



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique  
Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi  
Faculté des Sciences Exactes et Sciences  
de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Matière



N° d'ordre :  
Série :

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention  
du grade de docteur en chimie des matériaux inorganiques  
**Option: Cristallographie**

Par  
**M<sup>elle</sup> Amina Khadri**

Intitulée

---

**Interactions interatomiques dans des composés hybrides à base  
de 4-DMAP : Synthèse, caractérisation structurale,  
étude des liaisons et application**

---

**Soutenue le : 07/12/2017 devant le jury composé de**

**Mr S. BOUAOUD**

Professeur, Université Larbi ben M'hidi - Oum El Bouaghi

**Mr S. BOUACIDA**

Professeur, Université Larbi ben M'hidi - Oum El Bouaghi.

**Mr C. BOUDAREN**

Professeur, Université des frères Mentouri - Constantine.

**Mr M. BOUHENGUEL**

Professeur, Université Larbi ben M'hidi - Oum El Bouaghi.

**Président**

**Directeur de thèse**

**Examineur**

**Examineur**

قال رسول الله صلى الله عليه و سلم: من سلك  
طريقا يبتغي به علما يسر الله له به طريقا إلى الجنة

*Le Prophète Mohamed, que Dieu bénisse, a dit :  
Celui qui mène un chemin pour le savoir, Dieu lui  
facilite un chemin pour le Paradis.*

**A mon Dieu**

**A ma grande mère**

**A mes parents**

**A mes sœurs et à mes frères:**

**AMEL, YACINE, MOUHAMMED, ZIENEB**

**A mes nièces et à mes neveux**

**A mes amies**

**A ma famille**

**A TOUS LES GENS QUE J'AIME.**

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux (LCATM) de l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, et à L'unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS) de l'Université Constantine 1.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, le Professeur **Sofiane Bouacida**, pour m'avoir fait l'honneur de travailler avec lui durant ces cinq années de travail. Ses compétences, sa grande motivation pour le sujet et ses conseils, scientifiques et professionnels, m'ont beaucoup aidée au cours de ma thèse.

J'adresse mes plus respectueux remerciements à, Mr. **Salah Bouaoud**, Professeur à l'université d'Oum El Bouaghi, pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury de thèse. Je tiens à lui exprimer ici tous mes respects.

Je remercie Mr. **Mustafa Bouhenguel**, Professeur à l'université d'Oum El Bouaghi, pour sa gentillesse, son écoute, son aide et pour m'avoir fait l'honneur de participer au Jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également au Mr. **Chaouki Boudaren**, Professeur à l'université de Constantine pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de soutenance.

J'exprime ma profonde reconnaissance au Dr. **Rafika Bouchene**, Maître de conférences B à l'université d'Oum El Bouaghi, pour son aide et assistance.

Mes remerciements vont spécifiquement au Dr. **Assia Sid**, Maître de conférences A à l'université d'Oum El Bouaghi, pour m'avoir aidée et guidée à travers nos nombreuses discussions intéressantes.

Je remercie aussi le Pr. **Lahcen Bouchemma** et le Pr. **Said Hafsi**, pour leurs conseils précieux et leurs encouragements.

Un grand merci à l'ensemble des chercheurs doctorants de l'équipe du laboratoire LCATM que j'ai pu côtoyer au cours des cinq années de thèse : M<sup>me</sup> Anissa Zidi, Achwak, Ahlem, Meriem, Souhila, Adra, Ilhem, M<sup>me</sup> Ouafa Dammene Debbih, M<sup>me</sup> Amel Farhati, Hadjer, Sofiane, Younes, Narimane, Soumia, ... Merci à tous pour votre disponibilité, votre aide, votre bonne humeur, pour les discussions que nous avons partagées tout au long de ces années.

Ma reconnaissance s'adresse tout particulièrement à Mme **Nadia Touzari**, ingénieur du laboratoire de physique de l'université d'Oum El Bouaghi, pour sa gentillesse et son soutien moral. J'associe à ces remerciements l'ensemble du personnel des laboratoires de DRX à l'école militaire (E.M.P) de Bordj El Bahri et de l'ATG/ATD à l'université de Bab El Zouar pour l'aide matérielle et moyens qu'ils ont mis à ma disposition, je spécifie Dr. **Assia Djeghri**, Maître de conférences à l'université de Bab EL Zouar.

J'ai aussi une pensée très particulière pour ma sœur Zineb Khadri, pour sa présence à mes côtés et pour tous les moments que nous avons partagés pendant ces années. Je voudrais remercier tout particulièrement ma famille qui m'ont soutenu tout au long de mes études et ont supporté mes caprices de colère.

Enfin je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

# Sommaire

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

## Partie A – Analyse bibliographique

### A.I. La 4-(diméthylamino)pyridine et ses complexes ioniques

<b>Introduction.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1. La préparation de 4-diméthylaminopyridine .....</b>	<b>5</b>
<b>I.2. Les propriétés de la 4-DMAP.....</b>	<b>5</b>
<b>I.3. Les applications de la 4-DMAP .....</b>	<b>6</b>
<b>I.3.1. Catalyse de la transestérification .....</b>	<b>6</b>
<b>I.3.2. Catalyse de l'acylation.....</b>	<b>8</b>
<b>I.3.3. Lithiation de la 4-DMAP.....</b>	<b>9</b>
<b>I.4. Présentation des complexes .....</b>	<b>9</b>
<b>I.4.1. Définitions.....</b>	<b>10</b>
<b>I.4.2. Les complexes ioniques de 4-DMAP.....</b>	<b>10</b>
<b>I.4.3. Quelques domaines d'application des complexes ioniques à base de 4-DMAP.....</b>	<b>13</b>

### A.II. Phénomène d'adsorption des complexes

<b>Introduction.....</b>	<b>16</b>
<b>II.1. Les type d'adsorption.....</b>	<b>16</b>
<b>II.1.1. L'adsorption physique.....</b>	<b>16</b>
<b>II.1.2. L'adsorption chimique.....</b>	<b>17</b>
<b>II.2. La capacité d'adsorption .....</b>	<b>17</b>
<b>II.3. Les principaux adsorbants .....</b>	<b>22</b>

### **A.III. Les surfaces d'Hirshfeld**

<b>Introduction.....</b>	<b>24</b>
<b>III.1. Les propriétés des surfaces « d<sub>e</sub> » et « d<sub>i</sub> ».....</b>	<b>25</b>
<b>III.2. Les propriétés des surfaces « d<sub>norm</sub> ».....</b>	<b>25</b>
<b>III.3. Les empreintes 2D des surfaces d'Hirshfeld.....</b>	<b>27</b>

**Partie B – Etude des complexes [MX]<sup>-n</sup>(4-DMAP)<sup>+n</sup>  
(X=Cl, F ; M= Cu, Fe, Mn, Ni, Si)**

#### **B.I. Synthèse et étude structurale du composé**

##### **bis[4-(diméthylamino)pyridinium] tétrachloridocuprate(II)**

<b>Introduction.....</b>	<b>30</b>
<b>I.1. Partie expérimentale.....</b>	<b>30</b>
<b>I.2. Propriétés spectroscopiques.....</b>	<b>31</b>
<b>I.2.1. La spectroscopie Infrarouge et Raman.....</b>	<b>31</b>
<b>I.2.2. La spectrophotométrie UV-Visible.....</b>	<b>33</b>
<b>I.2.3. Les propriétés physique et analytique du complexe.....</b>	<b>34</b>
<b>I.3. Etude cristallographique.....</b>	<b>35</b>
<b>I.3.1. Enregistrements des intensités.....</b>	<b>35</b>
<b>I.3.2. Résolution et affinement de la structure.....</b>	<b>36</b>
<b>I.3.3. Description de la structure.....</b>	<b>36</b>
<b>I.4. Les liaisons hydrogène.....</b>	<b>40</b>
<b>I.5. Les interactions π-π.....</b>	<b>42</b>
<b>I.6. Analyse de surface Hirshfeld.....</b>	<b>42</b>
<b>I.7. Décomposition thermique.....</b>	<b>49</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>50</b>

**B.II. Synthèse et étude structurale du composé  
4-(diméthylamino)pyridinium] tétrachloridoferrate(III)**

<b>Introduction.....</b>	<b>52</b>
<b>II.1. Partie expérimentale .....</b>	<b>52</b>
<b>II.2. Propriétés spectroscopiques.....</b>	<b>53</b>
<b>II.2.1. La spectroscopie Infrarouge et Raman.....</b>	<b>53</b>
<b>II.2.2. Le spectre UV-Visible .....</b>	<b>55</b>
<b>II.2.3. Les propriétés physique et analytique du complexe.....</b>	<b>55</b>
<b>II.3. Etude cristallographique .....</b>	<b>56</b>
<b>II.3.1. Enregistrements des intensités .....</b>	<b>56</b>
<b>II.3.2. Résolution et affinement de la structure.....</b>	<b>57</b>
<b>II.3.3. Description de la structure.....</b>	<b>57</b>
<b>II.4. La liaison hydrogène.....</b>	<b>62</b>
<b>II.5. Analyse de la surface Hirshfeld.....</b>	<b>63</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>69</b>

**B.III. Synthèse et étude structurale du composé  
bis[4-(diméthylamino)pyridinium]  
tétrachloridomanganate(II)**

<b>Introduction.....</b>	<b>71</b>
<b>III.1. Partie expérimentale .....</b>	<b>71</b>
<b>III.2. Propriétés spectroscopiques .....</b>	<b>72</b>
<b>III.2.1. La spectroscopie infrarouge et Raman.....</b>	<b>72</b>
<b>III.2.2. Le spectre UV-Visible .....</b>	<b>73</b>
<b>III.2.3. Les propriétés physique et analytique du complexe .....</b>	<b>74</b>
<b>III.3. Etude cristallographique .....</b>	<b>75</b>
<b>III.3.1. Enregistrement des intensités .....</b>	<b>75</b>
<b>III.3.2. Résolution et affinement de la structure.....</b>	<b>76</b>

<b>III.3.3. Description de la structure.....</b>	<b>76</b>
<b>III.4. La liaison hydrogène.....</b>	<b>82</b>
<b>III.5. Les interactions <math>\pi</math>-<math>\pi</math>.....</b>	<b>83</b>
<b>III.6. Analyse de surface Hirshfeld .....</b>	<b>84</b>
<b>III.7. Décomposition thermique .....</b>	<b>91</b>
<b>III.8.1. Méthode de calculs.....</b>	<b>92</b>
<b>III.8.2. Paramètres Géométrique Optimisés.....</b>	<b>93</b>
<b>III.8.3. Etude des propriétés vibrationnelles .....</b>	<b>93</b>
<b>III.8.4. Etude de propriétés électroniques.....</b>	<b>93</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>95</b>

**B.IV. bis [4-(Dimethylamino)pyridinium]  
tetraaquadichloronickelate(III) trichloride tetraydrate**

<b>Introduction.....</b>	<b>97</b>
<b>IV.1. Partie expérimentale .....</b>	<b>97</b>
<b>IV.2. Propriétés spectroscopiques .....</b>	<b>97</b>
<b>IV.2.1. La spectroscopie infrarouge et Raman.....</b>	<b>97</b>
<b>IV.2.2. La spectrophotométre UV-Visible .....</b>	<b>99</b>
<b>III.2.3. Les propriétés physique et analytique du complexe .....</b>	<b>100</b>
<b>IV.3. Etude cristallographique .....</b>	<b>101</b>
<b>IV.3.1. Enregistrement des intensités .....</b>	<b>101</b>
<b>IV.3.2. Résolution et affinement de la structure.....</b>	<b>102</b>
<b>IV.3.3. Description de la structure.....</b>	<b>102</b>
<b>IV.4. Etude des Liaisons hydrogène .....</b>	<b>108</b>
<b>IV.5. Les interactions <math>\pi</math>-<math>\pi</math>.....</b>	<b>110</b>
<b>IV.6. Analyse de surface Hirshfeld .....</b>	<b>110</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>120</b>

**B.V. Synthèse et étude structurale du composé  
4-(Diméthylamino)pyridinium  
aquapentafluorosilicate(IV) monohydrate**

<b>Introduction.....</b>	<b>122</b>
<b>V.1. Partie expérimentale .....</b>	<b>122</b>
<b>V.2. Propriétés spectroscopiques.....</b>	<b>122</b>
<b>V.2.1. La spectroscopie infrarouge et Raman.....</b>	<b>122</b>
<b>V.2.2. Le spectre UV-Visible .....</b>	<b>124</b>
<b>V.2.3. Les propriétés physique et analytique du complexe.....</b>	<b>124</b>
<b>V.3. Etude cristallographique .....</b>	<b>125</b>
<b>V.3.1. Enregistrements des intensités .....</b>	<b>125</b>
<b>V.3.2. Résolution de la structure .....</b>	<b>126</b>
<b>V.3.3. Description de la structure cristalline .....</b>	<b>126</b>
<b>V.4. Les liaisons hydrogène .....</b>	<b>132</b>
<b>V.5. Les interactions <math>\pi</math>-<math>\pi</math> .....</b>	<b>134</b>
<b>V.6. Analyse de surface Hirshfeld.....</b>	<b>135</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>144</b>

**Partie C – Etudes de l'adsorption des complexes et  
l'évaluation antibactérienne**

<b>Etudes de l'adsorption des complexes</b>	
<b>Introduction et objectifs .....</b>	<b>147</b>
<b>I.1. Protocole expérimentale .....</b>	<b>148</b>
<b>I.2. Analyse par spectrométrie Infrarouge .....</b>	<b>148</b>
<b>I.3. Les spectres Raman.....</b>	<b>149</b>
<b>I.4. Le spectre UV-Visible.....</b>	<b>151</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>152</b>

## **C.II. Évaluation antibactérienne**

<b>Introduction.....</b>	<b>154</b>
<b>II.1. Matériel.....</b>	<b>155</b>
<b>II.1.1. Souches bactériennes .....</b>	<b>155</b>
<b>II.1.2. Composés chimiques .....</b>	<b>155</b>
<b>II.2. Méthodes.. .....</b>	<b>155</b>
<b>II.2.1. Détermination des diamètres de la zone d'inhibition.....</b>	<b>155</b>
<b>II.2.2. Détermination de la Concentration Minimale Inhibitrice (CMI).....</b>	<b>157</b>
<b>II.3. Résultats et interprétation... .....</b>	<b>157</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>160</b>
<b>Conclusion et perspective.....</b>	<b>161</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>164</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>171</b>

## Liste des Figures

Figure A.I. 1: Préparation de la DMAP.....	5
Figure A.I. 2: Mécanismes théoriquement possibles dans une réaction de transestérification catalysée par la 4-DMAP. ....	7
Figure A.I. 3: Benzoylation de l'alcool benzylique par des pyridines substituées [19] (* kobs = 1 sans catalyseur). ....	7
Figure A.I. 4: Mécanisme suggéré par Hassner. ....	8
Figure A.I. 5: Mécanisme accepté de la réaction d'acylation d'alcools par la 4-DMAP. ....	9
Figure A.I. 6 : Lithiation de la 4-DMAP. ....	9
Figure A.I. 7: Structures proposées par Blomstrad et Jorgensen pour $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , c'est celle de Werner, à droite, qui est correcte.....	10
Figure A.I. 8: Exemples de complexes ioniques à base de 4-DMAP.....	11
Figure A.I. 9: Exemples de complexes tétraédriques .....	11
Figure A.I. 10: Exemples de complexes ioniques à base 4-DMAP. ....	12
Figure A.I. 11: Exemples de complexes ioniques à base 4-DMAP .....	13
Figure A.I. 12: Catalyseurs des réactions d'oxydation.....	13
Figure A.I. 13: Composé ionique à effet antimicrobienne. ....	14
Figure A.II. 1: Représentation schématique de la surface Interne et externe d'un adsorbant. ....	20
Figure A.III. 1: Gradient de couleur employé pour couvrir cette surface. ....	26
Figure B.I. 1: Spectres IR (en bas) et Raman (en haut) de complexe. ....	32
Figure B.I. 2: Spectre électronique d'absorption du complexe. ....	34
Figure B.I. 3: L'unité asymétrique du complexe.....	36
Figure B.I. 4 : Projection de la structure selon le plan (c, b).....	37
Figure B.I. 5: Géométrie, distances et angles dans l'entité anionique.....	37
Figure B.I. 6: Projection des polyèdre $\text{CuCl}_4$ sur le plan(a, c).....	38
Figure B.I. 7: Projection des polyèdre $\text{CuCl}_4$ sur le plan(111). ....	38
Figure B.I. 8: Plan du cation 4-DMAPH <sup>+</sup> dans la structure de bis[4-(diméthylamino)pyridinium] tetrachloridocuprate(II). ....	39
Figure B.I. 9: Disposition des couches cationiques sur le plan (a, c). ....	39
Figure B.I. 10: Disposition des couches cationiques sur le plan (a, b).....	40
Figure B.I. 11: Développement du réseau des liaisons hydrogène cation-anion.....	41
Figure B.I. 12: Les liaisons hydrogène de type N-H...Cl et C-H...Cl.....	41
Figure B.I. 13: Interactions de type $\pi$ - $\pi$ .....	42
Figure B.I. 14: Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D (B) autour de la surface Hirshfeld englobant .....	43
Figure B.I. 15: Contact des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques.....	45
Figure B.I. 16: Environnement moléculaire (A, C, E) et Empreinte 2D(B,D, F) autour des cations de la surface Hirshfeld englobant.....	47
Figure B.I. 17: Environnement moléculaire (A, C) et Empreinte 2D (B, D) autour des anions de la surface Hirshfeld englobant. ....	48
Figure B.I. 18: Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du composé $2[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2]^+ [\text{CuCl}_4]^{2-}$ sous $\text{N}_2$ avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	49
Figure B.II. 1: Sites possible de la protonation de le 4-(Diméthylamino)pyridine.....	53

Figure B.II. 2: Spectres IR et Raman de complexe. ....	54
Figure B.II. 3: Spectre électronique d'absorption du complexe.....	55
Figure B.II. 4: L'unité asymétrique de 4-(Diméthylamino)pyridinium tetrachloridoferrate(III). ....	58
Figure B.II. 5: Disposition alternée des couches cationiques et anioniques dans la structure.....	58
Figure B.II. 6: Projection de la structure sur le plan(001). ....	59
Figure B.II. 7: Géométrie, distances et angles dans l'entité anionique. ....	59
Figure B.II. 8: Projection des couches anioniques dans le plan (a, b).....	60
Figure B.II. 9: Vue en perspective des doubles couches anioniques.....	60
Figure B.II. 10: Plan du cation 4-DMAPH <sup>+</sup> . ....	61
Figure B.II. 11: Projection des cations sur le plan (c, b) ....	61
Figure B.II. 12: Enchaînement des cations selon le plan (a, b). ....	62
Figure B.II. 13: Liaisons hydrogène dans le complexe 4-(Diméthylamino)pyridinium tetrachloridoferrate(III). ....	62
Figure B.II. 14: Liaison hydrogène de type: N-H...Cl et C-H...Cl. ....	63
Figure B.II. 15: Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D(B) autour de la surface Hirshfeld englobant. ....	64
Figure B.II. 16: Contact des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques. ....	67
Figure B.II. 17: Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D(B) autour du cation de la surface Hirshfeld englobant. ....	68
Figure B.II. 18: Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D(B) autour de l'anion de la surface Hirshfeld englobant. ....	68
Figure B.III. 1: Spectres IR (en bas) et Raman (en haut) de complexe. ....	72
Figure B.III. 2: Spectre électronique d'absorption du complexe. ....	74
Figure B.III. 3: L'unité asymétrique du composé (C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [MnCl <sub>4</sub> ]. ....	77
Figure B.III. 4: Projection de la structure selon le plan (a, c). ....	77
Figure B.III. 5: Projection de la structure selon le plan (b, c). ....	78
Figure B.III. 6: Géométrie, distances et angles dans l'entité anionique. ....	78
Figure B.III. 7: Projection des tétraèdres selon le plan (a, b). ....	79
Figure B.III. 8: Vue en perspective des tétraèdres. ....	80
Figure B.III. 9: Plans des deux molécules indépendantes dans la structure. ....	80
Figure B.III. 10: Disposition des couches cationiques sur le plan (111). ....	81
Figure B.III. 11: Disposition des couches cationiques sur le plan (a, b). ....	81
Figure B.III. 12: Liaisons hydrogène dans le composé bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tetrachloridomanganate(II). ....	82
Figure B.III. 13: Liaisons hydrogène selon [010]. ....	83
Figure B.III. 14: Liaisons hydrogène de type N-H...Cl et C-H...Cl.....	83
Figure B.III. 15: Interactions de type $\pi$ - $\pi$ . ....	84
Figure B.III. 16: Environnement moléculaire autour de la surface Hirshfeld englobant. ....	85
Figure B.III. 17: Contact des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques. ....	87
Figure B.III. 18: Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D(B) de cation autour de la surface Hirshfeld englobant .....	88
Figure B.III. 19: Graphiques 2D représentant les empreintes digitales typiques aux différents contacts intermoléculaires autour de cation.....	89
Figure B.III. 20: Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D (B) de l'anion autour de la surface Hirshfeld englobant. ....	90

Figure B.III. 21: Graphiques 2D représentant les empreintes digitales typiques aux différents contacts intermoléculaires autour de cation.....	91
Figure B.III. 22: Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) du composé $2[C_7H_{11}N_2]^+ [MnCl_4]^{2-}$ sous $N_2$ avec une vitesse de chauffage de $10^\circ C.min^{-1}$ .....	92
Figure B.III. 23: Structure optimisée du complexe bis[4-(diméthylamino) pyridinium] tétrachloridopermanganate(II) calculée avec la fonctionnelle B3LYP. ....	93
Figure B.III. 24: Spectre électronique d'absorption calculé pour le complexe bis[4- (diméthylamino) pyridinium] tétrachloridomanganate (II). ....	94
Figure B.III. 25: Orbitale frontières HOMO et LUMO du complexe. ....	94
Figure B.IV. 1: Spectres IR (en bas) et Raman (en haut) de complexe. ....	98
Figure B.IV. 2: Spectre électronique d'absorption du complexe. ....	100
Figure B.IV. 3: L'unité asymétrique de bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tetraaquadichloronickelate(III) tétrachlorure tétrahydrate.....	103
Figure B.IV. 4: Projection de la structure selon [001].....	103
Figure B.IV. 5: Vue perspective de la structure. ....	104
Figure B.IV. 6: Plan de la molécule 4-DMAPH <sup>+</sup> dans la structure. ....	104
Figure B.IV. 7: Disposition des couches cationiques sur le plan (a, b).....	105
Figure B.IV. 8: Disposition des couches cationiques sur le plan (111).....	105
Figure B.IV. 9: Géométrie, distances et angles dans l'entité anionique.....	106
Figure B.IV. 10: Vue en perspective des octaèdres.....	107
Figure B.IV. 11: Enchaînement des molécules d'eau et des anions chlorures. ....	107
Figure B.IV. 12: Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires dans le complexe.....	108
Figure B.IV. 13: Liaisons hydrogène de type O-H...Cl, N-H... O et O-H...O. ....	109
Figure B.IV. 14: Liaisons hydrogène de type Ow-H...Cl et Ow-H...Ow. ....	109
Figure B.IV. 15: Interactions de type $\pi-\pi$ .....	110
Figure B.IV. 16: Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D(B) de composé autour de la surface Hirshfeld englobant. ....	111
Figure B.IV. 17: Environnement moléculaire (C, E, G, I) et Empreinte 2D (D, F, H, J) de composé autour de la surface Hirshfeld englobant. ....	113
Figure B.IV. 18: Contact des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques....	114
Figure B.IV. 19: Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D(B) de cation autour de la surface Hirshfeld englobant. ....	115
Figure B.IV. 20: Graphiques 2D représentant les empreintes digitales typiques aux différents contacts intermoléculaires autour de cation.....	117
Figure B.IV. 21: Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D(B) de l'anion autour de la surface Hirshfeld englobant. ....	118
Figure B.IV. 22: Graphiques 2D représentant les empreintes digitales typiques aux différents contacts intermoléculaires autour de l'anion. ....	120
Figure B.V. 1: Spectres IR (en bas) et Raman (en haut) de complexe.....	123
Figure B.V. 2: Spectre électronique d'absorption du complexe.....	124
Figure B.V. 3: L'unité asymétrique du composé $[C_7H_{11}N_2]^+[SiF_5H_2O]^-$ , $H_2O$ .....	127
Figure B.V. 4: Projection de la structure selon le plan (c, b). ....	128
Figure B.V. 5: Projection de la structure selon le plan (a, b). ....	128
Figure B.V. 6: Géométrie, distances et angles dans l'entité anionique. ....	129
Figure B.V. 7: Projection des anions selon le plan (c, b). ....	130

Figure B.V. 8: Projection des anions selon le plan (a, b). .....	130
Figure B.V. 9: Projection des anions selon le plan (a, c). .....	131
Figure B.V. 10: Plan du cation 4-DMAPH <sup>+</sup> .....	131
Figure B.V. 11: Disposition des couches cationiques sur le plan (b, c). .....	132
Figure B.V. 12: Disposition des couches cationiques sur le plan (a, b). .....	132
Figure B.V. 13: Liaisons hydrogène intermoléculaires dans le complexe. ....	133
Figure B.V. 14: Liaisons hydrogène de type O-H...F, O-H...O, N-H...F, N-H...O, C-H...F selon le plan (a, b). .....	134
Figure B.V. 15: Liaisons hydrogène de type O-H...F et N-H...F selon le plan (a, b). .....	134
Figure B.V. 16: Interaction $\pi$ - $\pi$ entre les cycles. ....	135
Figure B.V. 17: Environnement moléculaire (A, C, E, G) et Empreinte 2D (B, D, F, H) de composé autour de la surface Hirshfeld englobant. ....	137
Figure B.V. 18: Contact des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques. ....	138
Figure B.V. 19: Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D(B) du cation autour de la surface Hirshfeld englobant. ....	139
Figure B.V. 20: Graphiques 2D représentant les empreintes digitales typiques aux différents contacts intermoléculaires autour du cation. ....	141
Figure B.V. 21: Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D(B) de l'anion autour de la surface Hirshfeld englobant. ....	142
Figure B.V. 22: Graphiques 2D représentant les empreintes digitales typiques aux différents contacts intermoléculaires autour de l'anion. ....	144
Figure C.I. 1: Spectre infrarouge de quartz pur blanc. ....	148
Figure C.I. 2: Spectres infrarouge d'adsorption des complexes sur le quartz. ....	149
Figure C.I. 3: Spectres Raman d'adsorption des complexes sur le quartz. ....	150
Figure C.I. 4: Spectre électronique d'absorption du quartz blanc pur. ....	151
Figure C.I. 5: Spectres électronique d'adsorption des complexes sur le quartz. ....	152
Figure C.II. 1: Structures des trois molécules testées. ....	155
Figure C.II. 2: protocole du test de sensibilité bactérienne aux antibiotiques. ....	157
Figure C.II. 3: Résultat de l'antibiogramme de a, b, c (20000 $\mu$ g/mL) vis-à-vis d'E.coli 2. ....	158
Figure C.II. 4: Résultat de l'antibiogramme de a, b, c (2000 $\mu$ g/mL) vis-à-vis d'E.coli 2. ....	158
Figure C.II. 5: Résultat de l'antibiogramme de a, b, c (20000 $\mu$ g/mL) vis-à-vis de S. aureus. ....	159
Figure C.II. 6: Résultat de l'antibiogramme de a, b, c (2000 $\mu$ g/mL) vis-à-vis de S. aureus. ....	159
Figure C.II. 7: Résultat de l'antibiogramme de a, b, c (200 $\mu$ g/mL) vis-à-vis de S. aureus. ....	160

## Liste des Tableaux

Tableau A.I. 1: Les propriétés physiques de 4-DMAP.	5
Tableau A.I. 2: Quelques informations chimiques sur la 4-DMAP [13].	6
Tableau A.II. 1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [59].	17
Tableau A.II. 2: Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979) [62].	20
Tableau B.I. 1: Fréquences justificatives sur les spectres IR et Raman pour le composé $(C_7H_{11}N_2)_2[CuCl_4]$ , en $cm^{-1}$ .	33
Tableau B.I. 2: Bandes principales du spectre électronique du complexe.	33
Tableau B.I. 3: Propriétés analytique et physique de complexe de bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tétrachloridocuprate(II).	34
Tableau B.I. 4: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement de la structure à base de cuivre.	35
Tableau B.I. 5: Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans les tétraèdres $CuCl_4$ .	38
Tableau B.I. 6: Liaisons hydrogène dans le complexe bis[4(Diméthylamino)pyridinium]tétrachloridocuprate(II) générés par PLATON[83].	40
Tableau B.II. 1: Fréquences justificatives sur les spectres IR et Raman pour $(C_7H_{11}N_2)_2, [FeCl_4]$ , en $cm^{-1}$ .	54
Tableau B.II. 2: Bandes principales du spectre électronique du complexe.	55
Tableau B.II. 3: Propriétés analytique et physique de complexe de 4-(Diméthylamino)pyridinium tétrachloridoferrate(III).	56
Tableau B.II. 4: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement de la structure.	56
Tableau B.II. 5: Distances et angles de liaisons dans $FeCl_4$ .	60
Tableau B.II. 6: Liaisons hydrogène dans le complexe $(C_7H_{11}N_2)_2[FeCl_4]$ générés par PLATON[83].	63
Tableau B.III. 1: Fréquences justificatives sur les spectres IR et Raman pour $(C_7H_{11}N_2)_2[MnCl_4]$ , en $cm^{-1}$ .	73
Tableau B.III. 2: Bandes principales du spectre électronique du complexe.	73
Tableau B.III. 3: Propriétés analytique et physique de complexe de bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tétrachloridomanganate(II).	74
Tableau B.III. 4: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement de la structure.	75
Tableau B.III. 5: Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans les octaèdres $SiF_5H_2O$ .	79
Tableau B.III. 6: Liaisons hydrogène dans le complexe $(C_7H_{11}N_2)_2[MnCl_4]$ générés par PLATON[83].	82
Tableau B.III. 7: Interactions $\pi-\pi$ .	84
Tableau B.IV. 1: Fréquences justificatives sur les spectres IR et Raman pour $(C_7H_{11}N_2)_2, [NiCl_2(H_2O)_4], Cl_4, 4(H_2O)$ , en $cm^{-1}$ .	98
Tableau B.IV. 2: Bandes principales du spectre électronique du complexe.	99
Tableau B.IV. 3: Propriétés analytique et physique de complexe de bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tétraaquadichloronickelate(III) tétrachlorure tétrahydrate.	100
Tableau B.IV. 4: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement de la structure.	101
Tableau B.IV. 5: Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans les octaèdres $NiCl_2(H_2O)_4$ .	106

Tableau B.IV. 6: Liaisons hydrogène dans le complexe $[2[C_7H_{11}N_2]^+ [NiCl_2(H_2O)_4]^{2+}, 4Cl^-, 4H_2O]$ générés par PLATON [83].	108
Tableau B.IV. 7: Interaction $\pi - \pi$ .	110
Tableau B.V. 1: Fréquences justificatives sur les spectres IR et Raman pour $[C_7H_{11}N_2]^+[SiF_5H_2O]^-$ , $H_2O$ , en $cm^{-1}$ .	123
Tableau B.V. 2: Bandes principales du spectre électronique du complexe.	124
Tableau B.V. 3: Propriétés analytique et physique de complexe de 4-(Diméthylamino)pyridinium aquapentafluorosilicate(IV) monohydrate.	125
Tableau B.V. 4: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement de la structure.	125
Tableau B.V. 6: Les liaisons hydrogène dans le complexe $[C_7H_{11}N_2]^+[SiF_5H_2O]^-$ , $H_2O$ générés par PLATON[83].	133
Tableau B.V. 7: Interaction $\pi - \pi$ .	135
Tableau C.I. 1: Fréquences justificatives sur les spectres Raman pour le quartz traité en $cm^{-1}$ .	151
Tableau C.I. 2: Bandes principales du spectre électronique du quartz.	151
Tableau C.I. 3: Bandes principales du spectre électronique des complexes.	152
Tableau C.II. 1: Antibiogramme des germes étudiés en présence de différents antibiotiques (diamètre de la zone d'inhibition en mm).	158

## Abréviations utilisés

**ATD** : analyse thermodifférentielle

**ATG** : analyse thermogravimétrique

**DMAP** : diméthylamino pyridine

**DMSO** : diméthylsulfoxyde

**DRX** : diffraction des rayons X sur monocristaux

**DRXP** : diffraction des rayons X sur poudre

**Cal** : calculé

**HCl** : acide chlorhydrique

**HS** : haut spin

**IR** : infrarouge

**mmol** : millimole

**PF** : point de fusion

**SH** : surface Hirshfeld

**UV** : ultra-violet

$\lambda$  : Longueur d'onde d'absorption

# INTRODUCTION GENERALE

### Introduction générale

**D**epuis le début de l'ère industrielle, l'élaboration de nouveaux matériaux combinant de multiples propriétés est un véritable challenge qui suscite aujourd'hui un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique. Le concept de «chimie douce» [1], dont Jacques Livage fut l'un de ces pionniers à la fin des années 1970, a donné de l'ampleur à la notion de matériau «hybride organique-inorganique».

