celles observées dans le complexe $[Cu^{II}(bpy)(N_3)_2]n$ ^[21].

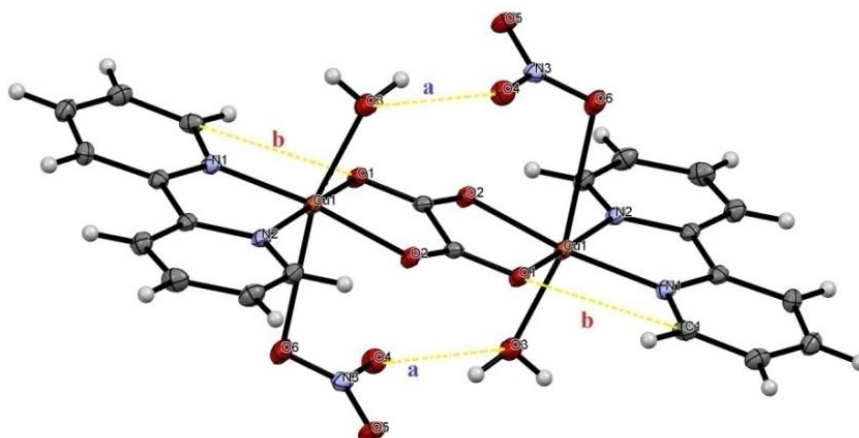


Figure -4-13 ; Les trois interactions intra-unité asymétrique.

^[21]-M. BOUTEBDJA, (2011). Synthèse et Études Structurales des Complexes de Coordination magnétiques, Université des Frères Mentouri, Constantine, P48

Les Huit liaisons intermoléculaires sont observées entre les carbones de la 2,2'-bipyridine et les oxygènes de l'ion nitrate. (Figure-4-14)

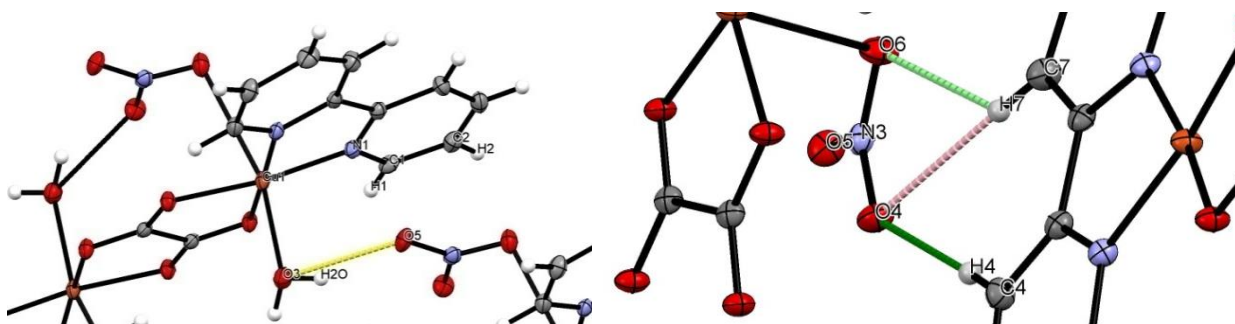


Figure- 4-14: Les liaisons intermoléculaires de type O-H...O et C-H...O.

IV. 6.1. Environnement des différentes entités :

a- Environnement du ligand 2,2'- bipyridine :

Le ligand 2,2'- bipyridine établit deux liaisons hydrogène intramoléculaires de type C-H...O [C1-H1...O1, et C10-H10...O2] avec l'anion oxalate et six liaisons intermoléculaires du même type avec les deux ions nitrate et l'oxalate. (Figure-4-15)

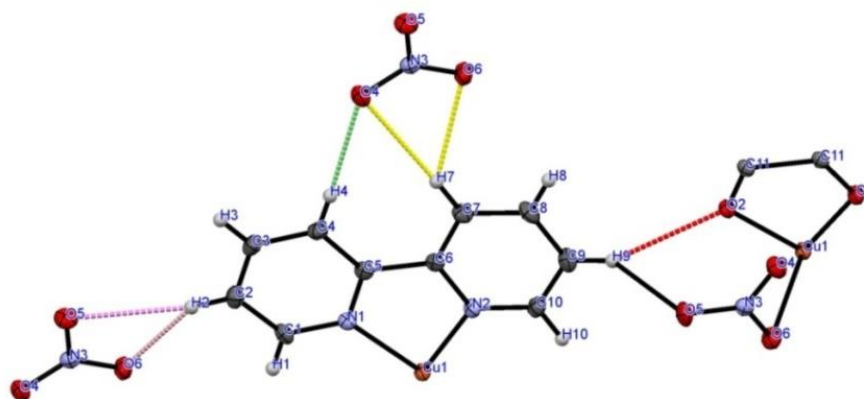


Figure-4-15: Environnement du ligand 2,2'- bipyridine

b- Environnement de l'ion Nitrate :

L'ion nitrate établit une liaison hydrogène intramoléculaire de type O-H...O [O3-H10...O4] avec la molécule d'eau et huit liaisons intermoléculaires de type C-H...O avec les ligands 2,2'- bipyridine et la molécule d'eau. (Figure-4-16)

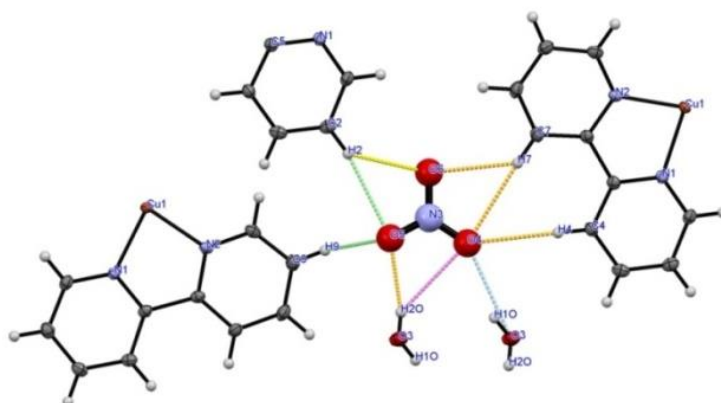


Figure-4-16: Environnement de l'ion Nitrate

c- Environnement de la molécule d'eau :

Les molécules d'eau H_2O établissent deux liaisons hydrogène de type O-H...O, une liaison hydrogène intramoléculaire O3-H10...O4 avec l'ion nitrate et une liaison intermoléculaire O3-H20...O5 avec l'ion nitrate. (Figure-4-17)

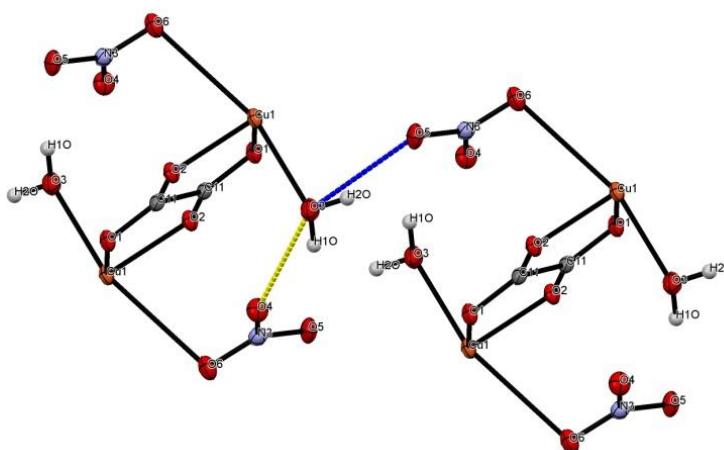


Figure-4-17: Environnement de la molécule d'eau

d- Environnement de l'ion oxalate :

L'oxalate situé au centre du complexe établit 3 liaisons hydrogène de type C-H...O : deux liaisons intramoléculaires [C1-H1...O1 et C10-H10...O2] et une liaison intermoléculaire [C9-H9...O2], (Figure-4-18)

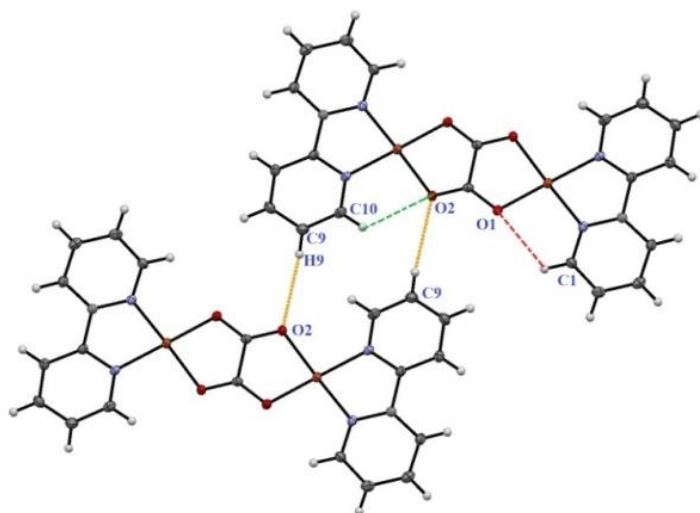


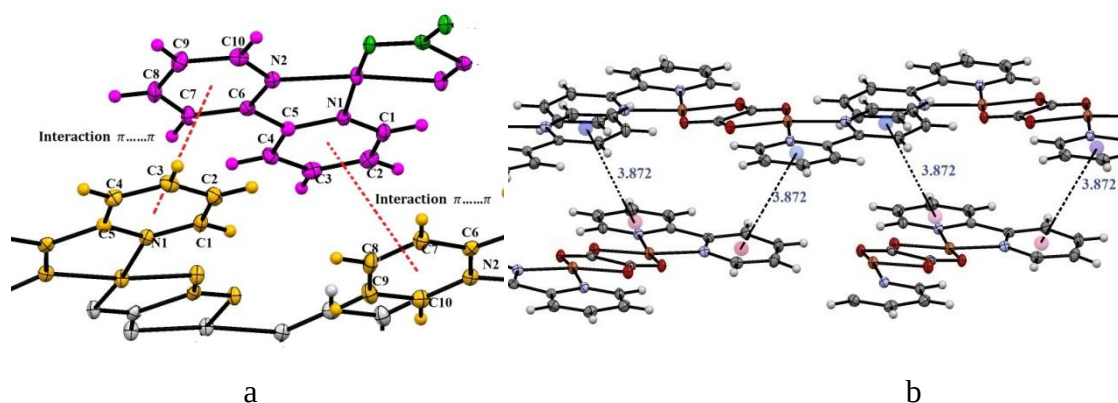
Figure-4-18: Environnement de la molécule d'eau

IV. 7. les interaction $C-H \dots \pi$ et $\pi \dots \pi$:

Ce type d'interaction a été introduit en 1952 dans une étude de Landauer et McConnell qui portait sur les interactions entre l'aniline et le nitrobenzène [22]

α - les interactions $\pi \dots \pi$:

Les associations **a** à **b** de la Figure-4-19 sont les représentations des principales interactions aryles-aryles entre deux molécules de pyridine qui sont généralement acceptées dans la littérature. [23,24,25,26]

Figure-4-19: Interaction de type $\pi \dots \pi$ (face to face)

[22]-J.Landauer&H.McConnell,(1952),J.Am. Chem.Soc.74,5,1221–1224.

[23]-C.A.Hunter.,K.R. Lawson.,J.Perkins., C.J.Urch,(2001),J.Chem. Soc.,PerkinTrans.2,651–669

[24]-S.Lorenzo.,G.R.Lewis,I.Dance,(2000),NewJ. Chem.24,295–304

[25]-W.B.Jennings.,B.M.Farrell&J.F.Malone,(2001),Acc.Chem.Res.34, 885-894

[26]- S.Lorenzo.,G.R.Lewis&I.Dance,(2000),NewJ. Chem.,24,295–304

Les interactions aromatique $\pi \dots \pi$ sont le plus observées dans les structures des complexes des métaux de transition avec des ligands hétérocycliques azotés [27,28]. Ainsi, dans notre structure la présence du ligand 2,2'-bipyridine augmente la densité de la structure et la tendance de formation des interactions $\pi \dots \pi$ entre les deux noyaux pyridine voisins avec une distance Cg-Cg de 3.872 Å et 7.659 Å respectivement (Figure 4-19) et (Figure-4-20). Les liaisons hydrogène et les interactions $\pi \dots \pi$ joignent les chaînes métallo-organiques en réseau tridimensionnel supramoléculaire ondulé.

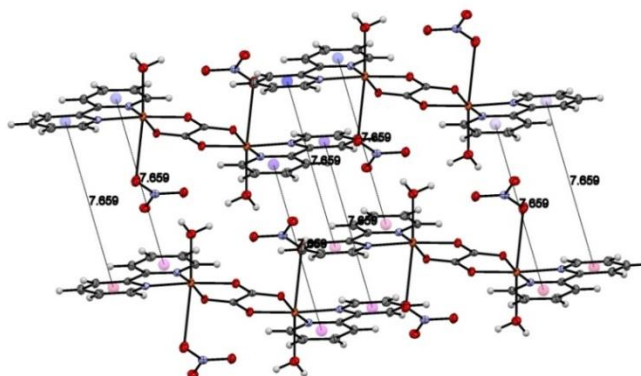


Figure- 4-20: Interactions de type $\pi \dots \pi$ (face to face) observées dans notre complexe.

b- Les interactions C-H ... π

Les interactions de type C-H... π sont possibles dû au fait que la densité du nuage électronique des liaisons π est élevée. Ces interactions de type intermoléculaire ont été observées entre le C-H du pyridine et le centroïde d'un autre cycle pyridinique avec une distance [C2-H2...centroïde = 3,728 Å] et [(C8-H8... centroïde = 3.650 Å).(Figure-4-21)

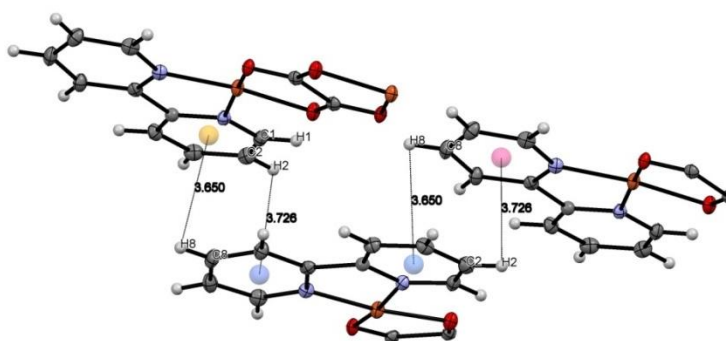


Figure- 4-21: Interaction de type C-H... π (face to face) dans le complexe étudié.

[27] - R.Bouchene., A.Khadri.,S.Bouacida.,F.Berrah&H.Merazig,(2013),*ActaCryst.E*69, m309-m310

[28]-R. Bouchene, (2016), Synthèse, caractérisation structurale et propriétés physico-chimiques de nouveaux composés hybrides à base d'amine, Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, P104

IV. 8. Graphes et Motifs des liaisons hydrogène :

La théorie des graphes (*théorie de Bernstein*) permet de décrire les réseaux de liaisons hydrogène présentes dans le cristal en utilisant des lettres et des chiffres ^[29,30]. $G_a^d(n)$ La nomenclature et les principes de cette méthode sont :

- ✓ Tous les modèles de liaison hydrogène sont désignés par : *C* pour les chaînes, *R* pour les cycles, *D* pour les complexes ou modèles finies et *S* pour les liaisons hydrogène intramoléculaires.
- ✓ Le nombre de donneurs et accepteurs de liaison hydrogène sont notés respectivement (*d*) et (*a*).
- ✓ Le nombre d'atome noté (*n*) est appelé le degré du modèle.

La cohésion dans l'arrangement moléculaire du complexe μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] est assurée par l'existence de onze liaisons hydrogène différentes (**a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k**), dont trois sont intramoléculaires et huit sont intermoléculaires. Pour étudier la corrélation de ces liaisons, on a utilisé la théorie des graphes de *Bernstein*.

IV. 8.1. Liaisons hydrogène de type O-H...O :

- Les graphes unitaires et leurs combinaisons:

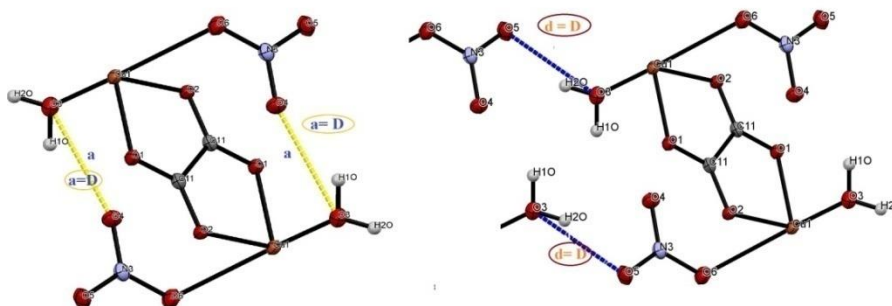
La structure cristalline du complexe μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] comporte deux liaisons hydrogène de type O-H...O, une liaison est intramoléculaire [O3-H10...O4] et l'autre est intermoléculaire [O3-H20...O5].

Une de ces liaisons est établie entre l'oxygène O4 de l'ion nitrate et l'hydrogène H1O de la molécule d'eau dans la même unité asymétrie. Cette liaison notée **a** (Figure-4-22), mettant en jeu un seul donneur et un seul accepteur, est caractérisée par un graphe unitaire $N1 = D$.

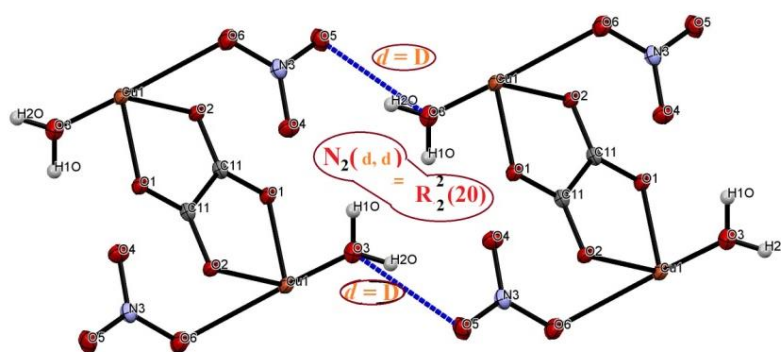
L'autre liaison hydrogène notée **d** est formée à partir de l'oxygène O5 de l'ion nitrate et l'hydrogène H2O, en conduisant ainsi à un graphe unitaire $N1 = D$. (Figure-4-22)

^[29]-J. Bernstein & R. E. Davis, (1999), *Graphes et Analysis of Hydrogen-Bond Motifs*. In: *Implications of Molecular and Materials Structure for New Technologies*

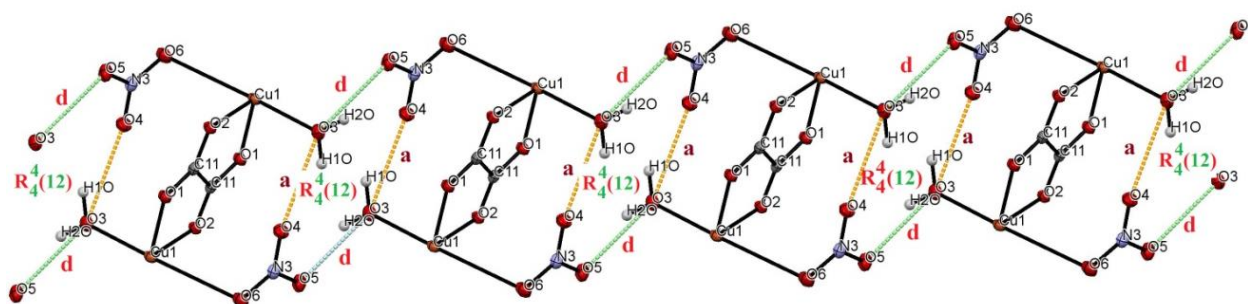
^[30]-J. A. K. Howard., F. H. Allen & G. P. Shields, (1999), *Implications of Molecular and Materials Structure for New Technologies*, Kluwer Academic Publishers. pp.275-290.

Figure- 4-22: Graphes unitaires des liaisons **a** et **c**.

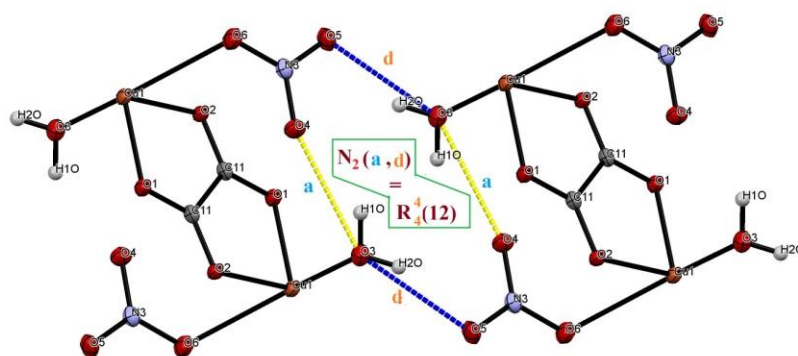
La combinaison de la liaison hydrogène (**d**) conduit à un cycle $N_d = R_2^2(20)$, de vingt motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs. (Figure-4-23)

Figure-3-23: Graphe binaire de la liaison **d**

La combinaison entre la liaison **d** conduit à une chaîne infinie $C_1^1(6)$, de six motifs, mettant en jeu un donneur et un accepteur. (Figure-4-24)

Figure-4-24: Chaîne infinie de la liaison **d**

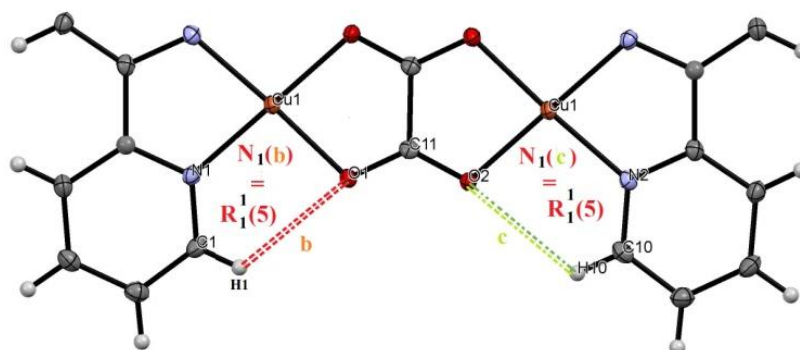
La combinaison des deux liaisons hydrogène **a** et **d** conduit à un cycle $R_2^2(12)$, de douze motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs. (Figure-4-25)

Figure-4-25: Graphe binaire des liaisons **a** et **d**.

IV. 8.2. Liaisons hydrogène de type C-H...O :

- Les graphes unitaires et leurs combinaisons:

Les neuf liaisons hydrogène sont formées à partir des six atomes d'hydrogène des ligands 2,2'- bipyridine. Les deux atomes d'hydrogène H1 et H2, donnent naissance à deux interactions intra-unité asymétrique **b** et **c** entre les deux hydrogènes du ligand et des deux oxygènes O1, O2 de l'ion oxalate, le graphe unitaire correspondant est $N_1 = R_1^1(5)$. (Figure-4-26).

Figure-4-26: Graphes unitaires des liaisons **b** et **c** contenant un seul motif.

Les trois hydrogènes H2, H7 et H9 sont engagés dans une liaison hydrogène à trois centres avec l'ion nitrate. Ces liaisons notées **(e, f)** pour l'hydrogène H2, **(h, i)** pour l'hydrogène H7 et **(j, k)** pour l'hydrogène H9, ont des graphes unitaires, $N_1 = D$.

La combinaison entre les deux liaisons (e, f) et (h, i) donne un cycle $R_1^2(4)$ (Figure-4-27).



Figure-4-28: Graphe binaire des liaisons **i** et **k**.

[illegible]

Figure-4-29: - Graphe unitaire de la liaison h
- Graphe binaire des liaisons h et g

La combinaison des deux liaisons hydrogène intermoléculaires **g** et **h** conduit à une chaîne infinie $C_2^2(8)$ de huit motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs. (Figure-4-30)

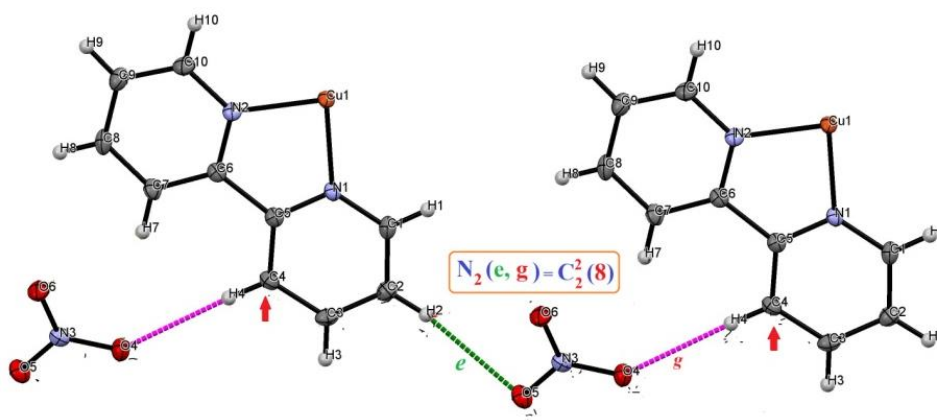
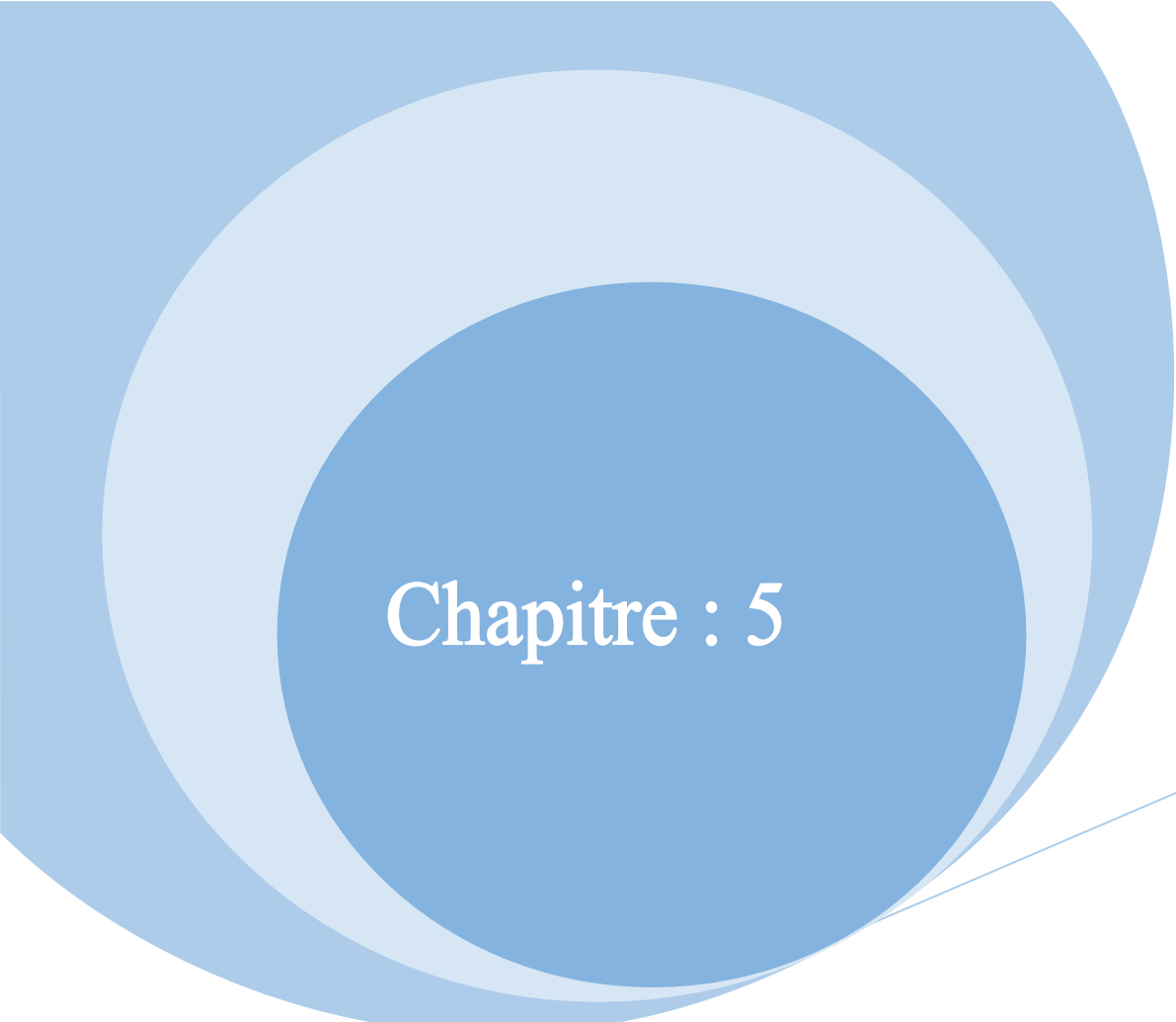


Figure-4-30: Graphe binaire des liaisons e et g

V. Conclusion:

Ce chapitre est dédié à la synthèse, l'étude spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'étude structurale par diffraction des RX sur monocristal d'un nouveau complexe de coordination à base du cuivre, de ligands 2,2-bipyridine et oxalate. Le spectre infrarouge du composé exhibe des modes de vibration typiques des différentes fonctions présentes dans le complexe et a mis en évidence les modes de vibrations des liaisons -OH, -NH, C-H, C=O, C-N, C=C. La détermination de la structure par diffraction des rayons X a montré que le complexe μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] cristallise dans le groupe d'espace P21/n du système monoclinique. Son empilement présente des structures en couches avec un arrangement moléculaire intéressant dont la cohésion est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de type N—H...O et C-H...O qui présentent des motifs de liaisons hydrogènes très variés.