A la source de ce qui représente les fonctions du concept de matériaux hybrides se trouve le monde du vivant [2]. La nature est capable de combiner à l'échelle nanométrique des composants organiques et inorganiques permettant la construction de matériaux naturels ingénieux : les micro-organismes, comme les diatomées [3], ont une aptitude à synthétiser leurs propres matériaux permettant de générer des carapaces en silice de taille et de forme bien définies. La nature est un modèle et une source d'inspiration inépuisable pour le développement de nouvelles stratégies de synthèse dans le domaine de l'ingénierie des matériaux hybrides.

Deux types de matériaux hybrides sont envisageables, selon l'existence ou non d'un lien covalent entre les parties organiques et inorganiques

- les hybrides de classe I, pour lesquels seule une liaison relativement faible de type liaison hydrogène ou Van der Waals assure le lien entre les deux composantes, ce qui est le cas des structures étudiées au cours de cette thèse.
- les hybrides de classe II où les parties organiques et minérales sont reliées par une liaison covalente permettant l'obtention de systèmes plus au moins solides par le piégeage efficace de la partie organique.

Les applications de ces matériaux "nouveaux" couvrent des champs aussi variés que les propriétés mécanique, optique, électronique et ionique pour le solide et les biomatériaux.

Dans ce contexte, notre travail porte sur la synthèse, l'analyse spectroscopique et la caractérisation structurale de nouveaux matériaux hybrides de classe I et d'en étudier leurs propriétés thermiques et physico-chimiques. Puis, nous avons consacré une partie à la recherche des applications pour ces nouveaux complexes ioniques.

De ce fait, ce manuscrit est organisé en trois parties principales avec des annexes apportant quelques informations supplémentaires sur les techniques expérimentales. Après

cette introduction, la première partie est consacrée à une présentation d'un rappel théorique concernant, la 4-Diméthylaminopyridine, l'adsorption et la surface d'Hirshfeld.

La seconde partie présente les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse, concernant la synthèse de cinq complexes ioniques à base de 4-Diméthylaminopyridine, leurs caractérisations structurales et leurs propriétés physico-chimiques. Cette partie est subdivisée en cinq chapitres. Les techniques de caractérisation classiques ont été utilisées à savoir la diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, Raman, Ultraviolet (UV), les analyses thermiques et les analyses élémentaire. D'autre part, l'étude des interactions intermoléculaire de ces composés par la surface d'Hirshfeld a été réalisée.

Dans la troisième partie, nous avons réalisé les essais d'adsorption de ces complexes sur le quartz blanc. Nous donnons les résultats de leur caractérisation par différentes techniques d'analyses (FTIR, UV, Raman). Nous présenterons à la fin les résultats des tests biologiques en particulier l'activité antimicrobienne.

Ce manuscrit est clôt par une conclusion générale et quelques perspectives. Une partie de ce travail de thèse à fait l'objet de deux publications internationale et plusieurs communications.

# Partie A : Analyse bibliographique

# Chapitre I

## La 4-DIMETHYLAMINO PYRIDINE ET SES COMPLEXES IONIQUES

## Introduction :

Les catalyseurs qui agissent comme bases de Lewis font l'objet d'un intérêt croissant du fait de leur capacité à promouvoir un grand nombre de transformations en synthèse organique. Plus précisément, depuis sa découverte à la fin des années 1960, la 4-(diméthylamino)pyridine (4-DMAP) a fait l'objet de nombreuses études et a été introduite pour accélérer la vitesse de diverses réactions dont l'acylation [4], silylation [5], tritylation [6], transestérification [7], polymérisation [8], la réaction de Darkin-West [9] et la réaction de Baylis-Hillman [10].

### I.1. La préparation de 4-diméthylaminopyridine:

La 4-diméthylaminopyridine peut être synthétisée par un protocole en deux étapes et partant de la pyridine ; Celle-ci est oxydée en un cation 4-pyridylpyridinium qui réagit alors avec la diméthylamine [11].

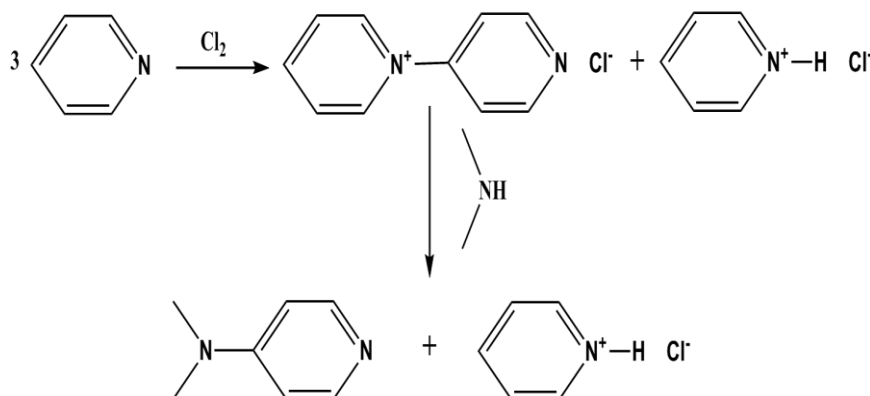


Figure A.I. 1: Préparation de la DMAP.

### I.2. Les propriétés de la 4-DMAP:

I.2.1. Les propriétés physiques [12] : voir le tableau suivant :

Tableau A.I. 1: Les propriétés physiques de 4-DMAP.

T° fusion	110 à 113 °C
T° ébullition	162 °C à 50 mmHg
Solubilité	76 g·l <sup>-1</sup> (eau)
Point d'éclair	110 °C
Pression de vapeur saturante	1 mmHg à 25 °C

### I.2.2. Les propriétés chimiques :

La nucléophilie de la partie pyridine est très nettement accentuée par l'effet mésomère donneur du groupe diméthylamino. Ceci fait de la 4-DMAP un très bon nucléophile et c'est cette propriété qui est exploitée la plupart du temps, souvent en quantité catalytique.

**Tableau A.I. 2:** Quelques informations chimiques sur la 4-DMAP [13].

Formule brute	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>
Masse molaire	122,1677 ± 0,0067g mol C 68,82 %, H 8,25 %, N 22,93 %,
Pka	10,14 à 5 °C

**Toxicité chronique:** Une exposition chronique peut provoquer des nausées et des vomissements, une exposition intensive peut conduire à une perte de conscience.

**Effets locaux:** Les symptômes de surexposition peuvent être maux de tête, vertiges, fatigue, nausée et vomissements.

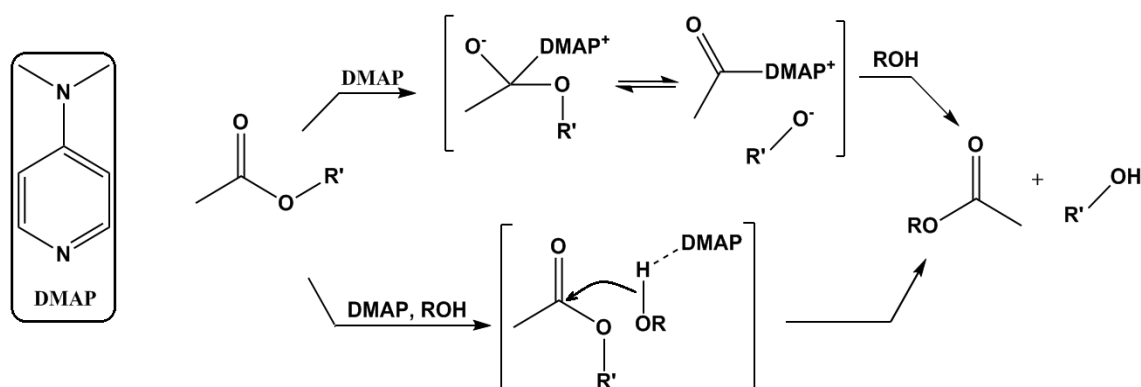
**Effets spécifiques:** peut provoquer des érythèmes sévère.

### I.3. Les applications de la 4-DMAP :

La 4-DMAP est utilisé dans la synthèse agrochimique (insecticide, bactéricide fongicide), pharmaceutique (morphine) et aussi dans le domaine de la synthèse organique et la chimie des polymères, les pesticides, les parfums et les colorants.

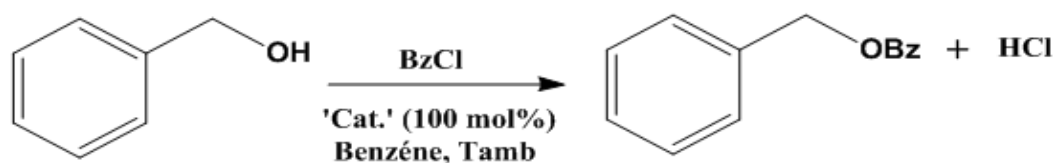
#### I.3.1. Catalyse de la transestérification :

La 4-DMAP est un catalyseur très efficace pour réaliser les réactions de transestérification [7]. Le potentiel catalytique de cette molécule a été découvert par les groupes de *Litvinenko* et *Steglich* au début des années 60 [14]. C'est un catalyseur fréquemment utilisé en chimie organique pour estérifier les alcools avec des anhydrides et pour réaliser une grande variété de réactions impliquant un transfert d'acyle [15]. Le mécanisme détaillé de son activité catalytique lors d'une réaction de transestérification peut théoriquement mettre en jeu deux voies d'activation différentes. L'activation nucléophile de la fonction ester ou l'activation basique de l'alcool (Figure A.I.2).



**Figure A.I. 2:** Mécanismes théoriquement possibles dans une réaction de transestérification catalysée par la 4-DMAP.

Expérimentalement, la 4-DMAP agit plutôt comme un catalyseur nucléophile [16]. De nombreux travaux réalisés avec cette molécule montrent que l'introduction de substituant en position 2 induit une perte d'activité drastique alors que ces modifications n'ont qu'un faible impact sur le pKa [17, 18]. Cette perte d'activité est bien illustrée dans le cas de la benzylation de l'alcool benzylique par des pyridines substituées [19] (Figure A.I.3).



'cat'	pKa	$k_{\text{obs}}$ relatif*
Pyridine	5,2	$9,3 \cdot 10^3$
2-méthylpyridine	6	435
2,6-diméthylpyridine	6,7	115
4-DMAP	9,7	$3,4 \cdot 10^8$

**Figure A.I. 3:** Benzoylation de l'alcool benzylique par des pyridines substituées [19] (\*  $k_{\text{obs}} = 1$  sans catalyseur).

Quand des analogues de la 4-DMAP comme la 4-PPY sont utilisés, il n'y a pas non plus de corrélation entre le pKa de l'amine aromatique et l'activité catalytique.

L'étude de *Hassner* [20] a suggéré que pour les analogues de la 4-DMAP l'efficacité catalytique est en corrélation avec la stabilité des intermédiaires acylpyridiniums formés. Ces intermédiaires chargés pourraient se former grâce à un équilibre qui serait suivi par une étape cinétiquement limitante : l'addition de l'alcool (Figure A.I.4).

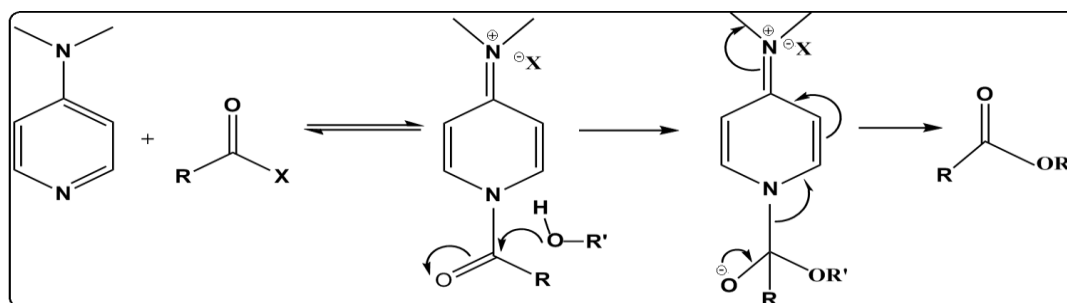


Figure A.I. 4: Mécanisme suggéré par Hassner.

Les seuls à avoir étudié la transestérification catalysée par la 4-DMAP d'un point de vue théorique sont *Zipse* et son groupe. Ils ont confirmé le mécanisme d'activation nucléophile préablement suggéré par les études expérimentales [21-22].

### I.3.2. Catalyse de l'acylation :

La 4-DMAP a grandement été utilisée dans ce type de réaction de « transfert de groupement », et en particulier dans le cas d'acylation d'alcools ou d'amines [23-24] permettant de protéger facilement ces fonctions, ce qui est très utile dans le domaine de la synthèse organique. Des dérivés chiraux de la 4-DMAP ont également été développés pour des applications en catalyse stéréosélective [25].

Le mécanisme jusqu'ici accepté pour cette réaction d'acylation d'alcools faisait état de la formation d'un intermédiaire cationique acylpyridinium (3) (Figure. A.I.5) produit par l'addition de la 4-DMAP sur l'anhydride acétique (1). Cet intermédiaire (3) est un donneur d'acyle plus réactif que (1), et de ce fait l'alcool devrait réagir avec cette espèce pour former l'ester souhaité, cette étape étant postulée comme étant l'étape cinétiquement déterminante de la réaction. La régénération du catalyseur nécessite l'utilisation d'une base auxiliaire également présente dans le milieu réactionnel, ici la triéthylamine.

Ces travaux ont permis de mieux comprendre comment fonctionne la catalyse par la 4-DMAP, et ces résultats ont pu être utilisés entre autres dans des synthèses énantiosélectives utilisant ce catalyseur pour former une paire d'ions chirale ou faisant appel à un transfert de groupement acyle, ou encore dans l'étude de la réactivité de catalyseurs azotés [26,29].

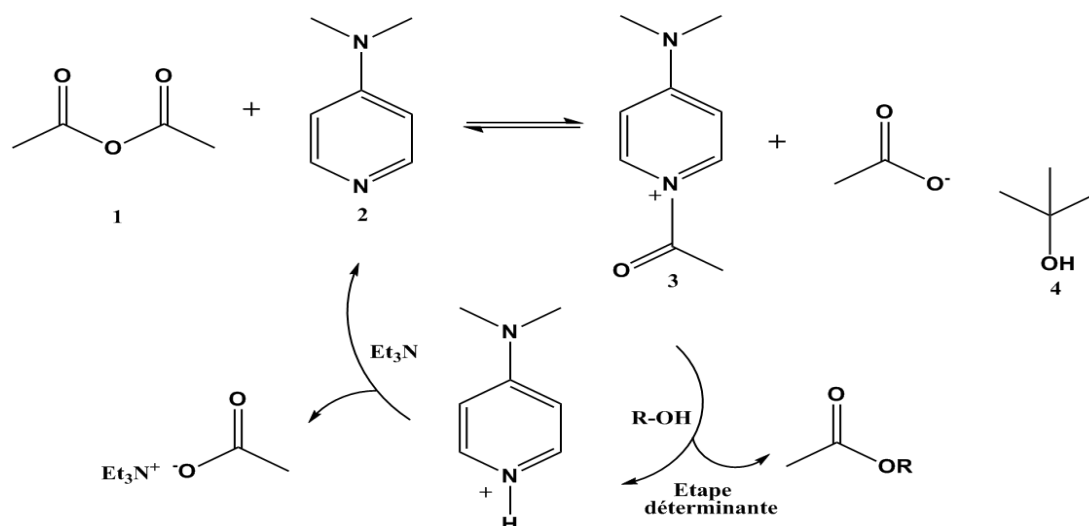


Figure A.I. 5: Mécanisme probable de la réaction d'acylation d'alcools par la 4-DMAP.

### I.3.3. Lithiation de la 4-DMAP :

En raison du fort effet électrodonneur de l'atome d'azote en position 4 du cycle, la 4-DMAP comme ligand stabilisant dans les complexes de métaux de transition (Cr, Rh, Ru ...) [30,32] ou encore comme précurseur de catalyseurs chiraux pour des réactions d'acylation énantiosélective [33]. Vedejs et coll. [33] ont introduit un groupe fonctionnel en  $\alpha$  de l'atome d'azote pyridinique par formation d'un complexe avec  $\text{BF}_3$ , suivi de la métallation avec LTMP, puis condensation d'un électrophile. Cependant cette méthode conduit souvent à un mélange de produits mono et disubstitués. L'utilisation de la superbase  $n\text{-BuLi-LiDMAE}$  a permis la lithiation directe et régiosélective de la 4-DMAP (Figure A.I 6) [34].

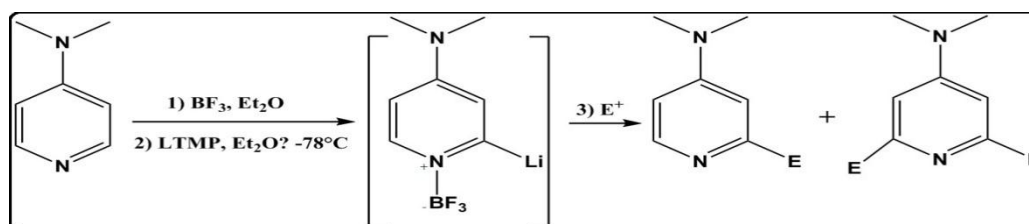
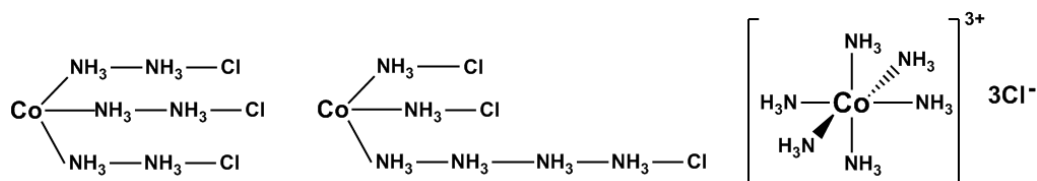


Figure A.I. 6 : Lithiation de la 4-DMAP.

### I.4. Présentation des complexes :

Les propriétés physico-chimiques des ligands et des métaux de transition sont démultipliées lorsqu'on associe ces deux entités au sein de complexes. Les possibilités sont tellement vastes que cette chimie se développe depuis le début du  $\text{XX}^{\text{e}}$  siècle.

Bien que les premiers complexes aient été synthétisés vers le début du XIX<sup>e</sup> siècle ils étaient très étudiés pour former des pigments colorés il fallut attendre 1893 et Alfred Werner pour que la notion de coordination apparaisse. Werner fut le premier à concevoir un complexe où l'ion métallique est au centre de sa sphère de coordination. C'est ainsi qu'il fut non seulement capable d'expliquer en 1907 l'existence de deux isomères pour  $\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4$  mais qu'il pu également synthétiser deux complexes énantiomères sans aucun carbone [35].



**Figure A.I. 7:** Structures proposées par Blomstrad et Jorgensen pour  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , c'est celle de Werner, à droite, qui est correcte.

#### I.4.1. Définitions :

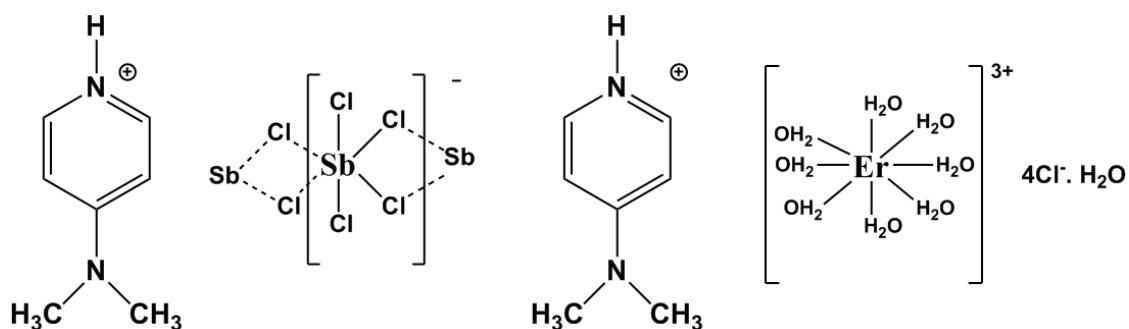
**Complexe :** Combinaison dans laquelle plusieurs molécules ou ions, saturés en apparence, sont unis les uns aux autres. Substance formée par l'ensemble de deux ou plusieurs groupements chimiques liés entre eux.

On utilise également souvent comme définition un peu plus restrictive le fait qu'un complexe soit l'association entre un acide et une base de Lewis.

L'énergie d'association est en général de l'ordre de  $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , c'est entre la liaison hydrogène ( $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et la liaison covalente ( $500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [35].

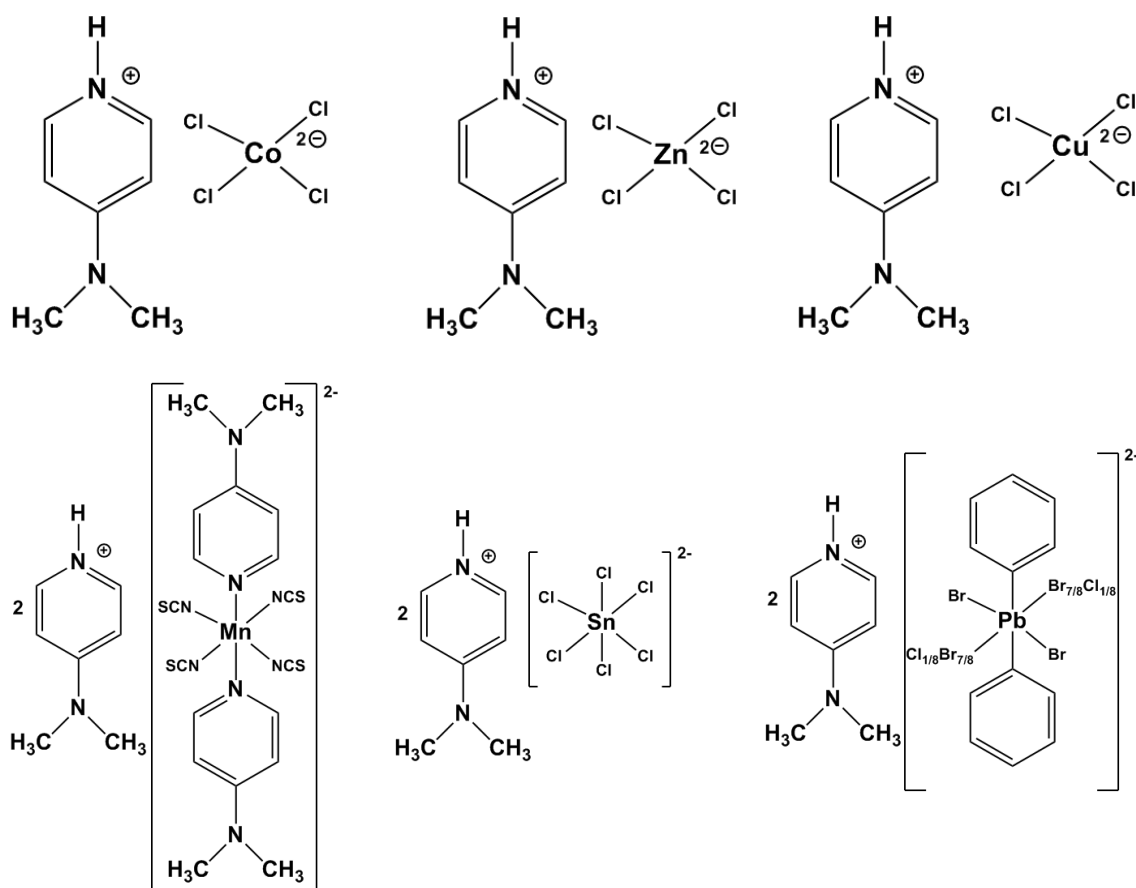
#### I.4.2. Les complexes ioniques de 4-DMAP :

Les données de la littérature ont permis par exemple d'établir des complexes ioniques de type  $\text{M}^n\text{L}^{+n}$  avec les métaux de transition. Selon la nature du milieu et sa température, ces complexes s'avèrent adopter différentes géométries (Figure A.I.8) [36, 37].



**Figure A.I. 8:** Exemples de complexes ioniques à base de 4-DMAP.

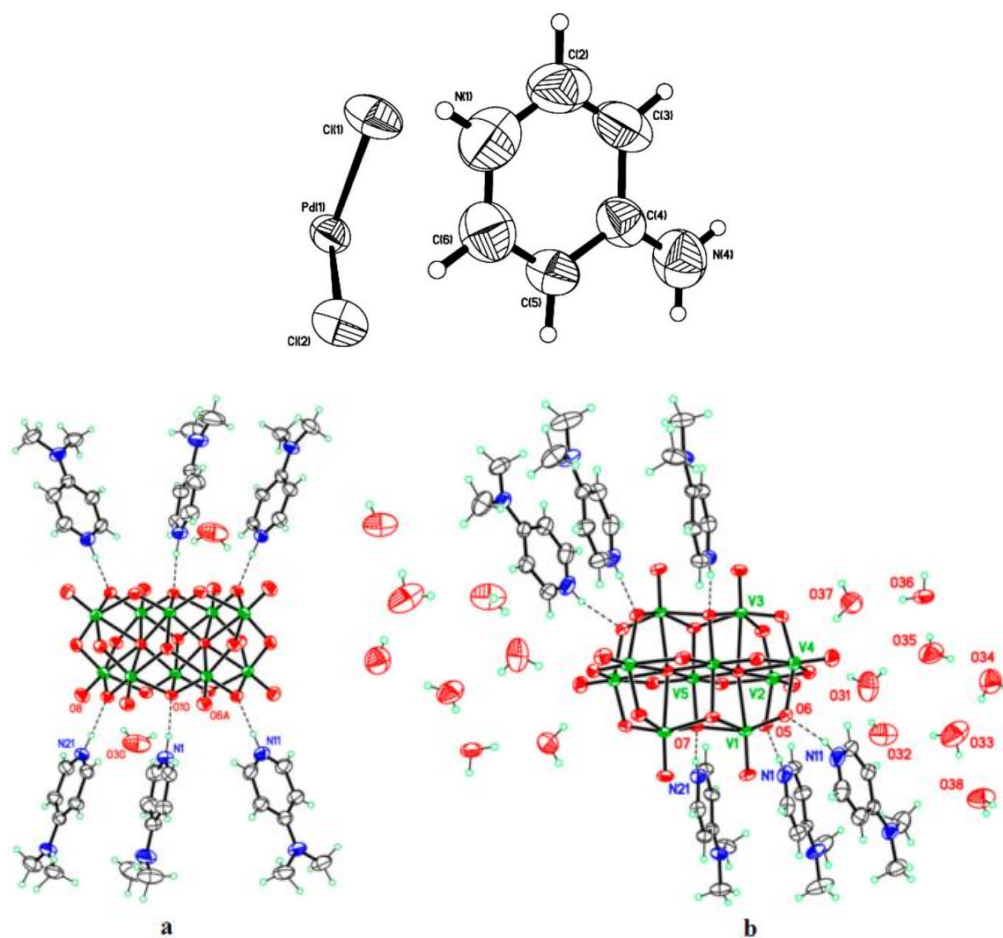
Des complexes tétraédriques de cobalt (II) [38], zinc(II) [39], cuivre(II) [40], et octaédriques de manganèse(II) [41], l'étain(IV) [42] et plomb(II) [43], de base 4-DMAP ont été étudié par diffraction des rayons X (Figure A.I.9).