Chapitre : 5

Méthodes de Calcul

I. Fondements de la surface d'Hirshfeld :

Dans un cristal, La surface d'Hirshfeld d'une molécule (la promolécule) résulte d'une partition de l'espace séparant les atomes constituant cette molécule de ceux composant le reste du cristal (le procrystal) suivant la distribution électronique des atomes considérés. Cette partition est définie par le rapport entre la somme de la densité électronique moyennée des noyaux atomiques composant la promolécule et la somme de la densité électronique moyennée des atomes constituant le procrystal [1, 2].

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

$$\omega(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{A=1}^{N_{molecule}} \rho_A(\mathbf{r})}{\sum_{A=1}^{N_{crystal}} \rho_A(\mathbf{r})} = \frac{\rho_{promolecule}(\mathbf{r})}{\rho_{procrystal}(\mathbf{r})}$$

La surface d'Hirshfeld, entourant une molécule, est définie lorsque $\omega(\mathbf{r}) \geq 0,5$, ce qui correspond à la région où la contribution de la promolécule à la densité électronique du procrystal excède celle des autres molécules du cristal. Afin de tirer un maximum d'informations de façon pratique, il s'avère impératif de transposer les résultats qui en résultent sous forme graphique [3].

I.1. Les Propriétés de surface de Hirshfeld :

La surface de Hirshfeld (SH) du composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] est générée par le programme Crystal Explorer [4]. L'analyse de la SH, fournit des informations sur toutes les interactions existantes dans la structure d'un composé et aide à comprendre son empilement cristallin, en identifiant les interactions intermoléculaires y compris les contacts H...H, O...H et C...H. Lorsque les fichiers CIF sont lus dans le programme CrystalExplorer, toutes les longueurs de liaisons hydrogène sont normalisées automatiquement et remplacées par les valeurs obtenues par diffraction des neutrons (C-H=1.083 Å, N-H =1.009 Å et

[1] F. L. Hirshfeld, (1977), *Theoretica Chimica Acta*, 44, 129-138.

[2] M. A. Spackman & D. Jayatilaka, (2009), *Cryst. Eng. Comm*, 11, 19-32.

[3] F. Raymond, (2010) *Étude de l'association supramoléculaire à l'état solide des fullerènes C60 et C70 avec des dérivés triptycényles fonctionnalisés*, Thèse de Doctorat, Université de Montréal, 57.

[4] S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka & M.A. Spackman, (2012), *Crystal Explorer (Version 3.0)*, University of Western Australia,

O-H = 0.983 Å). Les images de la SH sont construites en utilisant la distance de contact normalisé (d_{norm}) qui est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdw}}{r_i^{vdw}} + \frac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}}$$

✓ d_e est la distance de la SH vers le noyau le plus proche à l'extérieur de la surface

✓ d_i est la distance de la SH vers le noyau le plus proche à l'intérieur de la surface

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

✓ d_{norm} ^[5] est définie en termes de d_e , d_i et des rayons de van der Waals (vdW) des atomes, permettant une identification basée sur le calcul de la distribution électronique comme étant la somme des densités électroniques des atomes sphériques.

De façon plus concrète, ce type d'analyse permet d'illustrer de façon graphique le positionnement relatif des atomes voisins appartenant à des molécules interagissant ensemble. Encore une fois, un gradient de couleur est employé afin de quantifier les interactions ayant lieu entre les atomes au sein du cristal étudié. Tel qu'illustré à la Figure-5-1, ce gradient varie du *bleu* au *rouge* en passant par le *blanc*. Les images tridimensionnelles (3D) de la SH sont une représentation graphique de la valeur d_{norm} , où les nuances de couleurs sont les suivantes :

- Blanc pour les contacts avec des distances égales à la somme des rayons de *van der Waals* (**vdW**) des atomes,
- Rouge pour les contacts avec des distances plus courtes que la somme des rayons de *van der Waals* des atomes,
- Bleu pour les contacts avec des distances plus longues que la somme des rayons de *van der Waals* des atomes.

En considérant des interactions intermoléculaires, les domaines *bleutés* indiquent que la distance séparant des atomes voisins dépasse la somme de leurs rayons de *van der Waals* respectifs. Les zones *blanches* marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme

^[5]- J. J. McKinnon, D. Jayatilaka & M. A. Spackman, (2007), *Chemical Communications*, 3814- 3816.

du rayon de *van der Waals* des atomes considérés. La couleur *rouge* est employée pour représenter les endroits où il y a interpénétration des rayons de *van der Waals* des atomes voisins.

De ces faits, il est approprié de suspecter la présence d'interactions non covalentes entre les atomes situés à l'interface des zones représentées en rouge qui mettent en évidence un rapprochement significatif entre ces atomes. La situation est plus délicate lorsque les domaines considérés sont dépeints en blanc, étant donné l'éloignement des atomes voisins qui est à la limite de la somme des rayons de *van der Waals*. Les zones bleutées illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux.

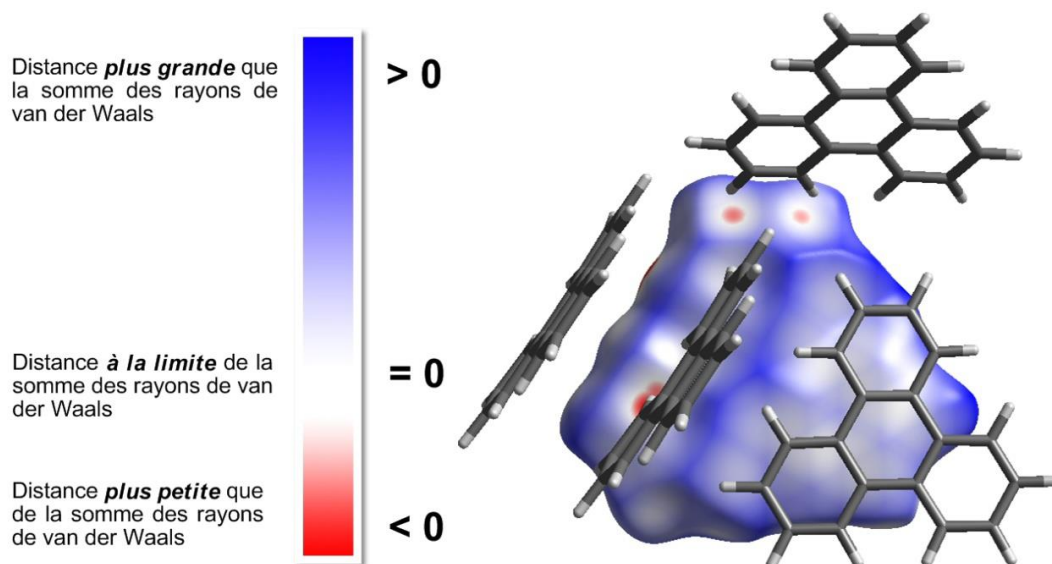


Figure-5-1 : Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) du cristal de triphénylène ^[6] et gradient de couleur employé pour couvrir cette surface.

La surface tridimensionnelle (3D) de *Hirshfeld* peut être traduite en image bidimensionnel (2D) appelé « *empreintes digitales* » résultant de la distribution des couples (d_i , d_e), qui représentent l'analyse de tous les contacts intermoléculaires et donnent en même temps un résumé quantitative de la nature et du type des contacts intermoléculaires présents dans la structure cristalline.

Chaque molécules dans la structure cristalline aura une surface de Hirshfeld unique, ce qui nous permet de faire une comparaison directe des interactions inter et intra moléculaires du composé *μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]*

^[6] - G. Ferraris., D. W. Jones & J. Yerkess, (1973), *Zeitschrift für Kristallographie*, , 138, 113-128.

II. Analyse de la surface d'Hirshfeld du composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] :

La surface de Hirshfeld du composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] a été construite en utilisant la distance de contact normalisée (d_{norm}) dans l'intervalle de 0,5-1,5 Å.

La Figure-5-2 montre de profondes taches circulaires rouges. L'intensité de la couleur dévoile l'intensité de l'interaction. Une rotation de 180° de la (Figure-5-2-a) indique les mêmes nuances de couleurs. Le rouge vif révèle les plus fortes, et donc, les plus courtes liaisons hydrogène. La Figure-5-2 dévoile aussi des taches rouges moins prononcées dues aux liaisons hydrogène faibles.

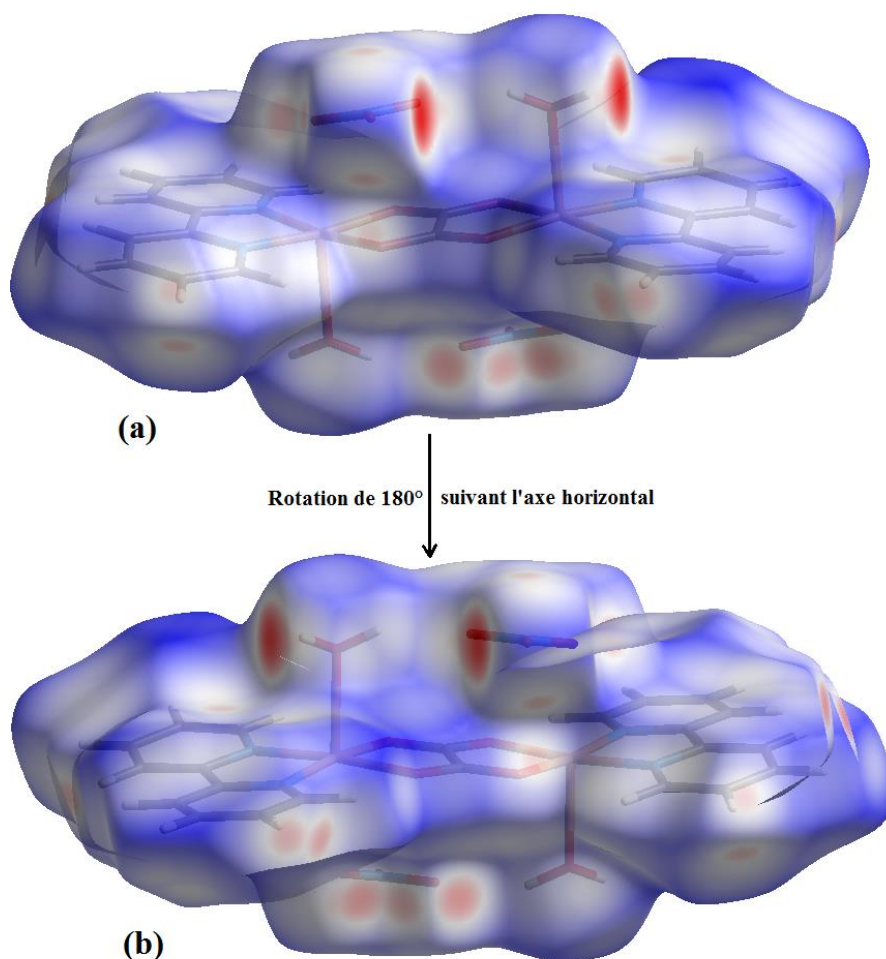


Figure-5-2 : Représentation d_{norm} de la Surface de Hirshfeld du composé μ -oxalato diaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]

Les taches circulaires rouge vif visibles sur la surface d_{norm} (Figure-5-3) et qui sont au nombre de quatre (04), sont dus aux liaisons hydrogène les plus fortes et les plus courtes (O-H...O) présentes dans le composé (Tableau-4-3). Les autres taches visibles sur la surface de Hirshfeld sont dues à des liaisons hydrogènes plus faibles

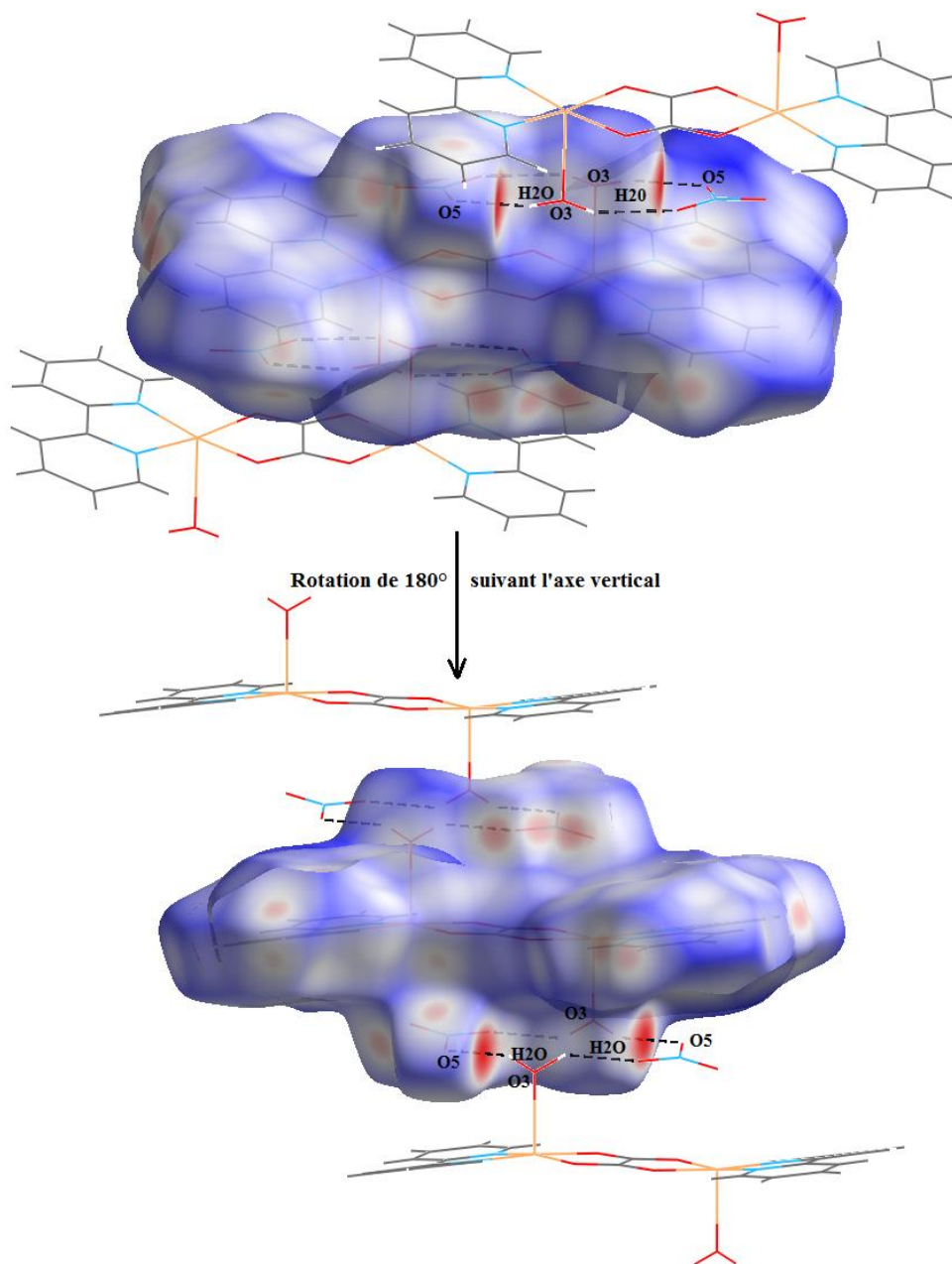


Figure-5-3 : Représentation d_{norm} de la Surface de Hirshfeld du composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] exhibant la nature des liaisons hydrogène les plus forte présentes sur la surface

Les molécules qui dessinent l'environnement moléculaire entourant la Surface de Hirshfeld construite autour de l'unité asymétrique du composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] sont représentées dans la Figure-5-4. Ce mode de représentation (**d_{norm}**) résume les principales interactions intermoléculaires au sein du cristal en les attribuant aux taches rouges présentes sur la SH dont la position indique des donneurs ou accepteurs d'hydrogène

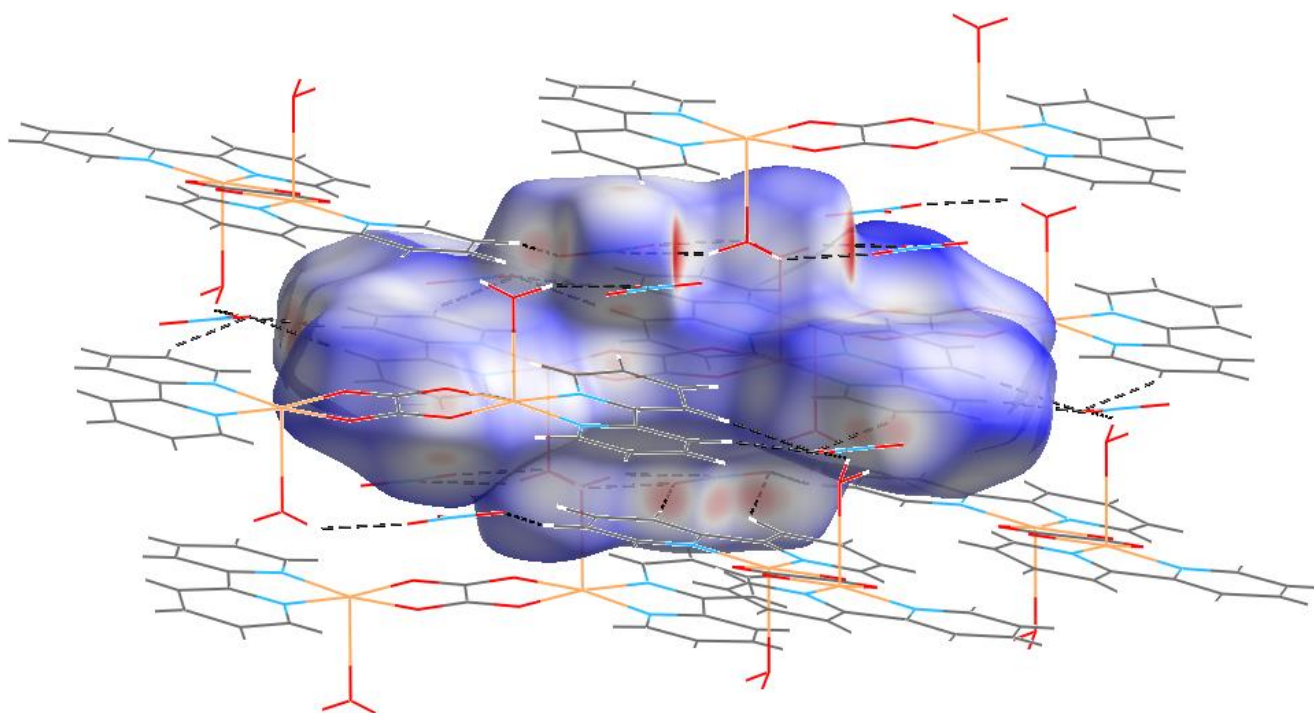


Figure-5-4 : Environnement moléculaire autour de la Surface de Hirshfeld du composé : μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]

Afin d'analyser et de comparer la proportion et la nature des interactions des différentes entités du réseau cristallin, des cartes 2D « empreintes digitales » du composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] ont été calculées et présentées dans ce qui suit.

Le graphique 2D présenté dans la Figure-5-5 montre la totalité des contacts contribuant à la SH entourant le composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]

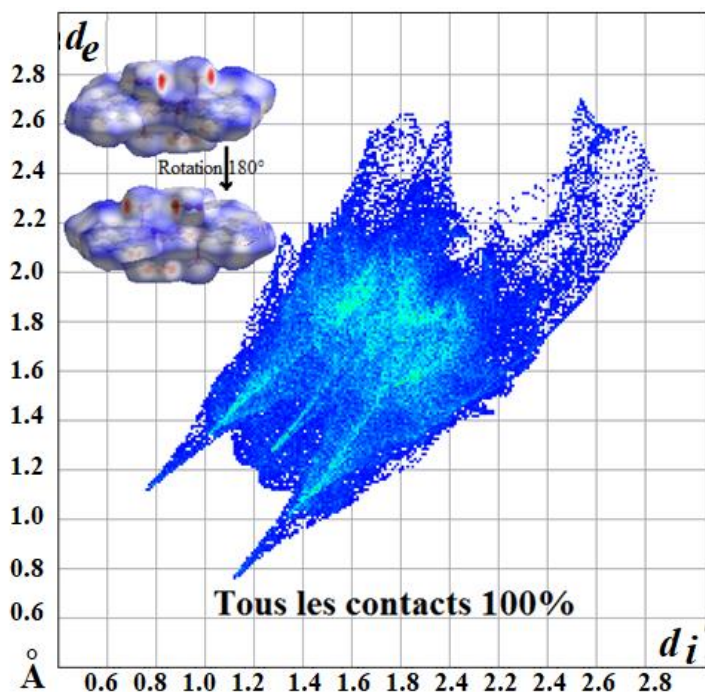


Figure-5-5 : Empreintes digitales du composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] montrant la totalité des contacts interatomiques. Les surfaces en haut à gauche mettent en évidence les taches de surface pertinentes associées aux contacts spécifiques.

La dissociation des empreintes digitales est faite en appliquant un filtre pour permettre la reconnaissance des distinctes interactions de la *SH* autour de l'unité asymétrique de notre composé. L'interaction en question apparaîtra en couleur sur l'empreinte 2D ainsi que sur la Surface de Hirshfeld 3D, et le reste sera nuancé en gris (Figure -5-6).

La Figure-5-6 illustre le pourcentage de contribution des différents contacts à la surface de Hirshfeld. Le pourcentage des interactions de type O...H/H...O est le plus élevé avec un apport de 42.3%, suivis des contacts de type H...H qui participent avec 29.5%, puis C...H/H...C avec 13.3% , C...O/O...C avec 6.6% puis C...C avec un apport de 3.7%, d'autres contributions sont citées dans l'ordre décroissant: C.../N...C (2.1%), N...H/H...N (1.4%), N...O/O...N (0.9%) et N...N (0.3%).

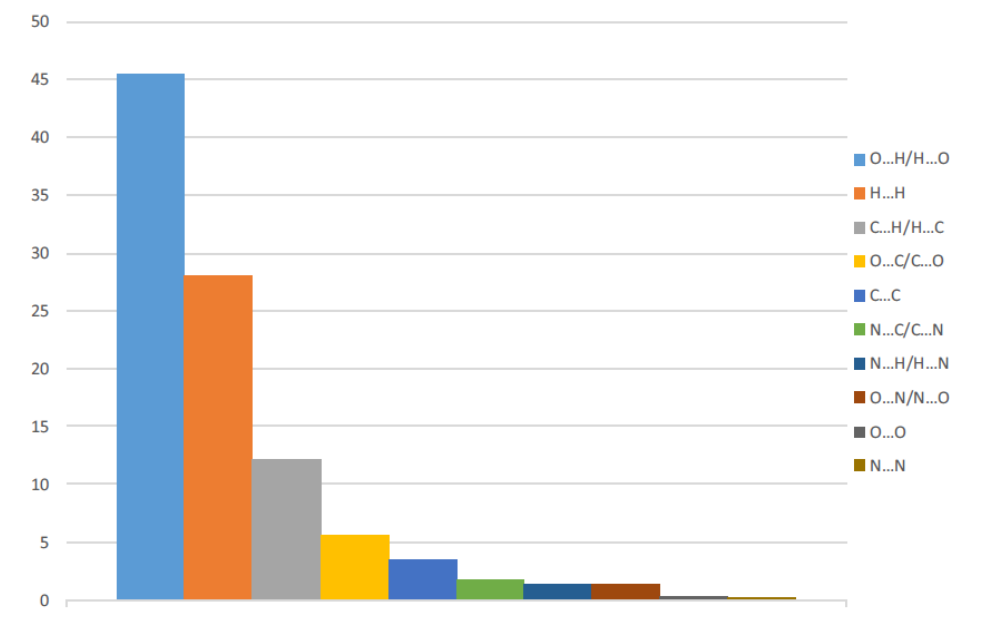


Figure-5-6 : le pourcentage de contribution des différents contacts à la surface de Hirshfeld

II.1. Contacts de type $O...H/H...O$:

Représentant presque la moitié de la totalité des contacts intermoléculaires (45.5%) présents dans la structure cristalline de μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]. Les plus proches contacts $O...H/H...O$, situés à l'extrémité de la zone de points en forme de griffes symétriques, sont à environ 2.02 Å (Figure-5-7). La griffe supérieure du graphique est attribuée aux donneurs d'hydrogène, tandis que la griffe inférieure correspond aux accepteurs d'hydrogène. Ces contacts $O...H/H...O$ sont attribués aux interactions $O-H...O$ ($O3-H2O...O5^{(ii)}$)

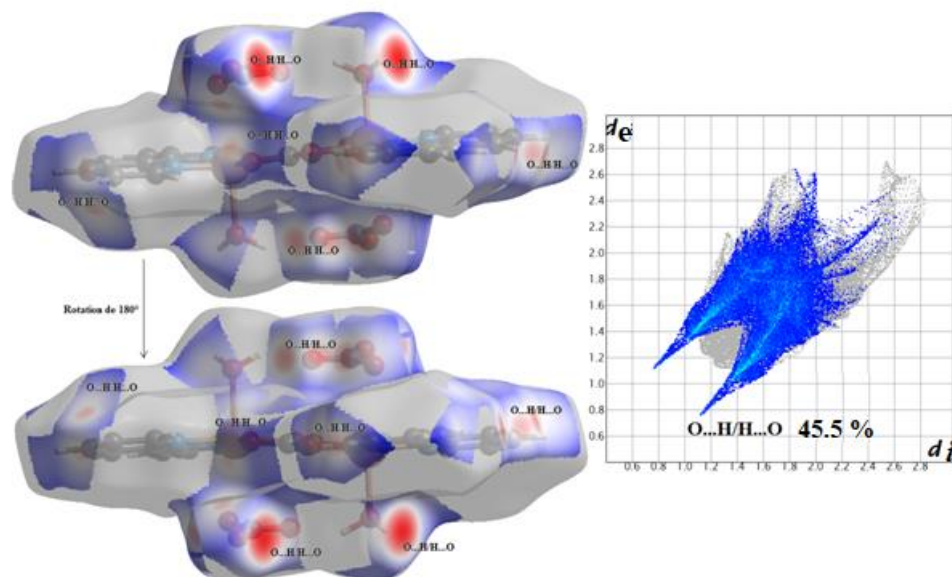


Figure-5-7 : Empreintes digitales des Contacts de type O...H/H...O

II.2. Contacts de type H...H :

Ce type de contact contribue à la surface totale autour de la molécule μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'- bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] avec un pourcentage de 28 % (Figure-5-8) de l'ensemble des interactions intermoléculaires. Ces contacts se reflètent au milieu du diagramme 2D comme des points dispersés. De plus, le diagramme des empreintes digitales du composé indique la présence des plus court contacts H...H à environ 2,36 Å.

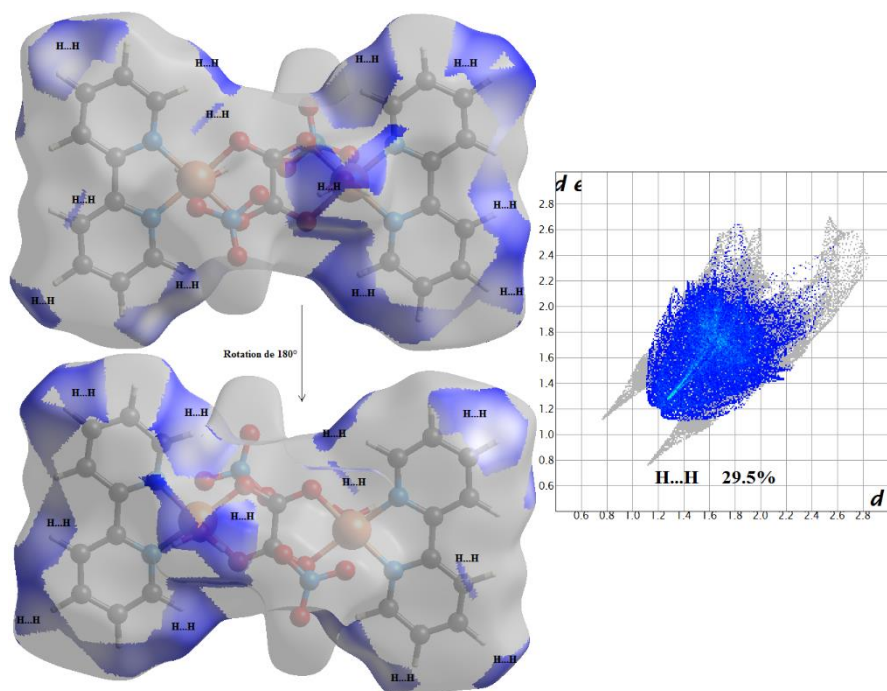
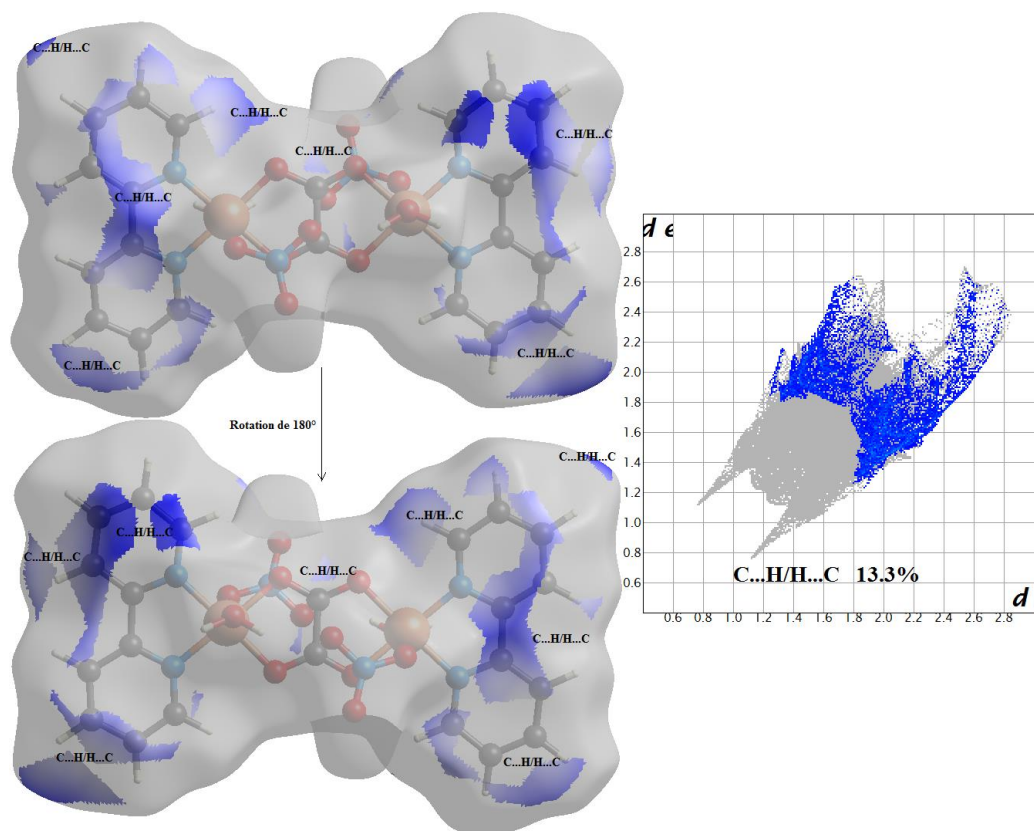


Figure-5-8 : Empreintes digitales des Contacts de type H...H

II.3. Contacts de type C...H/H...C :

La décomposition des contacts $C\cdots H/H\cdots C$ apparaît sous forme de deux ailes situées de part et d'autre de la diagonale et contribuant avec 13.3% de la totalité de la surface de Hirshfeld avec les contacts les plus courts à environ 3.05 Å (Figure-5-9). Ces contacts résultent des interactions $\pi i \dots \pi i$ effectuées entre les différents cycles. Figure-5-10.

Figure-5-9 : Empreintes digitales des Contacts de type $C...H/H...C$

II.4. Contacts de type $C...O/O...C$:

Les contacts $C...O$ et $O...C$ contribuent avec 6.6%, apparaissent comme une pointe symétrique en haut à gauche ($d_e > d_i$, $O...C$) et en bas à droite ($d_e < d_i$, $C...O$) (Figure-5-10).

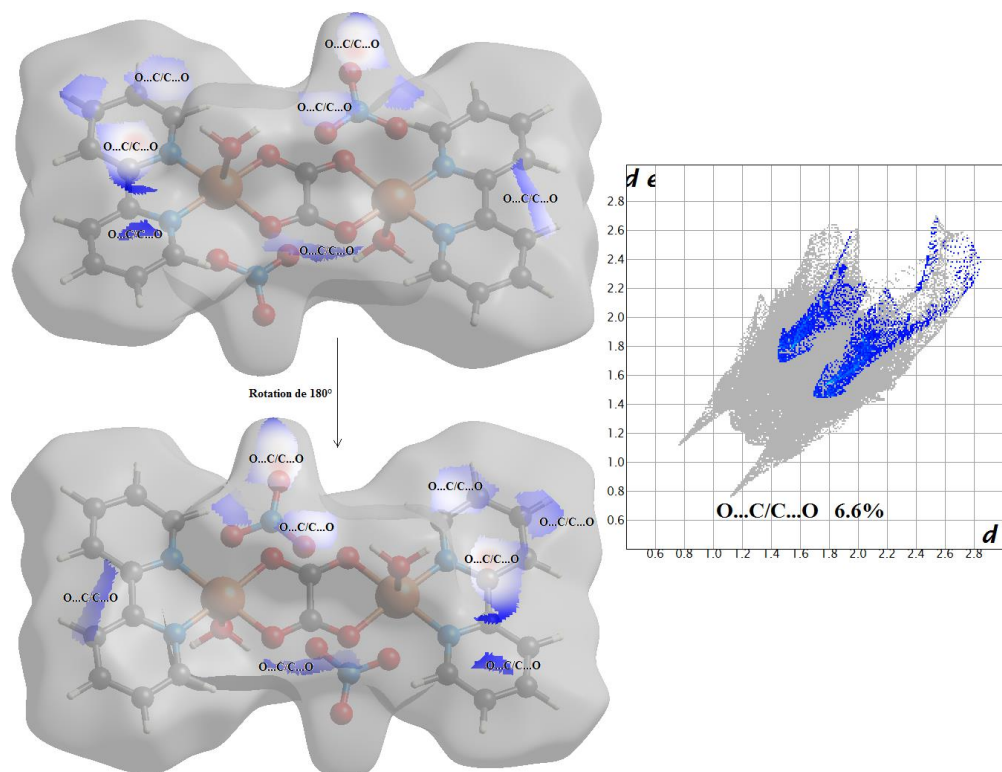


Figure-5-10: Empreintes digitales des Contacts de type $O \cdots C/C \cdots O$

II.5. Contacts de type $C \cdots C$ et $N \cdots C/C \cdots N$:

En plus des interactions citées ci-dessus, d'autres interactions de types $C \cdots C$ et $N \cdots C/C \cdots N$ sont également observées. Les contacts $C \cdots C$ apparaissent comme des cerfs-volants superposés au centre du graphique 2D avec des valeurs minimales de $d_i + d_e$ à 3,53 Å comme le montre la Figure-5-11.

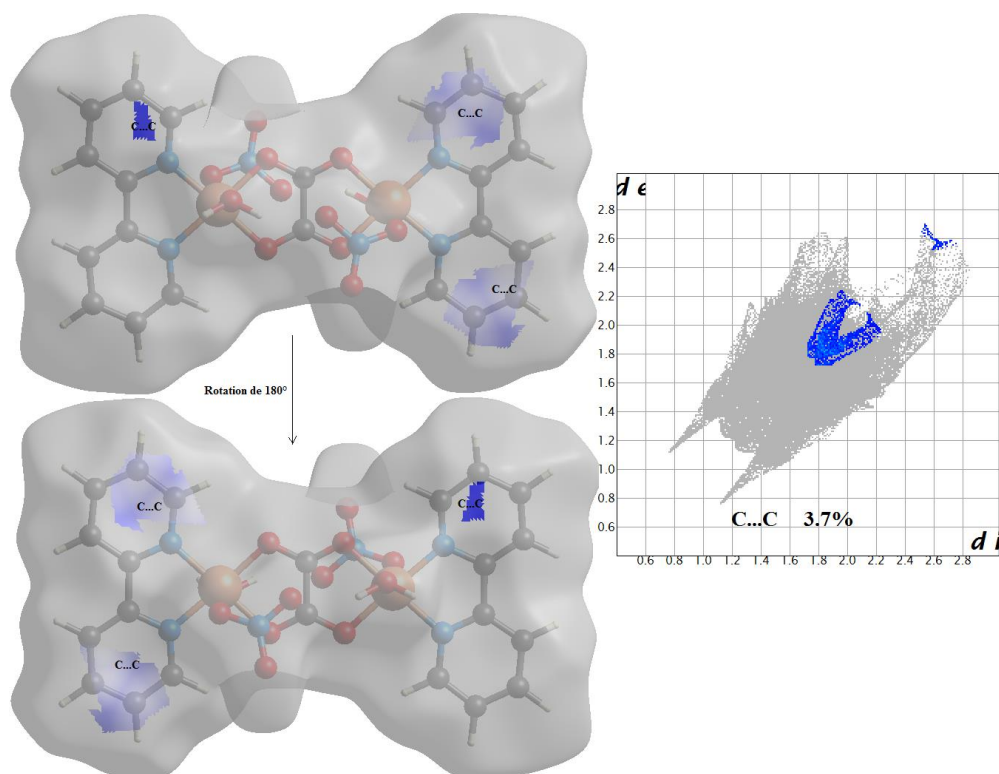


Figure-5-11 : Empreintes digitales des Contacts de type C...C

Les contacts $N \cdots C / C \cdots N$ participent seulement avec 2,1% (Figure-5-12). Ils sont représentés sur l’empreinte 2D par deux pics provenant des contacts les plus courts avec des valeurs minimales de $d_i + d_e$ près de 3.49Å.

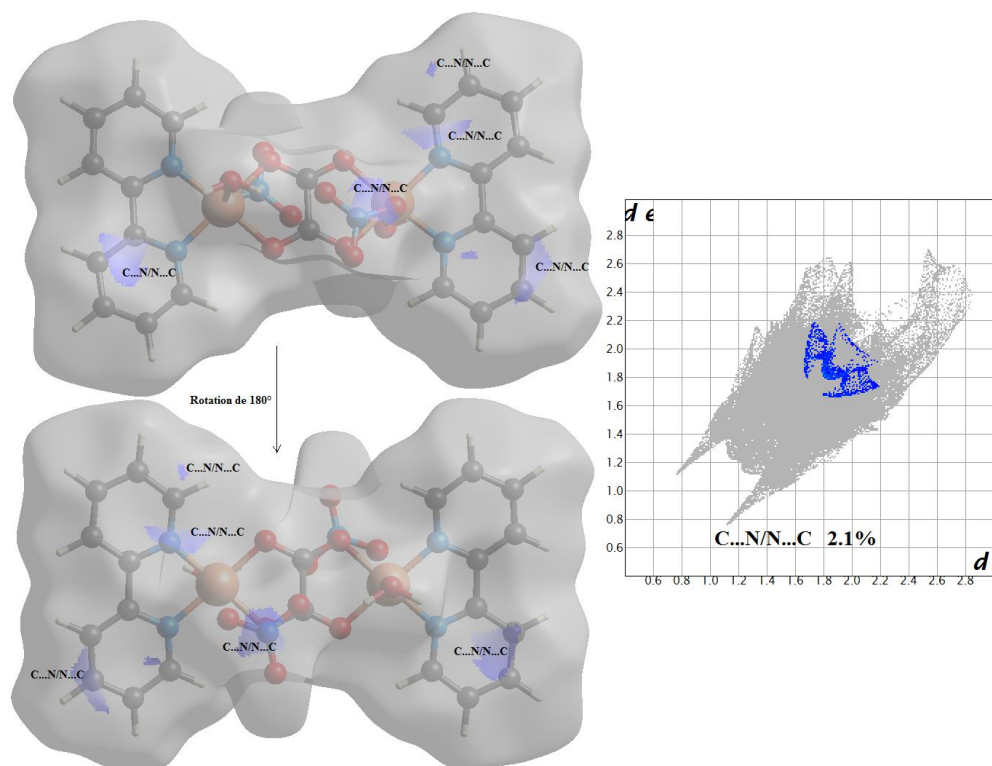
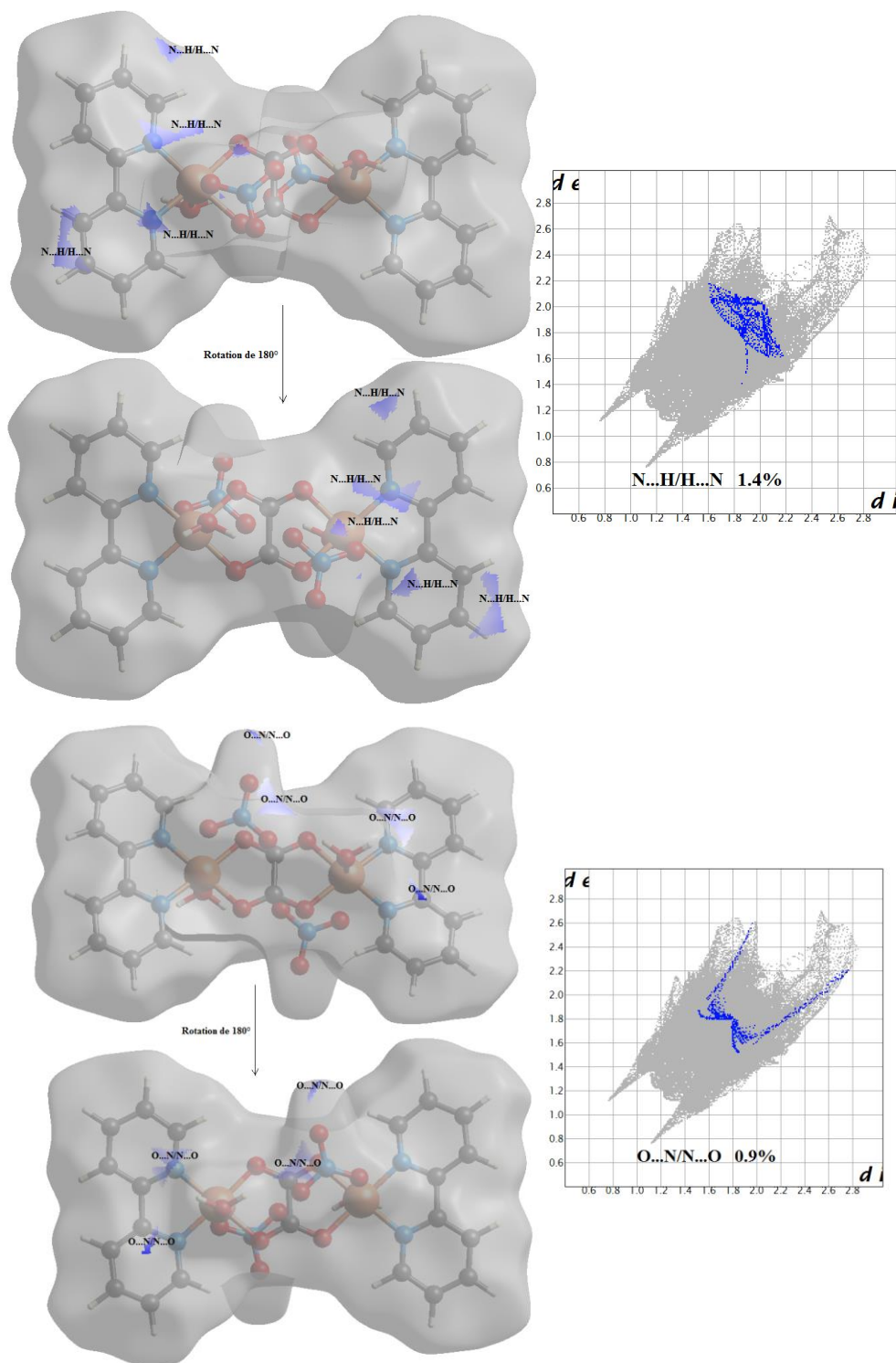


Figure-5-12: Empreintes digitales des Contacts de type C...N/N...C

II.6. Autres contacts :

De plus, les contacts de type $N\cdots N$, $N\cdots O/O\cdots N$ et $N\cdots H/H\cdots N$ ont une faible signification, car ils découlent d'interactions moins importantes avec des petites contributions à la totalité des interactions intermoléculaires étudiées.



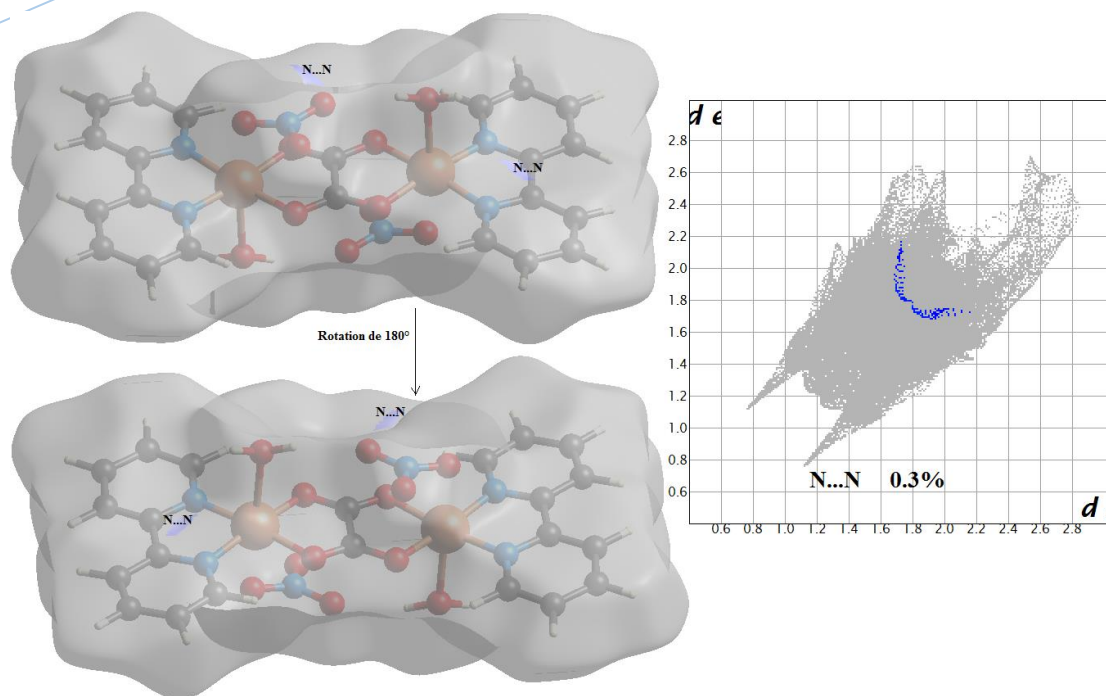


Figure-5-13: Empreintes digitales des Contacts de type N...N, O...N/N...O et N...H/H...N contacts dans le composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]

III. Représentations de et di :

d_e étant la distance de la surface Hirshfeld vers le noyau le plus proche à l'extérieur de la surface, et d_i la distance de la surface Hirshfeld vers le noyau le plus proche à l'intérieur de la surface. Elles nous offrent des images immédiates de la nature des contacts intermoléculaires dans le cristal à l'extérieur et à l'intérieur de la SH (Figure-5-14).

La Figure-5-14 représente l'environnement moléculaire autour du composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] avec les représentations de et di de la SH. Ces modes de représentation résument les principales interactions intermoléculaires à l'extérieur et à l'intérieur de la SH. La position des taches rouges présentes sur les SH indique des donneurs ou accepteurs d'hydrogène.

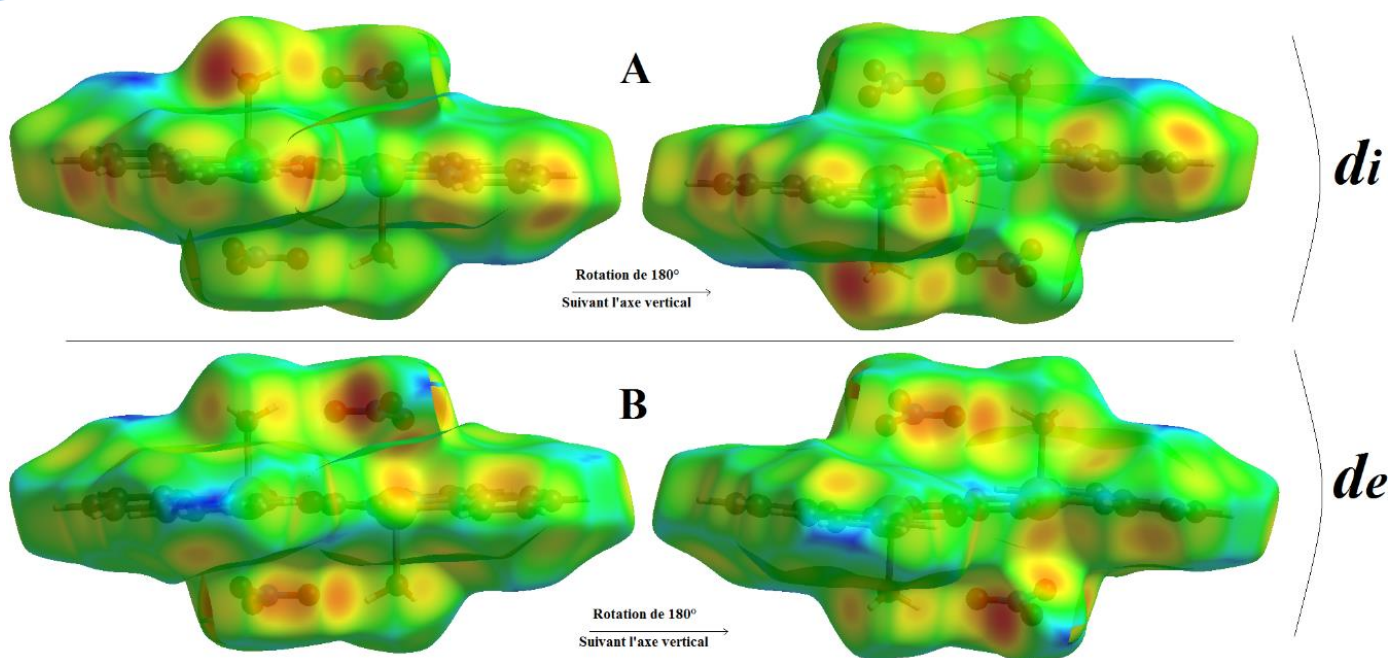


Figure-5-14. Mode de représentation (A) d_i et (B) d_e de la SH visualisant l'environnement moléculaire

IV. Représentation des surfaces «Shape Index» et «Curvedness» :

Les Figures-5-15 et 16 illustrent comment l'indice de forme (Shape Index) et la courbure (curvedness) peuvent être utilisées pour identifier des modes d'empilements caractéristiques, en particulier des agencements d'empilement planaires, et même les façons dont les molécules adjacentes sont en contact les unes avec les autres. Par exemple, la surface d'indice de forme sur la Figure-5-15-a montre clairement que la molécule est impliquée dans des contacts assez différents avec des molécules voisines un peu partout dans sa surface. En outre, des traits distinctifs peuvent être identifiés sur les graphiques d'indice de forme (Figure-5-15-b) qui peuvent être utilisés pour analyser les façons dont les différentes molécules peuvent se regrouper ensembles. De plus, la curvedness pourrait aussi être utilisée pour définir un nombre de coordination dans le cristal.

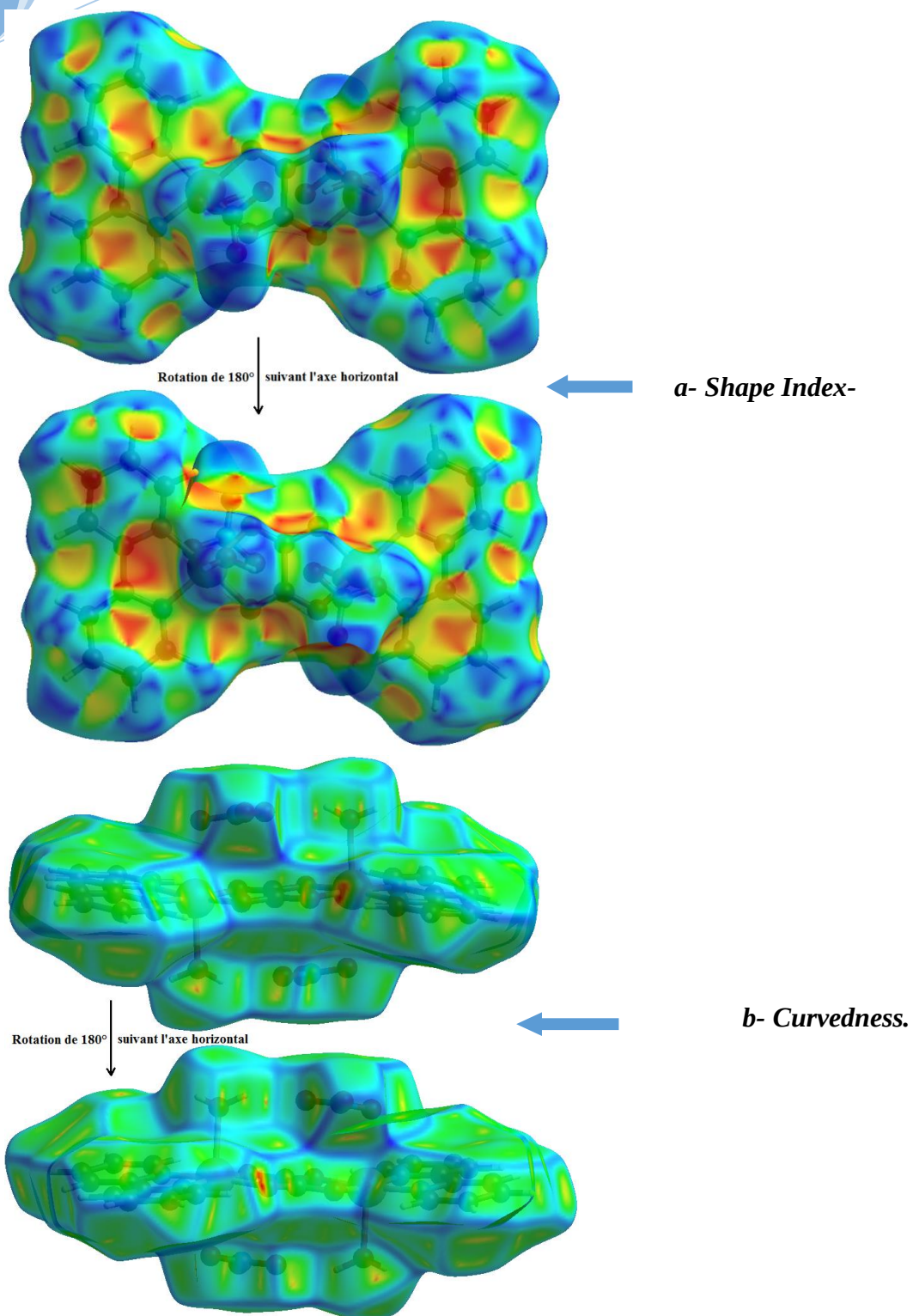


Figure-5-15: Surface moléculaire d'Hirshfeld autour du composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]

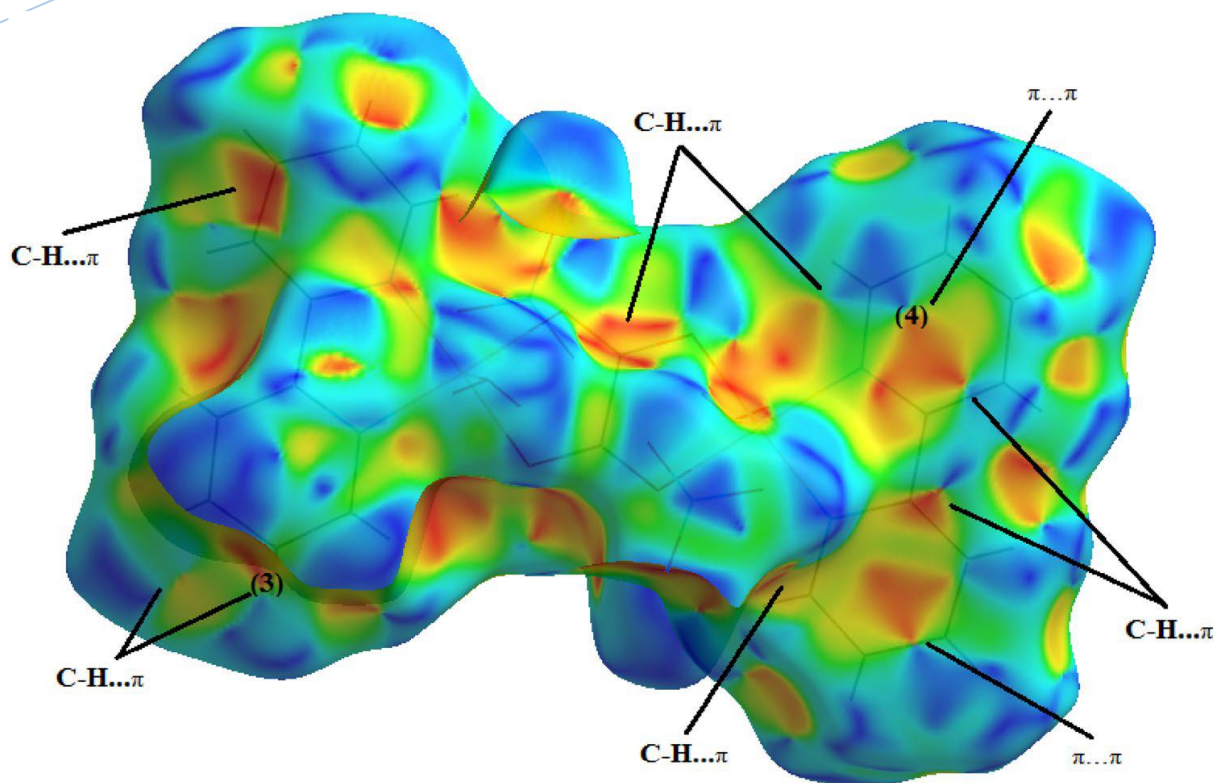


Figure-5-16: Shape index représente les interactions de type C-H... π et π ... π

V. Structure électronique :

GAUSSIAN est un logiciel de chimie numérique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70) ^[7]. Il a été depuis sans cesse mis à jour ^[8,9]. Le nom vient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie théorique, en particulier les méthodes ab initio comme Hartree-Fock.