**Figure A.I. 9:** Exemples de complexes tétraédriques et octaédriques préparés à base de 4-DMAP.

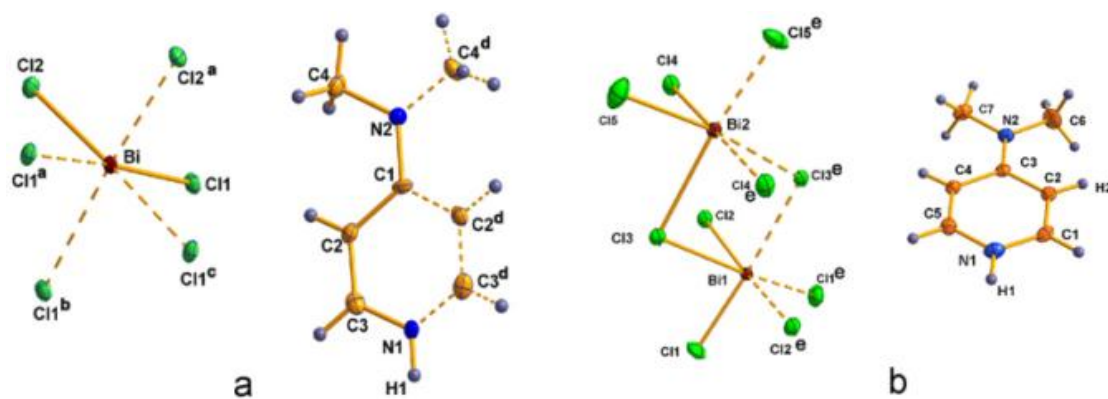
Les complexes ioniques à base de 4-DMAP ont ainsi été complexées par différentes entités métalliques et les structures des complexes résultants établies, par utilisation de

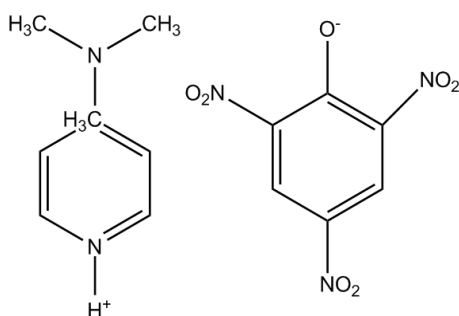
méthodes d'analyse diverses telles, l'analyse thermique, les spectroscopies infra-rouge et Raman ainsi que par diffraction X (Figure A.I.10) [44, 45].



**Figure A.I. 10:** Exemples de complexes ioniques à base 4-DMAP.

Quelques complexes ioniques à base de 4-DMAP ont révélé des propriétés diélectriques intéressantes (Figure A.I.11) [46, 47].





**Figure A.I. 11:** Exemples de complexes ioniques à base 4-DMAP avec des propriétés diélectrique.

Il est enfin à noter que l'ensemble des travaux ici évoqués, aussi bien en matière de synthèse des complexes ioniques de 4-DMAP que de leurs propriétés complexantes, est loin d'être exhaustif; les publications et ouvrages évoqués dans la littérature et qui traitent d'un tel domaine étant extrêmement divers et varié.

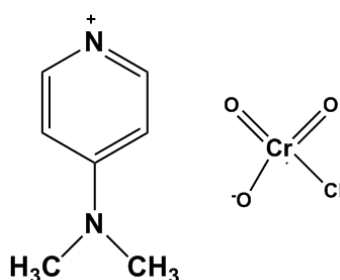
#### I.4.3. Quelques domaines d'application des complexes ioniques à base de 4-DMAP :

L'engouement sans cesse grandissant suscité par les complexes métalliques se justifie par ailleurs, par le nombre et la diversité de leurs domaines d'application. Nous évoquerons dans ce qui suit, quelques uns de ces domaines, exploitant les nombreuses potentialités.

##### a) Applications des complexes à base de 4-DMAP en catalyse :

Les complexes à base (4-diméthylamino)pyridine ont révélé une bonne activité catalytique dans de nombreuses réactions d'oxydation [48].

Guziec et coll. ont réalisé la réaction d'oxydation par utilisation du complexe de 4-(Diméthylamino)pyridinium Chlorochromate(VI). Ce dernier complexe s'est avéré avoir une activité catalytique significative lors des réactions d'oxydation des alcools (Figure A.I.12) [49, 50].



**Figure A.I. 12:** Catalyseurs des réactions d'oxydation.

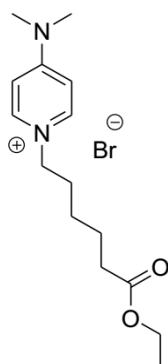
K. Pownsamy et coll. ont réalisé la réaction d'oxydation de Cobalt (III) et  $\alpha$ -hydroxyacides, par de système catalytique à base de complexes 4-(Diméthylamino)pyridinium Chlorochromate(VI) [51]. Les résultats obtenus ont révélé une activité catalytique notable.

Outre les réactions d'oxydation déjà citées, l'activité catalytique des complexes ioniques à base de 4-DMAP a été testée dans de nombreuses autres réactions en chimie organique.

### b) Applications des complexes à base de 4-DMAP en biologie :

Nous citerons dans ce qui suit, quelques références bibliographiques les plus récentes, ayant porté sur l'élaboration des composés ioniques à base 4-DMAP et la mise en évidence de leurs propriétés bioactives.

Dans ce cadre, Messali et coll. ont synthétisé la 4-(diméthylamino)-1-(6-éthoxy-6-oxohexyl)pyridinium bromide, qui montre une activité antimicrobienne contre sept types d'agents pathogènes humains (Figure A.I.13) [52].



**Figure A.I. 13:** Composé ionique à effet antimicrobienne.

Durant la même année, une série de composés a été élaborée par M. Messali et leur activité biologique évaluée à l'égard de souches antimicrobiennes diverses [53]. Celle-ci a en effet révélé une excellente activité antimicrobienne.

En 2014, A. Yasodha et coll. ont décrit la synthèse d'une série de composés ioniques à base de 4-DMAP. Une activité antimicrobienne accrue a été mise en évidence à travers les différents tests réalisés [54].

# Chapitre II

## Phénomène d'adsorption des complexes

## Introduction :

Aujourd'hui, la technologie de séparation par adsorption constitue une des technologies les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées.

Une des caractéristiques essentielles de la technologie d'adsorption réside dans son fonctionnement transitoire et généralement cyclique puisque, après une phase d'adsorption, les adsorbants doivent être régénérés partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation. Ce fonctionnement dynamique conduit souvent à une certaine complexité des procédés d'adsorption [55].

### II.1. Les type d'adsorption :

Selon les énergies de liaison mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués :

#### II.1.1. L'adsorption physique :

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption. L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) qui résulte de l'attraction entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées, ces forces attractives sont de nature physique comprenant les forces dites de Van Der Waals correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 2 à 10 Kcal/ mol. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température. Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et non spécifique, donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant, alors que les

suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbant. Ce processus d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire [56].

### II.1.2. L'adsorption chimique :

L'autre catégorie : est l'adsorption chimique, irréversible, lente et très spécifique, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [57] par une liaison chimique forte de type covalente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique comprise entre 40 et 200 KJ/mol. [58] Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes.

Le tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

**Tableau A.II. 1:** Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [59].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbant	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbant
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très Lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieur à 10 Kcal/mole

### II.2. La capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un solide dépend d'un certain nombre de paramètres, on peut citer [60]:

#### II.2.1. La surface spécifique du matériau :

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice,...) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques,...). Aussi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonites par exemple) ont une surface accessible à la plupart des

molécules, variant de 40 à 800m<sup>2</sup>/g. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel.

### **II.2.2. La nature de liaison adsorbât-adsorbant :**

C'est à dire de l'énergie libre d'interaction entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface. Cette énergie est directement mesurable dans le cas de l'adsorption des gaz. Par contre, en milieu aqueux, les techniques calorimétriques n'enregistrent que l'enthalpie différentielle d'adsorption correspondant à la différence des énergies d'adsorption des molécules adsorbées et de désorption de l'eau à l'interface.

### **II.2.3. Le temps de contact entre le solide et le soluté :**

A l'équilibre, il y a échange dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celles restantes en solution.

### **II.2.4. La compétition entre les solutés :**

Lorsque la substance étudiée est dans un mélange. Pour l'essentiel, les forces attractives de Van Der Waals et les forces attractives électrostatiques (coulomb) sont à l'origine de l'adsorption. Par exemple on observe une forte affinité des molécules aromatiques pour la structure graphitique du charbon, et une répulsion des molécules polaires non aromatiques.

### **II.2.5. La Nature de solvant :**

Puisque la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature de solvant sur l'adsorption devient très marquée. Le taux d'adsorption est déterminé principalement par la tension inter-faciale solide-liquide et avec une approximation suffisante par la tension superficielle du solvant dans l'air que l'on utilise le plus souvent car l'eau ne possède que peu de données sur la tension inter-faciale entre liquides et solides. L'adsorption par les solides sera plus importante en milieu aqueux qu'en solution organique. L'élution ou désorption de l'adsorbât opération inverse de l'adsorption sera au contraire plus aisée avec un solvant organique qu'avec l'eau.

### II.2.6. La nature de l'adsorbât :

Le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant donné restera sensiblement le même, à partir de ces solutions dans différents solvants, si le rapport de la concentration de cette substance, dans un solvant donné, à sa solubilité dans le même solvant reste le même d'un solvant à l'autre. Plus une substance est polaire plus son adsorption sur une surface polaire est grande ; par ailleurs. Par contre plus la substance est polaire plus son adsorption sur une surface non polaire est faible [61].

### II.2.7. La Nature de l'adsorbant :

Étant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Quand à leur surface interne elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide de gaz.

#### a) L'adsorbant : structure poreuse et surface spécifique :

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques.

##### ❖ Micropores, mésopores et macropores :

La classification des pores proposée par Dubinin (1979) est adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies :

- les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

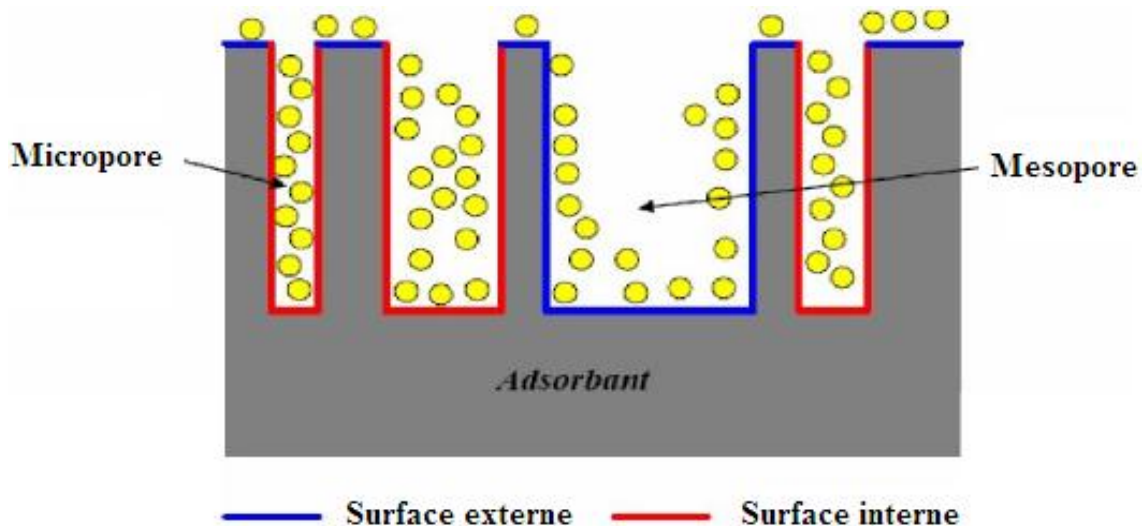
Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (Tableau A.II. 2). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau A.II. 2: Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979) [62].

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Surface spécifique
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Micropores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Micropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 – 2

❖ **La surface spécifique des adsorbants :**

La surface spécifique ou aire massique (en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure A.II.1).



**Figure A.II. 1:** Représentation schématique de la surface Interne et externe d'un adsorbant.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 2000  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  environ.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe [63].

Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore.

Une autre différence essentielle entre l'adsorption dans les micropores et les pores plus grands réside dans les mécanismes même de l'adsorption. L'adsorption graduelle multicouche ne s'opère que dans les mésopores et macropores comme le décrit la méthode BET. [64].

Rappelons que cette méthode permet d'obtenir la surface spécifique, le volume microporeux et le volume mésoporeux d'un solide par adsorption physique d'azote.

❖ **Les différents processus de transport dans les adsorbants :**

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes.

❖ **Transfert de masse externe (diffusion externe) :**

La diffusion externe qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Le coefficient de transfert correspondant  $k_f S$  peut être estimé par des corrélations obtenues de manière empirique pour les milieux granulaires.

❖ **Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) :**

La diffusion interne qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores. Ces transferts sont généralement décrits par des coefficients de diffusion effectifs qui regroupent plusieurs phénomènes de migration :

- Diffusion moléculaire ;
- Diffusion de Knudsen (impliquée quand le libre parcours moyen de la molécule est plus grand que la taille des pores) ;
- Ecoulement de Poiseuille dans le cas de pores larges.

❖ **Diffusion de surface :**

Pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice etc.), il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

### II.3. Les principaux adsorbants :

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques.

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées [65]. Le quartz sous sa forme cristal de roche est limpide et incolore. Mais le plus connu dans la nature est le quartz blanc, laiteux [66]. Notre recherche est portée le quartz blanc.

Le quartz est une forme cristalline de la silice ( $\text{SiO}_2$ ). A l'état naturel il a la forme d'un prisme hexagonal terminé par deux pyramides complexes. L'enthalpie de formation de la silice est voisine de 900 kJ/mol. Sa dureté lui permet d'avoir des fréquences de vibration élevées, ce qui est très favorable pour la précision. Le quartz existe sous un grand nombre de variétés amorphes dont certaines à l'état vitreux [67]. Le quartz de composition  $\text{SiO}_2$  est constitué d'un assemblage régulier tridimensionnel de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  réunis par leurs sommets. La liaison Si-O est de caractère ionocovalent [68].

# Chapitre III

## La surface d'Hirshfeld

### Introduction :

En 1977, Hirshfeld propose de définir une molécule hypothétique, appelée promolécule, construite par superposition d'atomes hypothétiques de symétrie sphérique, les proatomes, dont les coordonnées spatiales sont les mêmes que celles des vrais atomes [69]. La différence entre la densité électronique « réelle » et celle de la promolécule correspond à la déformation de la densité électronique induite par la formation des liaisons entre les atomes. L'intégration de cette différence donne accès aux charges atomiques de Hirshfeld. Pour cela, les volumes d'intégration atomiques sont définis à l'aide d'une fonction de poids représentant la contribution de l'atome à la densité totale de la promolécule.

$$w_A(\vec{r}) = \frac{\rho_A^{\text{at}}(\vec{r})}{\sum_B \rho_B^{\text{at}}(\vec{r})}$$

Où les  $\rho_A^{\text{at}}$  sont les densités atomiques références.

La charge atomique de Hirshfeld se définit donc par la relation suivante :

$$q_A = Z_A - \int w_A(\vec{r}) \Delta \rho(\vec{r}) dt$$

Toutefois, cette approche repose sur le choix arbitraire des densités électroniques associées aux proatomes. Pour une molécule neutre, ces densités correspondent par défaut aux atomes neutres. Davidson et Chakravorty ont mis évidence une influence directe de ce choix sur le calcul des charges puisque, dans le cas du diazote, ils obtiennent des charges aberrantes lorsqu'ils construisent la promolécule à partir de fragments ioniques (ils trouvent  $\pm 0,54$  électrons sur chaque azote) [70]. De façon générale, il semblerait que les charges de Hirshfeld soient proches de la référence utilisée pour leur calcul [71]. Enfin, un autre point négatif est que la somme des charges partielles obtenues par cette approche est différente de la charge totale de la molécule (la marge d'erreur est de l'ordre de 1% et provient de l'intégration numérique).

Une surface Hirshfeld est définie comme l'ensemble des points où le rapport entre la densité électronique promoléculaire et la densité électronique du procrystal est supérieur ou égal à 0,5. Elle est représentée en général pour un rapport égal à 0,5. Certaines propriétés peuvent être cartographiées sur une surface Hirshfeld telles que le «de», «di» et le «dnorm».

### III.1. Les propriétés des surfaces « $d_e$ » et « $d_i$ » :

Le « $d_i$ » est la distance entre un point situé sur la surface et le plus proche noyau intérieur à la surface. Le « $d_e$ » est la distance entre un point situé sur la surface et le plus proche noyau en dehors de la surface.

La propriété la plus simple et la plus immédiatement utile de cartographier sur la surface est la distance de la surface au noyau le plus proche externe à la surface, que nous appelons « $d_e$ ». Cette propriété fournit une image immédiate de la nature des contacts intermoléculaires dans le cristal.

De la même façon, on peut définir « $d_i$ », la distance de la surface au noyau le plus proche interne à la surface. Nous n'avons pas encore utilisé cette propriété comme une propriété indépendante cartographiée à la surface, mais il est utile lorsqu'il est utilisé en conjonction avec « $d_e$ ».

La gamme de « $d_e$ » et « $d_i$ » à travers la surface de Hirshfeld varie considérablement selon les atomes dans la molécule (dépendance de taille) et le type particulier d'interaction intermoleculaire expérimenté (dépendance d'interaction). La cartographie de la même gamme de toutes les molécules réduirait le contraste de couleur pour les molécules qui ne comportent qu'une petite plage de distances de contact (comme les hydrocarbures). Pour obtenir le maximum d'avantages de la cartographie de couleur à la surface, nous choisissons une gamme la plus adaptée à chaque groupe de molécules en comparaison directe.

### III.2. Les propriétés des surfaces « $d_{norm}$ » :

Une autre façon de figurer les surfaces d'Hirshfeld est de générer une représentation qui implique des distances de contact normalisées en tenant compte du rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'analyse. Cette façon de dépeindre la surface est nommée « $d_{norm}$ » [72]. Cette propriété est constituée par sommation de la contribution normalisée des  $d_e$  et  $d_i$  en rapport au rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'expression. Le « $d_{norm}$ » est donné par l'équation suivante:

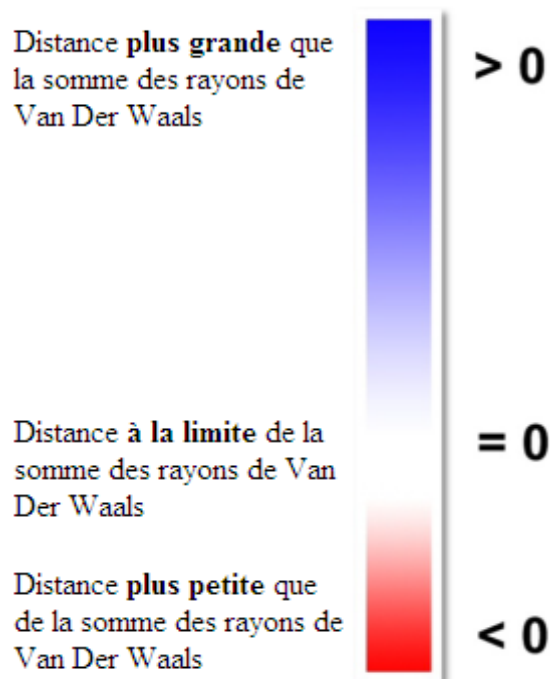
$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}}$$

$r_i^{vdW}$  : Rayons de van der Waals des atomes impliqués à l'intérieur.

$r_e^{vdW}$  : Rayons de van der Waals des atomes impliqués à l'extérieur.

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 A.III.1), ce gradient varie du bleu au rouge en passant par le blanc. 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 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 (ou groupe d'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 [73].



**Figure A.III. 1:** Gradient de couleur employé pour couvrir cette surface.

### III.3. Les empreintes 2D des surfaces d'Hirshfeld :

L'empreinte digitale 2D de la surface de Hirshfeld représente une méthode véritablement nouvelle pour résumer les informations complexes contenues dans une structure de cristal moléculaire en un seul tracé unique en couleurs qui fournit une «empreinte digitale» des interactions intermoléculaires dans le cristal. Ces tracés d'empreintes digitales en 2D fournissent un résumé visuel de la fréquence de chaque combinaison de  $d_e$  et  $d_i$  à travers la surface d'une molécule, de sorte qu'ils indiquent non seulement quelles interactions intermoléculaires sont présentes, mais aussi la surface relative de la molécule correspondant à chaque type d'interaction.

## Partie B

Etude des complexes  $[MX]^{-n}(4\text{-DMAP})^{+n}$   
( $X = \text{Cl}, \text{F}$ ;  $M = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Si}$ )

# Chapitre I

Bis [4-(Dimethylamino)pyridinium] tetrachloridocuprate(II)

## Introduction:

La synthèse et l'étude structurale de certains complexes de Cu(II) comme atome centrale avec les bases puriques et pyrimidiques comme ligands ont été largement élucidées [74]. La complexation de ces ions métalliques avec la 4-DMAP a fait l'objet de beaucoup d'investigation en l'occurrence: 1-(4-Cyanobenzyl)-4-diméthylaminopyridinium, bis(maleonitriledithiolato)copper (II) [75], bis(4-diméthylaminopyridinium) tribromocuprate (I) et bis(4-diméthylaminopyridinium)tetrabromocuprate (II) [76], 1-benzyl-4-diméthylaminopyridinium tetrachlorocuprate (II) et 1-(4-fluorobenzyl)-4-diméthylaminopyridinium tetrachlorocuprate (II) [77].

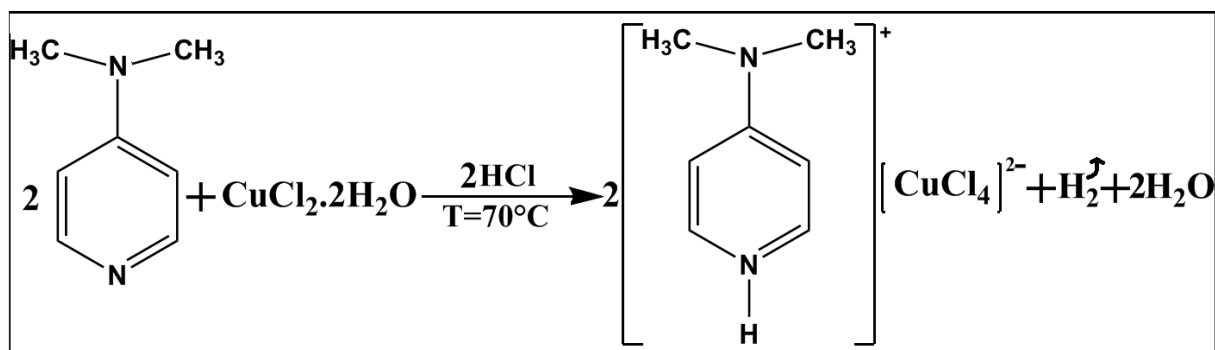
La structure cristalline du composé bis [4-(Diméthylamino)pyridinium] tetrachloridocuprate (II) a été déterminée pour la première fois par S. Haddad en 2001 [76]. Le composé cristallise dans le système triclinique avec le groupe d'espace P-1, paramètres de maille :  $a = 7.7013(4)\text{\AA}$ ,  $b = 8.7917(4)\text{\AA}$ ,  $c = 15.9492(7)\text{\AA}$ ,  $\alpha = 84.7480(10)^\circ$ ,  $\beta = 84.7100(10)^\circ$ ,  $\gamma = 66.3510(10)^\circ$ ,  $V = 983.22(8)\text{\AA}^3$ . Dans notre travail on décrira la structure cristalline de façon plus précise et plus assemblée avec des applications, dont les paramètres de maille sont différentes :  $a = 12.3750(8)\text{\AA}$ ,  $b = 12.1901(8)\text{\AA}$ ,  $c = 14.1713(9)\text{\AA}$ ,  $\beta = 115.023(1)^\circ$ ,  $V = 1937.1(2)\text{\AA}^3$ .

Dans ce chapitre, nous allons étudier la structure, les propriétés spectroscopiques et thermiques et l'analyse de surface Hirshfeld du composé bis [4-(Diméthylamino)pyridinium] tetrachloridocuprate(II) pour mieux comprendre les interactions intermoléculaires présentes dans son empilement cristallin.

### I.1. Partie expérimentale :

Le composé bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tetrachloridocuprate(II) de formule  $(C_7H_{11}N_2)_2[CuCl_4]$  est formé à partir d'un mélange équimolaire de ligand DMAP (4mmol, 0.05g) et de chlorure de cuivre dihydraté  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (4mmol, 0.07g) dans l'eau en présence de l'acide chlorhydrique. L'évaporation rapide de la solution conduit à l'obtention de monocristaux de taille et de qualité convenables pour la diffraction des rayons X.

Le schéma réactionnel de la synthèse est présenté ci-dessous :



**Schéma B.I. 1:** Synthèse du complexe : bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tetrachloridocuprate(II).

## I.2. Propriétés spectroscopiques

### I.2.1. La spectroscopie Infrarouge et Raman:

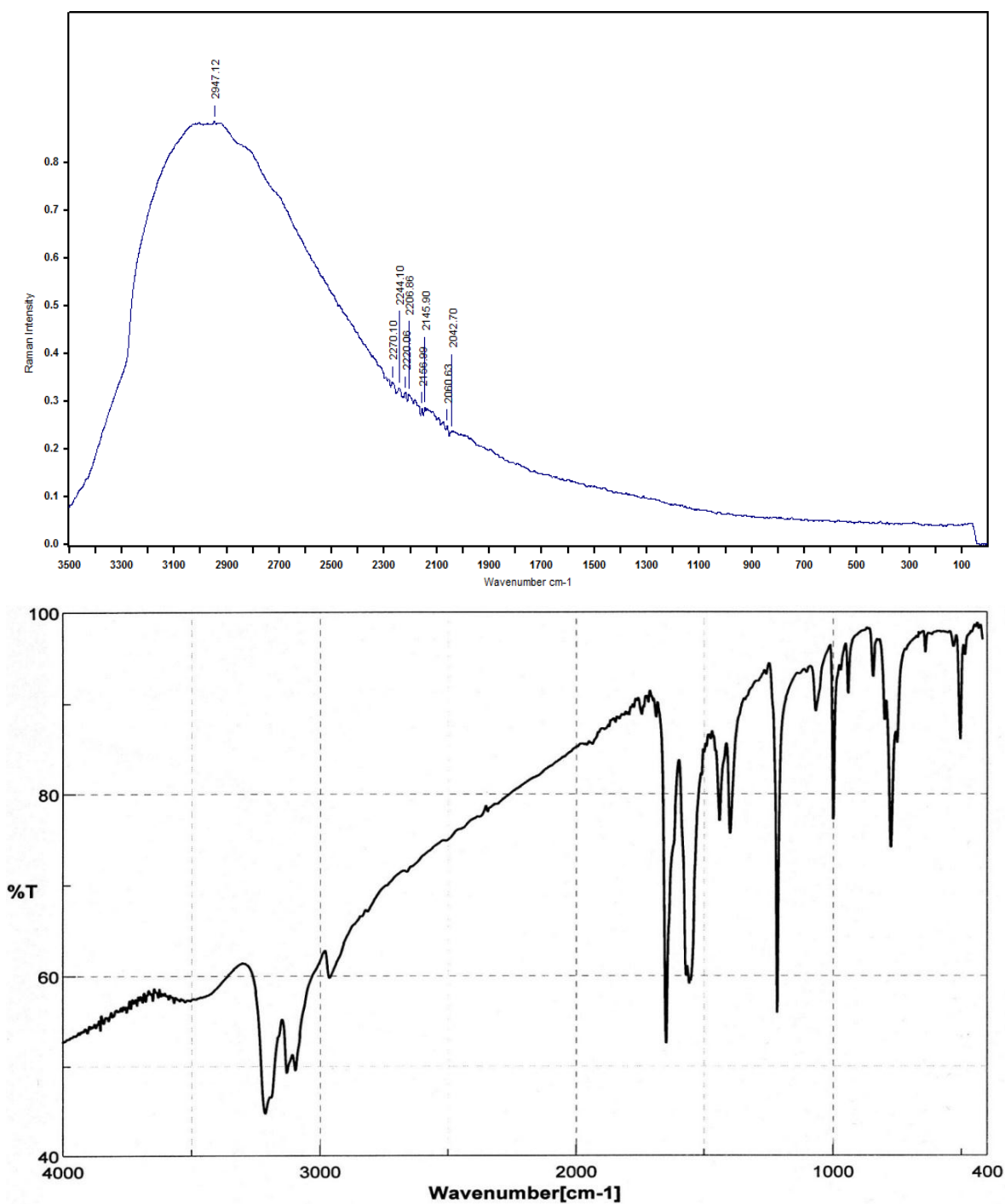
Le spectre infrarouge du composé bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tetrachloridocuprate (II), étudié entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , réalisé sur des pastilles contenant le produit broyé dispersé dans une matrice de KBr (1% en masse de composé environ) à température ambiante a été enregistré sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier JASCO 460 plus.

Le spectre obtenu (Figure B.I.1) affiche des bande d'absorption à 2962 $\text{cm}^{-1}$  correspondante aux vibrations d'élongation asymétriques de la liaison C-H du groupement  $\text{CH}_3$ , à 3097 et 3129 $\text{cm}^{-1}$  des vibrations d'élongation de la liaison C-H du cycle aromatique et à 3212  $\text{cm}^{-1}$  vibration d'élongation de la liaison N-H. L'absorption qui correspond aux vibrations de déformation N-H est située à 1648 $\text{cm}^{-1}$ .

Deux vibrations de déformation du groupement  $\text{CH}_3$  sont observées à 1440 et 1400 $\text{cm}^{-1}$  et les fréquences dans la région 1216-1066 $\text{cm}^{-1}$  reviennent aux vibrations  $\nu(\text{C-N})$  et  $\nu(\text{C-C})$ .

Sur le spectre IR de 4-DMAP, deux bandes d'absorption sont observées aux environs de 1569 et 1558  $\text{cm}^{-1}$ , elles correspondent respectivement aux bandes de vibration d'élongation de la liaison C=C et C=N. Après complexation, ces deux bandes décalent et apparaissent vers 1445 et 1602 $\text{cm}^{-1}$ , respectivement [78].