Gaussian est un logiciel de modélisation moléculaire. Il se base sur les lois basiques de la mécanique quantique, Gaussian prédit de nombreuses propriétés électroniques et moléculaires d'atomes, de molécules et aussi de réactions chimiques. Ces propriétés sont principalement : les énergies, la structure et les différents paramètres géométriques, les fréquences, les charges atomiques et les symétries des vibrations des systèmes moléculaires.

^[7] - W. J. Hehre., W. A. Lathan., R. Ditchfield., M. D. Newton & J. A. Pople, (1970), Gaussian 70, Quantum Chemistry Program Exchange, Program No 237,

^[8] - D. Young, (2001), *Computational Chemistry*, Wiley-Interscience, Appendix A.2.4, p 336, Gaussian,

^[9] - Sir John A. Pople, (2004), *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Interscience, vol. 25 n° 9.

V.1. Méthodes de Calculs :

Tous les calculs ont été effectués à l'aide des programmes GaussView 5.0.9 ^[10] et Gaussian 09 AS64L-G09 Rev D.01 ^[11]. En outre, la préparation des figures a été faite au moyen de ChemBioDraw Ultra Version (13.0.0.3015) ^[12]. On rapporte que la méthode HF présente des avantages pour la détermination des propriétés électroniques de la molécule ^[13]. Par conséquent, HF est la première méthode ab initio, elle a été utilisée dans les calculs, et LANL2DZ a été choisi comme ensemble de base. Le complexe étudié est dinucléaire. Le nombre d'électrons dans le composé examiné est assez élevé. Un niveau plus élémentaire de l'ensemble de base LANL2DZ a été choisi pour le nombre élevé d'électrons et la comparaison des résultats avec les résultats expérimentaux en général. On sait que 10 électrons centraux ont été négligés dans l'ensemble de base LANL2DZ. La méthode choisie et l'ensemble de base sont suffisants pour la comparaison des résultats expérimentaux et ont été utilisés dans de nombreux articles ^[14-15]. Dans les résultats de calcul, aucune fréquence imaginaire n'a été observée.

La méthode GIAO a été utilisée comme méthode supplémentaire pour les calculs du spectre de RMN. Le tétraméthylsilane a été utilisé comme substance de référence dans le calcul des valeurs de déplacement chimique des atomes de carbone et d'hydrogène.

V.2. Paramètres Géométriques Optimisés :

Le complexe $[\text{Cu}_2(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2]$ a été optimisé par la méthode HF avec un ensemble de base LANL2DZ dans le vide. La structure optimisée est représentée sur la Figure-5-17. Les paramètres structuraux expérimentaux et calculés pertinents du composé sont donnés dans le tableau -5-1.

^[10] - R. Dennington., T.Keith & J. Millam, (2009) *Gauss View, Version 5. Semichem Inc., Shawnee Mission.*

^[11] - M.J. Frisch., G.W. Trucks., H.B. Schlegel., G.E. Scuseria., M.A. Robb., J.R. Cheeseman., G. Scalmani., V. Barone., B. Mennucci., G.A. Petersson., H. Nakatsuji., M. Caricato., X. Li., H. P. Hratchian., A.F. Izmaylov., J. Bloino., G. Zheng., J.L. Sonnenberg., M. Hada., M. Ehara., K. Toyota., R. Fukuda., J. Hasegawa., M. Ishida., T. Nakajima., Y. Honda., O. Kitao., H. Nakai., T. Vreven., J. A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, & D.J. Fox, (2009), Gaussian, Gaussian 09, Revision A.02, Inc., Wallingford CT

^[12] - PerkinElmer, ChemBioDraw Ultra Version (13.0.0.3015), Cambridge Soft Waltham, MA, USA (2012)

^[13] - Z. Zaim., T. AlagözSayin., K. Sayin & D. Karakaş, (2018), Turkish Comp. Theo. Chem (TC&TC) 2(2), 7

^[14] - G. Kaştaş., Ç. AlbayrakKaştaş., A. Mhiri., F. Krichen., A. Oueslati., J. Lhoste., F. Goutenoire., M. Gargouri., A. Bulou & J. Alloys ,(2019), *Compd.* **772**, 546

^[15] - A. Echeverri, T. Gomez & C.Z. Hadad, (2019), *Molecular Catalysis* **471**, 9

Après optimisation de la géométrie moléculaire (Figure-5-17), nous avons mené une étude comparative de différentes longueurs de valence et angles de liaisons calculés avec les données expérimentales, et rassemblé les résultats dans le (Tableau-5-1). Ce qui ressort de ce tableau comparatif est l'existence d'une bonne concordance entre les distances cristallographiques et celles calculées, avec un maximum d'écart de 0.072Å observé pour les liaisons (Cu1–O2) calculées avec la base HF/6-31G(d).

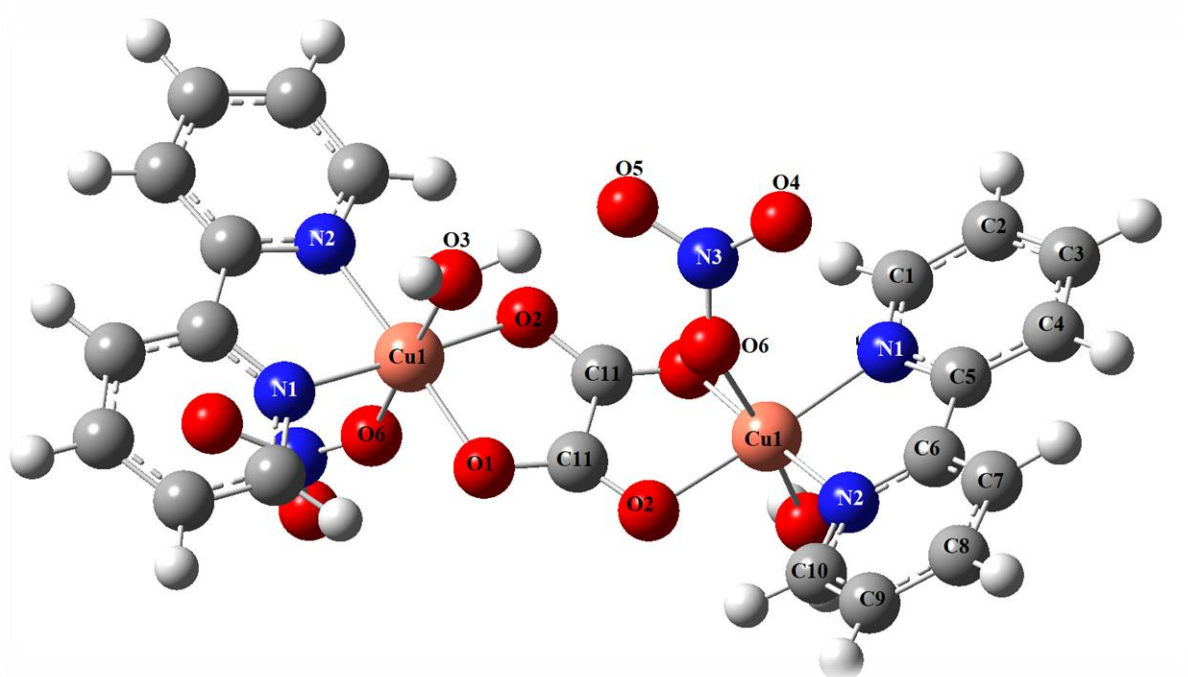


Figure-5-17 : Structure optimisée du complexe $[\text{Cu}_2(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$ calculée avec la fonctionnelle HF /LANL2DZ

La géométrie octaédrique déformée du complexe de cuivre est confirmée par les paramètres structuraux calculés indiqués dans le Tableau-5-1. Les graphiques de dispersion sont tracés pour les longueurs de liaison et les angles de liaison en utilisant les résultats expérimentaux et calculés, et sont représentés dans la Figure-5-18.

Une bonne corrélation est également notée entre les valeurs calculées et expérimentales des angles de liaisons. Toutefois, la base HF/6-31G(d) génère une valeur de 11.72° pour l'angle (N1–Cu1– O3).

Tableau-5-1: Les paramètres structuraux expérimentaux et calculés obtenus avec la base HF/6-31G(d) en phase gazeuse du complexe $[\text{Cu}_2(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] (\text{NO}_3)_2$

	Expérimental	Calculé: HF/6-31G(d)
<i>Longueurs de liaison (Å)</i>		
Cu1–O1	1.966	1.918
Cu1–N2	1.969	1.974
Cu1–N1	1.984	2.012
Cu1–O2	1.991	1.919
O2–C11	1.250	1.307
N1–C1	1.338	1.328
N1–C5	1.346	1.345
O6–N3	1.250	1.296
C5–C4	1.392	1.384
C5–C6	1.480	1.479
C9–C8	1.384	1.391
C9–C10	1.388	1.391
C4–C3	1.387	1.398
C2–C3	1.385	1.390
C2–C1	1.386	1.394
O1–C11	1.259	1.305
N2–C10	1.342	1.333
N2–C6	1.351	1.349
<i>Angles de liaison (°)</i>		
O1–Cu1–N2	173.94	177.32
O1–Cu1–N1	94.8	96.01
N2–Cu1–N1	82.34	81.33
O1–Cu1–O2	85.12	86.65
N2–Cu1–O2	97.00	96.00
N1–Cu1–O2	172.33	177.32
O1–Cu1–O3	96.06	88.38
N2–Cu1–O3	89.77	91.27
N1–Cu1–O3	102.03	90.31
O2–Cu1–O3	85.59	90.04

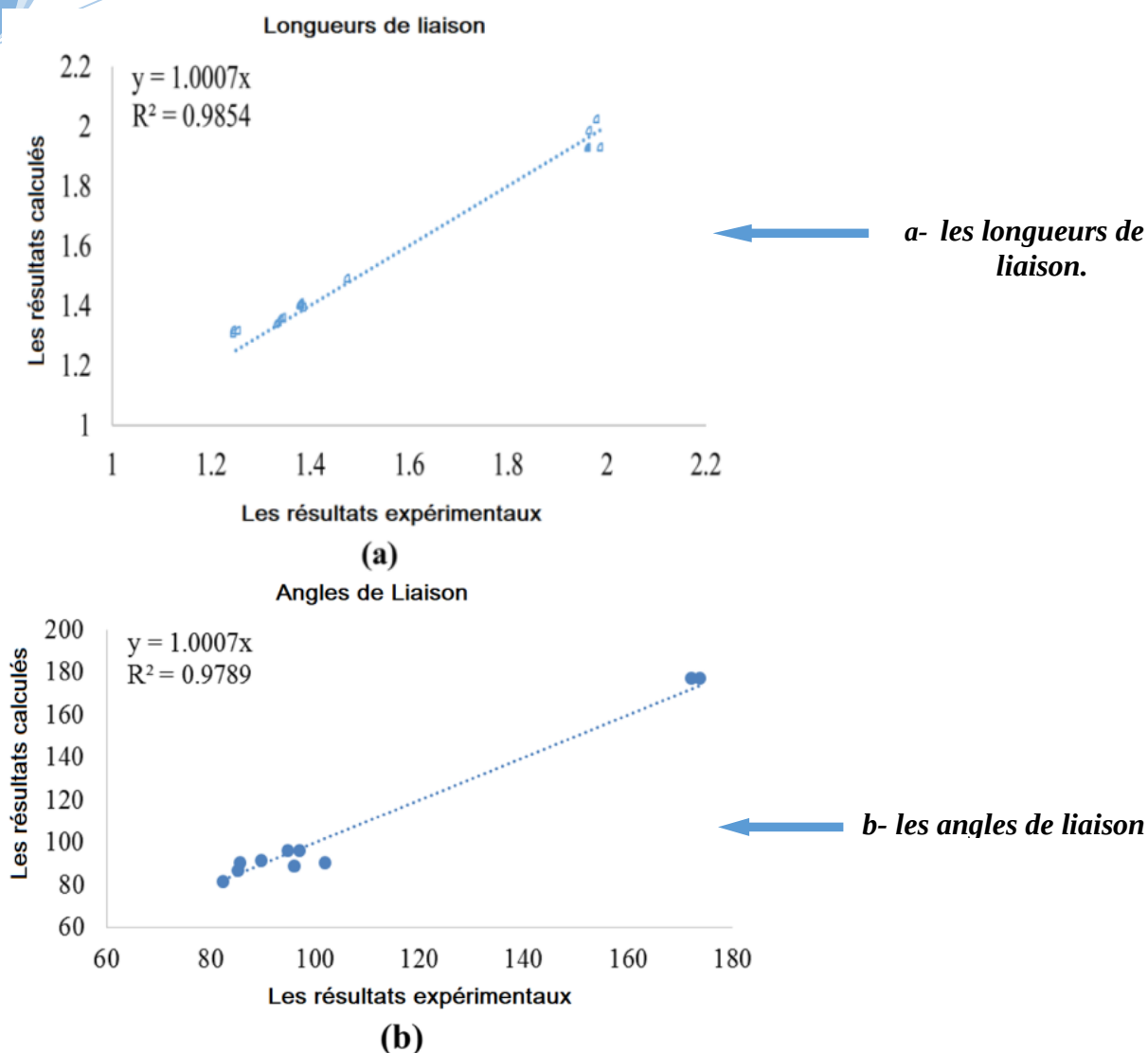


Figure-5-18: Les graphiques de dispersion obtenus à partir des résultats expérimentaux et calculés

Ces résultats montrent une bonne corrélation, entre les paramètres géométriques expérimentaux correspondent et les paramètres calculés. Les valeurs des coefficients de corrélation calculés sont, respectivement, de 0,9854 et 0,9789 pour les longueurs de liaison et les angles de liaison. En outre, les gradients des graphiques sont trop proches de un.

Le spectre IR est calculé au niveau HF / LANL2DZ en phase gazeuse, et certaines fréquences avec leurs attributions sont données dans le tableau-5-2. Les vibrations d'absorption calculées sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Tableau-5-2 : Fréquences FTIR (cm^{-1}) expérimentales et calculées obtenues au même niveau de théorie en phase gazeuse

Attribution des modes de vibration	Expérimental	Calculé
$\nu(\text{OH})$	3500	3711
$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$	3150	3074
$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$	3100	3057
$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	1634	1677
$\nu(\text{C}-\text{C})$	1599	1623
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1560	1591
$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$	1335	1326
$\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$	825	822
$\delta(\text{CH})$	770, 729	798, 786
$\nu(\text{CuO})/\nu(\text{CuN})$	445–553	375–561

La carte du potentiel électrostatique moléculaire MEP est représentée dans la plage entre $-9.339 \cdot 10^{-2}$ eV (rouge) à $9.339 \cdot 10^{-2}$ eV (bleu). Elle a été calculée au niveau HF / LANL2DZ en phase gazeuse pour le complexe μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] et est représentée dans la Figure-5-19, en montrant des régions rouges dans l'environnement des atomes d'oxygène. Ces régions sont connues sous le nom de zones nucléophiles dans les quelles la densité électronique est plus élevée que dans les autres régions. Si cette molécule interagit avec une espèce quelconque, les régions rouges seront actives dans ces interactions. Les régions négatives (rouge et jaune), Dans la MEP, les différentes valeurs du potentiel électrostatique à la surface sont représentées par des couleurs différentes suivant une augmentation potentielles de l'ordre : **rouge <orange <jaune <vert <bleu ciel<bleu** ; la surface rouge sur la MEP représente la charge négative (où la plupart des électrons situés dans la région négative sont localisée sur les atomes: d'azote et d'oxygène). De plus, la surface bleu sur la MEP représente une charge positive; la région positive est localisée sur les atomes d'hydrogène, et le bleu montre la plus forte attraction mais la surface verte sur la MEP ne représente aucune charge.

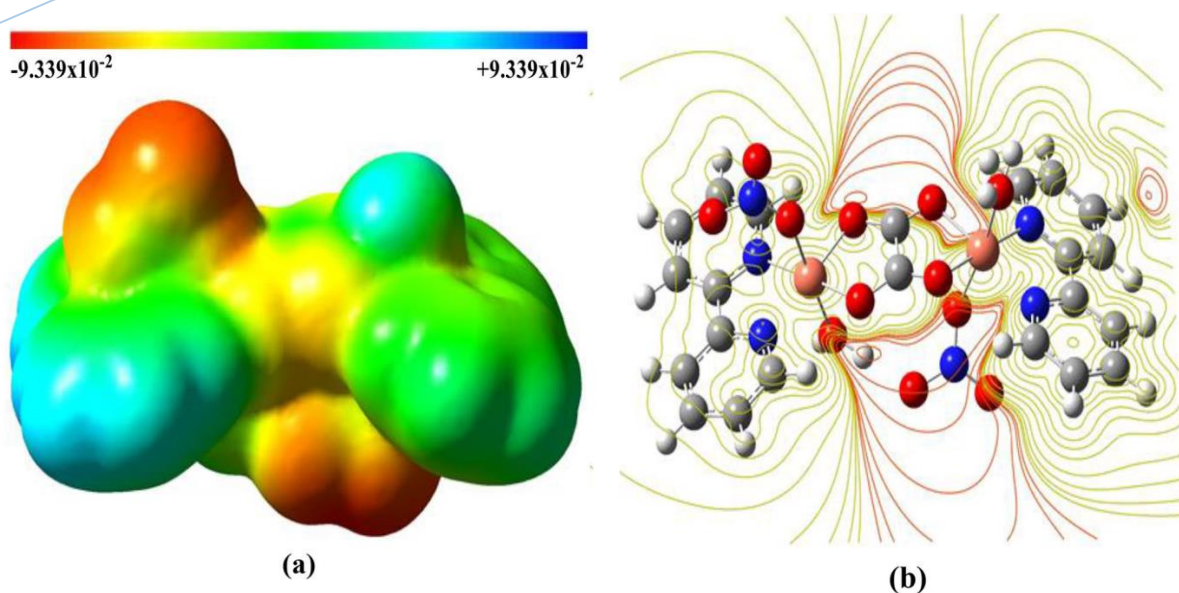


Figure-4-19 : a- Carte MEP et b- Contour MEP du complexe étudié au niveau HF/LANL2DZ en phase Gazeuse

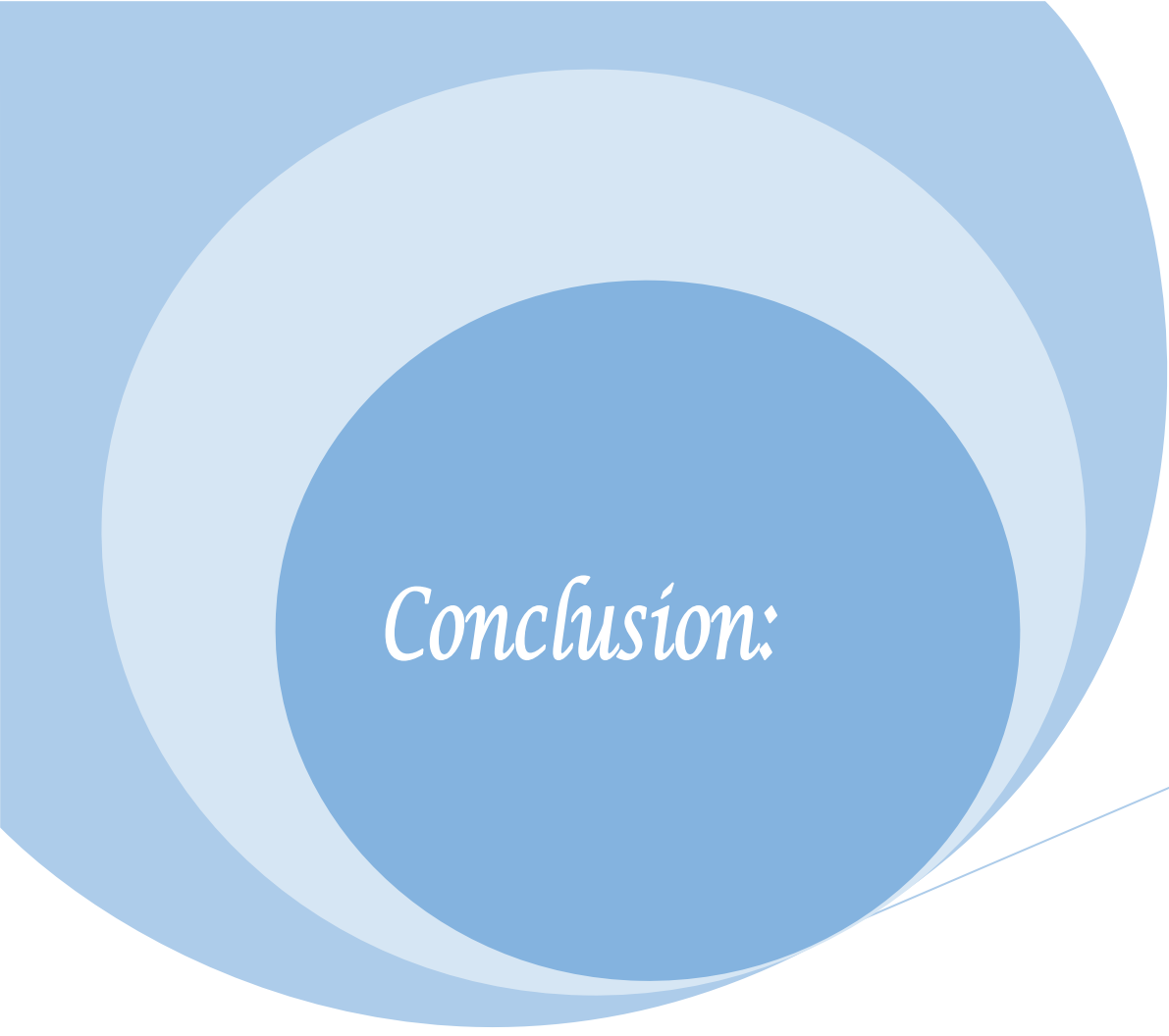
De plus, les spectres RMN ^1H et ^{13}C sont calculés et présentés dans le tableau-5-3 qui montre les valeurs de déplacement chimique du ligand aromatique.

Tableau-5-3 : les valeurs calculées du déplacement chimique (ppm) des atomes de carbone et d'hydrogène dans les spectres RMN

Attribution des modes de vibration	RMN- ^{13}C	Attribution des modes de vibration	RMN- ^1H
C1	163.38	C1-H1	10.48
C2	130.46	C2-H2	8.17
C3	146.52	C3-H3	8.70
C4	123.86	C4-H4	8.69
C5	167.54	C7-H7	8.75
C6	169.03	C8-H8	8.73
C7	124.26	C9-H9	8.18
C8	146.82	C10-H10	10.87
C9	129.82	O3-H1O	1.50
C10	164.46	O3-H2O	1.87
C11	196.95		

VI. Conclusion :

Dans ce chapitre à étudier le composé μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] par l'analyse des Surfaces d'Hirshfeld ont été effectuées afin d'étudier et de quantifier les contributions des différentes interactions intermoléculaires au sein du cristal. Ensuite, nous avons de plus mené une étude comparative des propriétés géométriques du complexe en effectuant un calcul théorique avec les méthodes HF/LANL2DZ.



Conclusion:

Conclusion

L'axe de recherche sur les composés de coordination à base de **cuivre**, nous a permis de synthétiser et de caractériser par diffraction des **RX** sur monocristal deux nouveaux composés : le **μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]** et **bis-(melaminium)chloride pentachlorocuprate (II)**, riches aux interactions intra et intermoléculaires.

La détermination de la structure par diffraction des **Rayons X** a montré que les deux complexes cristallisent dans le système monoclinique avec du groupe centrosymetrie **$P2_1/n$** , **$P2_1/m$** pour **I** et **II** respectivement, avec un nombre de motifs **Z = 4** par maille.

Dans le complexe de cuivre, **μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]**, la coordination de chaque métal est effectuée avec deux ligands **2,2'- bipyridine**, un ion **oxalate**, un anion **nitrate** et une molécule d'**eau**, formant des polyèdres de coordination octaédrique. Les liaisons hydrogène stabilisent l'empilement moléculaire du complexe.

Dans le complexe **bis-(melaminium)chloride pentachlorocuprate (II)** L'unité asymétrique est constituée de la moitié d'un anion $[CuCl_5]^{-3}$, la moitié d'ion Chlorure Cl^- et d'un cation mélaminium diprotoné (mel^{2+})

La théorie des graphes quantitatifs, nous a permis de faire la description du réseau des liaisons hydrogène qui assure la cohésion de l'édifice cristallin. Ces liaisons sont relativement fortes et modérées. Elles se combinent de différentes façons ce qui a permis la formation des graphes unitaires et binaires tels que **$R_2^2(20)$, $C_1^1(6)$, $R_2^2(12)$, $R_1^1(4)$, $R_2^1(7)$ et $C_2^2(8)$**

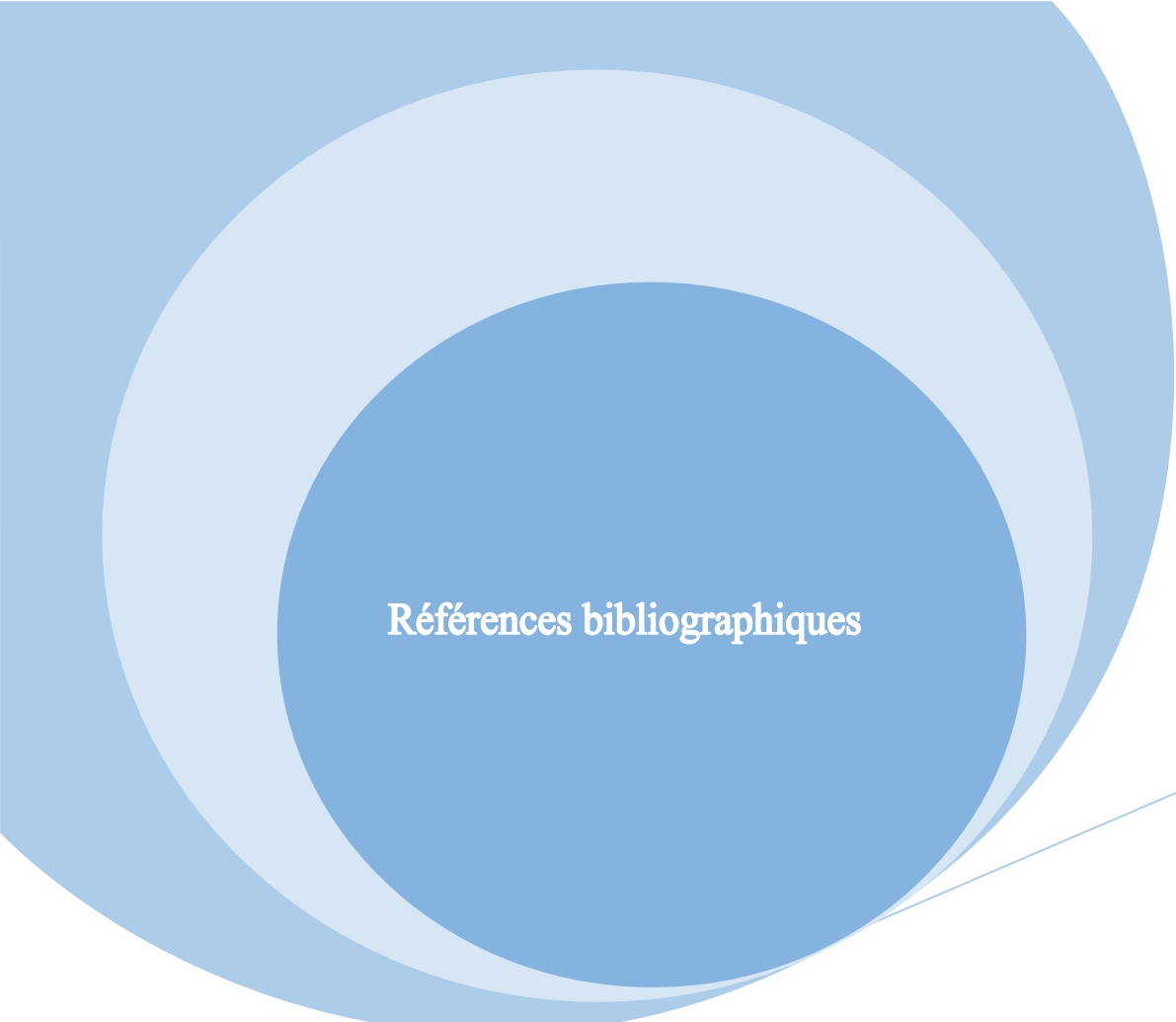
Afin d'approfondir l'étude de l'ensemble des interactions intermoléculaires reliant les différentes molécules constitutives des deux complexes une analyse de la surface de Hirshfeld bâtie autour de leurs unités asymétriques et des différents résidus, a été effectuée.

Des calculs théoriques ont été réalisés sur le complexe **μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]** afin de comprendre la nature des interactions à l'état solide et de déterminer l'empilement moléculaire complet du composé en évaluant la capacité des fonctionnelles à reproduire avec fiabilité les données expérimentales des **Rayons X**.

La comparaison des données théoriques et expérimentales présente une bonne corrélation, confirmant la fiabilité des méthodes employées dans ce travail pour expliquer la nature de toutes les interactions. Aussi la comparaison entre les différents paramètres géométriques notamment les distances et les angles, nous a permis de conclure que les résultats

de l'étude théorique sont en bon accord avec l'expérience. A partir des spectres **IR**, on peut dire que les valeurs obtenues expérimentalement sont comparables avec celles calculées, et que la légère différence est due au fait que les fréquences théoriques sont calculées en phase gazeuse.

En perspective : Nous envisageons d'élaborer de nouveaux complexes de coordination à base de métaux de transition et de ligands bidentates et tridentates



Références bibliographiques

Références bibliographiques

- A. Direm., W. Falek., G. Pilet & N. Benali-Cherif, (2014), *Acta Cryst, Section E* **70**, m222
- A. Echeverri, T. Gomez & C.Z. Hadad, (2019), *Molecular Catalysis* **471**, 9
- A. Guinier, (1964). *Théorie et techniques de la radiocristallographie*, Dunod, Paris, 87-1 pp. 120-121
- A. Hazell, (2004), *Polyhedron* **23** 2081
- A. Pipano., R. R. Gilman & I. Shavitt, (1970), *Chem. Phys. Lett.* **5**, 285
- A. Z. Werner, (1893), *Anorg Chem* **3**. 267
- A.A. Grinberg, (1962), *An introduction to the chemistry of complex compounds Pergamon press Oxford*
- A.Y. Ali-Mohamed, (2002), *Transition Metal Chemistry*, **27**, 861–863.
- B. L. Rodrigues & N. R. Pineda, (2017), *Acta Cryst. A* **70**, C667
- B. Saravanan., A. Jayamani., N. Sengottuvelan., G. Chakkaravarthi & V. Manivannan, (2013), *ActaCryst*, **E69**, m600
- C. A. Hunter., K. R. Lawson., J. Perkins., C. J. Urch, (2001), *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 651–669
- C. C. J. Roothaan, (1951), *Rev. Mod. Phys.* **23**-69.
- C. Fouquey, J. M. Lehn & A. M. Levelut, (1990), *Advanced Materials*, 254-257.
- C. Giacovazzo, (1980), *Direct methods in crystallography*, Academic Press, London.
- C. Hollister and O. Sinanoglu, (1966), *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 13
- C. Kittel, (1985), *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York.
- C. Liua & Kh. A. Abboud, (2015), *ActaCryst.* **E71**, 1379–1383
- *Crystal Impact (2014). DIAMOND- Crystal and Molecular Structure Visualization, version 4.0 Beta 1. Crystal Impact, H. Putz & K. Brandenburg GbR, Bonn, Germany.*
- D. Becke, (1988), *Phys. Rev. A*, 38-3098.
- D. J. Fuller & D. L. Kepert, (1982), *Inorg.Chem*, **21**, 163-167
- D. J. Fuller & D. L. Kepert, (1982), *A New Approach to the Structures and Rearrangements in closo-Boron Hydrides*, *Inorg. Chem.*, **21**, 163-167
- D. J. Klein, (1969), *J. Chem. Phys.* **50**, 5140.
- D. Kastler, (1953), *J. Chim. Phys.* **50**, 556
- D. L Reger., M. F Huff & L. Lebioda, (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 1167-1169
- D. L. Kepert, *Prog.Inorg.Chem* vol 23, p 1
- D. P. Rillema., C. Moore & V. KomReddy, (2016). *IUCr Data*.1, x161547
- D. R. Hartree, (1928), *Proc. Cambridge Philos*, 24-426.
- D. R. Hartree, (1928), *Proc. Cambridge Philos*, 24-89.
- D. Royappa., J. A. Golen., A. L. Rheingold & A. T. Royappa, (2014), *ActaCryst.* **E70**, e3
- D. Wiedemann., R. D. Kulko & A. Grohmann, (2019), *Acta Cryst, Section E* **75**, 972
- D. Young, (2001), *Computational Chemistry*, Wiley-Interscience, Appendix A.2.4, p 336, Gaussian,
- E. A. Hylleraas, (1928), *Z. Phys.* **48**, 469

- E. M. Arnett & E. J. Mitchell, (1971), *Hydrogen bonding VI. A dramatic between proton transfer and hydrogen bonding*. *J Am Chem Soc* 93: 4052-53,
- E. Schrödinger, (1926) *Ann. Phys*, 79, 489.
- E. U. Condon and G. H. Shortley, (1935), *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge U.P., London
- F. A. Cotton & G. Wilkinson, (1972), *Advanced Inorganic Chemistry, a Comprehensive Text*. 3rd Ed., p.723
- F. A. Cotton & G. Wilkinson, (1988), *Advanced Inorganic Chemistry*, fifth edition, J. Wiley & sons.
- F. A. Cotton, G. Wilkinson & P.L. Gaus, (1995), *Basic inorganic chemistry*, Ed. John Wiley
- F. A. Matsen, (1970), *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3525.
- F. Blau, (1888), *Die Destillation pyridinmonocarbonsaurer Salze*. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* 21, 1077–1078
- F. Chen., J. Hihath., Z. Huang., X. Li & N.J. Tao, (2007), *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58:535–64
- F. Gao, C.X. Yin & P. Yang, (2004), *Chin. Sci. Bull.* **49**, 1667–1680.
- F. L. Hirshfeld, (1977), *Theoretica Chimica Acta*, 44, 129-138.
- F. Raymond, (2010), *Étude de l'association supramoléculaire à l'état solide des fullerènes C60 et C70 avec des dérivés triptycényles fonctionnalisés*, Thèse de Doctorat, Université de Montréal, 57.
- G. A. Gallup, (1968), *J. Chem. Phys.* **48**, 1752
- G. A. Gallup, (1969), *J. Chem. Phys.* **50**, 1206
- G. Albrecht & R. B. Corey, (1939), *The crystal structure analysis of glycine*. *J Am Chem Soc* 61:1087-103,
- G. E. Kostakis., E. Nordlander., M. Haukka & J. C. Plakatouras, (2006), *Acta Cryst, Section E* **62**, m77
- G. Ferraris., D. W. Jones & J. Yerkess, (1973), *Zeitschrift für Kristallographie*, 138, 113-128.
- G. Kaplan & O. B. Rodimova, (1973), *Int. J. Quantum Chem.* 7-1203
- G. Kaştaş., Ç. Albayrak Kaştaş., A. Mhiri., F. Krichen., A. Oueslati., J. Lhoste., F. Goutenoire., M. Gargouri., A. Bulou & J. Alloys ,(2019), *Compd.* **772**, 546
- G. Leibfried & W. Ludwig, *Theory of Anharmonic Effects in Crystals*
- G. R. Desiraju & T. Steiner, (1999). *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press. pp. 2-3, p. 24.
- G. Wilkinson, R. D. Gillard & J. A. McCleverty. *Comprehensive coordination chemistry*.
- G.-L. Zhang, Y.-T. Li & Z.-Y. Wu, (2006), *Acta Cryst.* E62, m1175-m1177
- G.M. Sheldrick, (1990). *Acta Cryst.* A46, 467-473.
- G.M. Sheldrick, (2015), *Acta Cryst.* C71, 3–8
- Gang-Hong Pan, Jin-Niu Tang, Zhong-Jing Huang, Long Li & Chun-Mei Zhang, , (2012), *Acta Cryst.* E68, m1310
- H. A. Cook ., C. W. Klampfl & W. Buchberger ,(2005). *Electrophoresis*, 26, 1576–1583.
- H. Aghabozorg ., S. Daneshvar, & A. Nemati, (2008). *Acta Cryst.* E64, m1063–m1064.

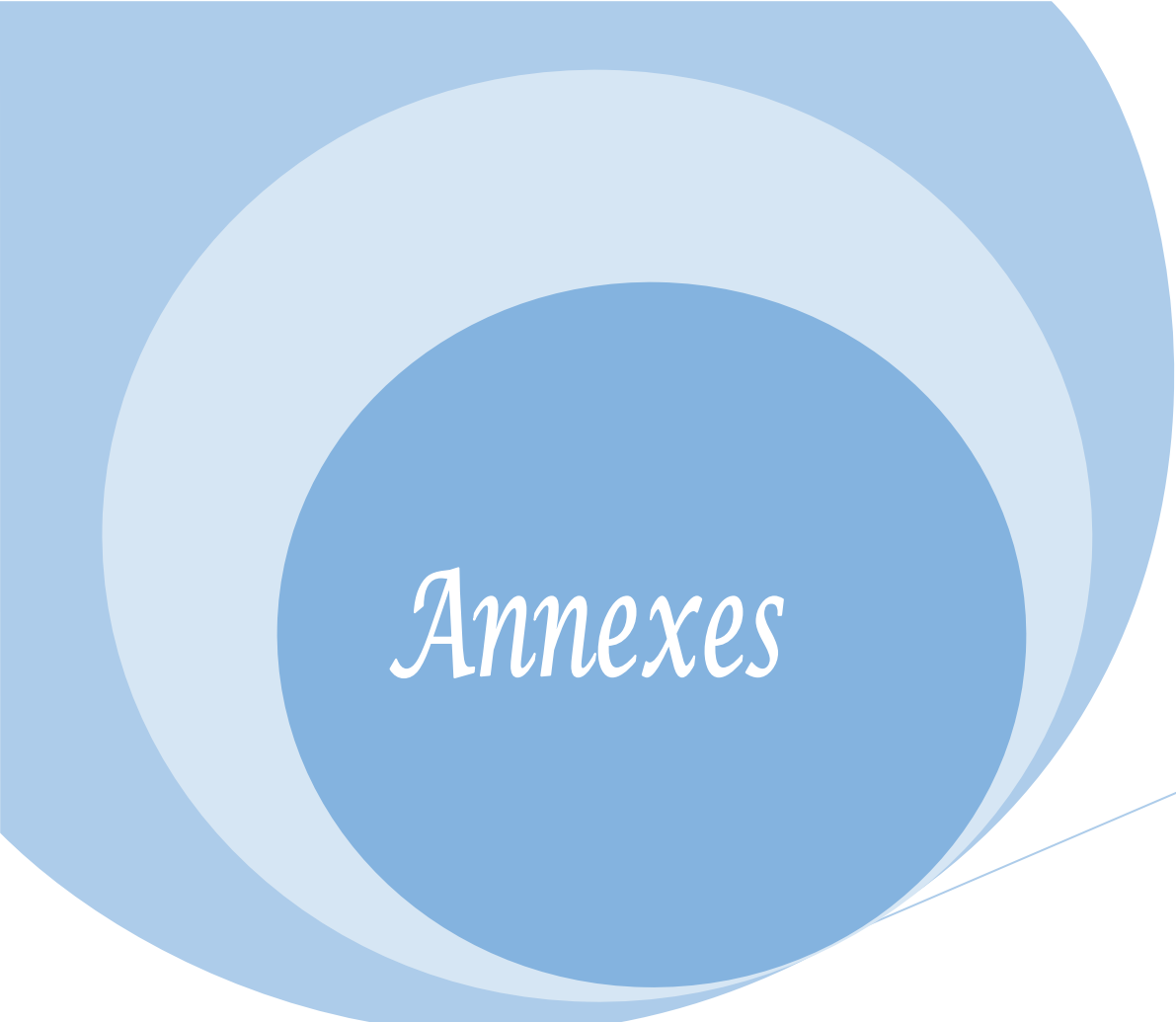
- H. F. Schaefer, (1977), *Methods of Electronic Structure Theory*, Springer Science, Business Media New York
- H. F. Schaefer, (1972), *The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts
- H. J. Silverstone & O. Sinanoglu, (1966), *J. Chem. Phys.* **44**, 1899
- H. M. James & A. S. Coolidge, (1933), *J. Chem. Phys.* **1**, 825
- H. M. Rietveld, (1967), *Acta Cryst.* **6**, 266,
- H. Schiff, (1864), *Ann. Chim.*, 131, 118.
- H.-D. Wang, Y.-L. Zhou, H.-Y. He, X.-H. Tu & L.-G. Zhu, (2006), *Acta Cryst.* E62, m1081-m1082
- H.D. Wang., Y. L. Zhou., H.Y. He., X. H. Tu & L.G. Zhu, (2006), *ActaCryst.* E62, m1081-m1082
- H.-N. Hou, (2006), *Acta Cryst.* Section E **62**, m1940-m1941
- I. Buvailo., S.V. Tomy., M. Haukka., V.A. Pavlenko & I.O. Fritsky, (2008), *Acta Cryst.* E**64**, m37–m38
- I. J. Bruno., J.C. Cole., P.R. Edgington., M. Kessler., C.F. Macrae., P. McCabe., J. Pearson & R. Taylor, (2002), *ActaCryst.* **B58**, 389–397
- I. J. Bruno., J.C. Cole., P. R. Edgington ., M. Kessler., C. F. Macrae ., P. McCabe., J. Pearson, & R. Taylor ,(2002). *Acta Cryst.* **B58**, 389-397.
- J. A. K. Howard., F. H. Allen & G. P. Shields, (1999), *Implications of Molecular and Materials Structure for New Technologies*, Kluwer Academic Publishers. pp.275-290.
- J. A. Pople., R. Ditchfield & W. J. J. Hehre, (1971), *Chem. Phys.*, 54-724.
- J. A. Pople., R. Ditchfield & W. J. J. Hehre, (1972), *Chem. Phys.*, 56: 2257.
- J. Bernstein & R. E. Davis, (1999), *Graphes et Analyse de Motifs de Liaison Hydrogène*. In: *Implications of Molecular and Materials Structure for New Technologies*.
- J. C. Slater, (1930), *Phys. Rev.*, 36-57.
- J. C. Slater, (1930), *Phys. Rev.*, 48-35.
- J. C. Slater, (1972), *Adv. Quantum Chem.*, 6-1.
- J. C. Slater, (1930), *Phys. Rev.* **35**, 509
- J. C. Wilson & C. H. Holbrow , (1963), *X-Ray Optics*, *American Journal of Physics* **31**, 893
- J. H. Luo, M. C. Hong, Y. C. Liang & R. Cao, (2001). *Acta Cryst.* E57, m361-m362
- J. J. McKinnon, D. Jayatilaka & M. A. Spackman, (2007), *Chemical Communications*, 3814-3816.
- J. Landauer & H. McConnell, (1952), *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5, 1221–1224
- J. M. Lehn, (1995). *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*.
- J. R. J. Sorenson, (1976), *Journal of Medicinal Chemistry*, vol.19, 135
- J. Rima ., M. Abourida., T. Xu ., I. K. Cho & S. Kyriacos, (2008). *J. Food Compos. Anal.* **22**, 689–693.
- J. S. Wood & W. J. Rozell, (1977), *inorganic chemistry*, vol. 16. No, 8
- J. S. Wood & W. J. Rozell, (1977), *inorganic chemistry*, vol. 16. P227
- J. W. Jeffry, (1971), *Method in X-Rays Crystallography*, Academic Press, London

- J. W. Steed & J. L. (2009), *Atwood, Supramolecular Chemistry, Second Edition*, Wiley VCH Weinheim.
- J. W. Steed & J. L. Atwood, (2000), *Supramolecular chemistry*.
- J. Zhao., W.W. Dong., D. S. Li & Q. F. He, (2008), *Acta Cryst.* E64, m1576
- J.C. Ma & D.A. Dougherty, (1997), *Chem. Rev.* 97, 1303-1324.
- J.C. Ma & D.A. Dougherty, (1997), *Chem. Rev.* 97, 1303-1324.
- J.-C. Plaquevert, I. Chichaoui & al, (1996), *Bull. Soc. Chim. Fr*, 133, 36.
- J.-H. Cai., Y.-M. Jiang., X.-J. Wang & Z.-M. Liu, (2004), *Acta Cryst.* E60, m1659-m1661
- K. BOWMAN-JAMES, (2005), *Acc. Chem. Res.* 38, 671-678
- K. C. Mondal & O. Sengupta, (2008), *R. Soc. Chem*, (767
- K. Heintz., H. Görls & W. Imhof, (2018). *Acta Cryst.* E74, 341–344
- L. C. Pauling (1996), *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society*, Vol. 42, pp. 316-338
- L. J. Farrugia, (2012), *J. Appl. Cryst.* 45, 849–854.
- L. L. Merriott & E. Schroeder, (1956), *Acta Cryst.* 9, 801-804
- L. Pauling, (1931). *The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules.* *J. Am. Chem. Soc.* 57, 1367-1400..
- L. Pauling, (1939). *The nature of the chemical bond.* Cornell University Press, Ithaca : NY. pp.2-3; P.29
- L. V. Azaroff and M. J. Buerger, (1958), *The Powder Method in X-Ray Crystallography*
- Le cuivre et ses alliages, (1989). *Métallurgie, application, centre d'information du cuivre, Paris*,
- Lippai., G. Speier., G. Huttner & L. Zsolnai, (1997), *Acta Cryst.* C53, 1547-1549
- M. A. Spackman & D. Jayatilaka, (2009), *Cryst. Eng. Comm*, 11, 19-32.
- M. Bagieu-Beucher, (1990). *Acta Cryst.* C46, 238-240.
- M. Born & R. Oppenheimer, (1927), *Ann. Physik*, 84, 457.
- M. Boutebdja, (2011), *Synthèse et Études Structurales des Complexes de Coordination magnétiques, Thèse de Magistère, Université Mentouri de Constantine*, p23
- M. BOUTEBDJA, (2011). *Synthèse et Études Structurales des Complexes de Coordination magnétiques, Université des Frères Mentouri, Constantine*, p48
- M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna & D. Viterbo, (1989), *J. Appl. Cryst.* 22, 389-393
- M. C. Burla., R. Caliendo., M. Camalli., B. Carrozzini., G. L. Cascarano., L. De Caro., C. Giacovazzo., G. Polidori & R. Spagna, (2005), *J. Appl. Cryst.* 38, 381-388.
- M. C. Favas & D. L. Kepert, (1980), *Prog. Inorg. Chem* vol 27, p 325,
- M. E. Balis, (1968), *Antagonists and Nucleic acids.* New York: American Elsevier.
- M. Gerloch & E.C. Constable, (2000), *Transition metal chemistry*, Editions VCH., Weinheim, New York, Tokyo, 211, 33
- M. J. Buerger, (1958), *X-Ray Crystallography*, New York
- M. J. Cooper, (1982), *Acta. Cryst.* A38, 264-269

- M. J. M. Bernal & S. F. Boys, Philos. (1952), *Trans. R. Soc. London, Ser. A* **245**, 139
- M. J. Rauterkus & S. Fakih, (2003), *Inorganica Chimica Acta*, 350, 355.
- M. K. Marchewka, & A. Pietraszko, (2003). *J. Phys. Chem. Solids*. 64, 2169–2181.
- M. K. Marchewka, (2002). *Mater. Sci. Eng. B*, 95, 214–221.
- M. L. Nisbet., E. Hiralal & K. R. Poeppelmeier, (2021), *Acta Cryst.* E77, 158-164
- M.J. Frisch., G.W. Trucks., H.B. Schlegel., G.E. Scuseria., M.A. Robb., J.R. Cheeseman., G. Scalmani., V. Barone., B. Mennucci., G.A. Petersson., H. Nakatsuji., M. Caricato., X. Li., H. P. Hratchian., A.F. Izmaylov., J. Bloino., G. Zheng., J.L. Sonnenberg., M. Hada., M. Ehara., K. Toyota., R. Fukuda., J. Hasegawa., M. Ishida., T. Nakajima., Y. Honda., O. Kitao., H. Nakai., T. Vreven., J. A. Montgomery., Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, & D.J. Fox, (2009), *Gaussian, Gaussian 09, Revision A.02, Inc., Wallingford CT*
- O. J. Parker., B. L. Wilson & G.L. Breneman, (1994), *Acta Cryst.* C50, 1681-1683
- O. Castillo., U. García-Couceiro., A. Luque., J. P. García-Terán & P. Román, (2004). *Acta Cryst.* E60, m9-m11
- O. J. Parker, B. L. Wilson & G. L. Breneman, (1994), *Acta Cryst.* C50, 1681-1683
- O. Sinanoglu, (1961), *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **47**, 1217
- Oxford Diffraction. (2005), *Oxford Diffraction Ltd., Xcalibur CCD system, CrysAlis Software system, Version 1.171*
- P. A. Maggard., A. L. Kopf., C. L. Stern & K. R. Poeppelmeier, (2002), *Acta Cryst, Section C* **58**, m207
- P. Ball (1994), *Nature, Volume 371, Issue 6494*, pp. 202-203
- P. J. Barry & A. D. Brothers, (1986), *Am. J. Phys.* **54**, 186
- P. J. Knowles. M. Schütz & H. J. Werner, (2000), "Ab initio methods for electron correlation in molecules in modern and algorithms of Quantum Chemistry", publication series of the John von Neumann Institut for Computing.
- P. Muller, R. Herbst-Irmer., A. L. Spek., T. R. Schneide & M. R. Sawaya, (2006), *Crystal Structure Refinement A Crystallographer's Guide to SHELXL*, Oxford University Press,
- P. Y. Zavalij., B. L. Burton & W. E. Jones *Acta Cryst.* (2002). C58, m330-m333
- P.-O. Löwdin, (1959), *Advan. Chem. Phys.* 2-207.
- PerkinElmer, (2012), *ChemBioDraw Ultra Version (13.0.0.3015)*, Cambridge Soft Waltham, MA, USA
- Q. Wang & X.-Y. Qiu, (2006), *Acta Cryst, Section E* **62**, m3004- m3005
- Q. Xu, (2011), *Acta Cryst.* E67, m1585
- R. A. Adrian., D. R. Hernandez & H. D. Arman , (2020), *IUCr Data*, **5**, 0

- R. Bouchene, (2016), Synthèse, caractérisation structurale et propriétés physico-chimiques de nouveaux composés hybrides à base d'amine, Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, P104
- R. Bouchene., A. Khadri., S. Bouacida., F. Berrah & H. Merazig, (2013), *Acta Cryst.* **E69**, m309-m310
- R. Bousseboua, (2010), *Influence de la géométrie de l'anion sur le réseau de liaisons hydrogène dans de nouveaux composés hybrides*, Mémoire de Magistère, Université Mentouri-Constantine,
- R. Dennington., T. Keith & J. Millam, (2009), *Gauss View, Version 5. Semichem Inc., Shawnee Mission.*
- R. Eisberg & R. Resnick, (1985), *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles.*
- R. Eisberg, (1961), *Fundamentals of Modern Physics.*
- R. G. Parr, D. P. Craig, and I. G. Ross, (1950), *J. Chem. Phys.* **18**, 1561
- R. P. Holmes, *Prog. Inorg. Chem* vol 32, p 119
- R. P. Hosteny, T. H. Dunning, Jr., R. R. Gilman, A. Pipano, and I. Shavitt, (1975), *J. Chem. Phys.* **62**, 4764
- R. Thapa & S. M. Kilyanek, (2019). *IUCrData*. 4, x191006
- S. Bekhbekh, (2018), *Etude théorique des molécules organiques utilisées dans les diodes à effets électroluminescents*, Université des Frères Mentouri, Constantine 1, 10
- S. Debrus ., M. K. Marchewka ., M. Drozd & H. Ratajczak ,(2007). *Opt. Mater.* 29, 1058–1062.
- S. F. A. Kettle, (1999), *Physico-chimie inorganique. Ed. De Boeck*
- S. F. Boys, (1953), *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **217**, 136
- S. G. Zhang, J. N. Chen & J. M. Shi, (2007), *Acta Cryst.* **E63**, m1945
- S. K. Wolff., D. J. Grimwood., J. J. McKinnon., M. J. Turner., D. Jayatilaka & M. A. Spackman, (2012), *Crystal Explorer (Version 3.0), University of Western Australia*,
- S. Kitagawa, T. Okubo, S. Kawata., M. Kondo., M. Katada & H. Kobayashi, (1995), *Inorg. Chem.* **34**, 4790–4796.
- S. Komiya, (1997), *Synthesis of organometallic compounds, Ed, John Wiley*
- S. Lorenzo., G. R. Lewis & I. Dance, (2000), *New J. Chem.*, 24, 295-304
- S. OUIS, (2005), *Synthèse, étude structurale par diffraction RX et propriétés de nouveaux complexes à base de platine*, Université des Frères Mentouri, Constantine, 23
- S. Shanmuga Sundara Raj., D. Velmurugan., K. Gunasekaran., H. K. Fun., J. Manonmani & M. Kandaswamy, (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 1222-1224
- S. Shanmuga Sundara Raj., R. Thirumurugan., G. Shanmugam, H. K. Fun., J. Manonmani & M. Kandaswamy, (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 894-896.
- S. Suckert., I. Jess & Ch. Näther, (2015). *Acta Cryst.* **E71**, m3–m4
- S. T. Epstein, (1974), *The Variation Method in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York
- S. Weinbaum, (1933), *J. Chem. Phys.* **1**, 593

- S.F. A. Kettle, (1999), *Physico-chimie inorganique*, Ed. De Boek
- Sir John A. Pople, (2004), *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Interscience, vol. 25 n° 9.
- T. E. Creighton, (2003), *Proteins: Structures and Molecular Properties, Second Edition.*, W. H. Freeman Company: New York,
- T. K. Lim, (1974), *Int. J. Quantum Chem.* **8**- 523.
- T. L. Thi Thu., N. N. Bich., H. Nguyen & L. V. Meervelt, (2017). *Acta Cryst.* E73, 610–615
- V. Amani & N. Safari, (2007), *Polyhedron*, 26, 4257
- V. N Nesterov., J. Hu., E.W. Reinheimer & B. W. Smucker, (2019). *IUCrData* 4, x190158
- W. B. Jennings., B. M. Farrell & J. F. Malone, (2001), *Acc. Chem. Res.* 34, 885-894
- W. C. Zeise, (1827), *Pogg. Ann.*, 9, 632.
- W. Cordes., B. Durham., P. N. Swepston., W. T. Pennington., S. M. Condren., R. Jensen & J. L. Walsh, (1982), *J. Coord. Chem.*, Vol. 11, pp. 251-260
- W. J. Hehre., W. A. Lathan., R. Ditchfield., M. D. Newton & J. A. Pople, (1970), *Gaussian 70, Quantum Chemistry Program Exchange, Program No 237*,
- W. Pauli, (1940), *Phys. Rev.* 58, 719,
- W. Ritz, (1909), *J. Reine Angew. Math.* **135**, 1
- W.J. Hehre., R.F Stewart & J.A. J. Pople, (1969), *Chem. Phys.*, 52-2657.
- Y. Kusano., K. Ohno & T. Fujihara, (2015). *Acta Cryst.* E71, o623–o624
- Z. P. Qi., J. J. Sun, L. L. Zhu & H. Zhang, (2014), *Polyhedron* 81, 646–652,
- Z. Zaim., T. Alagöz Sayin., K. Sayin & D. Karakaş, (2018), *Turkish Comp. Theo. Chem (TC & TC)* 2(2), 7



Annexes

Annexe

Tableau 1. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes.

Atome	x	y	z	Uiso*/Ueq
Cu1	0.77352(3)	0.15152(3)	0.41093(2)	0.01284(10)
O2	0.9750(2)	0.16916(16)	0.50556(10)	0.0132(3)
O3	0.5960(2)	0.15038(18)	0.51344(11)	0.0204(4)
N1	0.5966(3)	0.13721(19)	0.30665(12)	0.0129(4)
O1	0.8291(2)	-0.03630(16)	0.41732(10)	0.0144(3)
O4	1.2241(2)	0.05580(17)	0.38591(11)	0.0188(4)
O5	1.3000(2)	0.25807(18)	0.41362(11)	0.0196(4)
N2	0.7270(3)	0.33963(19)	0.39311(12)	0.0131(4)
O6	1.0541(2)	0.21409(18)	0.33073(11)	0.0200(4)
N3	1.1927(3)	0.1758(2)	0.37634(12)	0.0150(4)
C5	0.5361(3)	0.2532(2)	0.27450(14)	0.0134(4)
C9	0.7553(3)	0.5677(3)	0.42600(16)	0.0190(5)
H9	0.803807	0.633638	0.462335	0.023
C4	0.4071(3)	0.2620(2)	0.20306(14)	0.0163(5)
H4	0.367742	0.342971	0.181227	0.020
C2	0.4013(3)	0.0276(3)	0.19808(15)	0.0182(5)
H2	0.357145	-0.050314	0.173226	0.022
C1	0.5314(3)	0.0270(2)	0.26887(15)	0.0157(5)
H1	0.574995	-0.052826	0.290894	0.019
C3	0.3386(3)	0.1470(2)	0.16527(15)	0.0180(5)
H3	0.250797	0.150135	0.118018	0.022
C6	0.6116(3)	0.3687(2)	0.32280(14)	0.0131(4)
C7	0.5673(3)	0.4967(2)	0.30048(15)	0.0167(5)
H7	0.490127	0.515162	0.251073	0.020
C10	0.7966(3)	0.4374(3)	0.44349(15)	0.0170(5)
H10	0.875441	0.417059	0.492001	0.020
C8	0.6398(3)	0.5967(3)	0.35292(16)	0.0197(5)
H8	0.610978	0.683252	0.339107	0.024
C11	0.9583(3)	-0.0597(2)	0.47450(14)	0.0127(4)
H1O	0.598207	0.080300	0.543200	0.050
H2O	0.495100	0.163815	0.491302	0.050

Tableau 2. Facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.01034(15)	0.01150(16)	0.01530(16)	0.00089(10)	-0.00193(10)	0.00112(10)
O2	0.0114(7)	0.0104(8)	0.0167(8)	0.0001(6)	-0.0009(6)	0.0012(6)
O3	0.0134(8)	0.0224(10)	0.0246(9)	0.0039(7)	0.0009(7)	0.0004(7)
N1	0.0111(9)	0.0124(10)	0.0151(9)	0.0009(7)	0.0019(7)	0.0012(7)
O1	0.0112(7)	0.0121(8)	0.0184(8)	0.0007(6)	-0.0022(6)	0.0003(6)
O4	0.0181(8)	0.0141(9)	0.0239(9)	-0.0003(7)	0.0028(7)	0.0019(7)
O5	0.0141(8)	0.0191(9)	0.0247(9)	-0.0042(7)	0.0011(7)	-0.0047(7)
N2	0.0088(8)	0.0144(10)	0.0159(9)	0.0003(7)	0.0010(7)	0.0001(7)
O6	0.0156(8)	0.0197(9)	0.0222(9)	0.0010(7)	-0.0041(7)	0.0015(7)
N3	0.0135(9)	0.0173(10)	0.0147(9)	-0.0008(7)	0.0042(7)	-0.0011(8)
C5	0.0107(10)	0.0141(11)	0.0157(10)	0.0009(8)	0.0031(8)	0.0013(9)
C9	0.0159(11)	0.0164(12)	0.0241(12)	-0.0042(10)	0.0016(9)	-0.0011(10)
C4	0.0153(11)	0.0175(12)	0.0153(11)	0.0031(9)	0.0003(8)	0.0019(9)
C2	0.0153(11)	0.0195(13)	0.0197(11)	-0.0034(9)	0.0028(9)	-0.0021(10)
C1	0.0142(11)	0.0114(11)	0.0220(11)	0.0001(9)	0.0045(9)	-0.0002(9)
C3	0.0144(11)	0.0235(13)	0.0152(11)	-0.0022(9)	0.0001(8)	-0.0001(10)
C6	0.0091(10)	0.0150(12)	0.0155(10)	0.0016(8)	0.0027(8)	0.0007(8)
C7	0.0145(11)	0.0140(12)	0.0209(11)	0.0019(9)	0.0012(9)	0.0024(9)
C10	0.0124(10)	0.0210(13)	0.0167(11)	-0.0006(9)	0.0001(8)	-0.0015(10)
C8	0.0195(12)	0.0113(11)	0.0285(13)	0.0011(10)	0.0046(10)	0.0010(10)
C11	0.0098(10)	0.0136(11)	0.0149(10)	0.0005(8)	0.0031(8)	-0.0019(9)

Tableau 3. Longueurs des liaisons (Å).