Le spectre Raman de composé bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tetrachloridocuprate(II) est enregistré entre 50 et 3500 $\text{cm}^{-1}$ . Le composé possède un  $\nu(\text{C-H})$  à 2947 $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure B.I. 1:** Spectres IR (en bas) et Raman (en haut) de complexe.

Dans le **Tableau B.I.1**, on résume les plus importantes fréquences vibrationnelles et leurs valeurs comparatives entre IR et Raman.

**Tableau B.I. 1:** Fréquences justificatives sur les spectres IR et Raman pour le composé  $(C_7H_{11}N_2)_2[CuCl_4]$ , en  $cm^{-1}$ .

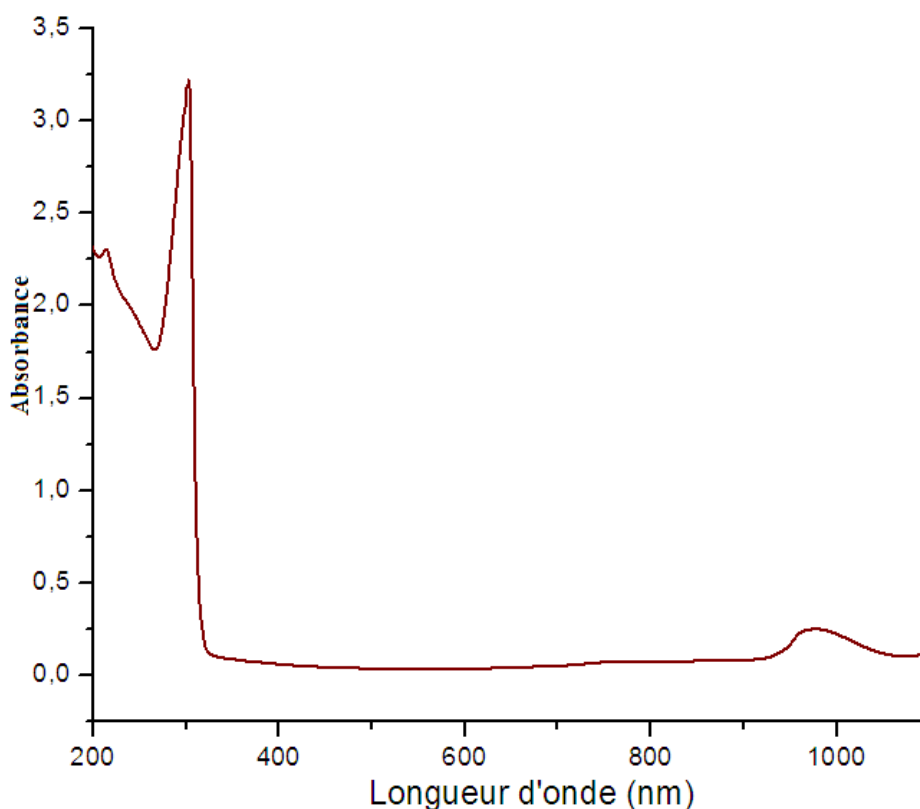
Vibration	$(C_7H_{11}N_2)_2[CuCl_4]$	
	IR ( $cm^{-1}$ )	Raman ( $cm^{-1}$ )
$\nu$ (N-H)	3212	/
$\nu$ (C-H) aromatique	3129-3097	/
$\nu_{as}$ (C-H) méthyle	2962	2947
$\delta$ (N-H)	1648	/
$\nu$ (C=C, C=N)	1569-1558	/
$\delta$ (C-H) méthyle	1440-1400	/
$\nu$ (C-C, C-N)	1216	/
$\delta$ CH <sub>3</sub> Hors plan	774	/

### I.2.2. La spectrophotométrie UV-Visible :

Dans le visible, le spectre du complexe signale deux bandes, la première aux environs de 303nm due au transfert de charge ligand-métal et la deuxième située vers 972nm correspond à la transition d-d du cuivre (Tableau B.I.2, Figure B.I.2).

**Tableau B.I. 2:** Bandes principales du spectre électronique du complexe.

$\lambda$ (nm)	Transition
303	L $\rightarrow$ M
972	d - d



**Figure B.I. 2:** Spectre électronique d'absorption du complexe.

### I.2.3. Les propriétés physique et analytique du complexe :

Le complexe synthétisé est solide et stable à l'air et à température ambiante. Son point de fusion est de 220°C.

Des tests de solubilité sur le complexe révèlent que le complexe est soluble dans l'eau, dans le méthanol et dans l'éthanol, mais il est insoluble dans le DMSO. La conductivité molaire de complexe déterminée dans une solution aqueuse de concentration  $10^{-3}M$ , indique qu'il est non électrolyte.

**Tableau B.I. 3:** Propriétés analytique et physique de complexe de bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tetrachloridocuprate(II).

Complexe	Couleur	P.F (°C)	Conductivité ( $\mu S/cm$ )	
Cu(II)	Jaune	220	14.7	
<b>%C (Cal)</b>	<b>%H (Cal)</b>	<b>%N (Cal)</b>	<b>%Cl (Cal)</b>	<b>%Cu (Cal)</b>
37.23	4.91	12.40	31.39	14.07

## I.3. Etude cristallographique

## I.3.1. Enregistrements des intensités :

Les intensités diffractées par un monocristal de couleur jaune et de dimensions ( $0.13 \times 0.12 \times 0.10 \text{ mm}^3$ ) ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique, Bruker APEXII CCD utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  de Mo. ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau B.I. 4:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement de la structure à base de cuivre.

<b>Données cristallographiques et physiques</b>	
Formule chimique	$[\text{CuCl}_4]^{2-}, 2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+$
Masse molaire (g/mol)	451.71
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace N	C2/c, (15)
a(Å)	12.3750(8)
b(Å)	12.1901 (8)
c(Å)	14.1713 (9)
$\beta$ (°)	115.023 (1)
V(Å <sup>3</sup> )	1937.1 (2)
Z	4
dcal (g/cm <sup>3</sup> )	1.549
Radiation	Mo $K\alpha$
Longueur d'onde(Å)	0.71073
Facteur d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	1.68
Température (K)	150
Dimensions du monocristal (mm <sup>3</sup> )	0.13*0.12*0.10
Forme	Cube
Couleur	Jaune
<b>Condition d'enregistrement des données de diffraction</b>	
Diffractomètre	Bruker APEXII CCD
Limites en $\theta$ (°)	2.5–34.7°
Limites h, k, l	$h = -19 \rightarrow 19; k = -18 \rightarrow 18; l = -22 \rightarrow 22$
Réflexions mesurées	12787
Réflexions indépendantes	3895
Réflexions $I > 2\sigma(I)$	3389
$R_{\text{int}}$	0.017
<b>Résultats d'affinement</b>	
R	0.021
$R_w$	0.059
GOF	1.05
Nombre de paramètres affinés	107
$\Delta\rho_{\text{max}}$ et $\Delta\rho_{\text{min}}$	$0.556 \text{ e\AA}^{-3}$ et $-0.237 \text{ e\AA}^{-3}$

### I.3.2. Résolution et affinement de la structure :

bis[4-(diméthylamino)pyridinium] tetrachloridocuprate(II) a été résolue dans le système monoclinique avec le groupe d'espace C2/c à l'aide de la chaîne de programme WinGX [79]. Les premières solutions ont été proposées par le programme SIR 2002 [80].

L'affinement final en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes a conduit aux facteurs de fiabilité non pondéré et pondéré suivants :  $R = 0.021$ ,  $R_w = 0.059$  et avec une estimée de la variance  $GOF = 1.05$ .

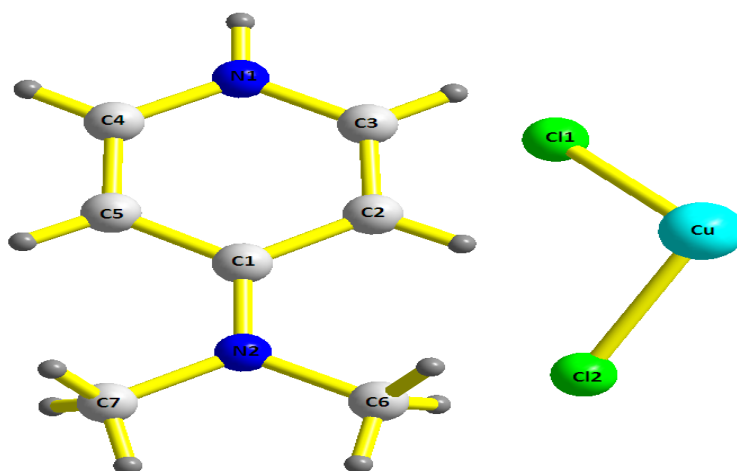
Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de densité électronique tridimensionnelles, après une série d'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés à l'aide de SHELXL97 [81].

A ce stade d'affinement une Fourier différence ne révèle aucun pic significatif ( $\Delta\rho_{\max} = 0.55 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ).

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotopiques et anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont donnés dans l'annexe 2.

### I.3.3. Description de la structure :

L'unité asymétrique du composé bis[4-(diméthylamino)pyridinium] tetrachloridocuprate(II), est constituée d'un ligand organique protoné à savoir :  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+$  et la moitié du complexe métallique  $[\text{CuCl}_4]$  (Figure B.I.3).



**Figure B.I. 3:** L'unité asymétrique du complexe.

La structure de ce composé est formée d'un réseau cationique et d'un réseau anionique liés par des liaisons hydrogène intermoléculaires.

L'édifice cristallin peut être décrit comme une alternance de couches cationiques et anioniques, ces couches sont parallèles le long de l'axe c. Les couches anioniques se situent à :

$c = 1/4, 3/4$  et les couches cationiques viennent s'insérer entre ces couches et se place à :  $c = 0, 1/2$  (Figure B.I.4).

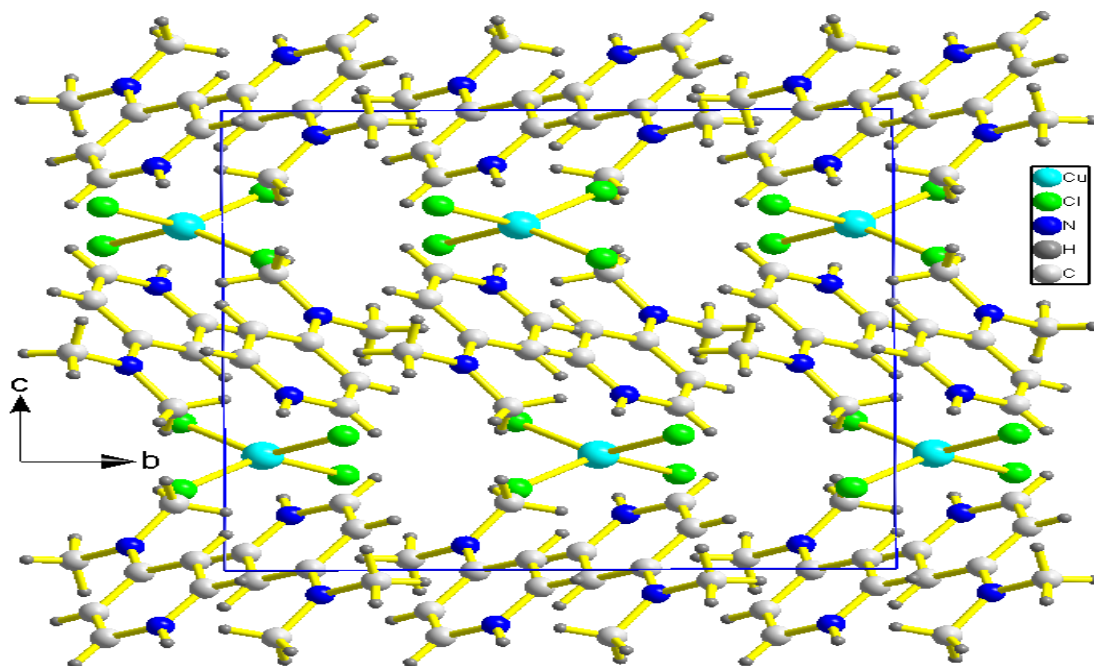


Figure B.I. 4 : Projection de la structure selon le plan (c, b).

### I.3.3.a. La partie anionique :

Le cuivre occupe la position spéciale 4e du groupe d'espace C2/c. La sphère de coordination de l'ion définit un tétraèdre déformé (Figure B.I.5). Cette distorsion est due à l'effet Jahn-Teller souvent observée dans des complexes à base de cuivre (II). Les distances Cu-Cl varient entre 2,249 et 2,259Å et les angles Cl-Cu-Cl sont compris dans l'intervalle  $[94,94^\circ - 104,03^\circ]$  (Tableau B.I.5). Ces valeurs sont comparables avec ceux relevés de la littérature.

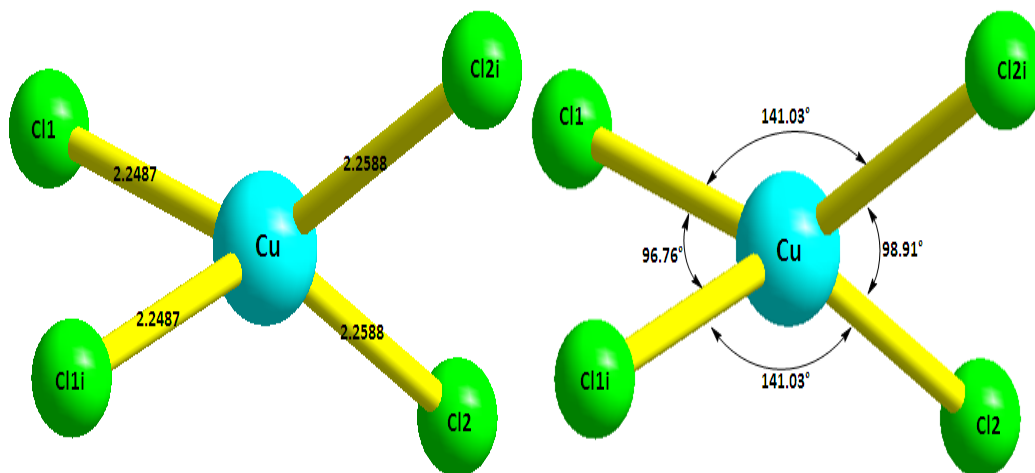
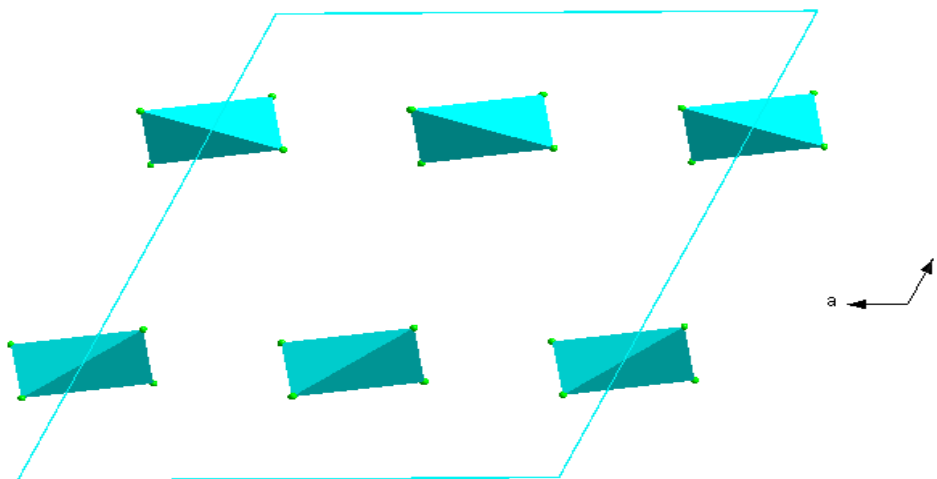
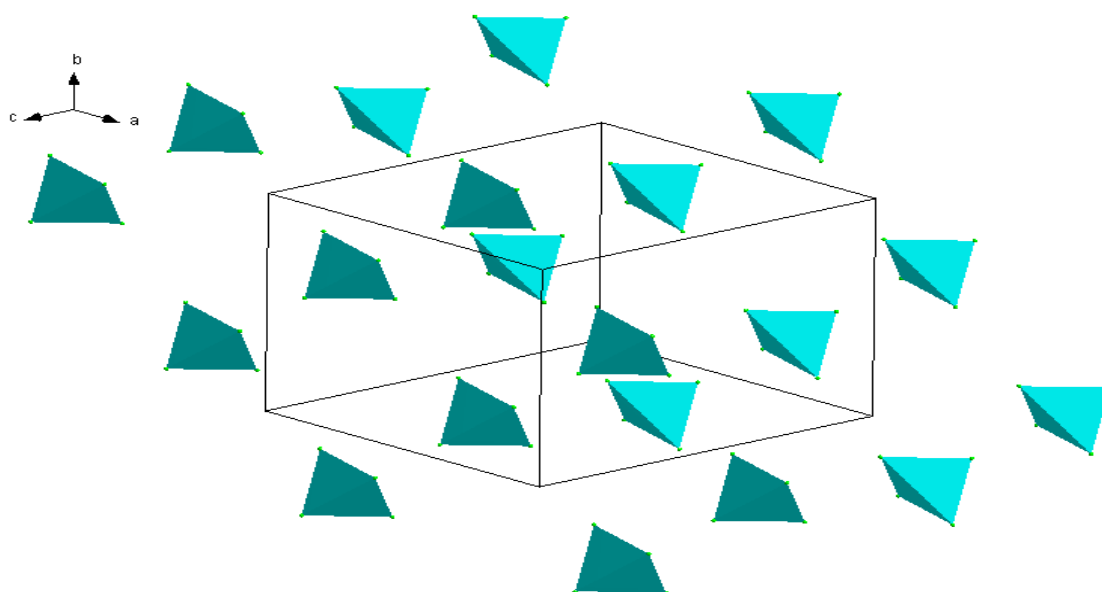


Figure B.I. 5: Géométrie, distances et angles dans l'entité anionique.

Tableau B.I. 5: Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans les tétraèdres  $\text{CuCl}_4$ .

Atomes	Distances(Å)	Atomes	Angles(°)	Atomes	Angles(°)
Cu—Cl1 <sup>1</sup>	2.2487 (3)	Cl1 <sup>1</sup> —Cu—Cl2 <sup>1</sup>	94.94 (1)	Cl1—Cu—Cl1 <sup>1</sup>	96.76 (1)
Cu—Cl2 <sup>1</sup>	2.2588 (3)	Cl1—Cu—Cl2 <sup>1</sup>	141.03 (1)	Cl1 <sup>1</sup> —Cu—Cl2	141.03 (1)
Cu—Cl1	2.2487 (3)	Cl1—Cu—Cl2	94.94 (1)	Cl2—Cu—Cl2 <sup>1</sup>	98.91 (1)
Cu—Cl2	2.2588 (3)	<b>Code de symétrie : (i) -x, y, -z+1/2</b>			

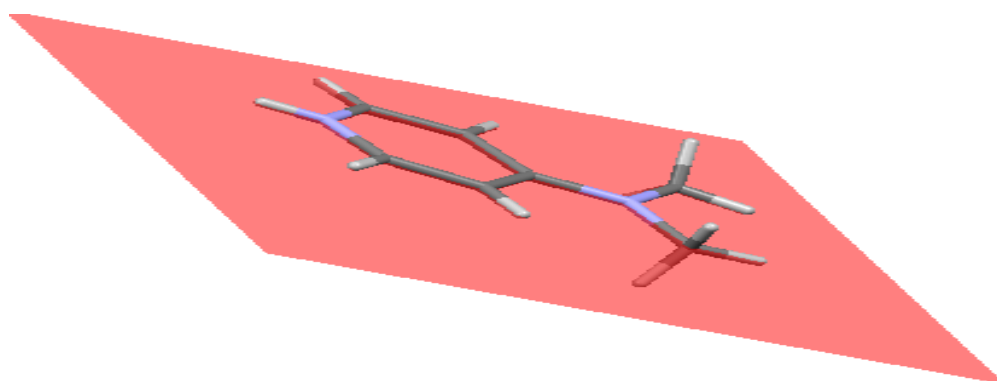
Les tétraèdres  $\text{CuCl}_4$  se développent en couche parallèle au plans (a, b) le long de l'axe c à  $c = 1/4, 3/4$  (Figure B.I.6). L'inclinaison des tétraèdres est différente d'une couche a l'autre sur le plan (111) (Figure B.I.7).

Figure B.I. 6: Projection des polyèdre  $\text{CuCl}_4$  sur le plan(a, c).Figure B.I. 7: Projection des polyèdre  $\text{CuCl}_4$  sur le plan(111).

**I.3.3.b. La partie cationique :**

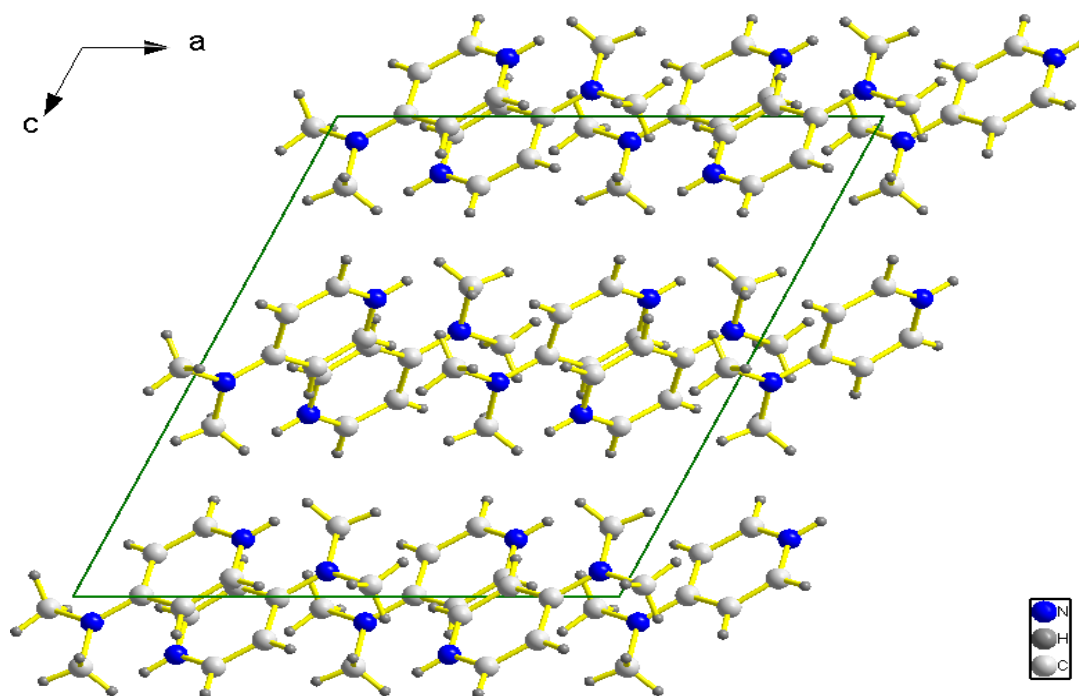
La partie cationique de ce composé hybride est formée d'une entité organique (4-DMAP) une fois protonée sur l'atome N1 du cycle.

La molécule est quasiment plane, avec une très faible déviation des atomes par rapport à ce plan. Les déviations les plus importantes sont respectivement de  $-0.0557\text{\AA}$  pour C6,  $0.0509\text{\AA}$  pour C7 comme le montre la (Figure B.I. 8).



**Figure B.I. 8:** Plan du cation 4-DMAPH<sup>+</sup> dans la structure de bis[4-(diméthylamino)pyridinium] tetrachloridocuprate(II).

La (Figure B.I.9) montre que l'entité organique s'enchaînent donnant naissance à des chaînes cationiques qui se déploient le long de l'axe **a** et qui se répètent périodiquement suivant l'axe **c**. La projection de l'entité cationique sur le plan (a, b) formant des tunnels au sommés et au centres de la maille (Figure B.I.10).



**Figure B.I. 9:** Disposition des couches cationiques sur le plan (a, c).

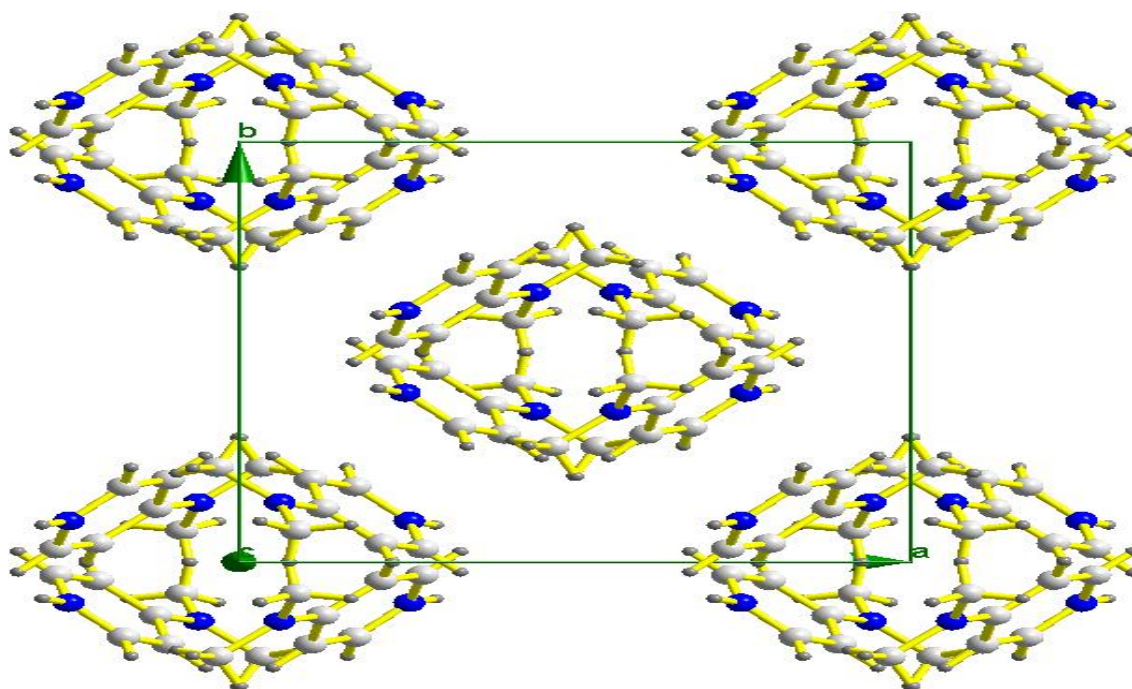


Figure B.I. 10: Disposition des couches cationiques sur le plan (a, b).

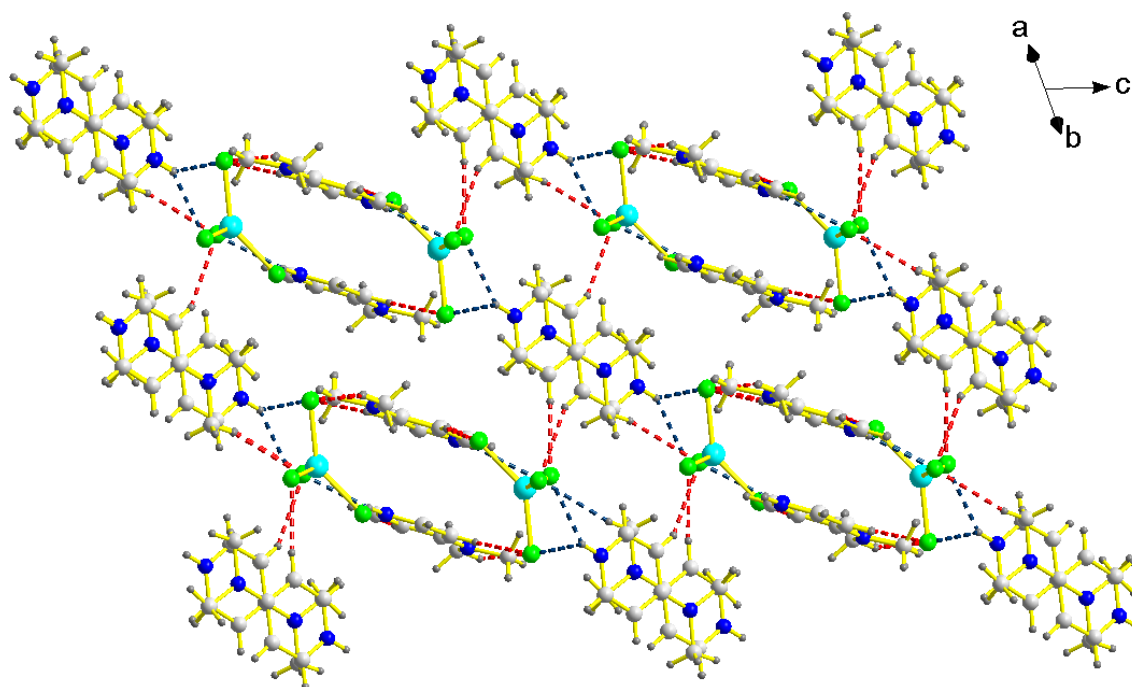
#### I.4. Les liaisons hydrogène:

Dans la structure du composé bis[4-(diméthylamino)pyridinium] tétrachloridocuprate(II), la cohésion entre les parties inorganiques et organiques est assurée par un ensemble de liaisons hydrogène de type : N-H...Cl et C-H...Cl. La théorie de Bernstein [82], nous a permis de bien comprendre la cohésion de la structure ionique (Figure B.I.11). L'ensemble des liaisons est reporté dans le tableau B.I. 6:

Tableau B.I. 6: Liaisons hydrogène dans le complexe bis[4(Diméthylamino)pyridinium]tétrachloridocuprate(II) générés par PLATON[83].