Liaison	Longueur	Liaison	Longueur
Cu1-O1	1.9664(17)	C5-C6	1.480(3)
Cu1-N2	1.969(2)	C9-C8	1.384(3)
Cu1-N1	1.984(2)	C9-C10	1.388(4)
Cu1-O2	1.9913(16)	C9-H9	0.9300
Cu1-O3	2.3108(18)	C4-C3	1.387(3)
O2-C11	1.250(3)	C4-H4	0.9300
O3-H10	0.8616(18)	C2-C3	1.386(4)
O3-H2O	0.8076(17)	C2-C1	1.386(3)
N1-C1	1.338(3)	C2-H2	0.9300
N1-C5	1.346(3)	C1-H1	0.9300
O1-C11	1.259(3)	C3-H3	0.9300
O4-N3	1.255(3)	C6-C7	1.385(3)
O5-N3	1.258(3)	C7-C8	1.384(3)
N2-C10	1.342(3)	C7-H7	0.9300
N2-C6	1.351(3)	C10-H10	0.9300
O6-N3	1.250(3)	C8-H8	0.9300
C5-C4	1.392(3)	C11-C11	1.551(4)

Tableau 4. Angles de torsion (°).

Angle de torsion	Valeur	Angle de torsion	Valeur
C1-N1-C5-C4	0.2(3)	Cu1-N2-C6-C5	2.5(2)
Cu1-N1-C5-C4	-177.83(17)	N1-C5-C6-N2	-1.5(3)
C1-N1-C5-C6	177.73(19)	C4-C5-C6-N2	176.0(2)
Cu1-N1-C5-C6	-0.3(2)	N1-C5-C6-C7	179.9(2)
N1-C5-C4-C3	0.8(3)	C4-C5-C6-C7	-2.6(4)
C6-C5-C4-C3	-176.5(2)	N2-C6-C7-C8	-1.8(3)
C5-N1-C1-C2	-0.9(3)	C5-C6-C7-C8	176.7(2)
Cu1-N1-C1-C2	176.80(17)	C6-N2-C10-C9	-0.4(3)
C3-C2-C1-N1	0.7(3)	Cu1-N2-C10-C9	-179.67(18)
C1-C2-C3-C4	0.4(3)	C8-C9-C10-N2	-1.0(4)
C5-C4-C3-C2	-1.1(3)	C6-C7-C8-C9	0.4(4)
C10-N2-C6-C7	1.8(3)	C10-C9-C8-C7	0.9(4)
Cu1-N2-C6-C7	-178.84(17)	Cu1-O1-C11-O2	179.72(18)
C10-N2-C6-C5	-176.86(19)	Cu1-O1-C11-C11	0.2(3)

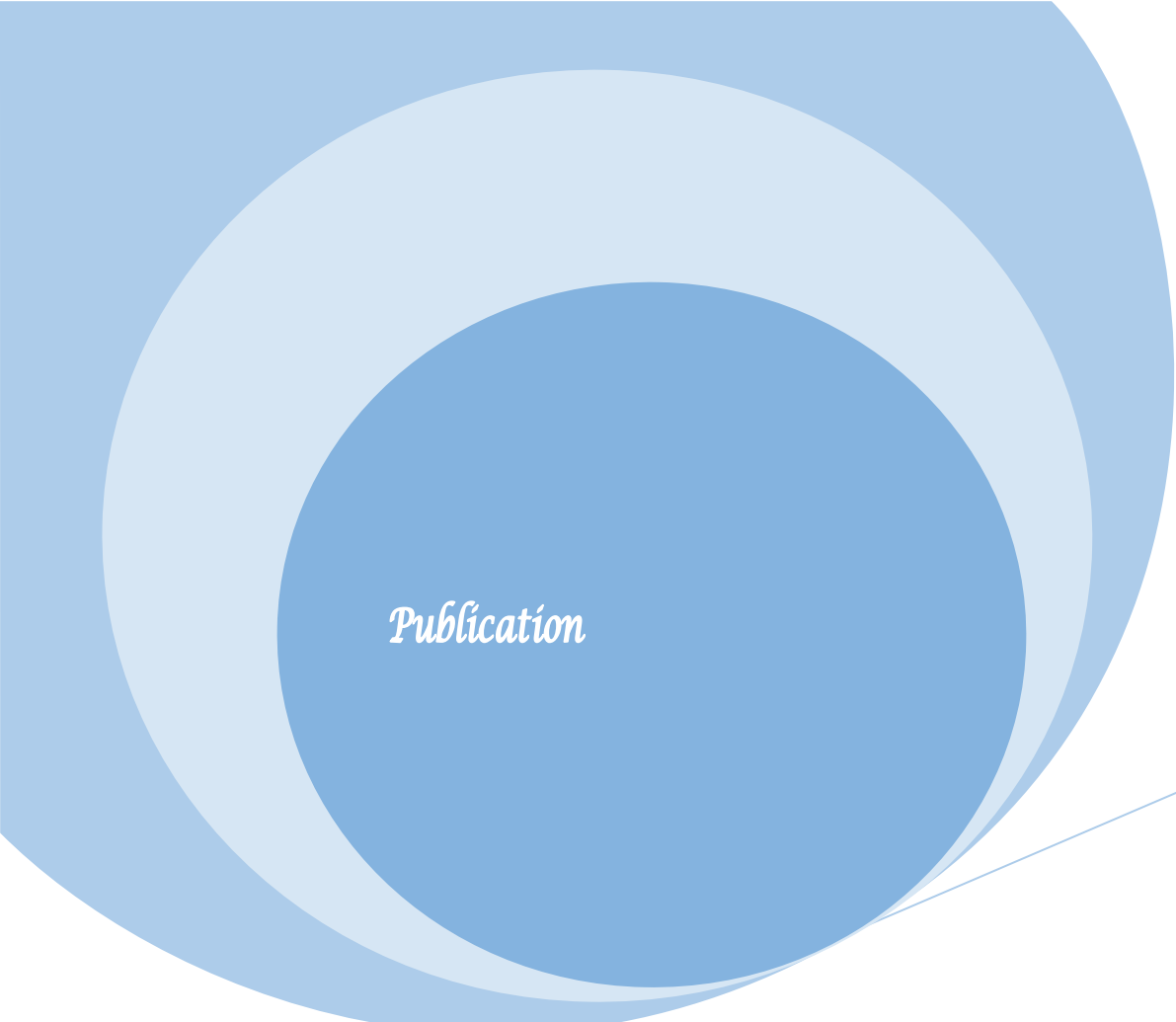
Tableau 5. Angles de liaisons (°)

Angle	Valeur	Angle	Valeur
O1-Cu1-N2	173.94(7)	C10-C9-H9	120.9
O1-Cu1-N1	94.80(7)	C3-C4-C5	118.3(2)
N2-Cu1-N1	82.34(8)	C3-C4-H4	120.9
O1-Cu1-O2	85.12(6)	C5-C4-H4	120.9
N2-Cu1-O2	97.00(7)	C3-C2-C1	118.4(2)
N1-Cu1-O2	172.33(7)	C3-C2-H2	120.8
O1-Cu1-O3	96.05(7)	C1-C2-H2	120.8
N2-Cu1-O3	89.78(7)	N1-C1-C2	122.4(2)
N1-Cu1-O3	102.02(7)	N1-C1-H1	118.8
O2-Cu1-O3	85.61(6)	C2-C1-H1	118.8
C11-O2-Cu1	110.36(14)	C2-C3-C4	119.8(2)
Cu1-O3-H1O	116.42(14)	C2-C3-H3	120.1
Cu1-O3-H2O	108.39(15)	C4-C3-H3	120.1
H1O-O3-H2O	108.47(19)	N2-C6-C7	121.7(2)
C1-N1-C5	119.2(2)	N2-C6-C5	114.3(2)
C1-N1-Cu1	126.85(16)	C7-C6-C5	124.1(2)
C5-N1-Cu1	113.91(15)	C8-C7-C6	118.9(2)
C11-O1-Cu1	111.17(15)	C8-C7-H7	120.6
C10-N2-C6	118.9(2)	C6-C7-H7	120.6
C10-N2-Cu1	126.55(17)	N2-C10-C9	122.6(2)
C6-N2-Cu1	114.53(16)	N2-C10-H10	118.7
O6-N3-O4	120.4(2)	C9-C10-H10	118.7
O6-N- O5	119.7(2)	C7-C8-C9	119.8(2)
O4-N3-O5	119.9(2)	C7-C8-H8	120.1
N1-C5-C4	121.9(2)	C9-C8-H8	120.1
N1-C5-C6	114.9(2)	O2-C11-O1	126.7(2)
C4-C5-C6	123.1(2)	O2-C11-C11	117.0(2)
C8-C9-C10	118.1(2)	O1-C11-C11	116.3(3)
C8-C9-H9	120.9		

Tableau 5. Angles de torsion (°).

Annexe

<i>Angle de torsion</i>	<i>Valeur</i>	<i>Angle de torsion</i>	<i>Valeur</i>
C1-N1-C5-C4	0.2(3)	Cu1-N2-C6-C5	2.5(2)
Cu1-N1-C5-C4	-177.83(17)	N1-C5-C6-N2	-1.5(3)
C1-N1-C5-C6	177.73(19)	C4-C5-C6-N2	176.0(2)
Cu1-N1-C5-C6	-0.3(2)	N1-C5-C6-C7	179.9(2)
N1-C5-C4-C3	0.8(3)	C4-C5-C6-C7	-2.6(4)
C6-C5-C4-C3	-176.5(2)	N2-C6-C7-C8	-1.8(3)
C5-N1-C1-C2	-0.9(3)	C5-C6-C7-C8	176.7(2)
Cu1-N1-C1-C2	176.80(17)	C6-N2-C10-C9	-0.4(3)
C3-C2-C1-N1	0.7(3)	Cu1-N2-C10-C9	-179.67(18)
C1-C2-C3-C4	0.4(3)	C8-C9-C10-N2	-1.0(4)
C5-C4-C3-C2	-1.1(3)	C6-C7-C8-C9	0.4(4)
C10-N2-C6-C7	1.8(3)	C10-C9-C8-C7	0.9(4)
Cu1-N2-C6-C7	-178.84(17)	Cu1-O1-C11-O2	179.72(18)
C10-N2-C6-C5	-176.86(19)	Cu1-O1-C11-C11	0.2(3)



Publication

Publication

Crystal structure, Hirshfeld surface analysis and theoretical calculations of an oxalato-bridged copper(II) complex: μ -oxalato-bis[(2,2'-bipyridine) hydrate copper(II) nitrate]

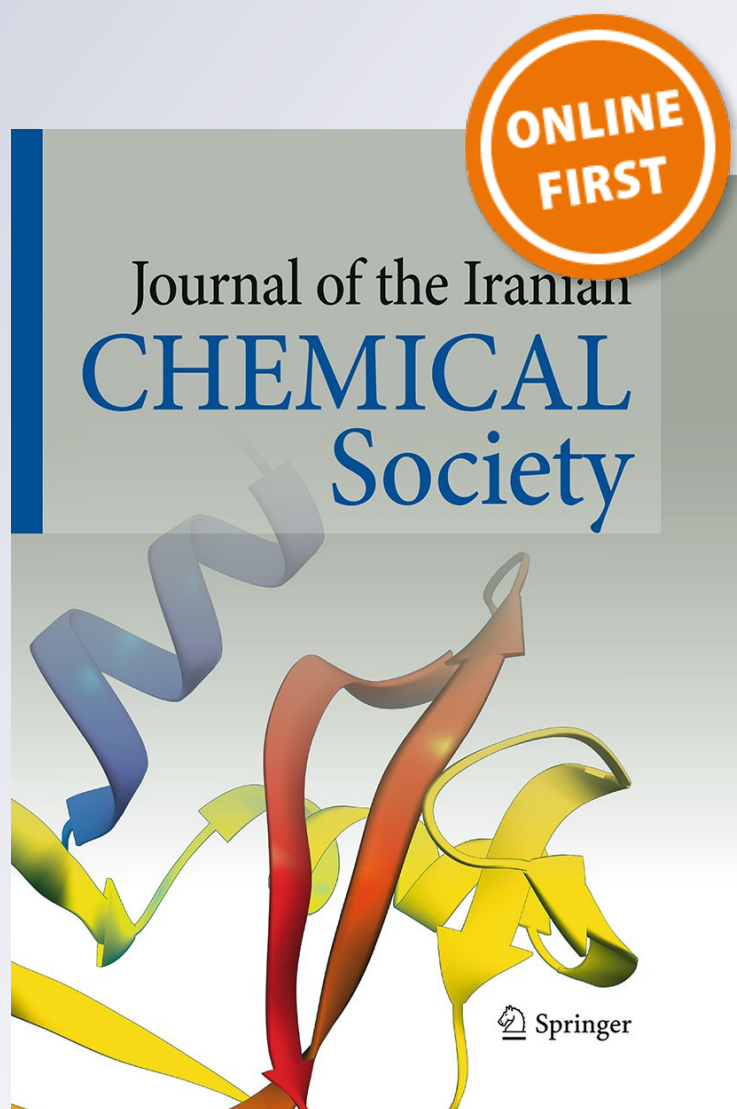
Zina Boutobba, Amani Direm, Koray Sayin, Brahim El Bali, Mohammed Lachkar & Nourredine Benali-Cherif

Journal of the Iranian Chemical Society

ISSN 1735-207X

J IRAN CHEM SOC

DOI 10.1007/s13738-019-01805-0



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Iranian Chemical Society. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



Crystal structure, *Hirshfeld* surface analysis and theoretical calculations of an oxalato-bridged copper(II) complex: μ -oxalato-bis[(2,2'-bipyridine) hydrate copper(II) nitrate]

Zina Boutobba^{1,2} · Amani Direm¹ · Koray Sayin³ · Brahim El Bali⁴ · Mohammed Lachkar⁴ · Nourredine Benali-Cherif^{5,6}

Received: 7 December 2018 / Accepted: 25 October 2019
© Iranian Chemical Society 2019

Abstract

The copper complex $[\text{Cu}_2(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2]$ (Bipy = 2,2'-bipyridine; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ = oxalate) has been synthesized and characterized by single-crystal X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. The structure determination revealed that the title compound contains centrosymmetric doubly charged dinuclear oxalato-bridged copper(II) complex cations, nitrate counter ions and water molecules. In this complex, the oxalate ligand is coordinated in a bis-bidentate bridging mode to the copper atoms. Each Cu(II) atom has a distorted tetragonal-bipyramidal environment, being coordinated by two N atoms of a chelating 2,2'-bipyridine ligand and two O atoms of the doubly deprotonated oxalate anion. Pairs of monodentate nitrate anions and aqua ligands are linked to the metallic cations in an axial position. The H-bonds occurring in the crystal structure result in the formation of 2D supramolecular chains and 3D networks. The *Hirshfeld* surface analysis of the complex has shown the presence of strong O–H...O and C–H...O hydrogen bonds together with non-classical weak C–H... π , π ... π , π ... lp/lp ... π and lp ... lp interactions. Furthermore, the theoretical calculations results are in agreement with the experimental geometric parameters. The NMR spectra and the MEP maps were also calculated.

Keywords Oxalato-bridged complexes · Crystal structure · Hydrogen bonds · *Hirshfeld* surface analysis · Theoretical calculation · MEP

Introduction

The ability of the oxalate anion to generate di- and polynuclear complexes is well known. The rich structural diversity of the oxalato-bridged complexes is due to the exceptional versatility of the oxalate ligand. Moreover, the oxalate bridge can efficiently mediate the exchange interactions between the paramagnetic metal ions, leading to interesting magnetic properties [1–4]. The magnetic interactions through the bridge depend markedly upon the coordinated ligands and the counter ions [5]. A great number of oxalato-bridged dinuclear complexes have been characterized so far [5–10]. These compounds are generally obtained through the reaction between a cationic complex having potentially free coordination sites and the oxalate anion. The construction of oxalate-containing homo- and hetero-metallics, which have applications as molecular-based magnetic materials, has enhanced the interest in the oxalato compounds.

We report herein the synthesis, the crystal structure and the computational studies, accomplished using the

✉ Amani Direm
amani_direm@yahoo.fr

¹ Laboratory of Structures, Properties and Interatomic Interactions LASPI2A, Faculty of Sciences and Technology, University of “Abbes Laghrour”, 40000 Khenchela, Algeria

² Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, des Sciences de la Nature et de la vie, Université “Larbi Ben M'hidi”, 04000 Oum El Bouaghi, Algeria

³ Department of Chemistry, Faculty of Science, Cumhuriyet University, 58140 Sivas, Turkey

⁴ Laboratory of Engineering of Organometallic and Molecular Materials, “LIMOM” URAC 19, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, PO Box 1796, 30000 Fès, Morocco

⁵ Ecole Nationale Polytechnique, 25000 Constantine, Algeria

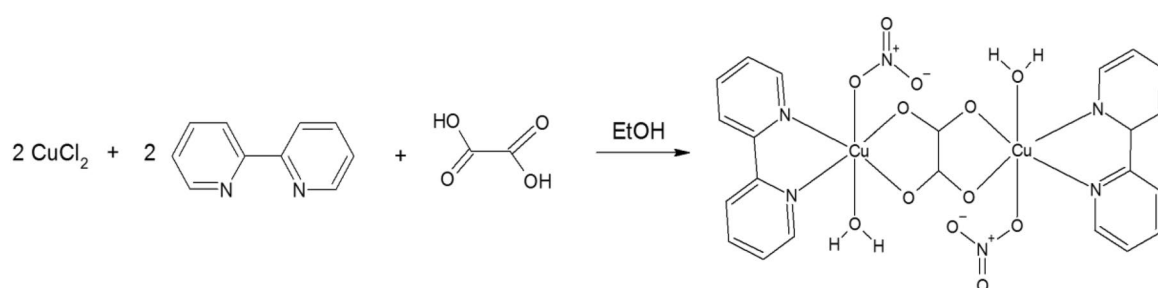
⁶ Université de Bouira, Bouira, Algeria

HF/LANL2DZ level in gas phase, of the copper complex $[\text{Cu}_2(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2]$ (Bipy = 2,2'-bipyridine; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ = oxalate). The dinuclear complex has been previously mentioned in the literature [11]. It was prepared by direct treatment of an aqueous solution of 2,2'-bipyridine with $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in an aqueous solution, which was then added to an aqueous solution of $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Although the literature [11] has reported a different synthesis procedure and was dedicated to its crystal structure and magnetic properties, there is a lack of information on its optimized structure, geometric parameters, vibration frequencies, molecular electrostatic potential (MEP) maps, MEP contours and the nuclear magnetic resonance (NMR). Moreover, the *Hirshfeld* surface analysis of the intermolecular interactions within the title complex will be undertaken for the first time.

(10 mL), and a solution of oxalic acid (0.09 g, 1 mmol in 10 mL of ethanol) was then added dropwise to the obtained mixture, in a 2:2:1 ratio. After slowly adding nitric acid (10 mL), the resulting solution was stirred at room temperature for 30 min until an almost clear solution was obtained and allowed to stand at room temperature after filtration of any amount of insoluble material. Blue block-like crystals suitable for X-ray analysis appeared after a few days.

Crystal structure analysis

A dark blue block-like crystal of (0.10 × 0.15 × 0.15 mm) sizes was selected for the structural analysis. Diffraction data



Experimental

Synthesis

The chemicals and solvents used in this work are of analytical grade and available commercially and were used without further purification. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.341 g, 2 mmol) and 2,2'-bipyridine (0.312 g, 2 mmol) were dissolved in ethanol

were collected at room temperature and obtained with an Oxford automatic four-circle diffractometer using graphite-monochromated MoK_α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) and operating with the ω - θ scan mode. The complete data collection strategy is summarized in Table 1.

The unit cell determination and data reduction were performed using the *CrysAlis* program suite [12] on the full set of data. The integration of the data using a monoclinic unit cell yielded a total of 12,922 reflections to a maximum θ angle of 29.27° , of which 3410 were independent and 2777 were greater than $2\sigma(I)$. The structure was solved by direct method using the *SIR2004* program [13] and refined by full-matrix least-squares on F^2 including all reflections with *SHELXL*-2016 [14]. Crystal parameters and refinement results are summarized in Table 2.

All non-hydrogen atoms were anisotropically refined. All hydrogen atoms were located on difference Fourier maps. The aromatic ones were then fixed in calculated positions with distances constraints of $\text{C-H} = 0.93 \text{ \AA}$ [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$] except for water hydrogens which were clearly visible in difference maps and fixed with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{O})$. The refinements converged at conventional *R* factor of 0.0368 (for 2777 reflections with $I \geq 2\sigma(I)$) and *wR* of 9.07%. Maximum and minimum peaks in the final difference Fourier syntheses were 0.686 and $-0.519 \text{ e \AA}^{-3}$. All calculations were performed using the *WinGX* crystallographic software package [15]. Structural representations of the title

Table 1 Experimental details of the data collection strategy

Diffractometer	Oxford diffraction Xcalibur
Wavelength (Mo K_α), $\text{\AA}$	0.71073
2θ range for data collection ($^\circ$)	
θ_{max}	29.27°
θ_{min}	3.17°
Measured reflections	12,922
Independent reflections	3096
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	2777
R_{int}	0.0289
Limiting indices	
<i>h</i>	$-10 \rightarrow 10$
<i>k</i>	$-13 \rightarrow 14$
<i>l</i>	$-21 \rightarrow 22$

Table 2 Crystal data and structure refinement of the title complex

<i>Crystal data</i>	
Empirical formula	C ₁₁ H ₁₀ CuN ₃ O ₆
Formula weight (g mol ⁻¹)	<i>M_r</i> = 343.77
Temperature (K)	293
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions (Å, °)	
<i>a</i>	7.6587(3)
<i>b</i>	10.2273(4)
<i>c</i>	16.1551(6)
β	99.583(4)
Volume (Å ³)	1247.74(8)
<i>Z</i>	4
Calculated density (g/cm ³)	1.830
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.785
<i>F</i> (000)	696
Crystal size (mm ³)	0.10 × 0.15 × 0.15
Color	Dark blue
Shape	Block-like crystal
Cell parameters from	2777 reflections
<i>Refinement</i>	
Least-squares matrix	Full
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	
<i>R</i> ₁	0.0368
<i>wR</i> ₂	0.0907
<i>R</i> indices (all data)	
<i>R</i> ₁	0.0425
<i>wR</i> ₂	0.0940
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.166
Data/restraints/parameters	3410/0/190
Largest difference peak and hole (e Å ⁻³)	
$\Delta\rho_{\max}$	0.686 e Å ⁻³
$\Delta\rho_{\min}$	-0.519 e Å ⁻³

compound were drawn using ORTEP-3 [16] and MERCURY [17]. Analyses were carried out using the program PLATON [18], as incorporated in the *WinGX* [15] suite. According to the data obtained, the unit cell parameters are comparable to the previous results [11]. The crystal structure is, however, determined with a lower *R* value (0.0368) compared to the previously published study (0.040).

Further details on the crystal structure investigations of complex may be obtained from the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [Email: de-posit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/deposit>], on quoting the depository number CCDC-1578572.

Spectroscopic measurements

The FTIR spectrum has been recorded by a KBr pellet technique in the frequency region from 400 to 4000 cm⁻¹, using a PerkinElmer Spectrum GX spectrometer.

Computational details

The computational investigations of mentioned complex are performed by *Gaussian* programs; namely *GaussView* 5.0.9 [19] and *Gaussian* 09 AS64L-G09RevD.01 [20]. Furthermore, preparation of figures was done by means of *Chem-BioDraw Ultra* Version (13.0.0.3015) [21]. It is reported that HF method has advantages in the determination of electronic properties of molecule [22]. Therefore, HF is the first ab initio method, it was used in calculations, and LANL2DZ was selected as the basis set. The studied complex is dinuclear. The number of electrons in the compound examined is quite high. A more basic level of the LANL2DZ basis set was chosen for both the high number of electrons and the comparison of the results with the experimental results in general. It is known that 10 core electrons were neglected in LANL2DZ basis set. The selected method and the base set are sufficient for comparison of experimental results and were used in many articles [23–25]. In calculation results, no imaginary frequency was observed. Additionally, GIAO method was used as additional method for NMR calculations. Tetramethylsilane was used as reference substance in calculation of chemical shift values of carbon and hydrogen atoms.

Results and discussion

Crystal structure

The title compound is a binuclear complex, formed by two molecule's halves, which are related by a crystallographic inversion centre situated in the middle of the oxalate bridge (Fig. 1). The structure of the complex consists of two Cu^{II} ions as central atoms possessing a distorted tetragonal–bipyramidal geometry. The four equatorial positions, for each metallic centre, are occupied by two N atoms belonging to the bidentately coordinated 2,2'-bipyridine molecules [Cu–N = 1.984(2) and 1.969(2) Å] and two O atoms from the tetradentate oxalate anion [Cu–O = 1.966(2) and 1.991(2) Å]. These atoms define the equatorial plane with a maximum deviation from the least-squares plane of 0.038 Å. The Cu–N_{bipy} (average, 1.976(2) Å) and Cu–O_{ox} (average, 1.978(2) Å) bond distances are comparable to those observed in other six-coordinated complexes where the copper ion is bounded to 2,2'-bipyridine: Cu(4,4'-(C(CH₃)₃)₂-2,2'-bipyridine)(NO₃)₂ [Cu–N, 1.965(2) and 1.980(2) Å] [26],

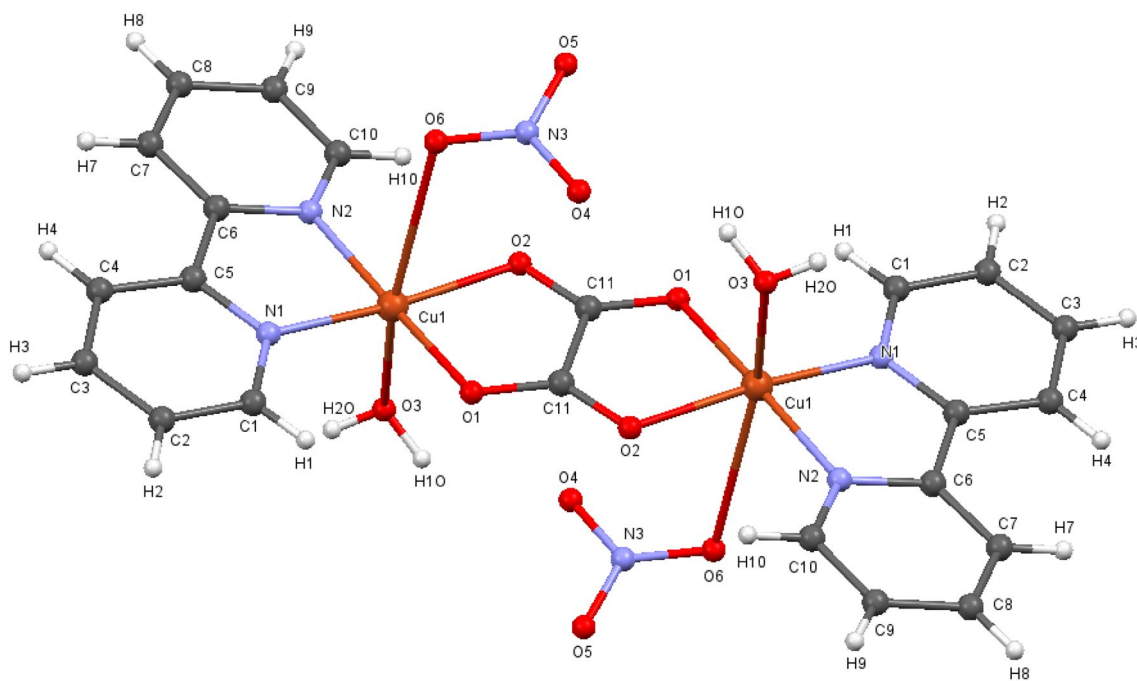


Fig. 1 A molecular drawing of the title compound showing the atomic labels

or oxalate bridges: $[\text{Cu}_2(\text{Oxalate})_2(\text{pyrazine})_3]_n$ [Cu–O, 1.982(6) and 1.981(6) Å] [27].