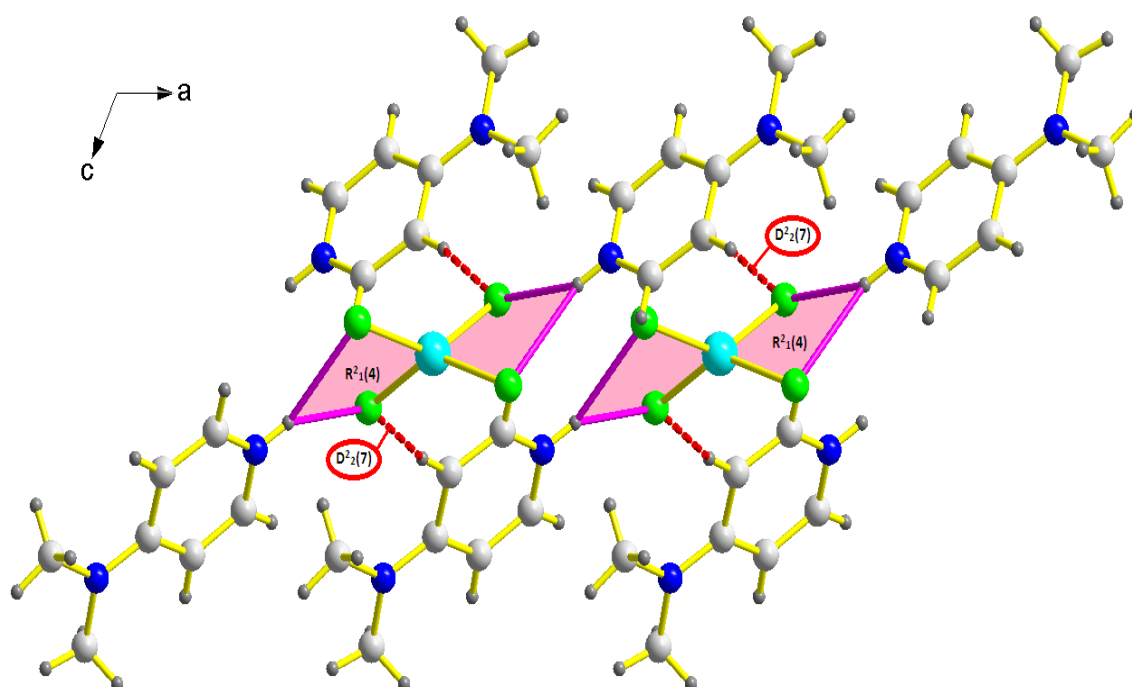
D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D—H...A(°)
N2-H2...C11	0.86	2.55	3.2264(11)	136
N2-H2...C12	0.86	2.55	3.2760(10)	143
C2-H2A...C11 <sup>i</sup>	0.93	2.67	3.5790(11)	167
C5-H5...C12 <sup>ii</sup>	0.93	2.80	3.6501(11)	152
C11-H11B...C12 <sup>iii</sup>	0.96	2.82	3.6850(13)	150

Code de symétrie : (i)  $x + 1/2; y + 1/2; z$ ; (ii)  $x; -y; z - 1/2$ ; (iii)  $x + 1/2; -y + 1/2; z - 1$ .



**Figure B.I. 11:** Développement du réseau des liaisons hydrogène cation-anion.

Les interactions intermoléculaires entre la partie organique et inorganique donnent une grande stabilité à cet édifice cristallin. Elles se regroupent sous formes de plusieurs types : des cycles entre cation-anion notés :  $R^2_1(4)$  pour les N-H...Cl et des chaînes finies  $D^2_2(7)$  pour les C-H...Cl (Figure B.I.12).



**Figure B.I. 12:** Les liaisons hydrogène de type N-H...Cl et C-H...Cl.

### I.5. Les interactions $\pi$ - $\pi$ :

Les centroïdes des cycles de la partie organique sont reliés entre eux par des fortes interactions de type  $\pi$ - $\pi$  renforçant la cohésion dans l'édifice cristallin. La distance inter plan  $CgI$ - $CgI$  dans ce composé est de 3.787(7) Å (Figure B.I.13) avec  $CgI$  : le centre de gravité du cycle pyrédénique.

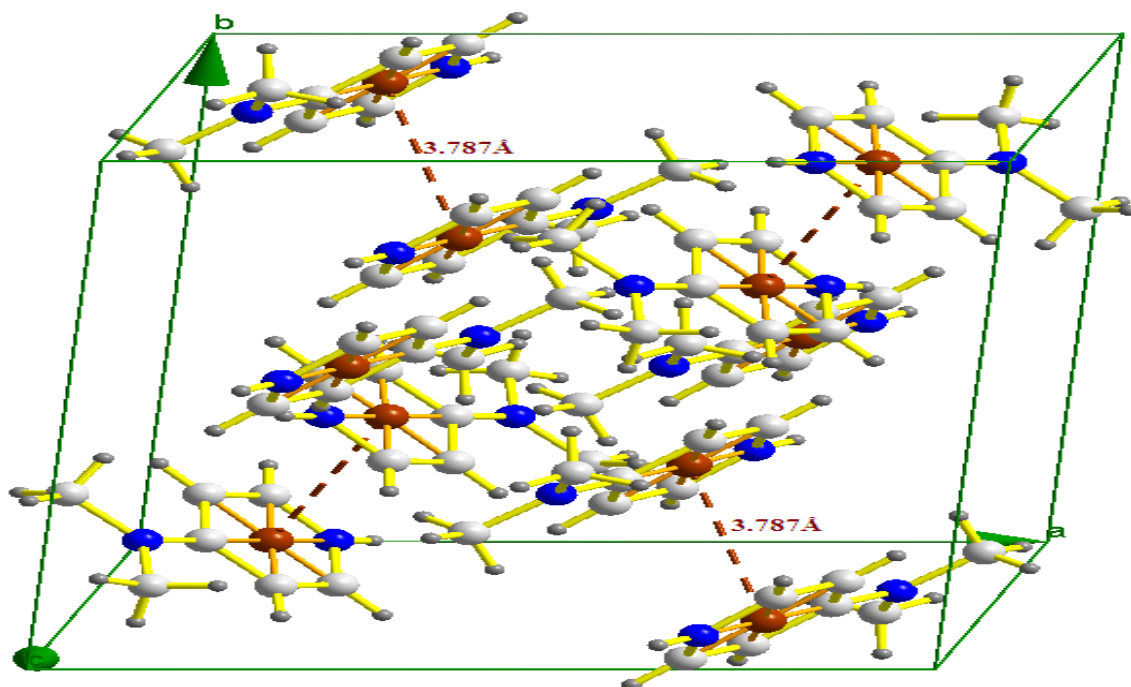
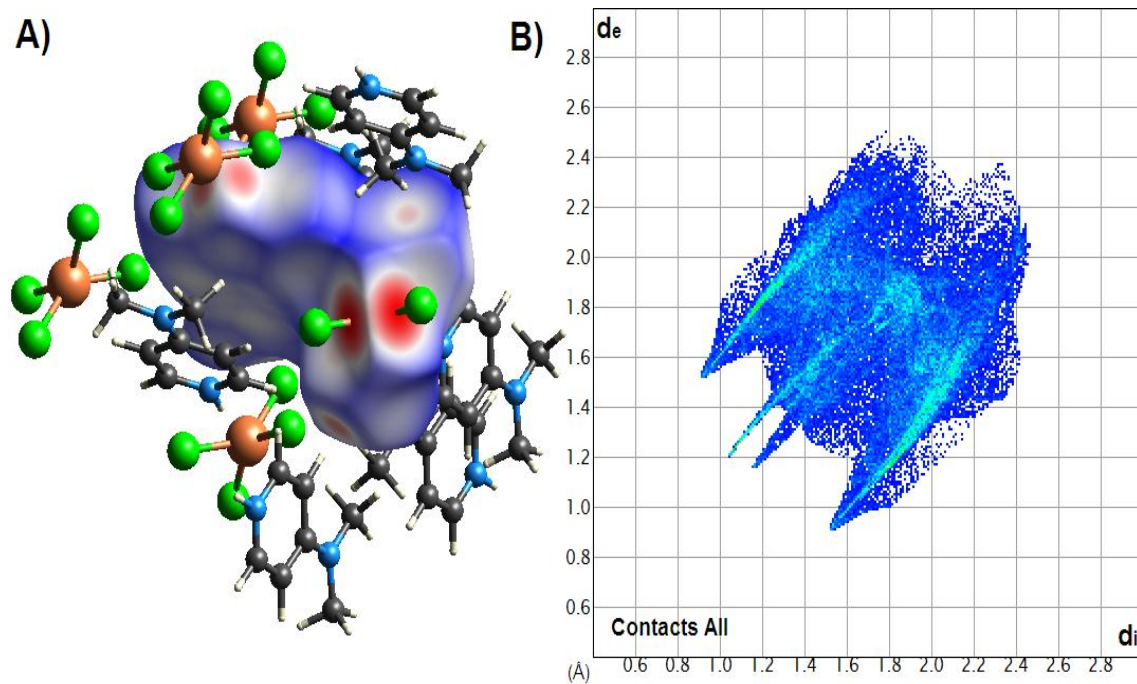


Figure B.I. 13: Interactions de type  $\pi$ - $\pi$ .

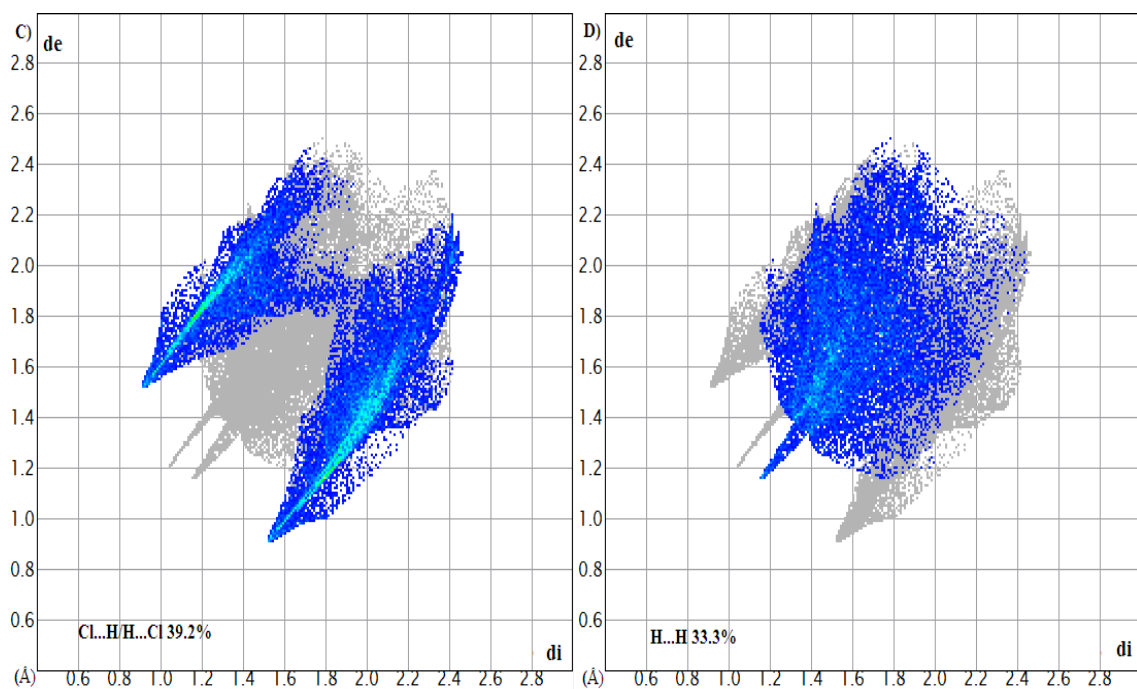
### I.6. Analyse de surface Hirshfeld :

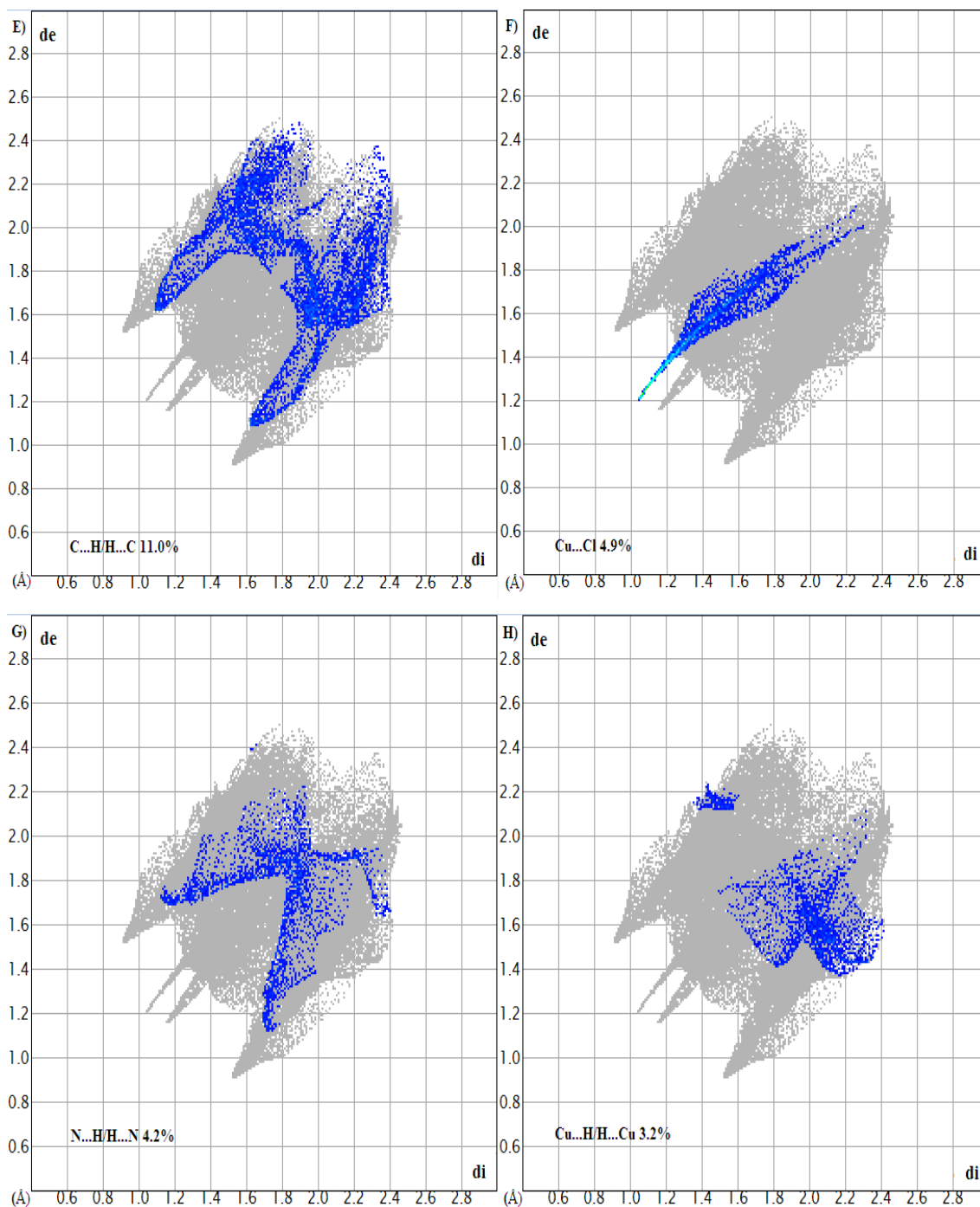
L'analyse de la surface Hirshfeld entourant le complexe permet de mettre en évidence les contacts ayant lieu entre les molécules de l'unité asymétrique situées sous la surface et les molécules avoisinantes ainsi qu'entre les différentes entités anioniques et/ou cationiques avec leurs environnements moléculaires séparément (Figure B.I.14.A).

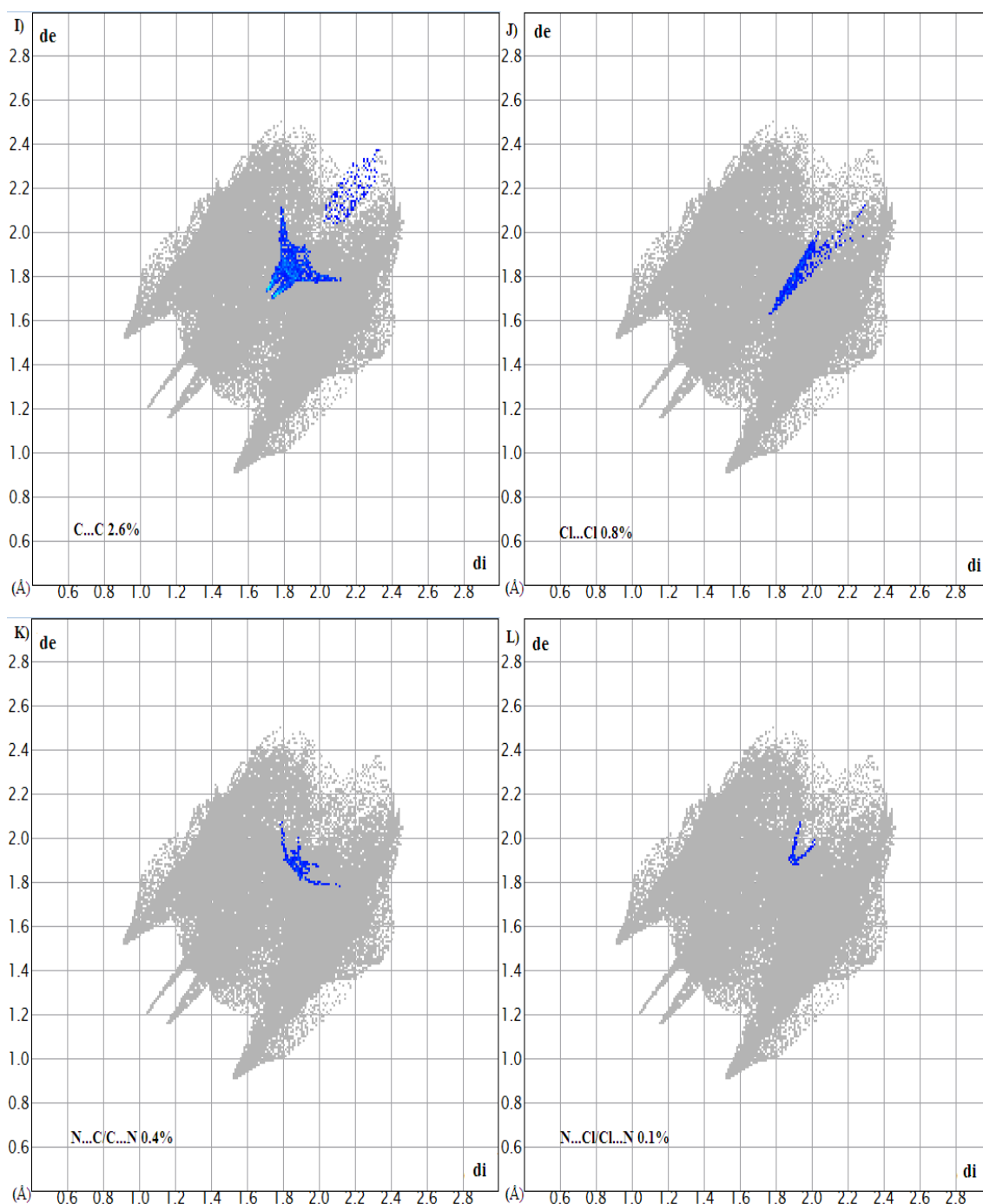
L'examen des graphiques 2D permet de mettre en évidence les atomes participant à des contacts rapprochés (Figure B.I.14.B). De plus, l'analyse de ces graphiques permet de relier des valeurs numériques aux surfaces précédemment décrites. Cependant, les empreintes digitales dépeintes aux (Figure B.I.15.C-L) définissent la contribution des différents contacts intermoléculaires à la SH totale du cation dominée par ceux de type H...Cl/Cl...H (39,2%) et H...H (33,3%). D'autres contributions sont cités dans l'ordre décroissant du pourcentage : C...H/H ...C (11%), Cu... Cl (4,9%), N...H/H ...N (4,2%), Cu...H/H ...Cu (3,2%), C...C (2,6%), Cl... Cl (0,8%), C...N/N ...C (0,4%) et Cl... N/N...Cl (0,1%).



**Figure B.I. 14:** Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D (B) autour de la surface Hirshfeld englobant







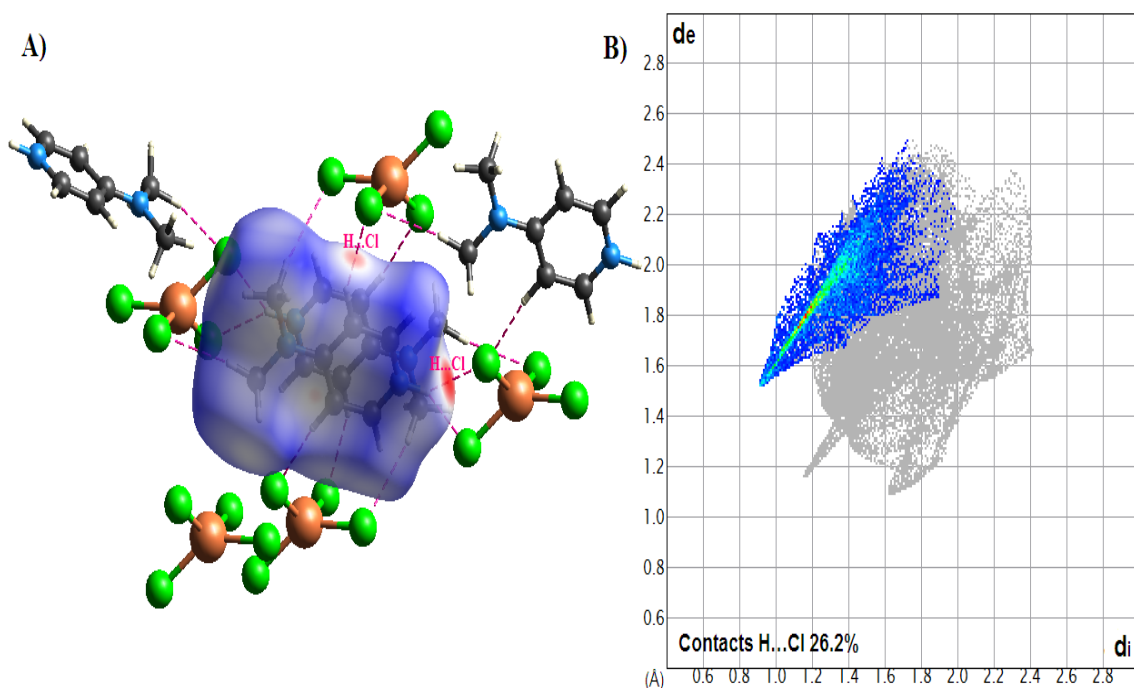
**Figure B.I. 15:** Contact des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques.

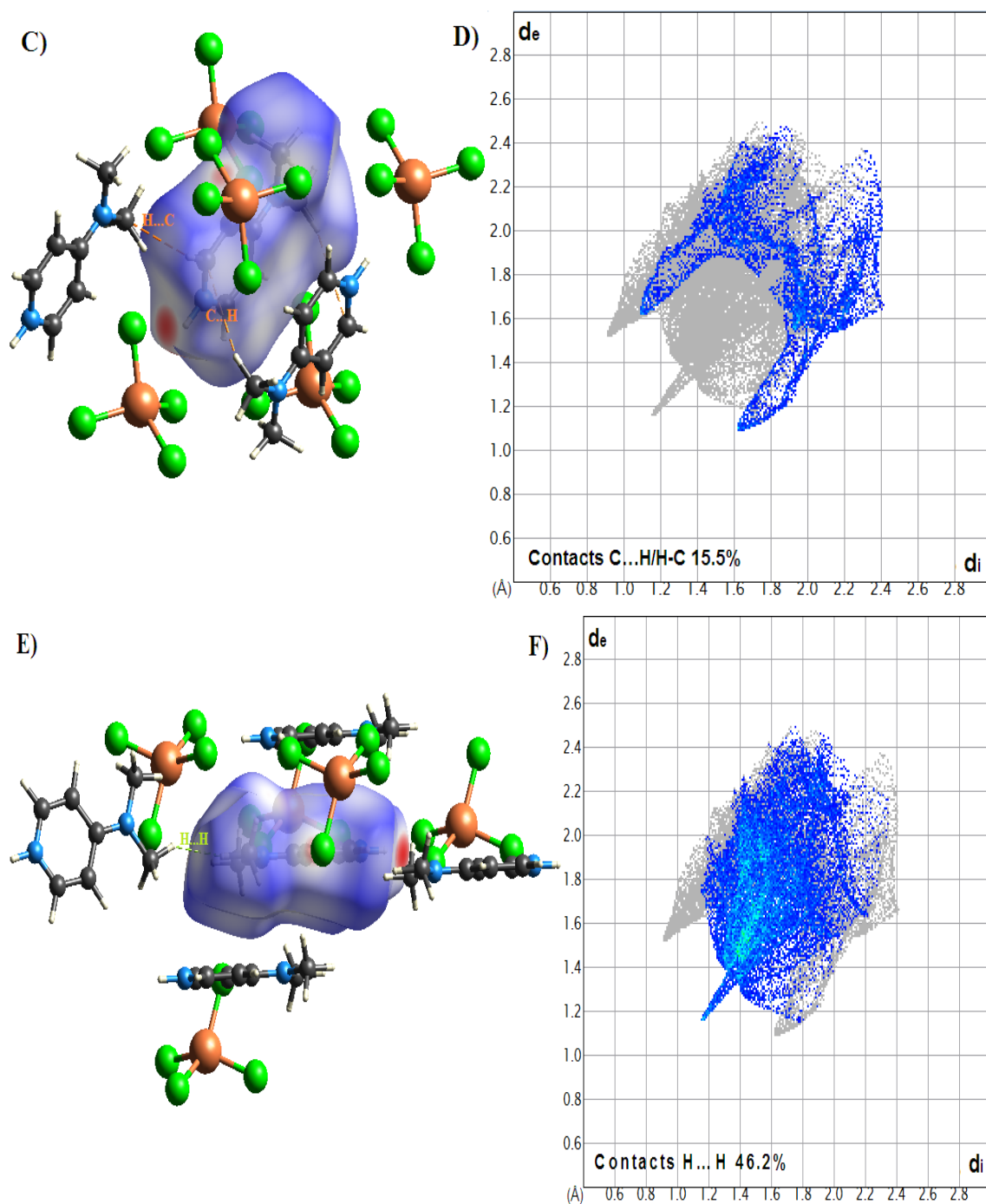
La représentation  $d_{\text{norm}}$  de la surface d'Hirshfeld construite autour des cations a mis en évidence sept taches rouges sur cette dernière. Cinq de ces contacts sont attribués aux interactions H...Cl (Figure B.I.16.A). Cependant, les deux autres taches résultent des contacts plus rapprochés ayant lieu entre des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène. Ceux-ci sont séparés par une distance 2.717Å (Figure B.I.16.C), ce qui est inférieur à la somme des rayons de van der Waals de ces atomes (2.90Å).

La (Figure B.I.16.E) illustre les contacts rapprochés H...H qui ont lieu entre les cations situés dans deux tranches voisines. Une distance de 2.314Å sépare les atomes d'hydrogène, ce qui est inférieur à la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés (2.40Å).

La (Figure B.I.16.B) exhibe un graphique 2D répertoriant les distances « $d_i$ » et « $d_e$ » entre les atomes d'hydrogènes cationiques logés à l'intérieur de la SH et les chlorures anioniques situés à son extérieur. La distribution des points issus de la relation entre « $d_i$ » et « $d_e$ » et résultants des contacts H...Cl autour des cations représente 26.2% de l'ensemble des contacts intermoléculaires présents dans le cristal. Le graphique représenté à la (Figure B.I.16.D) répertorie les paires ( $d_i$ ,  $d_e$ ) des contacts entre les atomes d'hydrogène et carbone. L'extrémité de la pointe est localisée sur le point ( $d_i = 1.09\text{Å}$ ,  $d_e = 1.62\text{Å}$ ). Comme ces valeurs sont inférieures au rayon de van der Waals d'hydrogène et carbone (2.90Å), il y a là des contacts rapprochés entre les atomes étudiés.

Le graphique de la (Figure B.I.16.F) illustre la relation existant entre les atomes d'hydrogène situés des deux cotés de la SH englobant les cations. L'emploi de la couleur verte concentrée au niveau de la diagonale de l'empreinte digital met en évidence la densité des interactions H...H en cette zone, dont l'extrémité gauche correspond à des valeurs de « $d_i$ » et « $d_e$ » inférieurs à 1.20Å. L'extrémité de la zone représentée dans ce graphique est localisée sur le point ( $d_i = 1.15\text{Å}$ ,  $d_e = 1.16\text{Å}$ ).



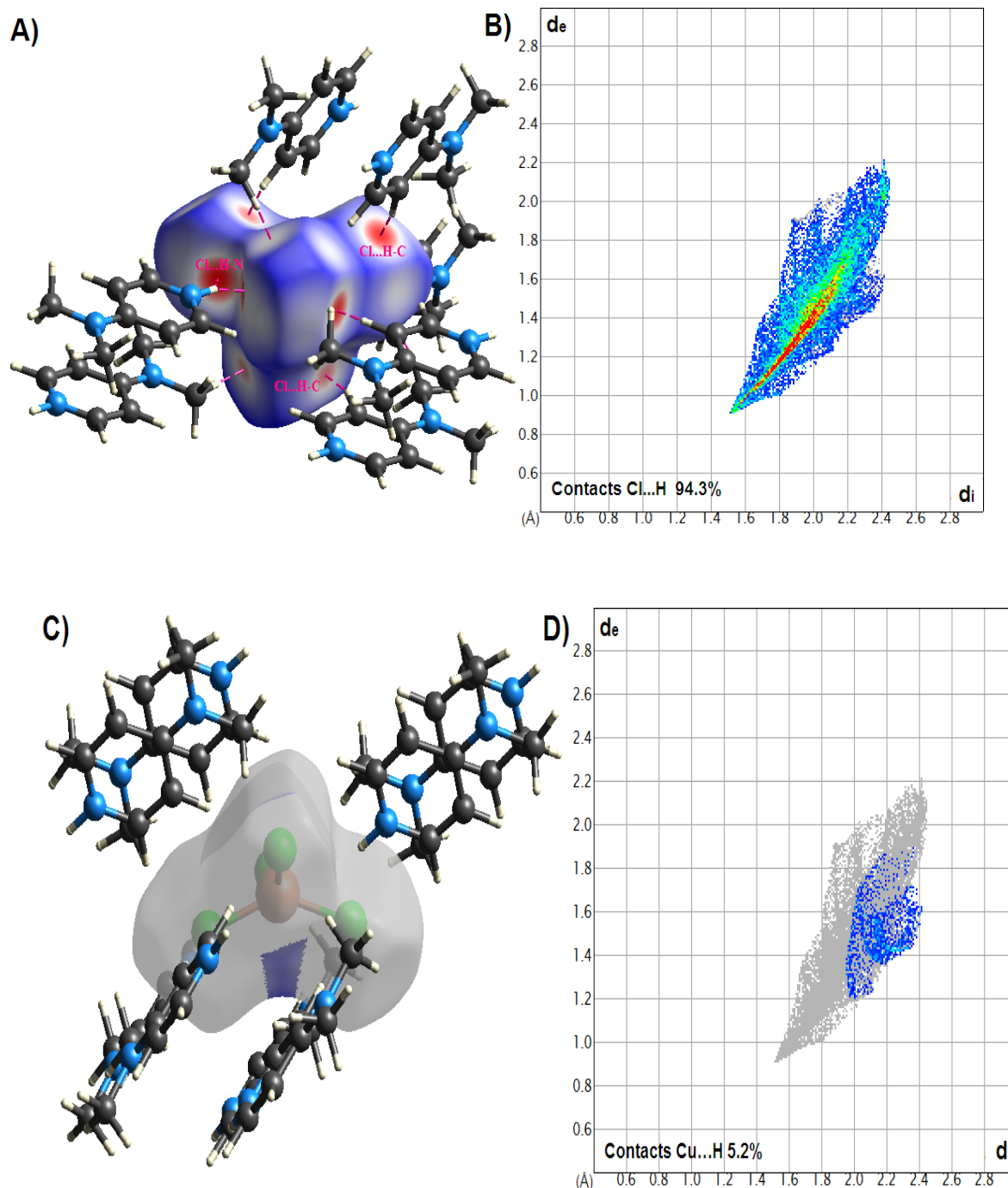


**Figure B.I. 16:** Environnement moléculaire (A, C, E) et Empreinte 2D(B,D, F) autour des cations de la surface Hirshfeld englobant

L'examen du mode de représentation  $d_{\text{norm}}$  autour des anions (Figure B.I.17.A) a permis de noter la présence de taches rouges pouvant être assignées à des interactions de type Cl...H-N et Cl...H-C ayant lieu entre les chlorure des anions et les hydrogènes du groupement méthyle et du cycle aromatique du cation. Les distances Cl...H, variant de 2.43 à 2.67Å, sont plus inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes de chlore et

d'hydrogène (2.95Å). Les contacts Cl...H sont prédominants autour des anions en présentant 94.3% de la totalité des interactions entourant ceux-ci (Figure B.I.17.B).

En ce qui le reste de graphique (Figure B.I.17.D), il s'agit d'une représentation simplifiée considérant l'apport des contacts faibles ayant lieu entre le cuivre et l'hydrogène délimitant la SH (Figure B.I.17.C) de moins 6.0% par rapport à la totalité des interactions intermoléculaires.



**Figure B.I. 17:** Environnement moléculaire (A, C) et Empreinte 2D (B, D) autour des anions de la surface Hirshfeld englobant.

### I.7. Décomposition thermique du composé $2[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2]^+[\text{CuCl}_4]^{2-}$ :

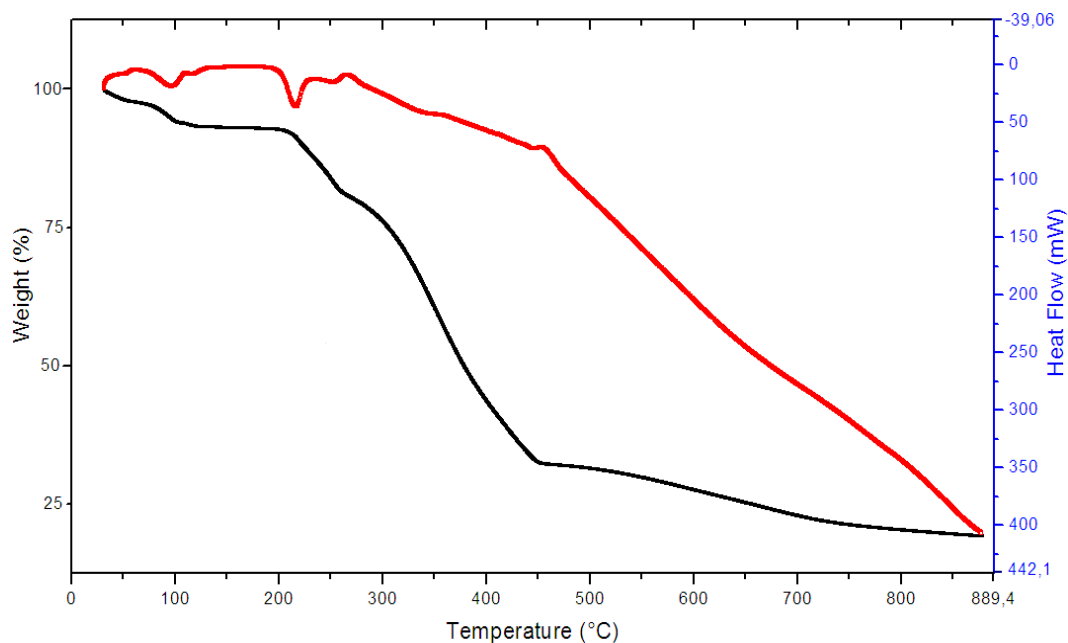
Cette méthode permet d'évaluer la stabilité thermique et de déterminer les paramètres cinétiques lors de la décomposition thermique tels que l'énergie d'activation.

L'étude thermique du composé bis[4-(diméthylamino)pyridinium] tetrachloridocuprate(II) a été effectuée par thermogravimétrie (TG) et par thermogravimétrie différentielle (TD) sur une thermobalance sous atmosphère d'azote entre la température de 30-1000°C avec une vitesse de chauffage de 10°C.min<sup>-1</sup>.

Nous pouvons observer sur ce graphique que les pertes de masse se font en cinq étapes. La première et deuxième perte de masse se produit dans l'intervalle de température allant de l'ambiante à 111°C. Cette perte de masse de 2.3% à 3.2% est due au départ des molécules d'eau.

La troisième perte de masse de 11.3% se produit dans l'intervalle 206°C-260°C. La courbe d'ATD nous montre que cette dernière correspond à un pic endothermique. Cette étape correspond donc à la décomposition du groupement méthyle.

La quatrième et dernière perte de masse de 52.7% et 12.4% se produit entre 260°C-760°C et correspond à la dégradation de cycle pyridinique et du chlorure de cuivre. Ces résultats sont intéressants puisqu'ils montrent que le complexe est stable jusqu'à 206°C.



**Figure B.I. 18:** Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du composé  $2[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2]^+[\text{CuCl}_4]^{2-}$  sous  $\text{N}_2$  avec une vitesse de chauffage de 10°C.min<sup>-1</sup>.

**Conclusion :**

Nous avons pu isoler un nouveau complexe à base de cuivre en utilisant la 4-DMAP comme ligand organique. Le complexe a été obtenu sous forme de monocristaux, la diffraction des rayons X a permis la détermination de sa structure cristalline. Le composé présenté dans ce chapitre a également été caractérisés par différentes méthodes :

- La spectroscopie IR et Raman, permettant de caractériser la présence du CH et NH.
- La spectroscopie UV-vis, permettant de caractériser les transitions d-d.
- L'analyse élémentaire de complexe.
- L'analyse du comportement thermique du composé montre que le composé est stable jusqu'à  $T=206^{\circ}\text{C}$ , puis se décompose selon un processus de cinq étapes qui s'achève à  $760^{\circ}\text{C}$ .
- L'analyse de surface Hirshfeld des contacts intermoléculaires a montré que les contacts Cl...H/H...Cl, suivis par les interactions H...H sont ceux qui dominent dans cette structure cristalline.
- La solubilité de composé dans différents solvants (aqueux et non aqueux).
- La mesure de conductivité molaire de complexe, en solution aqueuse indique qu'il s'agit d'un non électrolyte.

## Chapitre II

4-(Dimethylamino)pyridinium tetrachloridoferrate(III)

**Introduction :**

Le fer est l'un des métaux les plus abondants dans l'écorce terrestre, les moins chers et les moins toxiques. Au cours de ces dix dernières années, le nombre de réactions catalysées par des complexes de fer a cru de manière exponentielle, et une chimie très riche a été découverte [84]. En catalyse, le développement d'une chimie verte, devenu un enjeu majeur, conduit à l'utilisation de métaux abondants et peu toxiques parmi lesquels le fer [85].

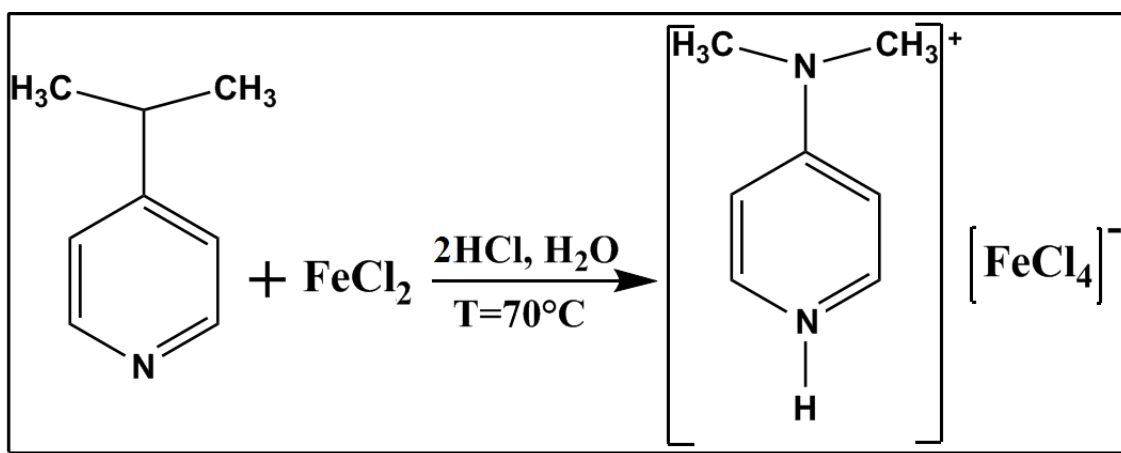
En 2015, Hui-Ting Wang et coll. ont étudié les propriétés diélectriques [86] de la 4-(Diméthylamino)pyridinium tetrachloridoferrate(III) à la base de notre publication [87].

La structure, les interactions, les propriétés spectroscopiques et l'analyse de surface Hirshfeld de ce composé sont présentées dans les sections suivantes.

**II.1. Partie expérimentale :**

Le 4-(Diméthylamino)pyridinium tetrachloridoferrate (III) a été préparé à partir d'un mélange d'une solution aqueuse de chlorure de fer, de 4-diméthylamino pyridine et d'acide chlorhydrique. Après dix jours d'une évaporation rapide, des cristaux de forme plaquette avec des faces bien définies et de couleur orange ont été obtenus. Ces cristaux ont été isolés sous un microscope optique pour la diffraction des rayons X.

Le composé a été synthétisé selon le schéma réactionnel suivant :



**Schéma B.II. 1:** Synthèse du complexe 4-(Diméthylamino)pyridinium tetrachloridoferrate (III).

➤ **Protonation du cation organique :**

Le seul site susceptible d'accepter les protons est l'azote du cycle pyridinique (Figure B.II.1).

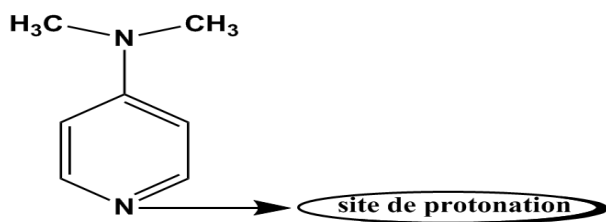
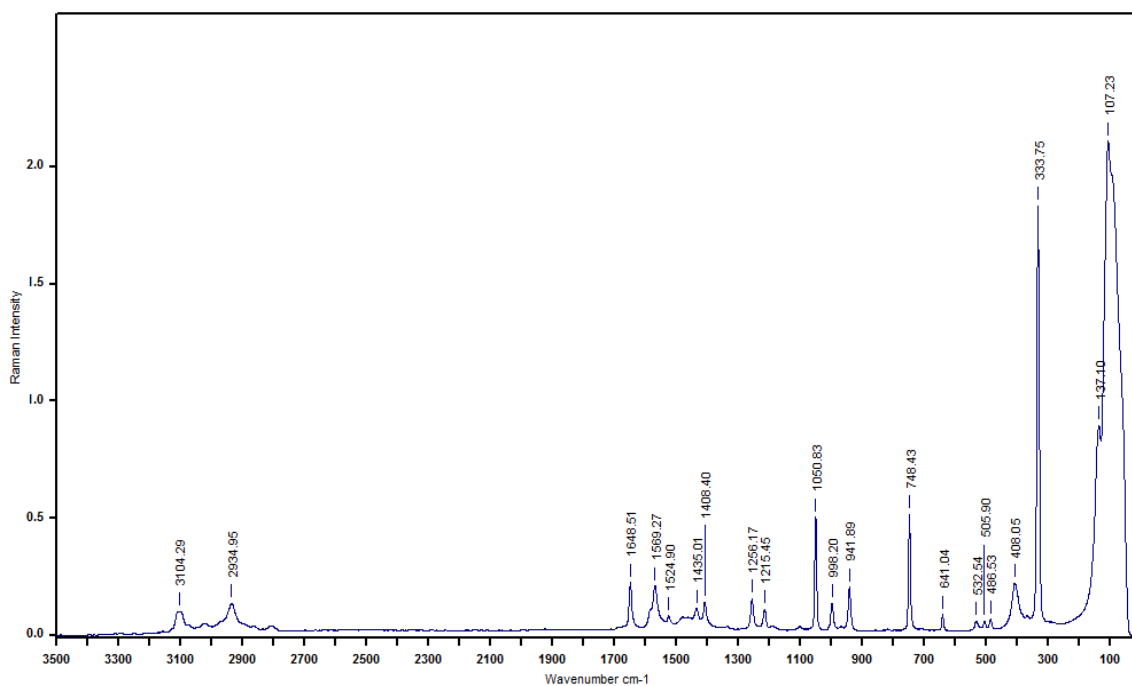


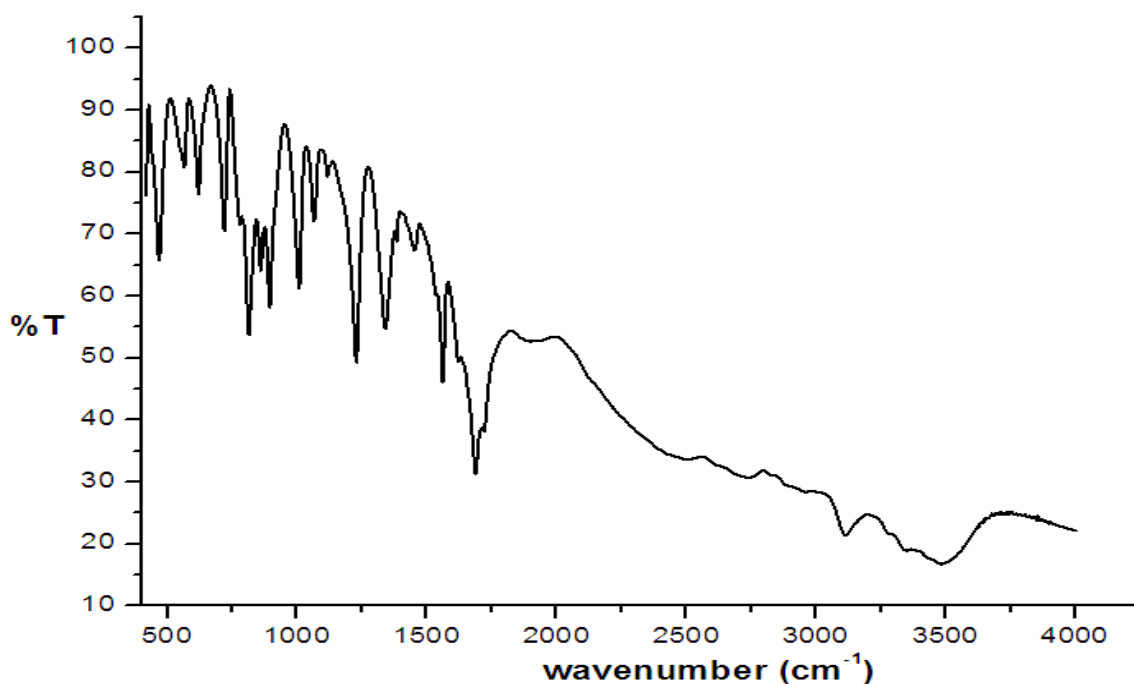
Figure B.II. 1: Site possible de la protonation de le 4-(Diméthylamino)pyridine.

## II.2. Propriétés spectroscopiques

### II.2.1. La spectroscopie Infrarouge et Raman :

La spectroscopie infrarouge (IR) et (Raman) donne une information rapide sur la présence des différents groupes. L'enregistrement IR, pour le complexe 4-(Diméthylamino)pyridinium tetrachloridoferrate(III), a été réalisé dans une fenêtre spectrale de 400 – 4000cm<sup>-1</sup> et entre 50-3500cm<sup>-1</sup> pour Raman (Figure B.II.2).





**Figure B.II. 2:** Spectres IR et Raman de complexe à base de fer.

Dans le **Tableau B.II.1**, on résume les plus importantes fréquences vibrationnelles et leurs valeurs comparatives entre IR et Raman.

**Tableau B.II. 1:** Fréquences justificatives sur les spectres IR et Raman pour  $(C_7H_{11}N_2)$ ,  $[FeCl_4]$ , en  $cm^{-1}$ .

Vibration	$(C_7H_{11}N_2)[FeCl_4]$	
	IR ( $cm^{-1}$ )	Raman ( $cm^{-1}$ )
$\nu$ (N-H)	3415	/
$\nu$ (C-H) aromatique	3156-3110	3104
$\nu_{as}$ (C-H) méthyle	2979	2934
$\delta$ (N-H)	1648	1648
$\nu$ (C=C, C=N)	1585-1567	1569-1524
$\delta$ (C-H) méthyle	1432-1402	1435-1408
$\nu$ (C-C, C-N)	1214-1064	1256-1215
$\delta$ $CH_3$ Hors plan	728	748
$\nu$ (Fe-Cl)	/	333-107

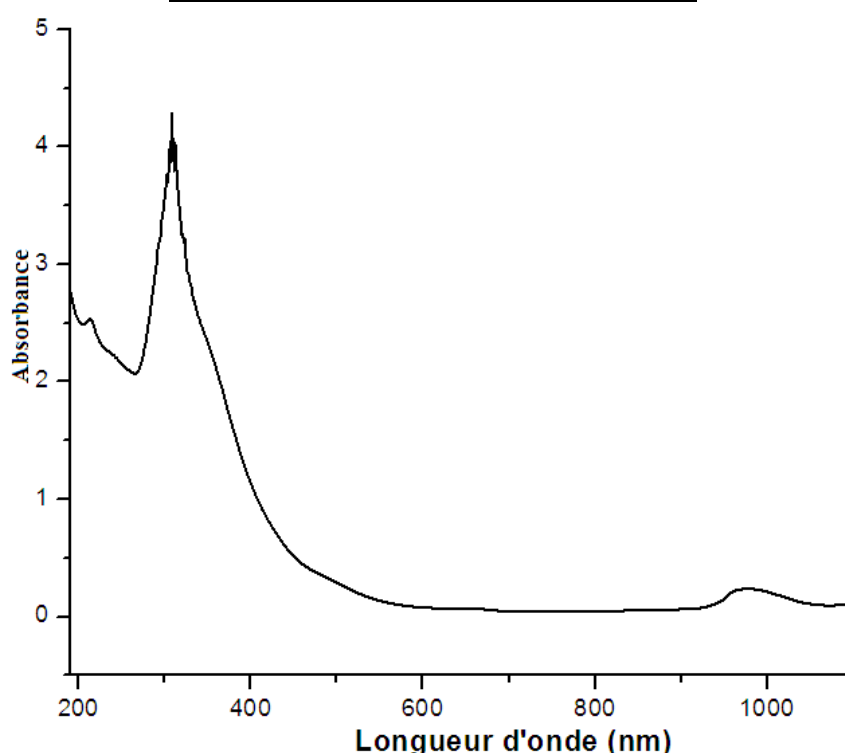
A partir de ces résultats, les deux méthodes montrent des spectres similaires. Les seules variations enregistrées entre la spectroscopie IR et Raman sont liées uniquement au déplacement de Stokes [88], déjà décrits dans la littérature. On note cependant des valeurs d'intensité différentes.

### II.2.2. Le spectre UV-Visible :

Le complexe 4-(Diméthylamino)pyridinium tetrachloridoferrate(III) présente une bande de forte intensité à 308nm qui est attribuée à un transfert de charge du ligand vers le métal. La bande de faible intensité additionnelle dans le complexe à 971nm est attribuée à des transitions de type d-d du fer (tableau B.II.2, Figure B.II.3).

**Tableau B.II. 2:** Bandes principales du spectre électronique du complexe.

$\lambda$ (nm)	Transition
308	L $\rightarrow$ M
971	d – d



**Figure B.II. 3:** Spectre électronique d'absorption du complexe

### II.2.3. Les propriétés physique et analytique du complexe :

Le complexe synthétisé est solide et stable à l'air et à température ambiante. son point de fusion est de 147°C.

Des tests de solubilité sur le complexe révèlent que le complexe est soluble dans l'eau et dans le DMSO, mais il est insoluble dans le méthanol et dans l'éthanol. La conductivité molaire de complexe déterminée dans une solution aqueuse à une concentration de  $10^{-3}$ M, indique qu'il est non électrolyte.

**Tableau B.II. 3:** Propriétés analytique et physique de complexe de 4-(Diméthylamino)pyridinium tetrachloridoferrate(III).

Complexe	couleur	P.F (C°)	Conductivité (μS/cm)	
Fe(III)	Orange	147	16.2	
%C (Cal)	%H (Cal)	%N (Cal)	%Cl (Cal)	%Fe (Cal)
26.21	3.46	8.73	44.20	17.41

### II.3. Etude cristallographique

#### II.3.1. Enregistrements des intensités :

La collection des données a été réalisé à basse température (100K) sur un diffractomètre à géométrie kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire en  $\Theta$  allant de  $2.9-26.5^\circ$  sur un monocristal de dimensions  $0.17 \times 0.12 \times 0.04 \text{ mm}$ .

Sur les 2925 réflexions enregistrées dans le domaine ( $h = -8 \rightarrow 11/k = -18 \rightarrow 18/l = -13 \rightarrow 13$ ), 2146 avec  $I > 2\sigma(I)$  ont utilisées pour la résolution structurale.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau B.II. 4:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement de la structure.

Données cristallographiques et physiques	
Formule chimique	(C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> )[FeCl <sub>4</sub> ]
Masse molaire (g/mol)	320.83
Système cristallin	Monoclinique,
Groupe d'espace N	P2 <sub>1</sub> /n.14
a(Å)	9.0360 (2)
b(Å)	14.0492 (5)
c(Å)	10.2077 (3)
$\beta$ (°)	98.7259 (9)
V(Å <sup>3</sup> )	1280.85 (7)
Z	4
dcal (g/cm <sup>3</sup> )	1.664
Radiation	Mo $K\alpha$
Longueur d'onde(Å)	0.71073
Facteur d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	1.98
Température (K)	100
Dimensions du monocristal (mm <sup>3</sup> )	$0.17 \times 0.12 \times 0.04$

Forme	Plaquette
Couleur	Orange
<b>Condition d'enregistrement des données de diffraction</b>	
Diffractomètre	APEXII CCD
Limites en $\theta(^{\circ})$	2.9–26.5
Limites h, k, l	$h = -8 \rightarrow 11$ $k = -18 \rightarrow 18$ $l = -13 \rightarrow 13$
Réflexions mesurées	11192
Réflexions indépendantes	2925
Réflexions $I > 2\sigma(I)$	2146
$R_{\text{int}}$	0.041
<b>Résultats d'affinements</b>	
R	0.034
$R_w$	0.081
GOF	1.03
Nombre de paramètres affinés	133
$\Delta\rho_{\text{max}}$ et $\Delta\rho_{\text{min}}$	$0.94 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ et $-0.56 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

### II.3.2. Résolution et affinement de la structure :

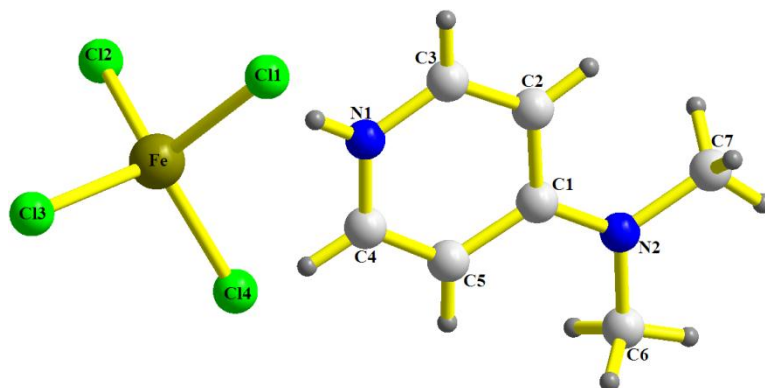
L'étude structurale et la présentation des résultats numériques et graphiques ont été réalisées à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans WinGX [79], les premières solutions ont été proposées par le programme Sir2002 [80]. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope de tous les atomes ont été affinés dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  du système monoclinique avec les paramètres de maille indiqués dans le tableau B.II. 4.

Tout Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique et le groupement méthyle ont été placés par calcul géométrique, C-H = 0.95 Å (aromatique), C-H = 0.98 Å (méthyle), tel que  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$  et  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{méthyle}})$ . L'affinement final de la structure est réalisé par la méthode des moindres carrées à l'aide du programme SHLEXL 97[81]. Après la correction de l'absorption par le programme DIFABS [89], en considérant les facteurs d'agitation thermiques isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes, l'affinement finale a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré  $R = 0.034$  et pondéré  $R_w = 0.081$  avec une estimée de la variance  $\text{GOF} = 1.03$  (Tableau B.II. 4). Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessins : Ortep3 [90], Platon [83] et Diamand [91].

### II.3.3. Description de la structure :

La détermination structurale du composé 4-(Diméthylamino)pyridinium tetrachloridoferrate (III) a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est

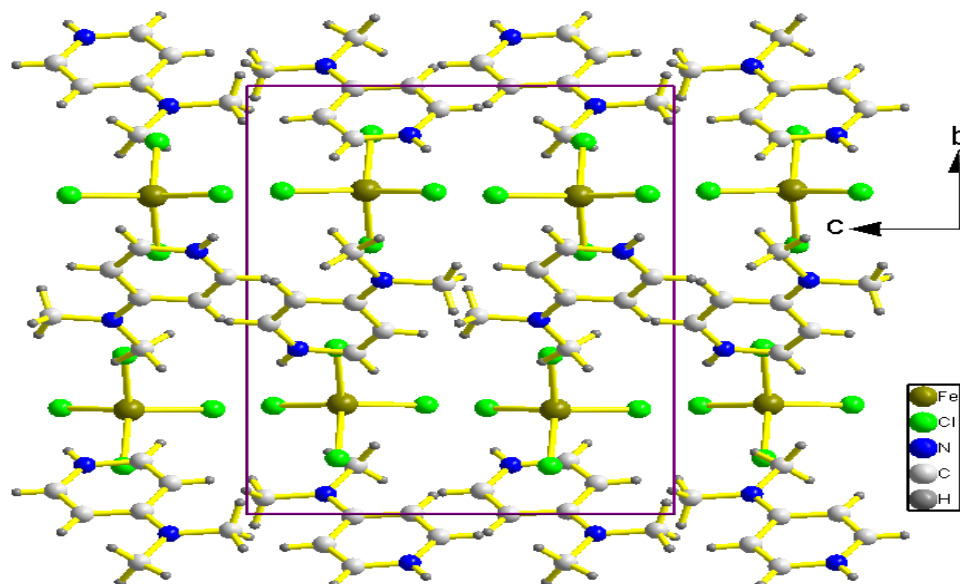
constituée d'un cation organique  $(C_7H_{11}N_2)^+$  protoné et un anion minéraux  $(FeCl_4)^-$  (Figure B.II.4).



**Figure B.II. 4:** L'unité asymétrique de 4-(Diméthylamino)pyridinium tetrachloridoferrate(III).

La structure étudiée est formée d'une alternance de couches anioniques et cationiques, ces couches sont parallèles au plan (a, c) le long de l'axe b. Les couches anioniques se situent à  $b = 1/4, 3/4$ , et les couches cationiques viennent s'insérer entre ces dernières et se place à  $b = 0, 1/2$ . (Figure B.II.5).

L'édifice cristallin se développe en zigzag le long de l'axe b, donnant naissance à des couches qui se répètent périodiquement suivant l'axe a (Figure B.II.6)



**Figure B.II. 5:** Disposition alternée des couches cationiques et anioniques dans la structure.

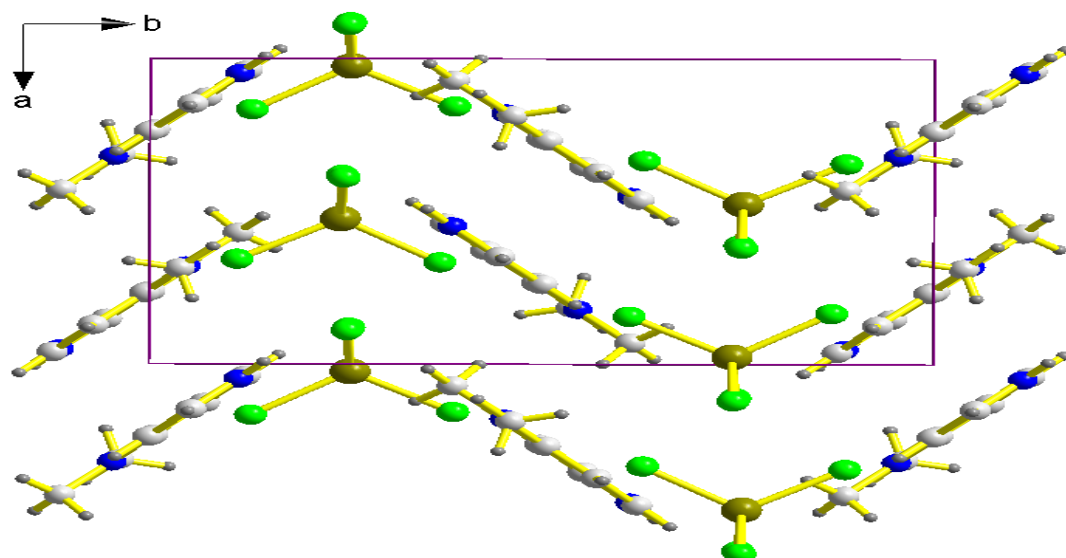


Figure B.II. 6: Projection de la structure sur le plan(001).