The axial coordination sites are occupied by two oxygen atoms, one of them belongs to the water molecule and the other to the nitrate counter ion. The first axial Cu1–O3 distance of 2.311(2) Å is in agreement with that found in similar reported Cu–Ow bonds [28, 29]. The difference between it and the equatorial bond length (a difference of 0.33 Å) is slightly longer than those observed in other six-coordinated copper(II) complexes [30]. However, the nitrate counter ion is weakly bonded to the copper(II) centre in the second apical position, with a Cu–O bond distance markedly longer than the equatorial ones [Cu1–O6 = 2.763(2) Å], due to the Jahn–Teller effect. This value is similar to those reported for the related nitrate copper(II) complexes $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)]$ (2.624(2) Å) [31]. The short Cu–Cu distance through the oxalate of 5.157(2) Å is similar to the one observed in [11] (5.143 Å) and slightly shorter than the intermetallic separation observed in a related μ -oxalato-bridged dicopper complex with 2,2'-bipyridine perchlorate dimethylformamide disolvate monohydrate (5.6032(9) Å) [32]. This does not exclude possible antiferromagnetic interactions, through super exchange process mediating the oxalate O–C–O and O–C–C–O bridges, as the case in the dinuclear copper complex $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\mu\text{-ox})]^{2+}$ ($d_{\text{Cu–Cu}}$ = 5.134 Å) [33].

The 2,2'-bipyridine ligand has a slightly twisted geometry and each ring–ring stacked pair defines an inter-planar dihedral angle of 5.68°. The C–N and C–C bond lengths

within this ligand are normal for bipyridine derivatives [34–36]. The centroid–centroid distance between two bipyridine stacked rings is 7.659 Å. The structural parameters of the oxalate bridge are comparable with those previously observed in such metal-coordinated groups. The oxalate group is nearly planar (the largest deviation of atoms from the mean plane is 0.023 Å) with a long C–C bond length of 1.550(2) Å. Furthermore, the torsion angle within the oxalate ligand, O1–C11–C11–O2, has the value of 0.4(3)°. In addition, the dihedral angle between the mean oxalate plane and the mean bipyridine plane is 9.58°. Some of the most relevant interatomic bond distances are listed in Table 3.

Table 3 Selected bond lengths (Å) for $[\text{Cu}_2(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2]$

Selected bond lengths		
Cu1	O1	1.9664(17)
Cu1	N2	1.969(2)
Cu1	N1	1.984(2)
Cu1	O2	1.9913(16)
Cu1	O3	2.3108(18)
Cu1	O6	2.763(2)
O2	C11 ⁱ	1.250(3)
O1	C11	1.259(3)
O4	N3	1.255(3)
O5	N3	1.258(3)
O6	N3	1.250(3)

Symmetry codes: (i) 2 – x, – y, 1 – z

Table 4 Hydrogen bond lengths (Å) and angles (°)

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
<i>Intramolecular interactions</i>				
O3–H1O...O4 ⁽ⁱ⁾	0.86	2.14	2.871(3)	142
C1–H1...O1	0.93	2.58	3.090(3)	115
<i>Intermolecular interactions</i>				
O3–H2O...O5 ⁽ⁱⁱ⁾	0.81	2.03	2.781(2)	155
C2–H2...O5 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.93	2.59	3.508(3)	170
C2–H2...O6 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.93	2.51	3.266(3)	139
C4–H4...O4 ^(iv)	0.93	2.48	3.409(3)	176
C7–H7...O4 ^(iv)	0.93	2.56	3.489(3)	178
C7–H7...O6 ^(iv)	0.93	2.42	3.105(3)	131
C9–H9...O5 ^(v)	0.93	2.53	3.230(3)	132
C9–H9...O2 ^(v)	0.93	2.63	3.460(3)	149
C10–H10...O2	0.93	2.65	3.153(3)	115

Symmetry codes: (i) $2 - x, -y, 1 - z$; (ii) $-1 + x, y, z$; (iii) $3/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$; (iv) $3/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$; (v) $2 - x, 1 - y, 1 - z$

The coordinated water molecules of this complex are *trans* to each other. Each one of them is doubly hydrogen-bonded (Table 4) to an O atom of the nitrate counter ion, yielding to an intramolecular contact on the one hand (2.871(2) Å) and to another counter ion's oxygen belonging to a second molecule (2.781(2) Å) on the other hand (Fig. 2).

In the crystal packing, the neighboring molecules are linked to each other through intermolecular Ow–Hw...O_{NO3} hydrogen bonds into a C(6) one-dimensional infinite chain disposed parallel to the (*ac*) plane. Each couple of intra- and intermolecular hydrogen bonds takes part in forming water–nitrate twelve-membered cycles with the graph-set descriptors $R_2^2(12)$ and $R_4^4(12)$ [37] (Fig. 3).

Each couple of intra- and intermolecular hydrogen bonds takes part in forming water–nitrate twelve-membered cycles. It is noteworthy that the twelve-membered clusters, delineated through these H-bonds, form a 2D structure as shown

Fig. 2 Crystal packing of the title compound showing the H-bonding patterns

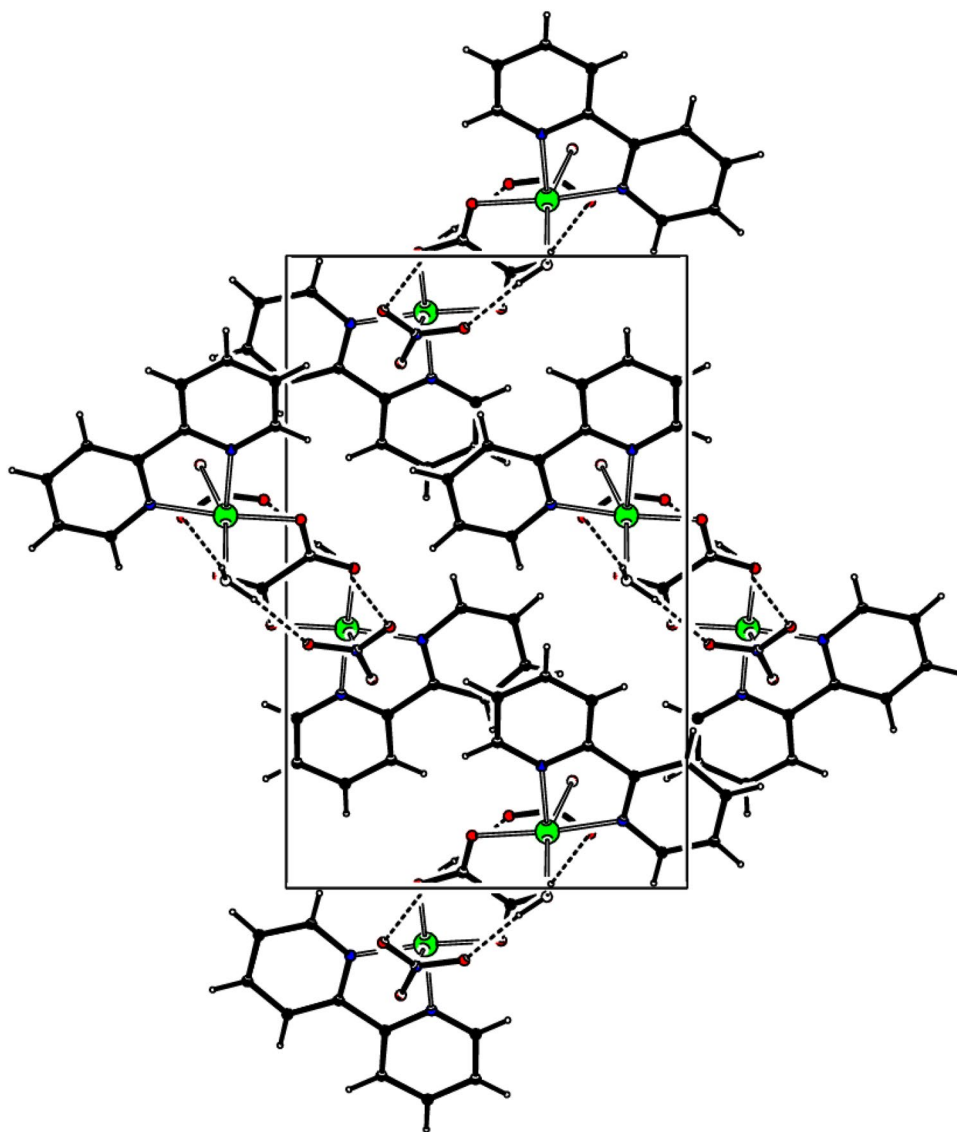


Fig. 3 C(6) infinite chains and R(12) cycles created by intra- and intermolecular interactions

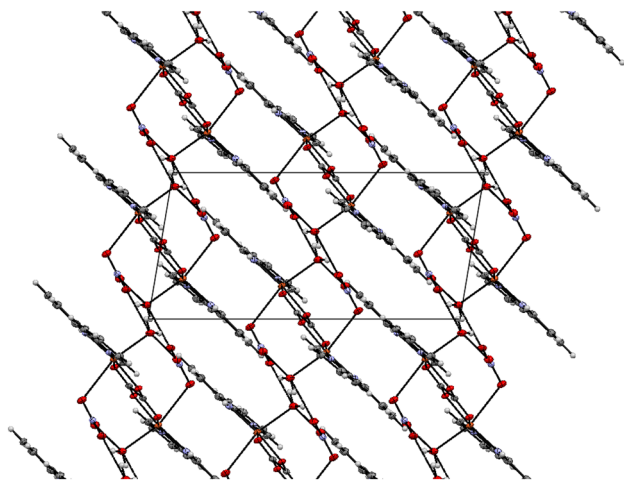
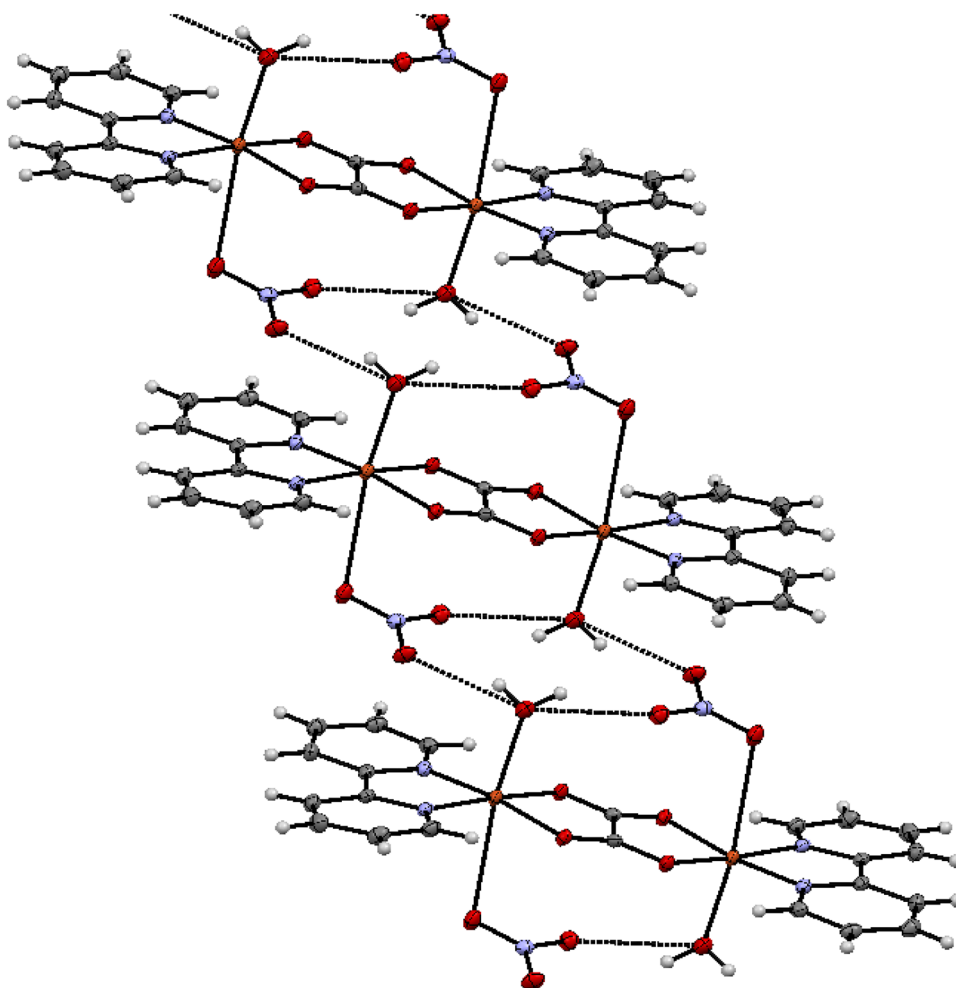


Fig. 4 Projection of the crystal packing in the (*ac*) plane showing the polymeric layers formed with $\text{Ow} \cdots \text{Hw} \cdots \text{O}_{\text{NO}_3}$ H-bonds

in Fig. 4. The same 2D H-bonds packing arrangement has been observed for the $[\text{Cu}_2(\text{ox})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ complex [38].

The crystal packing is stabilized by non-classical hydrogen bonds. The weak intra- and intermolecular interactions are of the C-H...O type. The O4 oxygen atom of the nitrate ion participates, as a proton acceptor, in a bifurcated intermolecular interaction involving the C4 and C7 carbon atoms from the 2,2'-bipyridine ligand. The distances $\text{C4} \cdots \text{O4}^{(\text{iv})}$ and $\text{C7} \cdots \text{O4}^{(\text{iv})}$ are 3.409(3) and 3.489(3) Å, respectively, and the hydrogen bonds are nearly linear (176° and 178°). The C2 atom is implicated in a three-centre hydrogen bond connecting the two nitrate oxygens O5 and O6 [3.508(3) and 3.266(3) Å, respectively]. The same nitrate counter-ion oxygens (O5 and O6) give rise to two bifurcated H-bonds with bipyridine C9 and C7 carbons, respectively [3.230(3) and 3.105(3) Å]. A weak intramolecular C-H...O_{ox} of 3.090(3) Å has been observed between the oxalate bridges and the pyridyl rings.

Hirshfeld surface analysis

The *Hirshfeld* surface analysis has become a valuable tool for analyzing intermolecular interactions in a novel visual manner [39–41]. For each point on the *Hirshfeld* isosurface,

Fig. 5 Fingerprint plots of the title compound showing (a) the total contribution of all the interactions and decomposed fingerprint plots of the (b) O...H/H...O, (c) H...H, (d) C...H/H...C, (e) O...C/C...O, (f) C...C, (g) N...C/C...N, (h) N...H/H...N, (i) O...N/N...O, (j) O...O, (k) N...N contacts with their percentages

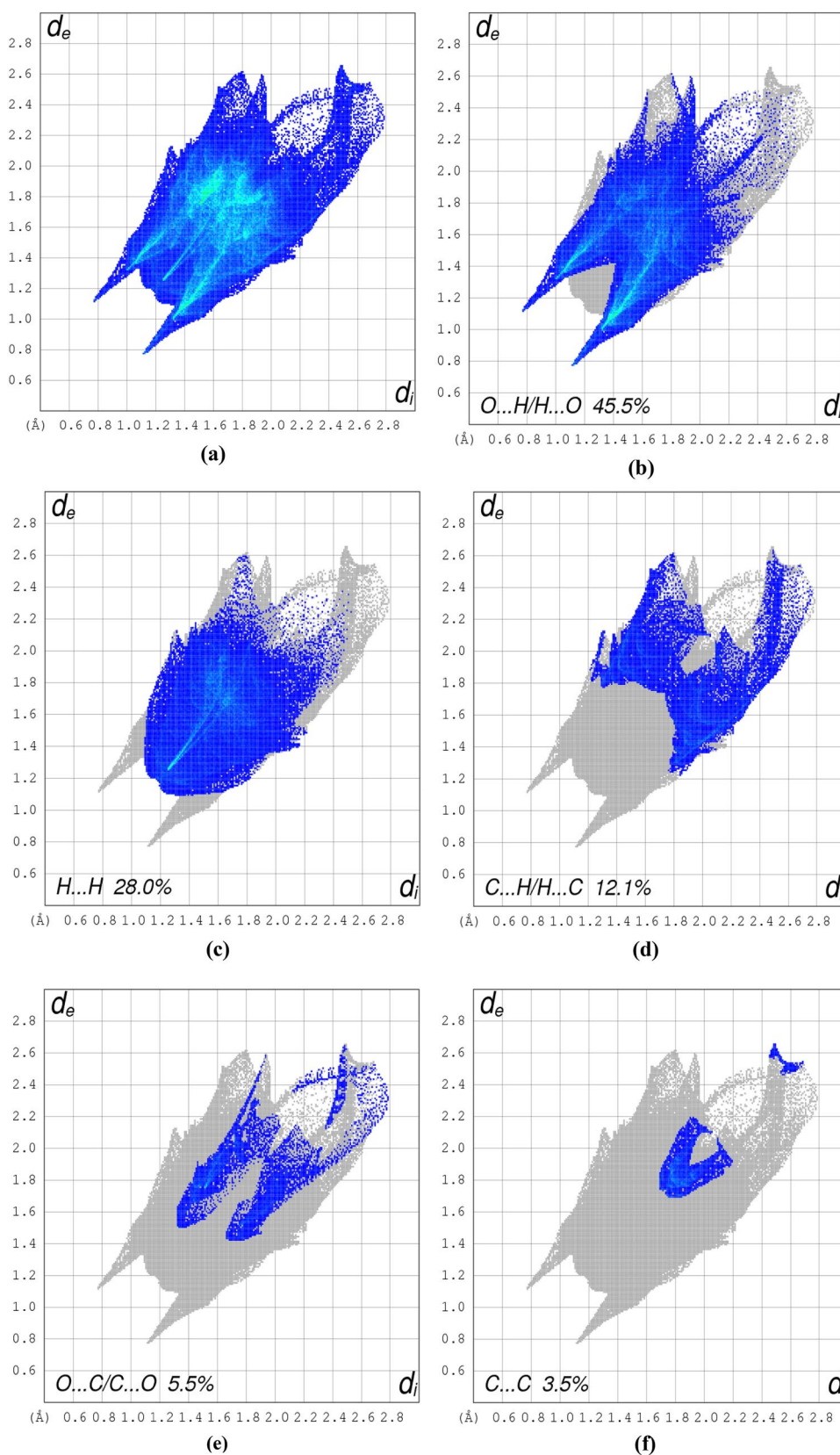
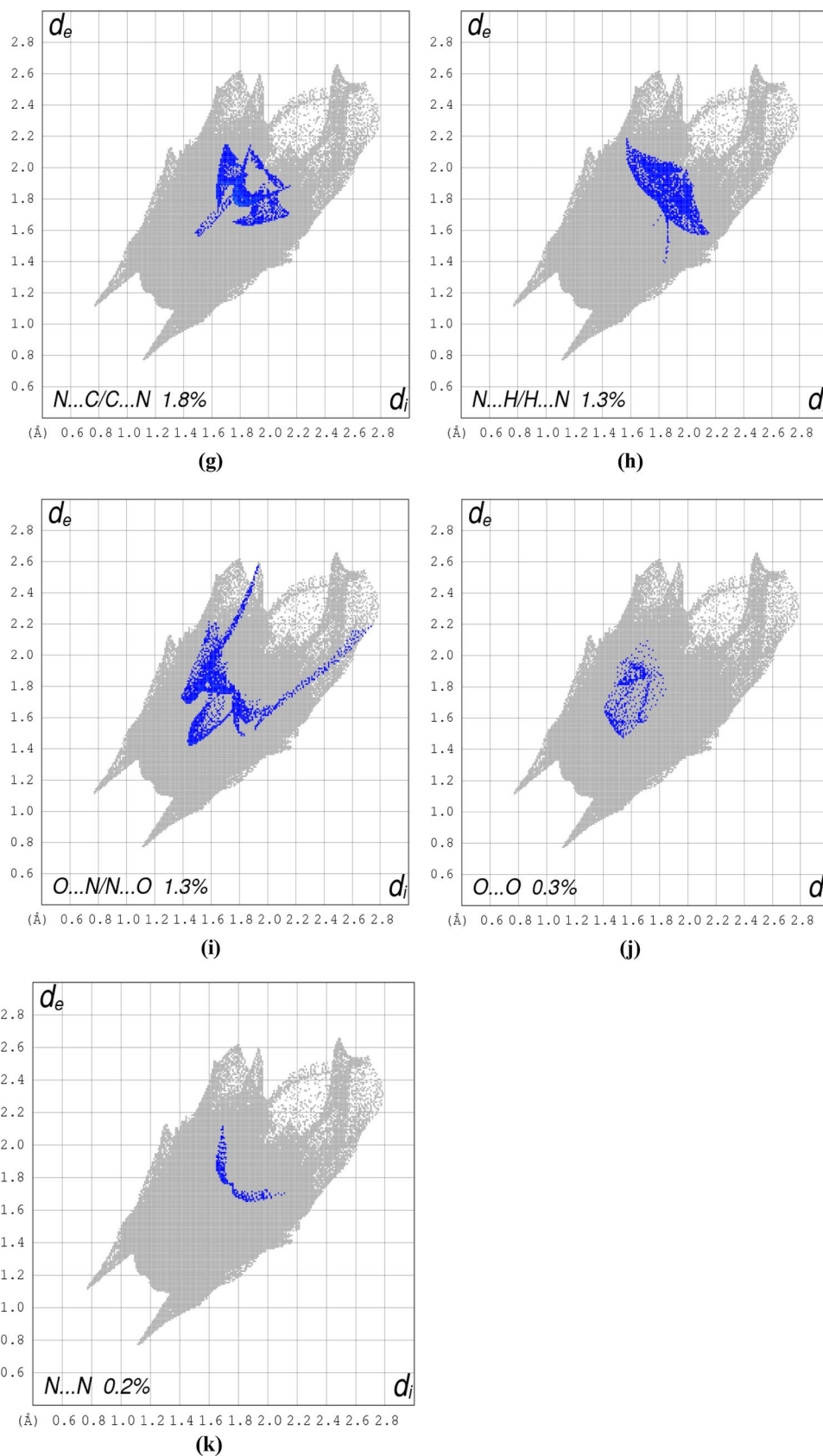
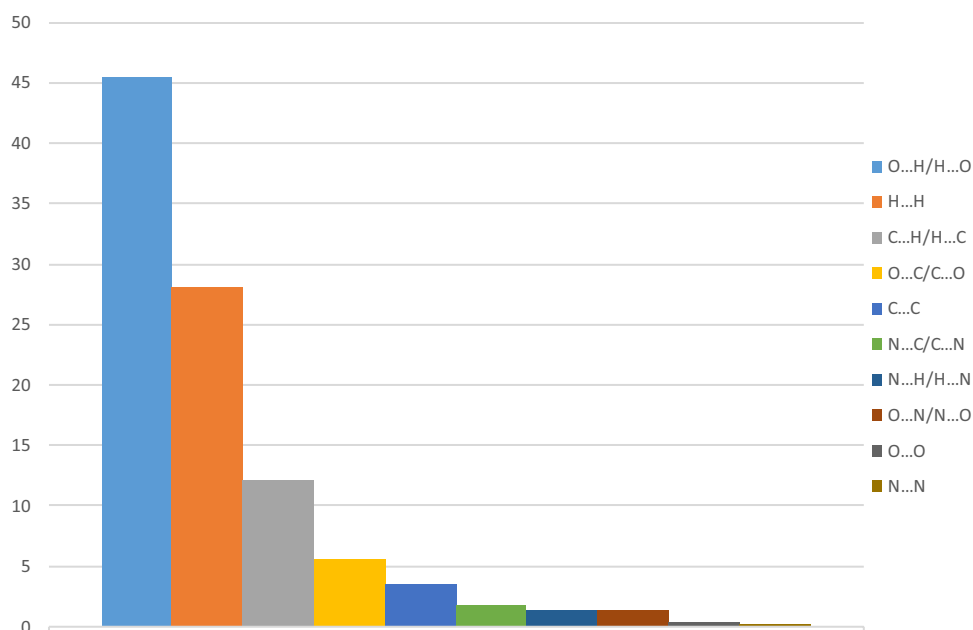


Fig. 5 (continued)



Scheme 1 Percentage contributions of the different intermolecular contacts to the *Hirshfeld* surface of the title compound



two distances are defined, namely d_e which is defined as the distance from the point to the nearest nucleus external to the surface and d_i described as the distance to the nearest nucleus internal to the surface. The normalized contact distance d_{norm} based on d_e and d_i is given by the following equation:

$$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdw}}}{r_i^{\text{vdw}}} + \frac{d_e + r_e^{\text{vdw}}}{r_e^{\text{vdw}}}$$

where r_i^{vdw} and r_e^{vdw} are the van der Waals radii of the appropriate atoms which are internal and external to the surface, respectively. The value of d_{norm} is negative or positive when intermolecular contacts are shorter or longer than r^{vdw} , respectively. When d_{norm} is mapped on the *Hirshfeld* surface, close intermolecular distances are characterized by three colored regions: Red regions stand for closer contacts and negative d_{norm} value, blue regions represent longer contacts and positive d_{norm} value, and white regions correspond to the distance of contacts which is exactly equal to the *van der Waals* separation and with a d_{norm} value being equal to zero. The combination of d_e and d_i in the form of bi-dimensional histogram [42] affords a practical summary of the different intermolecular contacts in the crystal structure. All *Hirshfeld* surfaces and their associated 2D fingerprint plots (Fig. 5) were calculated using *Crystal Explorer* 3.1 software [43]. The contribution of the hydrogen bonds and the different non-classical contacts is given in Scheme 1.

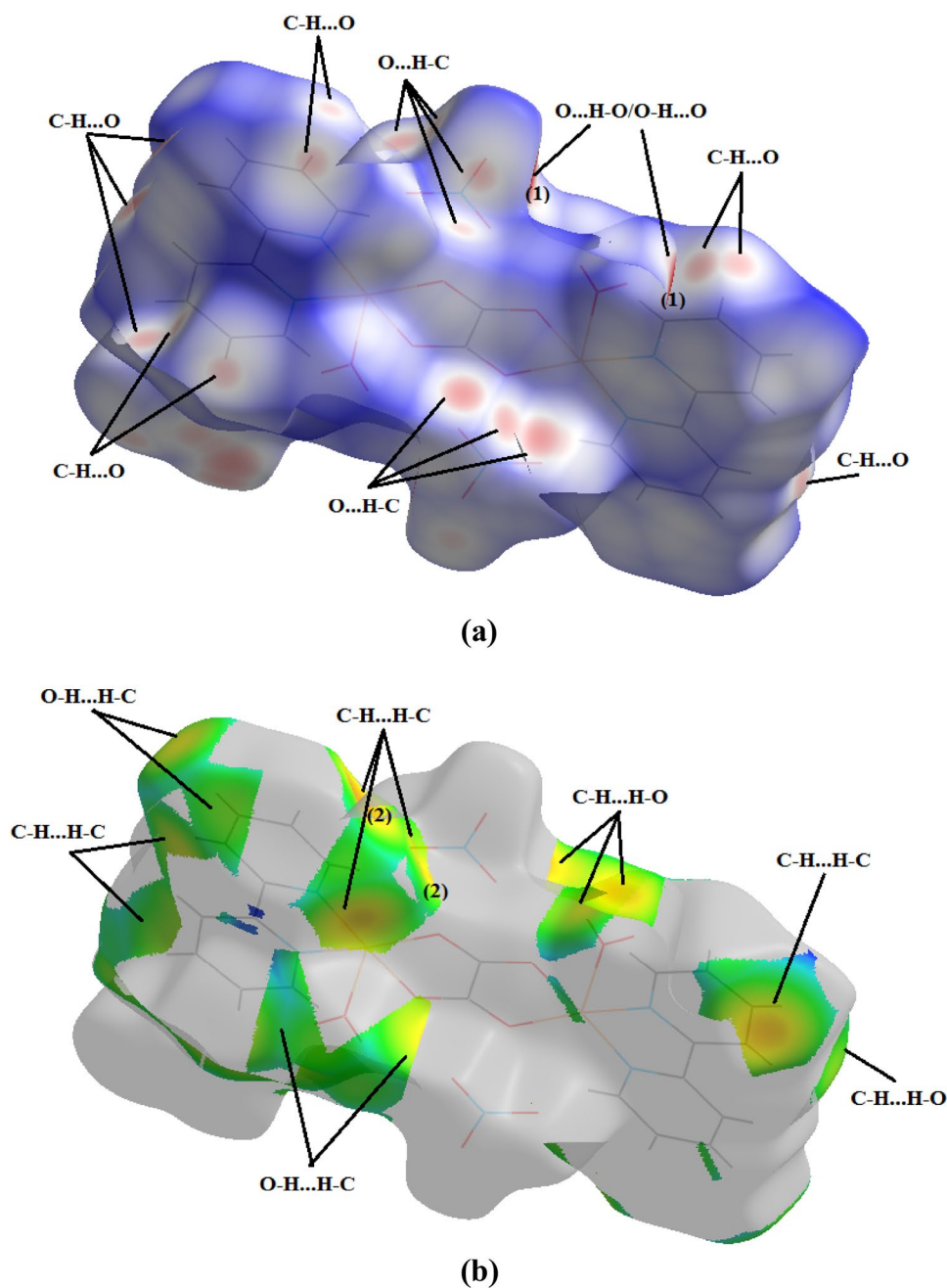
As shown in Fig. 5 and Scheme 1, O...H/H...O (Fig. 5a), H...H (Fig. 5b) and C...H/H...C (Fig. 5c) contacts are the dominant contacts in the crystal structure of the title compound with a contribution to the whole *Hirshfeld* surface of

45.5%, 28.0% and 12.1%, respectively. These results, in the case of the O...H/H...O contacts, represented as two sharp spikes were considered as the most significant contributor, in the presence of shortest contacts at about ($d_e + d_i \sim 1.9$ ♦) which are associated with the interaction O3–H2O...O5 and its reciprocal O5...H2O–O3, highlighted in Fig. 6 as feature (1). This figure shows that the O...H/H...O contacts originate mainly from the C–H...O hydrogen bonds since the hydrogens of the title compounds are all related to carbons except for the case of the two water hydrogens.