### II.3.3.a. La partie anionique :

La partie anionique est formée d'un complexe minéral à base de Fer, ce dernier est passé d'un degré d'oxydation +2 a un degré d'oxydation +3. Il est quatre fois coordonné par quatre atomes de chlore pour former un tétraèdre quasi-régulier, avec des distances Fe-Cl varie entre 2.1870Å et 2.2097Å (Figure B.II.7).

Les angles de ce tétraèdre sont pareils et comparables avec ceux relevés de la littérature (Tableau B.II. 5).

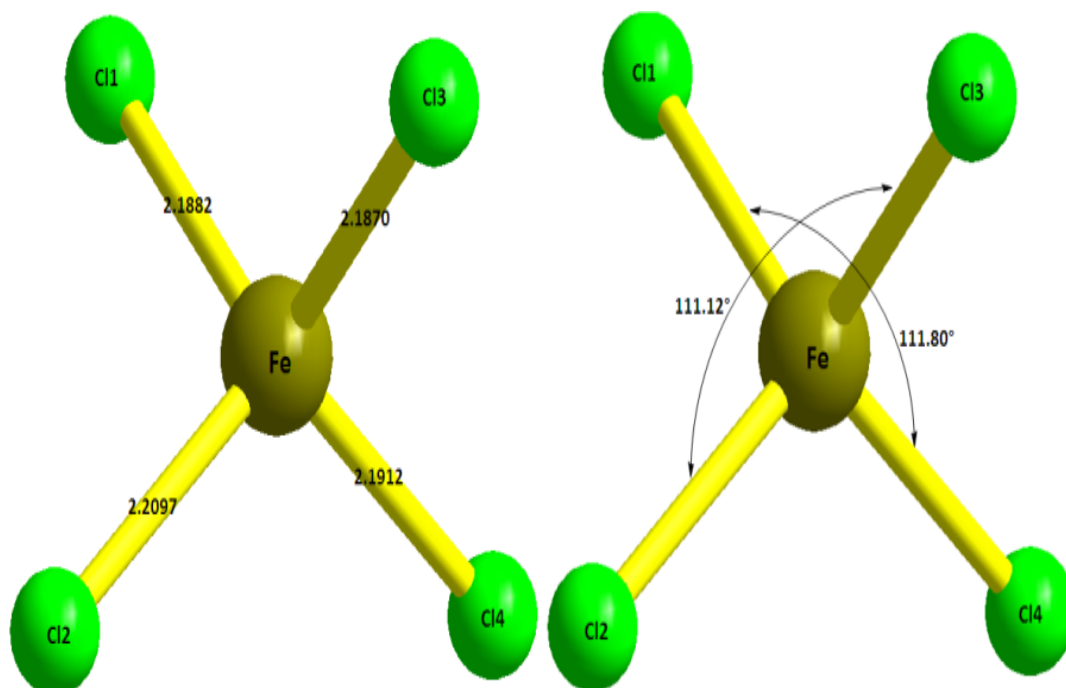


Figure B.II. 7: Géométrie, distances et angles dans l'entité anionique.

Tableau B.II. 5: Distances et angles de liaisons dans  $\text{FeCl}_4$ .

Atomes	Distances(Å)	Atomes	Angles(°)	Atomes	Angles(°)
Fe—Cl1	2.1882(7)	Cl1—Fe—Cl2	107.27(3)	Cl3—Fe—Cl2	111.12(3)
Fe—Cl2	2.2097(7)	Cl1—Fe—Cl4	111.80(3)	Cl3—Fe—Cl4	109.72(3)
Fe—Cl3	2.1870(7)	Cl3—Fe—Cl1	109.18(3)	Cl4—Fe—Cl2	107.73(3)
Fe—Cl4	2.1912(7)				

Les (Figure B.II.8, 9) montrent l'enchaînement de la partie anionique  $\text{FeCl}_4$  sur les différents plans.

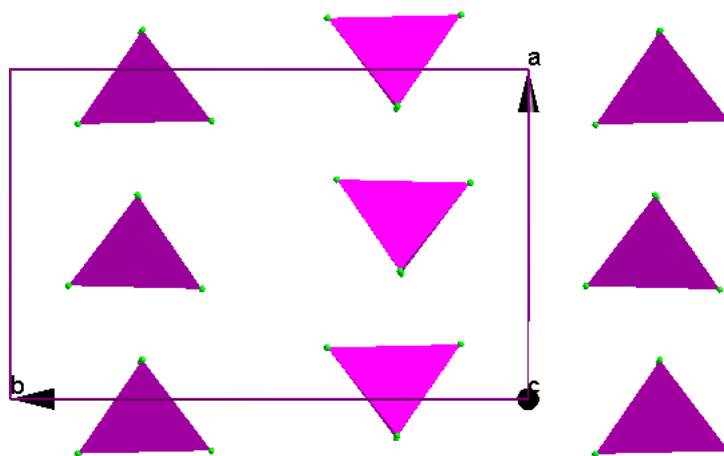


Figure B.II. 8: Projection des couches anioniques dans le plan (a, b).

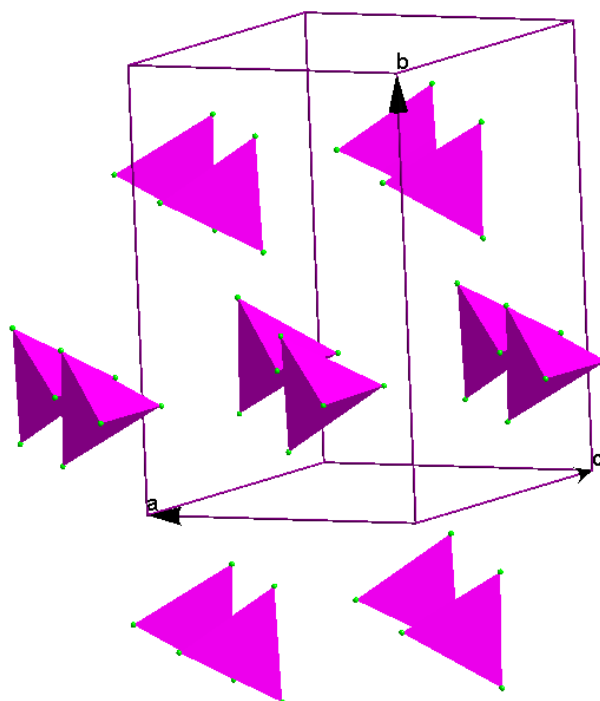
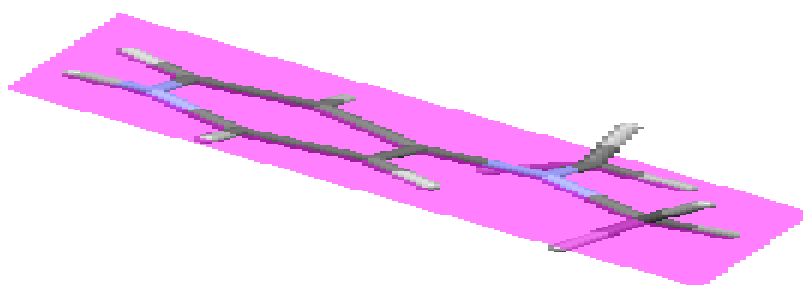


Figure B.II. 9: Vue en perspective des doubles couches anioniques.

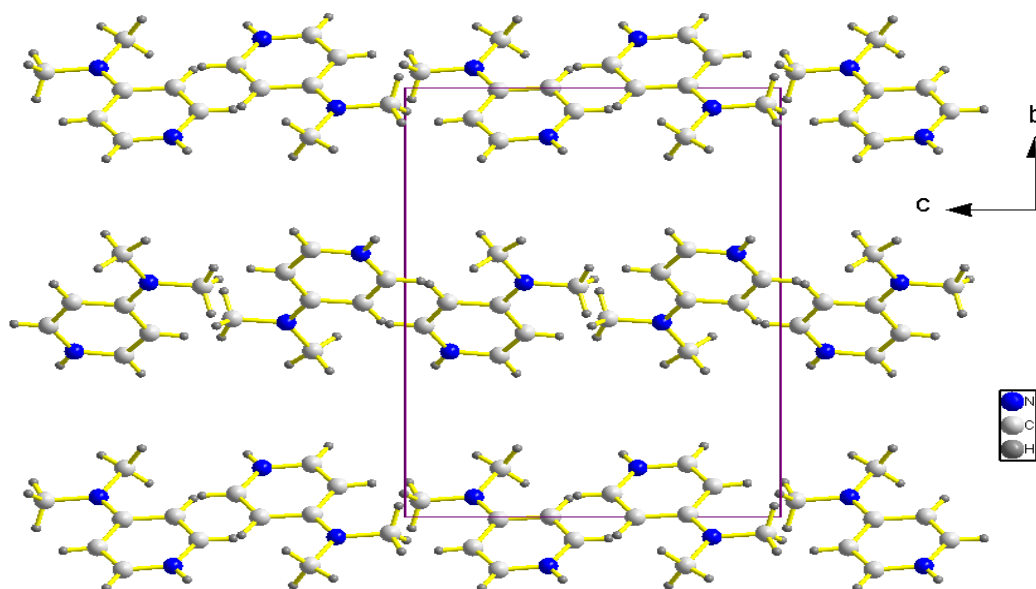
### II.3.3.b. La partie cationique :

La partie cationique est formée d'une seule molécule organique qui est 4-diméthylamino pyridinium, elle présente un système cyclique conjuguée et sa protonation a été effectuée sur l'atome d'azote N1. Le cation 4-diméthylamino pyridinium est pratiquement plan et la déviation n'est pas importante à ce plan pour tout les atomes du cation sauf les hydrogènes avec une déviation de 0.0043Å.



**Figure B.II. 10:** Plan du cation 4-DMAPH<sup>+</sup>.

La projection des cations organiques 4-diméthylamino pyridinium dans le plan (c,b) montre la distribution des molécules qui se répètent périodiquement le long de l'axe b à  $b=0$ ,  $1/2$  (Figure B.II.11). Cette entité se développe dans le réseau sous forme de couches en zigzag parallèlement à l'axe b (Figure B.II.12).



**Figure B.II. 11:** Projection des cations sur le plan (c, b)

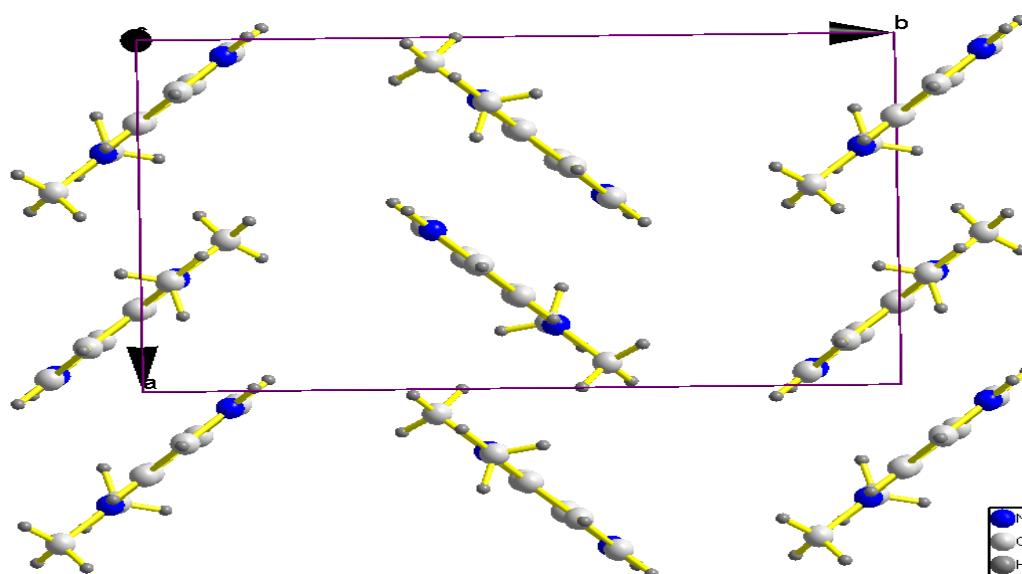


Figure B.II. 12: Enchainement des cations selon le plan (a, b).

#### II.4. La liaison hydrogène :

Dans le complexe 4-(Diméthylamino)pyridinium tetrachloridoferrate(III) la cohésion entre les parties inorganiques et organiques est assurée par deux liaisons hydrogène N-H...Cl et C-H...Cl de type cation-anion (Figure B.II.13). La théorie de Bernstein [82], nous a permis de bien comprendre la cohésion de la structure ionique. L'ensemble des liaisons est reporté dans le tableau B.II.6.

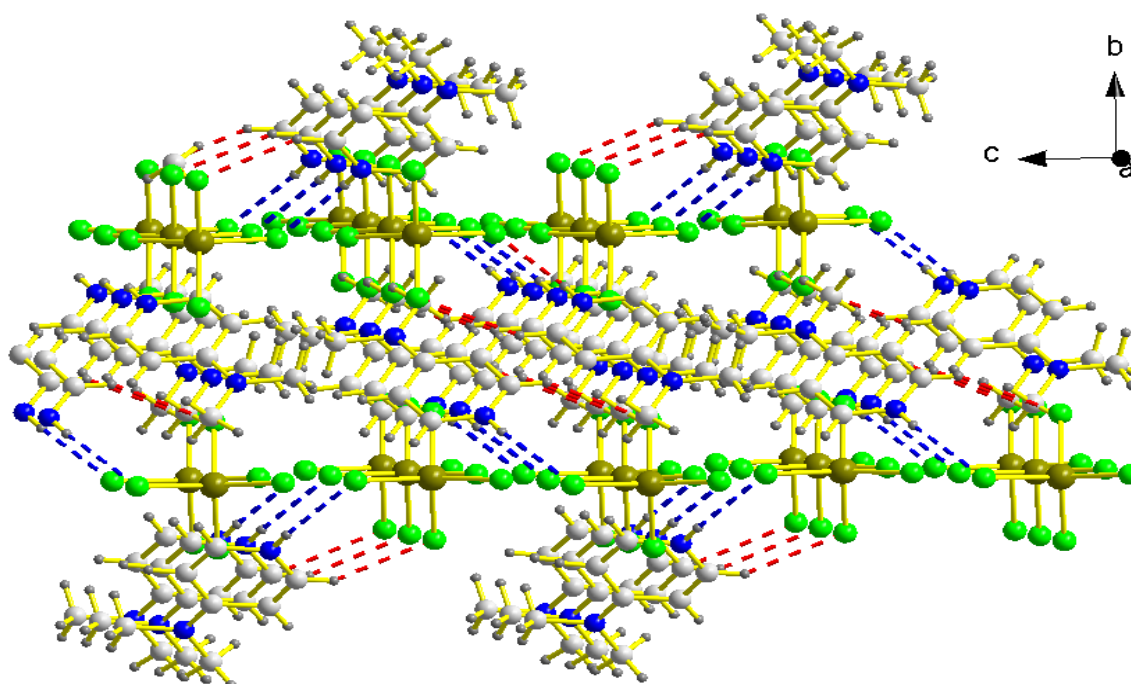


Figure B.II. 13: Liaisons hydrogène dans le complexe 4-(Diméthylamino)pyridinium tetrachloridoferrate(III).

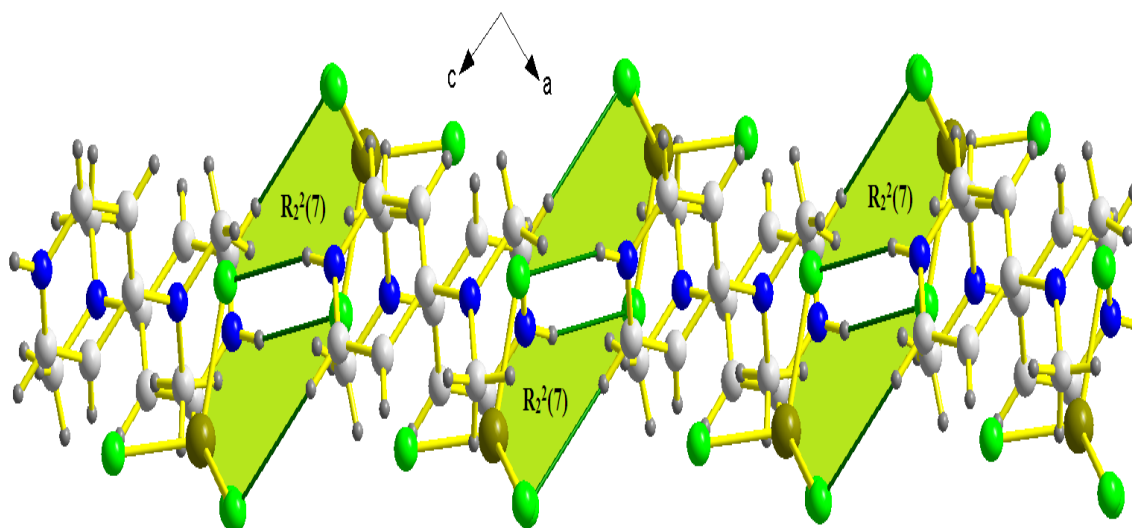
**Tableau B.II. 6:** Liaisons hydrogène dans le complexe (C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>)[FeCl<sub>4</sub>] générés par PLATON[83].

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D—H...A(°)
N3-H1A...Cl2 <sup>i</sup>	0.83(3)	2.56(3)	3.367(3)	164(3)
C4-H4...Cl1 <sup>i</sup>	0.9300	2.7500	3.604(3)	152.00

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

Pour ce type de liaisons, on a deux interactions intermoléculaires N3-H1A...Cl2 et C4-H4...Cl1, le cation joue le rôle d'un donneur par deux liaisons covalentes de type N-H et C-H, et le rôle d'accepteur est joué par l'atome du chlore de l'anion. Cette interaction est légèrement forte (Tableau B.II.6).

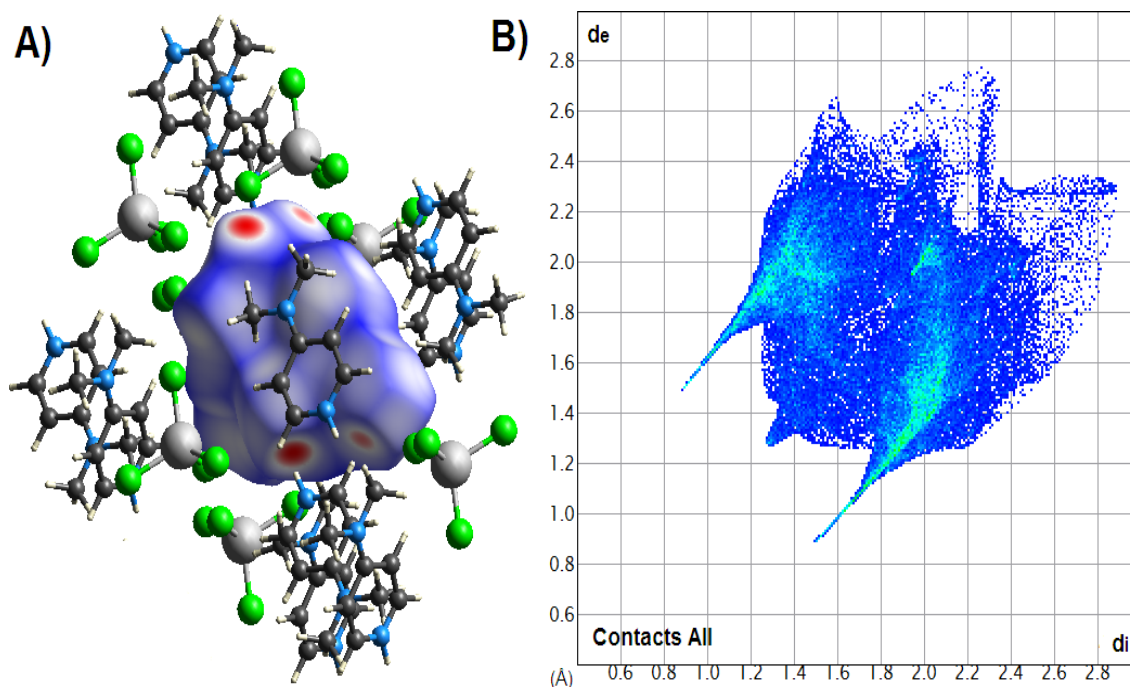
La combinaison de ces liaisons donne des cycles qui ont un degré de 7 atomes, on les notées  $R_2^2(7)$  (Figure B.II.14).

**Figure B.II. 14:** Liaison hydrogène de type: N-H...Cl et C-H...Cl.

### II.5. Analyse de la surface Hirshfeld :

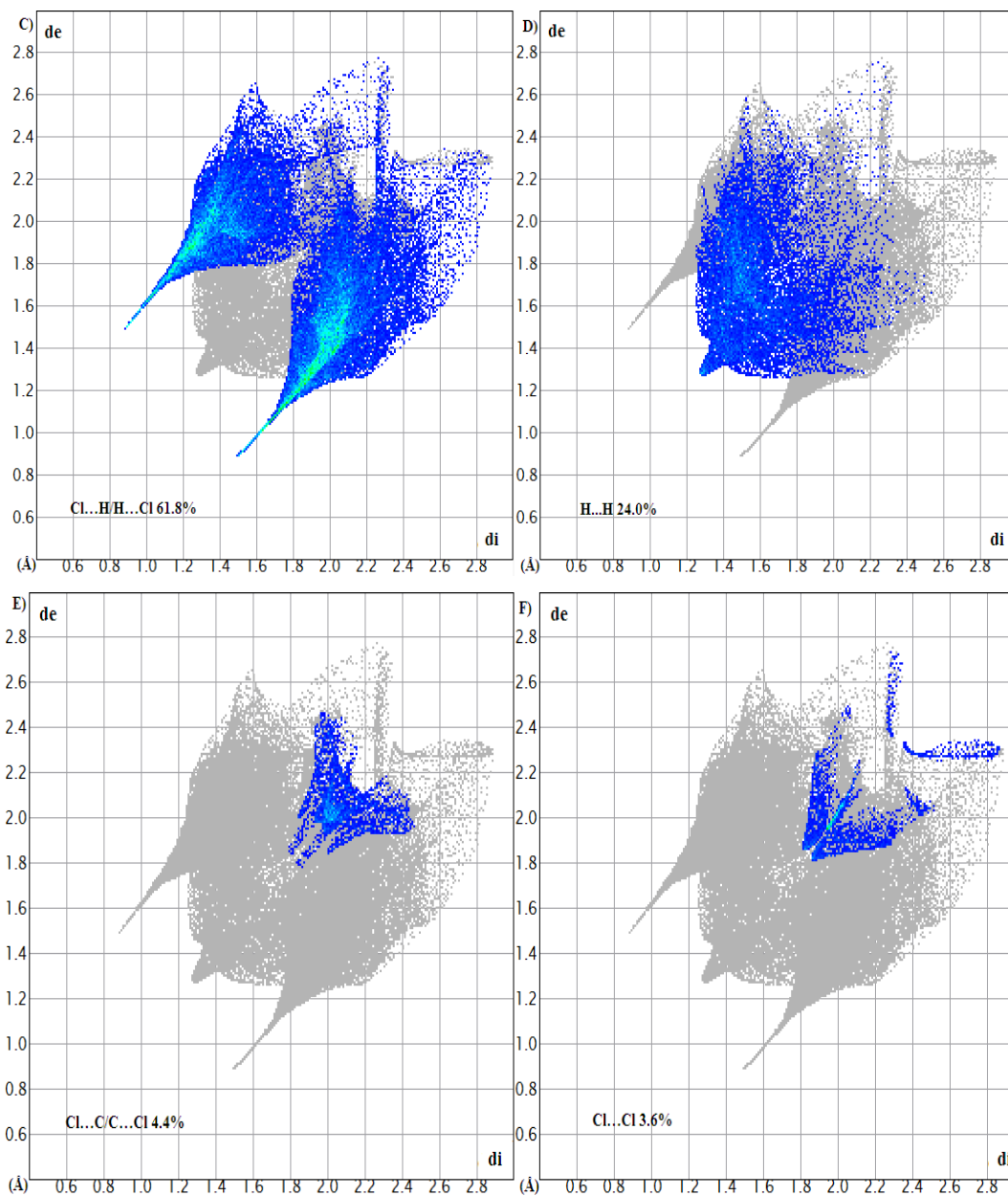
L'analyse de la surface Hirshfeld du 4-(Diméthylamino)pyridinium tétrachloridoferrate(III) nous a permis de déterminer les contacts ayant lieu entre les cations et les anions. L'examen du mode de représentation  $d_{norm}$  de la surface Hirshfeld (Figure B.II.15.A) révèle la présence de taches rouges distribuées d'une façon hétérogène et permet d'identifier les contacts les plus courts présents dans la structure.

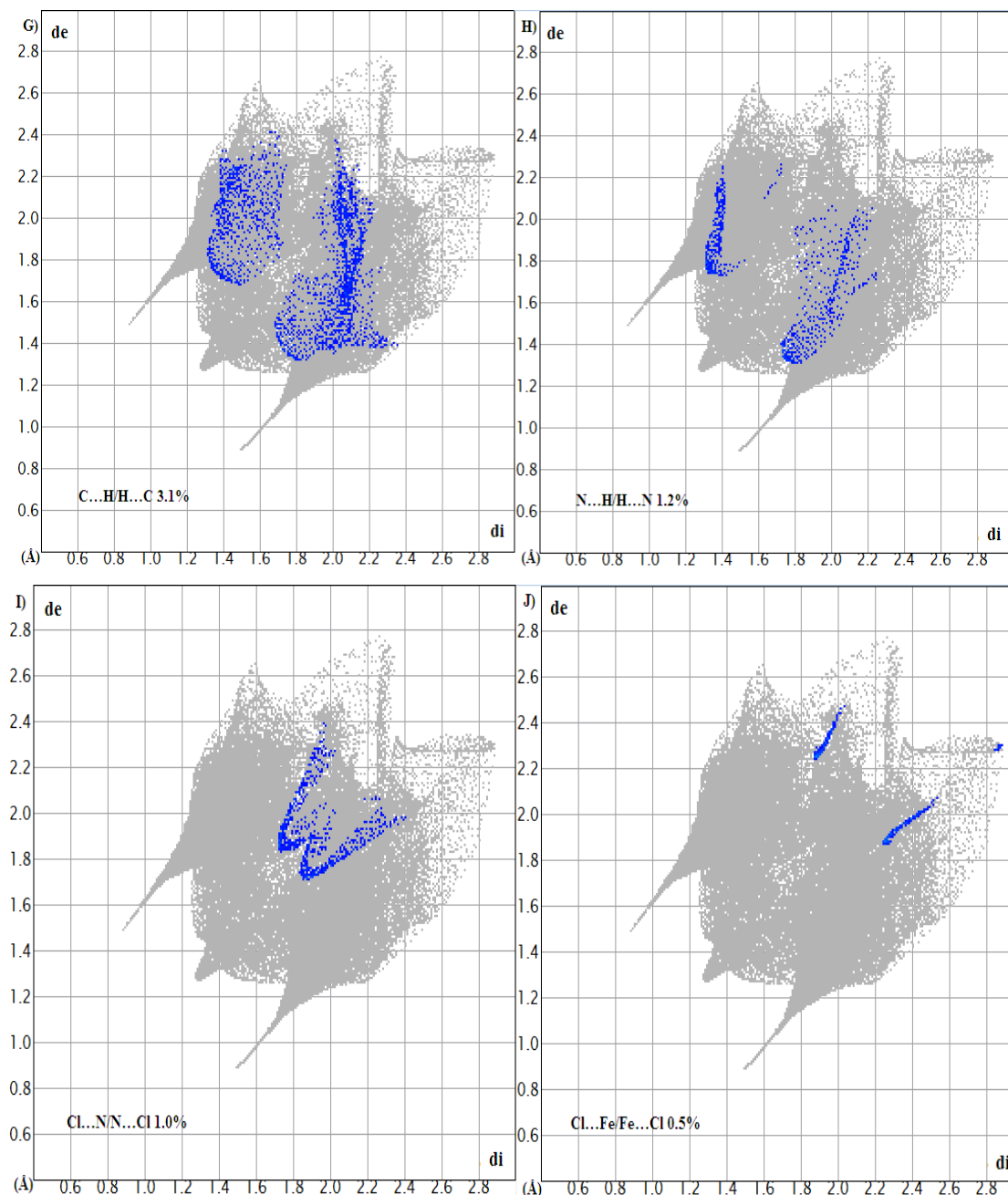
L'examen des graphiques 2D des empreintes digitales permet de relier des valeurs numériques à la contribution des interactions intermoléculaires dessinées sur des surfaces Hirshfeld. La (Figure B.II.15.B) illustre le graphique 2D des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld autour du 4-(Diméthylamino)pyridinium tétrachloridoferrate(III).