Considered as the second most contributor to the total *Hirshfeld* surface around the molecule, the H...H contacts appearing as asymmetrically scattered points covering a large region of the two-dimensional fingerprint (Fig. 5c) exhibit a shortest contact of 2.34 ♦. The d_e representation mapped on the *Hirshfeld* surface indicates its origin: being the C9–H9...H10–C10 interaction and its reciprocal C10–H10...H9–C9, which are illustrated with (feature (2)) in Fig. 6b. Moreover, the O–H...H–C/C–H...H–O interactions have been observed to be involved in the H...H contacts.

The 12.1% contribution from the C...H/H...C contacts (Fig. 5d) to the *Hirshfeld* surface is generally slightly favored in C–H aromatic molecules. This results in a short contact at ($d_e + d_i \sim 3.0$ ♦) associated with the C7–H7... π interaction, pointed out with the feature (3) on the *shape index* function mapped on the total *Hirshfeld* area (Fig. 7) and represented as two blue and red triangles. In addition, the π ... π stacking is present in this structure with a contribution of 3.5% (Fig. 5f); the shortest distance separating the mean planes through the 2,2-bipyridine ligands is 3.42 ♦ (feature (4) of Fig. 7).

Fig. 6 (a) d_{norm} and (b) d_e representations mapped on the *Hirshfeld* surface of the molecule



Furthermore, $lp \dots \pi / \pi \dots lp$ interactions were also observed as a result of the $C \dots O / O \dots C$ and $C \dots N / N \dots C$ contacts, with contributions of 5.5% (Fig. 5e) and 1.8% (Fig. 5g), respectively. Despite the small proportion of 1.3% (Fig. 5h), the crystal structure of the title compound consists of a short $N \dots H / H \dots N$ contact at ($d_e + d_i \sim 3.22$ Å), which could be attributed to the reciprocal $C7-H7 \dots N1 / N1 \dots H7-C7$ interactions. Similarly, the $lp \dots lp$ interactions resulting from the $N \dots O / O \dots N$, $O \dots O$ and $N \dots N$ contacts display a small contribution to the total *Hirshfeld* surface, being 1.3% (Fig. 5i), 0.3% (Fig. 5j) and 0.2% (Fig. 5k), respectively.

Spectroscopic interpretation

Characteristic vibrations were observed for this complex; according to Nonoyama [5], the distinction between dimeric bridging complexes and chelating monomeric complexes lies in the position and the intensity of the carbonyl ($C=O$) vibrations. The FTIR spectra (Fig. 8) show characteristic bands of the oxalate bridging ligand [44–47], namely strong absorptions at 1634 and 1335 cm^{-1} attributed to the asymmetric and symmetric $\nu_{\text{as}}(C-O)$ and $\nu_s(C-O)$ stretchings. The bending of the $\delta(O-C-O)$ bond was observed at 825 cm^{-1} .

Fig. 7 Shape index representation showing the C-H... π and π ... π interactions

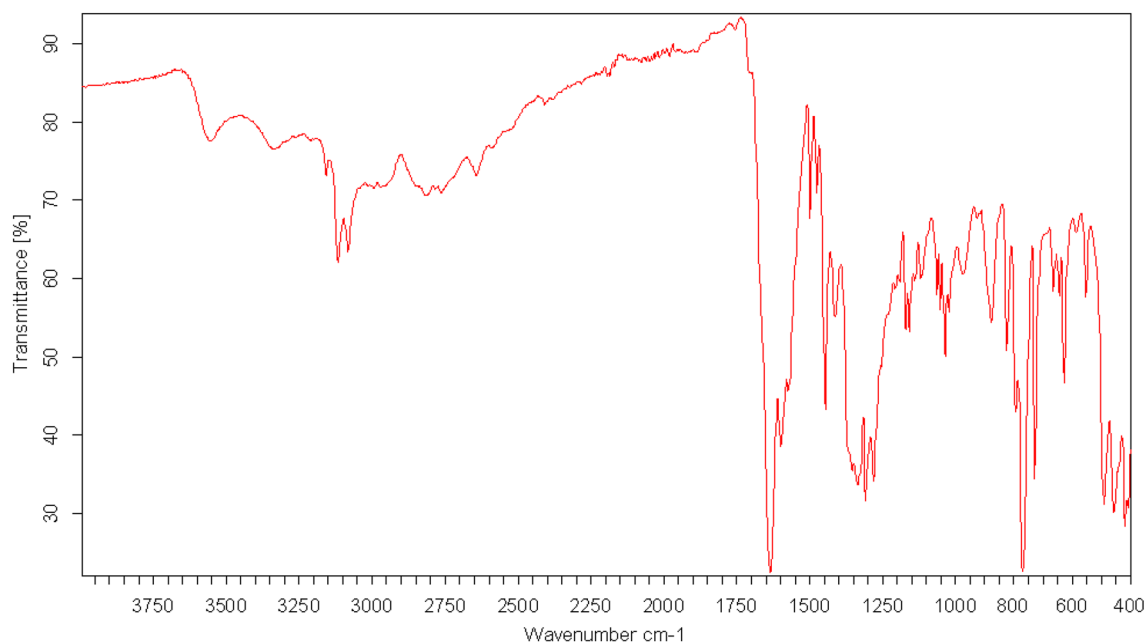
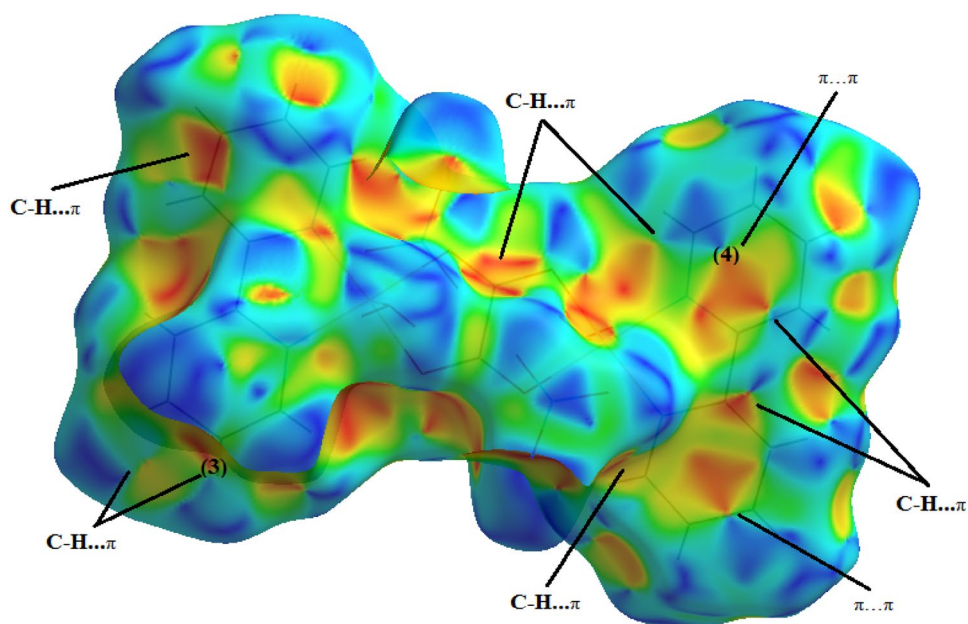


Fig. 8 FTIR spectrum of the title complex

[48, 49]. The appearance of Cu–O and Cu–N vibration bands in the 445–553 cm^{-1} region confirms the coordination of the oxalate ligand through its oxygens and the coordination of the bipyridine ligand through its nitrogens. The $\nu(\text{C}=\text{C})$ and $\nu(\text{C}=\text{N})$ stretching bands of the free 2,2-bipyridine ligand in the 1600–1400 cm^{-1} region are sensitive to chelation. These bands shift to higher frequencies in the complex (1599 and 1560 cm^{-1}), thus indicating the involvement of the 2,2-bipyridine nitrogens in the coordination with the copper(II) ions.

The other characteristic vibrations of the free 2,2-bipyridine are the C–H out-of-plane deformations which appear as a strong band at 756 cm^{-1} and a weak satellite at 739 cm^{-1} [49]; upon chelation, two strong bands appear at ~ 770 and ~ 729 cm^{-1} , while the broad band at 3500 cm^{-1} is an indication of the coordinating water molecules. The IR spectrum exhibits stretching frequencies due to the nitrate counter ion coordinated in the expected unidentate bonding mode, namely $\nu(\text{NO}_3)$: 1445, 1355, 1300, 1010 cm^{-1} [50].

Fig. 9 Optimized structure of $[\text{Cu}_2(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$ at HF/LANL2DZ level

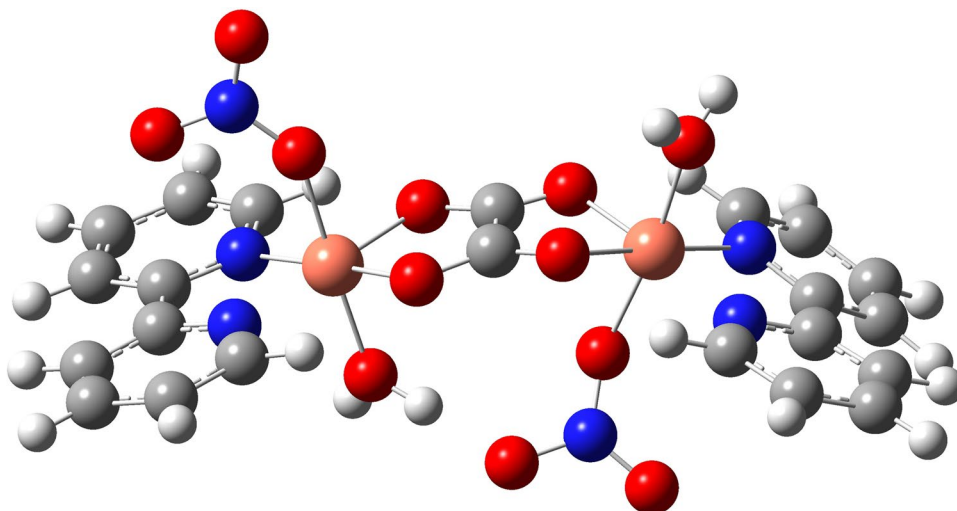


Table 5 Some experimental and calculated structural parameters obtained with the HF/6-31G(d) level in gas phase

	Experimental	Calculated
<i>Bond lengths (Å)</i>		
Cu1–O1	1.966	1.918
Cu1–N2	1.969	1.974
Cu1–N1	1.984	2.012
Cu1–O2	1.991	1.919
O2–C11	1.250	1.307
N1–C1	1.338	1.328
N1–C5	1.346	1.345
O6–N3	1.250	1.296
C5–C4	1.392	1.384
C5–C6	1.480	1.479
C9–C8	1.384	1.391
C9–C10	1.388	1.391
C4–C3	1.387	1.398
C2–C3	1.385	1.390
C2–C1	1.386	1.394
O1–C11	1.259	1.305
N2–C10	1.342	1.333
N2–C6	1.351	1.349
<i>Bond angles (°)</i>		
O1–Cu1–N2	173.94	177.32
O1–Cu1–N1	94.8	96.01
N2–Cu1–N1	82.34	81.33
O1–Cu1–O2	85.12	86.65
N2–Cu1–O2	97.00	96.00
N1–Cu1–O2	172.33	177.32
O1–Cu1–O3	96.06	88.38
N2–Cu1–O3	89.77	91.27
N1–Cu1–O3	102.03	90.31
O2–Cu1–O3	85.59	90.04

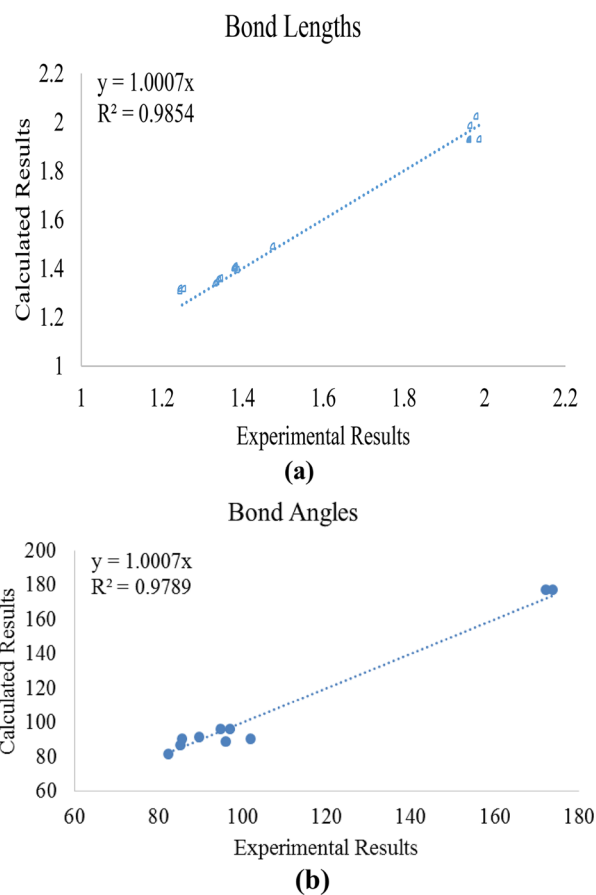


Fig. 10 The scatter graphs obtained from the experimental and calculated results for **a** bond lengths and **b** bond angles

Table 6 Experimental and calculated FTIR frequencies (cm^{-1}) obtained at the same level of theory in gas phase

Experimental	Calculated	Assignment
3500	3711	$\nu(\text{OH})$
3150	3074	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$
3100	3057	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$
1634	1677	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$
1599	1623	$\nu(\text{C}-\text{C})$
1560	1591	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1335	1326	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$
825	822	$\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$
770, 729	798, 786	$\delta(\text{CH})$
445–553	375–561	$\nu(\text{CuO})/\nu(\text{CuN})$

Quantum chemical investigation

$[\text{Cu}_2(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2]$ was optimized at HF method with LANL2DZ basis set in vacuum. The optimized structure is represented in Fig. 9. The relevant experimental and calculated structural parameters of the title compound are given in Table 5.

The distorted octahedral geometry of the copper complex is further confirmed by the calculated structural parameters given in Table 5. The scatter graphs are plotted for bond lengths and bond angles by using both experimental and calculated results, and are represented in Fig. 10. The correlation coefficient (R^2) and the equation of the graph were then calculated.

These results show a good correlation implying that the experimental geometric parameters agree well with the calculated ones. The calculated correlation coefficients values are, respectively, 0.9854 and 0.9789 for bond lengths and bond angles. In addition, the gradients of graphs are too close to one.

The IR spectrum is calculated at HF/LANL2DZ level in gas phase, and some frequencies with their assignments are given in Table 6. The calculated absorption vibrations are in agreement with the experimental results.

The molecular electrostatic potential map (MEP) and its contour are calculated for the title complex and represented in Fig. 11, which displays red regions in the environment of the oxygen atoms in the MEP map (Fig. 11.a). These regions are known as nucleophilic areas. The electron density is higher in this region than in the other regions. If this molecule interacts with any species, red regions will be active in these interactions.

Furthermore, ^1H and ^{13}C -NMR are calculated and given in Table 7, which shows chemical shift values of aromatic

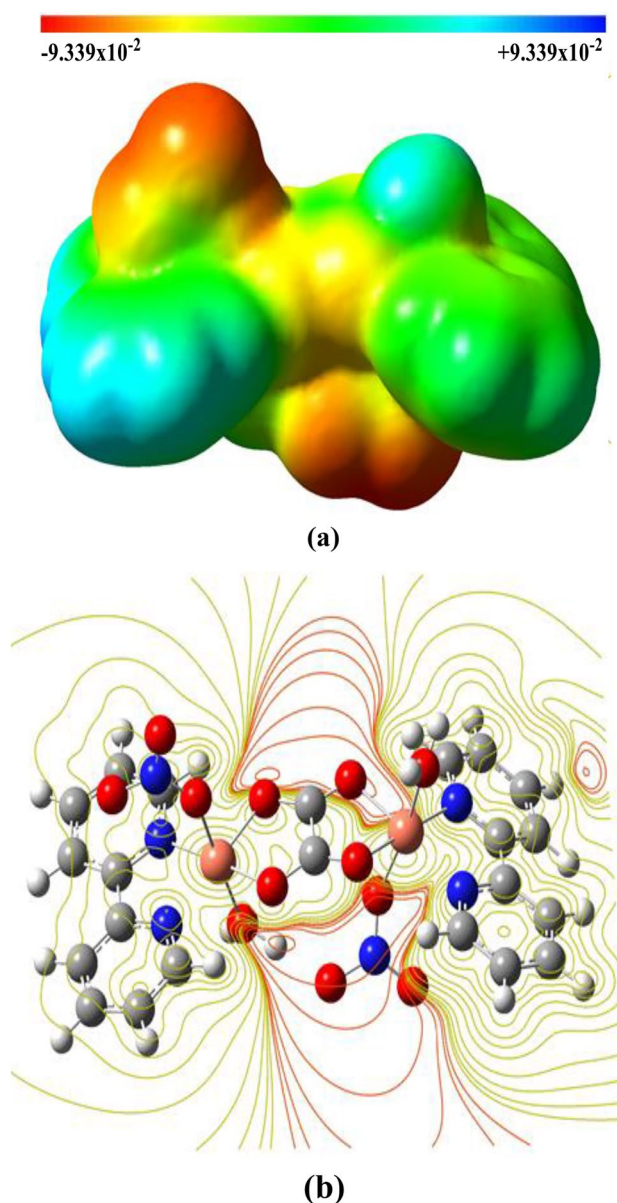


Fig. 11 a MEP map and b MEP contour of the studied complex at the HF/LANL2DZ level in gas phase

carbon atoms calculated in the range of 123–170 ppm. However, the oxalate carbon atoms should appear at 197 ppm. As for the hydrogen atoms, chemical shift values of the hydrogens in the aromatic rings are calculated in the range of 8–11 ppm. However, chemical shifts of the coordinated water hydrogens are calculated at 1.50 and 1.87 ppm.

Table 7 Calculated chemical shift values (ppm) of carbon and hydrogen atoms in the NMR spectra

Assignments	¹³ C-NMR	Assignments	¹ H-NMR
C1	163.38	C1–H1	10.48
C2	130.46	C2–H2	8.17
C3	146.52	C3–H3	8.70
C4	123.86	C4–H4	8.69
C5	167.54	C7–H7	8.75
C6	169.03	C8–H8	8.73
C7	124.26	C9–H9	8.18
C8	146.82	C10–H10	10.87
C9	129.82	O3–H1O	1.50
C10	164.46	O3–H2O	1.87
C11	196.95		

Conclusion

An oxalato-bridged dinuclear copper(II) complex based on 2,2'-bipyridine ligand has been prepared and fully characterized. The crystal structure and spectroscopic data revealed further insights into molecular copper(II) oxalate systems. The *Hirshfeld* surface analysis showed that the crystal structure is maintained by strong O–H...O, N–H...O and C–H...O hydrogen bonds, in addition to the weak C–H... π , π ... π , π ... lp/lp ... π and lp ... lp interactions. The quantum chemical calculations performed using HF/LANL2DZ levels indicated a good agreement between the calculated and experimental geometric structural parameter values and FTIR absorption vibrations. Moreover, the ¹H, ¹³C-NMR spectra, the MEP maps and the MEP contours were calculated, examined in detail and the nucleophilic regions determined.

Acknowledgements The numerical calculations reported in this paper were performed at TUBITAK ULAKBIM, High Performance and Grid Computing Center (TRUBA Resources). AD acknowledges "The University of Abbes Laghrour Khenchela, Algeria" for financial support.

References

- O. Kahn, *Molecular Magnetism* (Wiley-VCH, New York, 1993). (and references therein)
- O. Kahn, *Struct. Bond.* **68**, 89–167 (1987)
- H. Ojima, K. Nonoyama, *Coord. Chem. Rev.* **92**, 85–111 (1988)
- J. Świątek-Kozłowska, I.O. Fritsky, A. Dobosz, A. Karaczyn, N.M. Dudarenko, T. Yu Sliva, E. Gumienna-Kontecka, L. Jerzykiewicz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **22**, 4064–4068 (2000)
- M. Nonoyama, H. Ojima, K. Ohki, K. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta* **41**, 155–159 (1980)
- O. Castillo, A. Luque, F. Lloret, P. Román, *Inorg. Chem. Commun.* **4**, 350–353 (2001)
- D.Y. Naumov, A.V. Virovets, N.V. Podberezskaya, E.V. Boldyreva, *Acta Cryst.* **C51**, 60–62 (1995)
- T. Bataille, D. Louër, *Acta Cryst.* **C55**, 1760–1762 (1999)
- K.P. Strotmeyer, I.O. Fritsky, R. Ott, H. Pritzkow, R. Krämer, *Supramol. Chem.* **15**, 529–547 (2003)
- S.V. Tomy, E. Gumienna-Kontecka, I.O. Fritsky, T.S. Iskenderov, J. Świątek-Kozłowska, *Acta Cryst.* **E63**, m438–m440 (2007)
- O. Castillo, I. Muga, A. Luque, J.M. Gutiérrez-Zorrilla, J. Sertucha, P. Vitoria, P. Roman, *Polyhedron* **18**, 1235–1245 (1999)
- Oxford Diffraction. Oxford Diffraction Ltd., Xcalibur CCD system, CrysAlis Software system, Version 1.171 (2005)
- M.C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **38**, 381–388 (2005)
- G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **C71**, 3–8 (2015)
- L.J. Farrugia, *J. Appl. WinGX Cryst.* **45**, 849–854 (2012)
- L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854 (2012)
- I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Cryst.* **B58**, 389–397 (2002)
- A.L. Spek, *Acta Cryst.* **D65**, 148–155 (2009)
- GaussView, Version 5, R. Dennington, T. Keith, J. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS (2009)
- Gaussian 09, Revision A.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009)
- PerkinElmer, ChemBioDraw Ultra Version (13.0.0.3015), Cambridge Soft Waltham, MA, USA (2012)
- Z. Zaim, T. Alagöz Sayin, K. Sayin, D. Karakaş, *Turkish Comp. Theo. Chem (TC&TC)* **2**(2), 7 (2018)
- G. Kaştaş, Ç. Albayrak Kaştaş, A. Mhiri, F. Krichen, A. Oueslati, J. Lhoste, F. Goutenoire, M. Gargouri, A. Bulou, J. Alloys Compd. **772**, 546 (2019)
- A. Günsel, E. Kırbaç, B. Tüzün, A. Erdoğan, A.T. Bilgiçli, M.N. Yarasir, *J. Mol. Struct.* **1180**, 127 (2019)
- A. Echeverri, T. Gomez, C.Z. Hadad, *Molecular Catalysis* **471**, 9 (2019)
- F. Gao, C.X. Yin, P. Yang, *Chin. Sci. Bull.* **49**, 1667–1680 (2004)
- S. Kitagawa, T. Okubo, S. Kawata, M. Kondo, M. Katada, H. Kobayashi, *Inorg. Chem.* **34**, 4790–4796 (1995)
- F.Q. Liu, Q.X. Wang, K. Jiao, F.F. Jian, G.Y. Liu, R.X. Li, *Inorg. Chim. Acta* **359**, 1524–1530 (2006)
- S. Satyanaryana, J.C. Daborusak, J.B. Chaires, *Biochemistry* **32**, 2573–2584 (1993)
- M. Julve, M. Verdager, O. Kahn, A. Gleizes, O. Philoche-Levisalles, *Inorg. Chem.* **22**, 368 (1983)
- D. Kumar, I.P.S. Kapoor, G. Singh, R. Fröhlich, *Thermochim. Acta* **545**, 67–74 (2012)
- A.N. Boyko, M. Haukka, I.A. Golenya, S.V. Pavlova, N.I. Usenko, *Acta Cryst.* **E66**, m1101–m1102 (2010)
- P. Sun, S. Liu, D. Feng, F. Ma, W. Zhang, Y. Ren, J. Cao, *J. Mol. Struct.* **968**, 89–92 (2010)
- R. Krämer, I.O. Fritsky, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3505–3510 (2000)

35. L. Kovbasyuk, H. Pritzkow, R. Krämer, I. O. Fritsky, *Chem. Commun.* **7**, 880–881 (2004)
36. Y.S. Moroz, L. Szyrweil, S. Demeshko, H. Kozłowski, F. Meyer, I.O. Fritsky, *Inorg. Chem.* **49**, 4750–4752 (2010)
37. J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1555–1573 (1995)
38. S.C. Manna, J. Ribas, E. Zangrando, N.R. Chaudhuri, *Inorg. Chim. Acta* **360**, 2589–2597 (2007)
39. M.A. Spackman, P.G. Byrom, *Chem. Phys. Lett.* **267**, 215–220 (1997)
40. M.A. Spackman, D. Jayatilaka, *Cryst. Eng. Comm.* **11**, 19–32 (2009)
41. J.J. McKinnon, M.A. Spackman, A.S. Mitchell, *Acta Cryst.* **B60**, 627–668 (2004)
42. M. Spackman, J.J. McKinnon, *Cryst. Eng. Comm.* **4**, 378–392 (2002)
43. S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *Crystal Explorer* (University of Western Australia, Perth, 2012)
44. R. Vicente, A. Escuer, J. Ferretjans, H. Stoeckli-Evans, X. Solans, M. Font-Bardíá, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 167–172 (1997)
45. L. Zhang, W.-M. Bu, S.-P. Yan, Z.-H. Jiang, D.-Z. Liao, G.-L. Wang, *Polyhedron* **19**, 1105–1110 (2000)
46. M.L. Calatayud, I. Castro, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* **846**, 300–302 (2000)
47. A. Gleizes, M. Julve, M. Verdaguer, J.A. Real, J. Faus, X. Solons, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2**, 3209–3216 (1992)
48. A. Bencini, A. Bianchi, E. Garcia-Espana, Y. Jeannin, M. Julve, M. Marcelino, M. Philoche-Levisalles, *Inorg. Chem.* **29**, 963–970 (1990)
49. A.K. Boudalis, V. Nastopoulos, S.P. Perlepes, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, *Transition Met. Chem.* **26**, 276–281 (2001)
50. K. Nakamoto, *Coordination Compounds. In Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Ed., Wiley: New York (1986)

ملخص

هذه الدراسة تخص تحضير, تحديد البنية الهيكلية عن طريق انحراف الأشعة السينية (RX) وكذا عن طريق المطيافية تحت الحمراء (IR) لمركبين عبارة عن معقدات للنحاس ذو التركيبية :

- μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate]
- bis-(melaminium)chloridepentachlorocuprate (II)

الطروحة تشمل أيضا تقديم دراسة شاملة و مفصلة لمختلف الروابط بين الجزيئات و ذلك عن طريق إنشاء نظرية السطوح ل Hirschfeld. بالإضافة الى ذلك تم نظريا حساب العناصر البنيوية وكذا طيف الأشعة تحت الحمراء عن طريق التقنية النظرية للحسابات HF حيث لاحظنا أن النتائج مقارنة لحد كبير مع النتائج العملية.

الكلمات الدالة: مركبات معقدة ذات معدن النحاس , المطيافية تحت الحمراء, انحراف الأشعة السينية , نظرية السطوح ل Hirschfeld، دراسة نظرية HF

Résumé

Notre travail de thèse est dédié à la synthèse et caractérisation structurale par diffraction des rayons X (RX) sur monocristal ainsi que par spectroscopie infrarouge (IR) de deux complexes de cuivre, à savoir :

- μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate cuivre (II) nitrate] et
- bis-(melaminium) chloridepentachlorocuprate (II)

La thèse comprend également une étude détaillée des différentes interactions entre les molécules à travers une analyse de la surface de Hirshfeld. De plus, les paramètres géométriques ainsi que le spectre infrarouge ont été théoriquement calculés par technique HF, où nous avons remarqué que les résultats sont très proches des résultats expérimentaux.

Mots-clés : Complexes de cuivre, Spectroscopie FTIR, diffraction des rayons X, Surface de Hirshfeld, Calculs HF.

Abstract

This study concerns the preparation, structural determination by single-crystal x-ray diffraction (XR) as well as by infrared spectroscopy (IR) of two copper complexes, which are:

- μ -oxalatodiaqua bis [(2,2'-bipyridine) hydrate copper (II) nitrate] and
- bis-(melaminium)chloride pentachlorocuprate (II)

The thesis includes also a comprehensive and detailed study of the various interactions between molecules through an analysis of the Hirshfeld surfaces. In addition, the geometric parameters as well as the infrared spectrum were theoretically calculated by the HF technique, where we noticed that the results are very close to the experimental ones.

Keywords: Copper complexes, FTIR spectroscopy, X-ray diffraction, Hirshfeld Surface, HF Calculations.