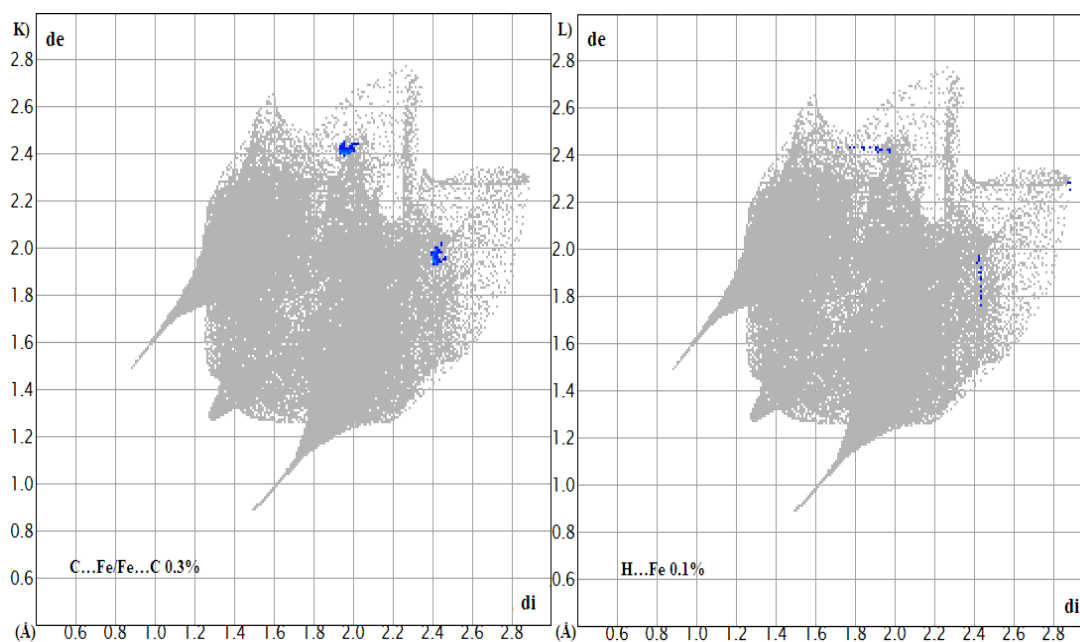


**Figure B.II. 15:** Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D(B) autour de la surface Hirshfeld englobant.

L'examen des graphiques 2D illustre le pourcentage de contribution des différents types de contacts à la surface totale de Hirshfeld. Il est noté que la majorité des interactions intermoléculaires sont de type Cl...H/H...Cl avec une contribution de 61,8% (Figure B.II.16.C). Quand aux contacts de type H...H, ils participent avec 24,0% (Figure B.II.16.D). Tandis que le reste des contacts (Figure B.II.16.E-L) sont cités dans l'ordre décroissant du pourcentage : Cl...C/C...Cl (4,4%), Cl...Cl (3,6%), C...H/H...C (3,1%), N...H/H...N (1,2%), N...Cl/Cl...N (1,0%), Cl...Fe/Fe...Cl (0,5%), C...Fe/Fe...C (0,3%) et Fe...H(0,1%).



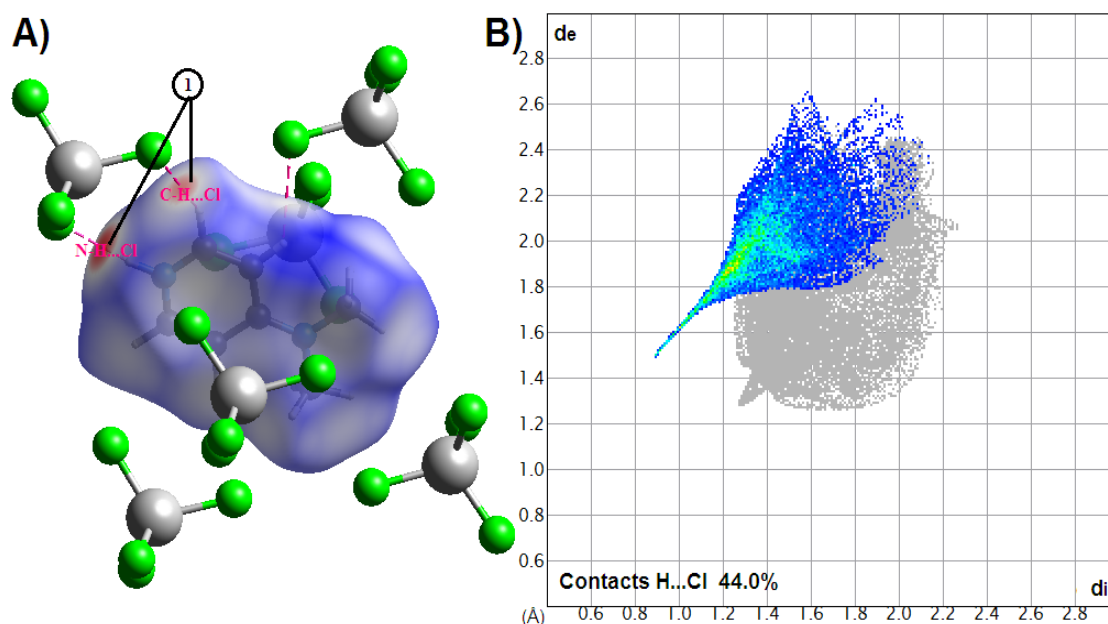




**Figure B.II. 16:** Contact des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques.

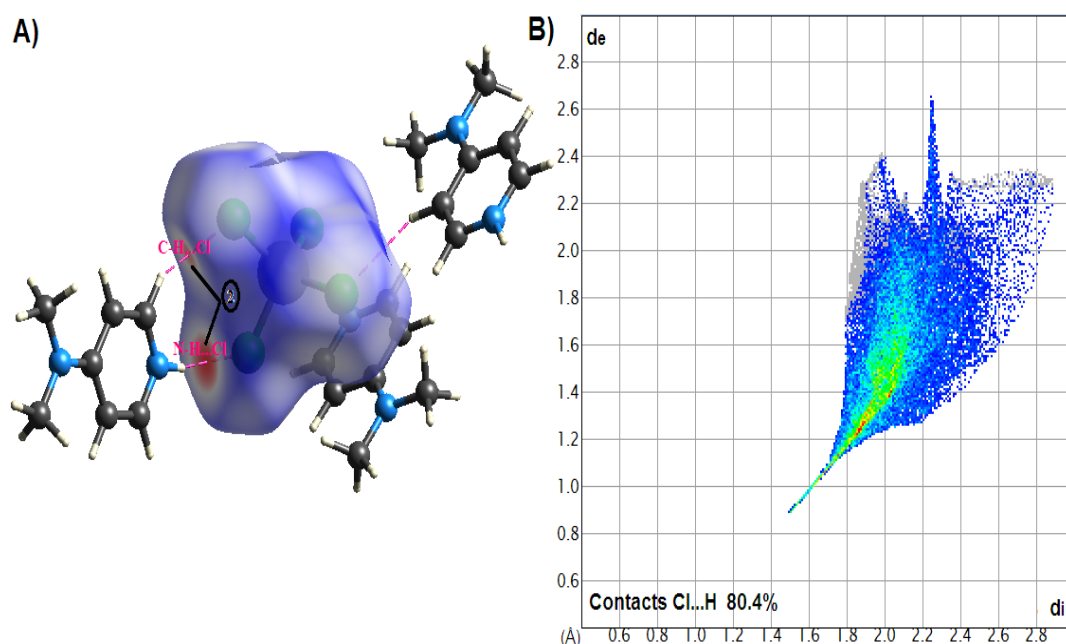
La représentation  $d_{\text{norm}}$  de la surface d'Hirshfeld construite autour du cation a mis en évidence deux taches rouges identifiées par l'étiquette (1) à la (Figure B.II.17.A), sont issus de contacts plus rapprochés impliquant des atomes d'hydrogène et de chlore. Les distances  $\text{H}\cdots\text{Cl}$  mesurées, qui varient de 2.39 à 2.62Å, sont inférieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes d'hydrogène et de chlore (2.95Å).

L'analyse du graphique dépeint à la (Figure B.II.17.B) illustre la relation existant entre les atomes d'hydrogène situées à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld (cation) et les atomes de chlore logés à l'extérieur de celle-ci (anion), contribuant de 44.0% aux contacts intermoléculaire reliant les cations avec les anions avoisinants.



**Figure B.II. 17:** Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D(B) autour du cation de la surface Hirshfeld englobant.

La (Figure B.II.18.A) montre l'environnement moléculaire de l'anion autour de la surface d'Hirshfeld. Les taches rouges, qui sont identifiées par l'étiquette (2), résultent des contacts plus rapprochés impliquant des atomes de chlore et d'hydrogène. La distance séparant ces atomes est de 2.39 à 2.62Å, ce qui est inférieur à la somme du rayon de van der Waals des atomes de chlore et d'hydrogène. Cependant La (Figure B.II.18.B) illustre le cas inverse avec une contribution de 80.4%.



**Figure B.II. 18:** Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D(B) autour de l'anion de la surface Hirshfeld englobant.

**Conclusion :**

L'étude de cette nouvelle structure cristalline du 4-(Diméthylamino)pyridinium tetrachloridoferrate(III) déterminée à partir des données de diffraction des rayons X, porte sur la modélisation de sa densité électronique par différentes méthodes. Le composé présenté dans ce chapitre a également été caractérisé par différentes méthodes :

- La spectroscopie IR et Raman, permettant de caractériser la présence du Fe-Cl.
- La spectroscopie UV-vis, permettant de caractériser les transitions d-d.
- L'analyse élémentaire de complexe.

La structure a été analysée en termes de géométrie, d'empilement moléculaire et d'interactions intermoléculaires. L'analyse de surface Hirshfeld des contacts intermoléculaires a montré que les contacts Cl...H/H...Cl, suivis par les interactions H...H sont ceux qui dominent dans cette structure cristalline.

La valeur de conductivité molaire mesurée pour l'échantillon, pour une concentration de  $10^{-3}$ M dans l'eau,  $\gamma = 16.2$  ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) ce qui signifie que le complexes est non conducteur. La solubilité de composé dans différent solvants montre que le complexe est soluble dans l'eau et dans le DMSO, mais il est insoluble dans le méthanol et dans l'éthanol.

## Chapitre III

Bis [4-(Dimethylamino)pyridinium] tetrachloridomanganate(II)

**Introduction :**

Les propriétés de complexation des fonctions aminées vis-à-vis d'espèces métalliques ont été largement décrites et exploitées au cours des dernières décennies [92- 95].

Nous avons pu obtenir de monocristaux pour le complexe bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tetrachloridomanganate(II)  $2[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2]^+[\text{MnCl}_4]^-$ , nous a permis de déterminer sa structure moléculaire par diffraction des rayons X. Nous avons donc pu connaître la géométrie de sa structure moléculaire et l'isomérisation configurationnelle de son ligand après la complexation, ainsi que la nature des atomes coordinants.

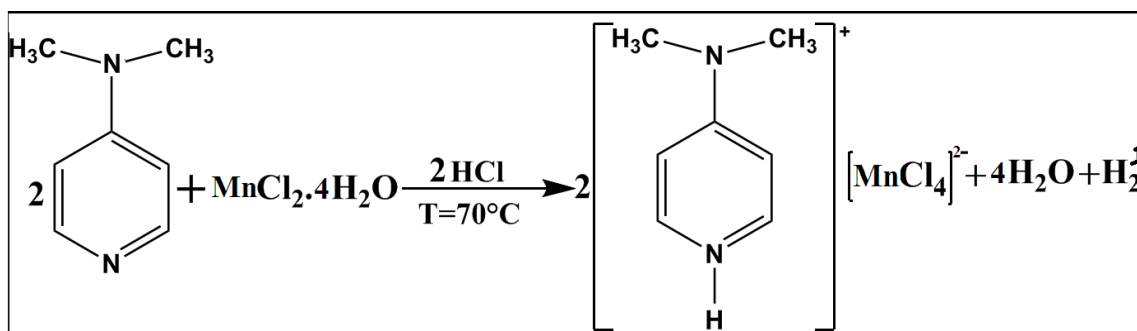
Nous allons, dans un premier temps, discuter la résolution structurale pour le complexe ci-dessus. Cette structure cristallographique permet de déterminer notamment :

- la formule brute de complexe ;
- la géométrie du complexe autour de l'élément central ;
- la nature des atomes coordinants.

Ces résultats obtenus nous permettent ensuite de donner la proposition structurale du complexe étudié en utilisant l'analyse élémentaire ainsi que l'analyse thermique (ATG/ATD), l'analyse de surface Hirshfeld, De plus, des calculs théoriques par DFT et les techniques spectroscopiques classiques comme les spectres dans l'infrarouge, Raman et UV-Vis.

**III.1. Partie expérimentale :**

Le cristal qui convient aux analyses par diffraction aux RayonX est obtenu par une évaporation rapide à partir d'un mélange d'une quantité de 4-(Diméthylamino)pyridine avec une quantité de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans un milieu aqueux acidifié par l'acide hydrochlorique. Le mélange a été chauffé en maintenant l'agitation pendant 30 min à une température de  $70^\circ\text{C}$ . Après deux semaines d'évaporation rapide à la température ambiante des cristaux sous forme de plaquettes blanches sont formés. Ces derniers ont pu être isolés sous microscope optique en vue d'une ultérieure analyse aux rayons X.



**Schéma B.III. 1:** Synthèse du complexe : bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tetrachloridomanganate(II).

### III.2. Propriétés spectroscopiques

#### III.2.1. La spectroscopie infrarouge et Raman:

Le spectre infrarouge et RAMAN (Figure B.III.1) du complexe bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tetrachloridomanganate(II), à l'état solide présente un ensemble des bandes qui sont indiquées dans le tableau B.III.1.

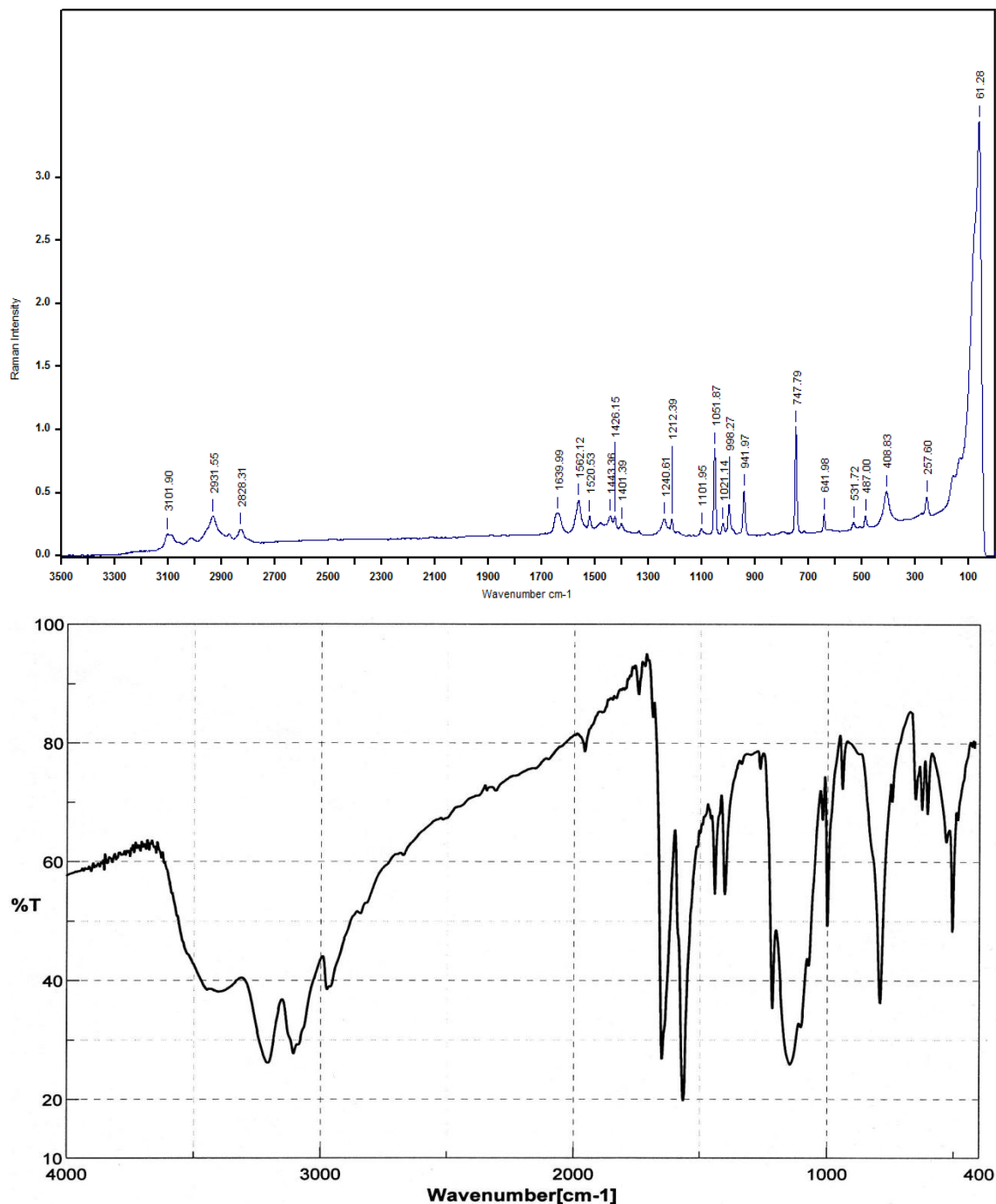


Figure B.III. 1: Spectres IR (en bas) et Raman (en haut) de complexe.

**Tableau B.III. 1:** Fréquences justificatives sur les spectres IR et Raman pour  $(C_7H_{11}N_2)_2[MnCl_4]$ , en  $cm^{-1}$ .

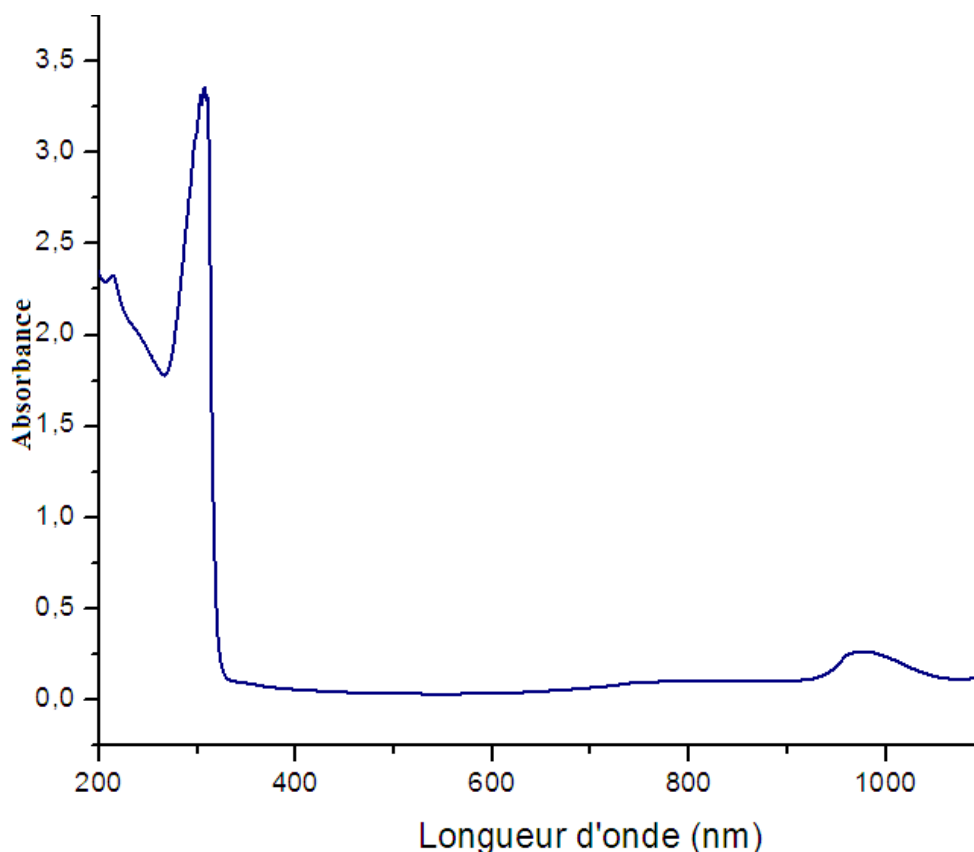
Vibration	$(C_7H_{11}N_2)_2[MnCl_4]$	
	IR ( $cm^{-1}$ )	Raman ( $cm^{-1}$ )
$\nu$ (O-H)	3403	/
$\nu$ (N-H)	3208	/
$\nu$ (C-H) aromatique	3106	3101
$\nu_{as}$ (C-H) méthyle	2973	2931-2828
$\delta$ (N-H)	1650	1639
$\nu$ (C=C, C=N)	1565	1562-1520
$\delta$ (C-H) méthyle	1442-1402	1443-1426-1401
$\nu$ (C-C, C-N)	1263-1214-1145-1072	1240-1212-1101-1051
$\delta$ CH <sub>3</sub> Hors plan	744	747
Mn-Cl	/	257

### III.2.2. Le spectre UV-Visible :

Le spectre électronique d'absorption de complexe a été enregistré en solution dans l'eau. Il présente une bande très intense située à 308nm correspondant à la transition de transfert de charge ligand-métal. La bande de faible intensité additionnelle à 971nm est attribuée à des transitions de type d-d du métal (Tableau B.III.2, Figure B.III.2).

**Tableau B.III. 2:** Bandes principales du spectre électronique du complexe.

$\lambda$ (nm)	Transition
308	L $\rightarrow$ M
971	d - d



**Figure B.III. 2:** Spectre électronique d'absorption du complexe.

### III.2.3. Les propriétés physique et analytique du complexe :

Le complexe synthétisé est solide et stable à l'air et à température ambiante. Son point de fusion est de 180°C. Des tests de solubilité sur le complexe révèlent qu'il est soluble dans l'eau et dans le méthanol, mais il est insoluble dans le DMSO et dans l'éthanol. La conductivité molaire du complexe déterminée dans une solution aqueuse de concentration  $10^{-3}$  M indique qu'il est non électrolyte.

**Tableau B.III. 3:** Propriétés analytique et physique de complexe de bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tetrachloridomanganate(II).

Complexe	couleur	P.F (C°)	Conductivité ( $\mu$ S/cm)	
Mn(II)	blanc	180	13.7	
%C (Cal)	%H (Cal)	%N (Cal)	%Cl (Cal)	%Mn (Cal)
37.95	5.00	12.64	32.00	12.40

## III.3. Etude cristallographique

## III.3.1. Enregistrement des intensités :

On sélectionne un bon cristal à partir des cristaux isolés puis on le place sur une plume par une graisse, ensuite l'ensemble est monté sur une tête goniométrique qui sera placée sur le diffractomètre.

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et résultats d'affinement sont consignés dans le tableau suivant :

**Tableau B.III. 4:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement de la structure.

<b>Données cristallographiques et physiques</b>	
Formule chimique	(C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [MnCl <sub>4</sub> ]
Masse molaire (g /mol)	443.10
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace N	P-1, (2)
a(Å)	7.8489(11)
b(Å)	7.8799(11)
c(Å)	16.679(2)
α (°)	101.874(8)
β (°)	94.799(8)
γ (°)	96.229(8)
V(Å <sup>3</sup> )	997.6(2)
Z	2
dcal (g /cm <sup>3</sup> )	1.475
Radiation	MoKα
Longueur d'onde(Å)	0.71073
Facteur d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	1.20
Température (K)	293
Dimensions du monocristal (mm <sup>3</sup> )	0.13 × 0.12 × 0.10
Forme	Plaquette
Couleur	Blanc
<b>Condition d'enregistrement des données de diffraction</b>	
Diffractomètre	APEXII CCD
Limites en θ(°)	1.3–25.1°
Limites h, k, l	h = -9→9; k = -9→9; l = 0→19
Réflexions mesurées	8400
Réflexions indépendantes	3534
Réflexions I>2σ(I)	3279
<b>Résultats d'affinement</b>	
R	0.030
R <sub>w</sub>	0.077
GOF	1.09
Nombre de paramètres affinés	212
Δρ <sub>max</sub> et Δρ <sub>min</sub>	1.048 eÅ <sup>-3</sup> et -0.584 eÅ <sup>-3</sup>

### III.3.2. Résolution et affinement de la structure :

La résolution structurale a été effectuée à l'aide de la chaîne de programme WinGX[79]. Les premières solutions ont été proposées par le programme SIR 2002[80].

L'affinement final de la structure à l'aide de programme SHELXL97 [81] a conduit aux facteurs de fiabilité suivants :  $R = 0.030\%$  et  $R_w = 0.077\%$  avec un GOF de 1.09.

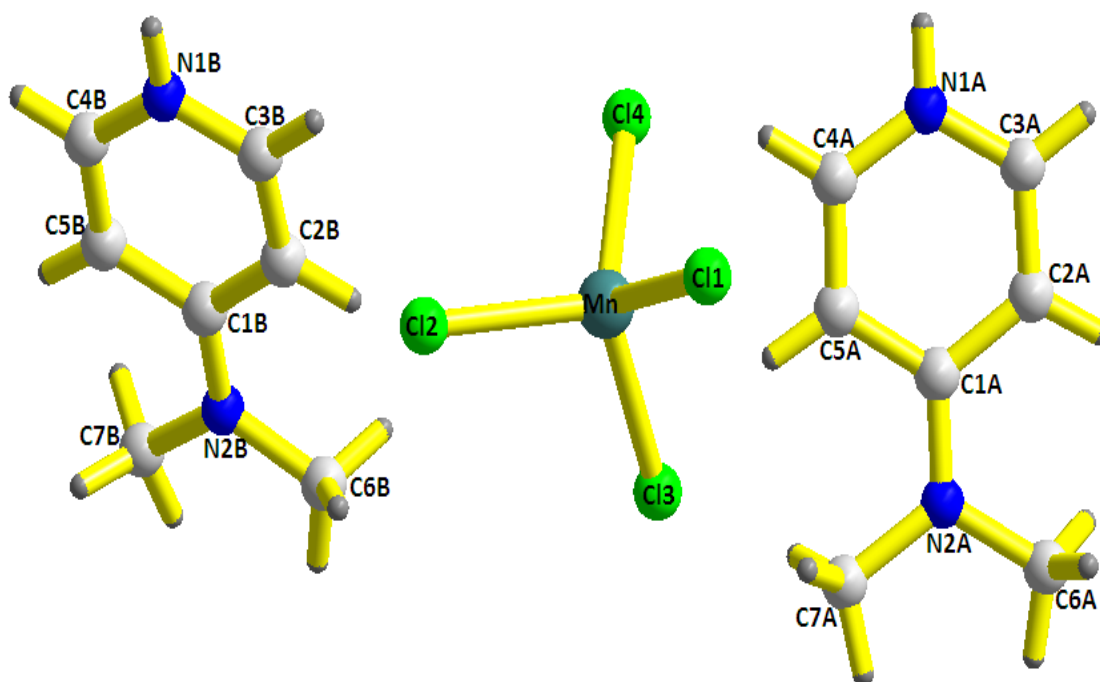
A ce stade d'affinement la densité résiduelle la plus importante a été trouvée dans le fourrier différence résiduelle ( $\Delta\rho_{\max} = 1.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) à cause du désordre des molécules d'eau. Ce dernier a généré des facteurs d'agitation thermique élevés. La fonction SQUEEZE [96] du PLATON [83] nous a permis d'éliminer la contribution de la densité électronique du solvant dans la structure cristalline.

Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir des cartes Fourier différence puis affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide de programme SHELXL97 [81], ensuite ils ont été placés par calcul géométrique avec C-H= 0.96Å (groupe méthyle) C-H=0.93Å (aromatique) N-H= 0.86Å et le facteur d'agitation thermique a été défini comme isotrope tel que  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{X})$ , X étant l'atome parent auquel est lié l'atome d'hydrogène.

Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique anisotropes, distances interatomique et angles de liaisons sont consignés dans les tableaux dans l'annexe.

### III.3.3. Description de la structure :

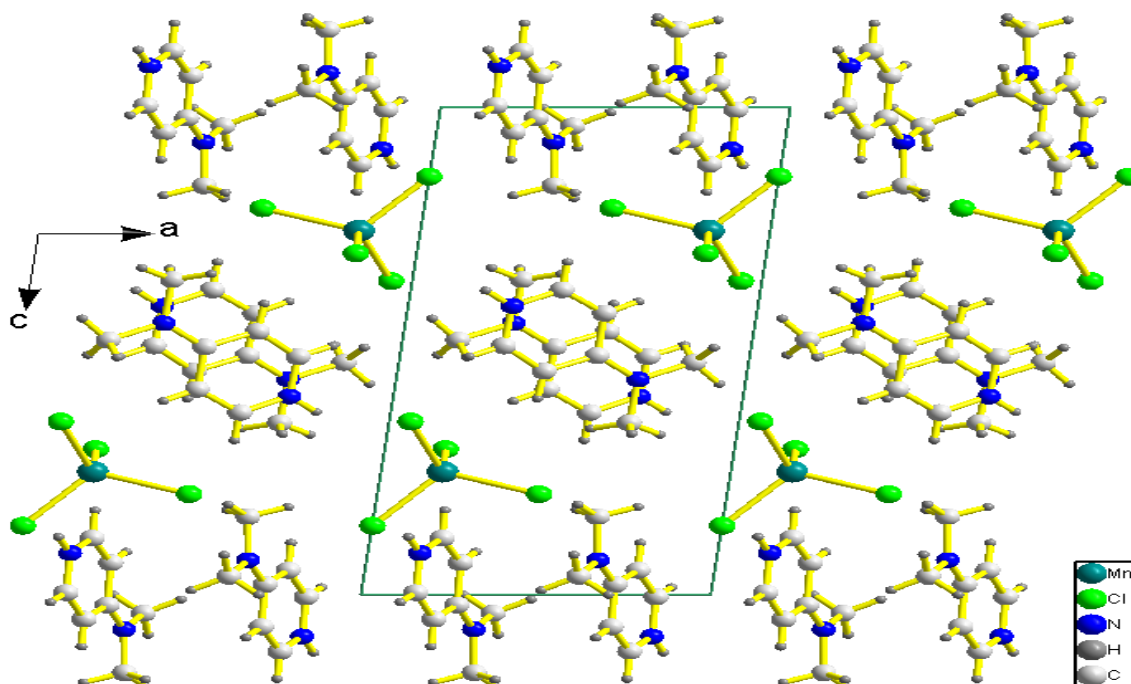
Le bis [4-(Diméthylamino)pyridinium] tetrachloridomanganate(II) est un composé anhydre de formule  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)_2[\text{MnCl}_4]$  il contient deux entités cristallographiquement bien séparées, l'une minérale et l'autre organique (Figure B.III.3).



**Figure B.III. 3:** L'unité asymétrique du composé  $(C_7H_{11}N_2)_2[MnCl_4]$ .

L'édifice cristallin peut être décrit comme une alternance de couches cationiques et anioniques, ces couches sont parallèles le long de l'axe  $c$ . Les couches anioniques se situent à :  $c = 1/4, 3/4$ .

Les couches cationiques viennent s'insérer entre ces couches et se place à :  $c = 0, 1/2$ . (Figure B.III.4, 5).



**Figure B.III. 4:** Projection de la structure selon le plan  $(a, c)$ .

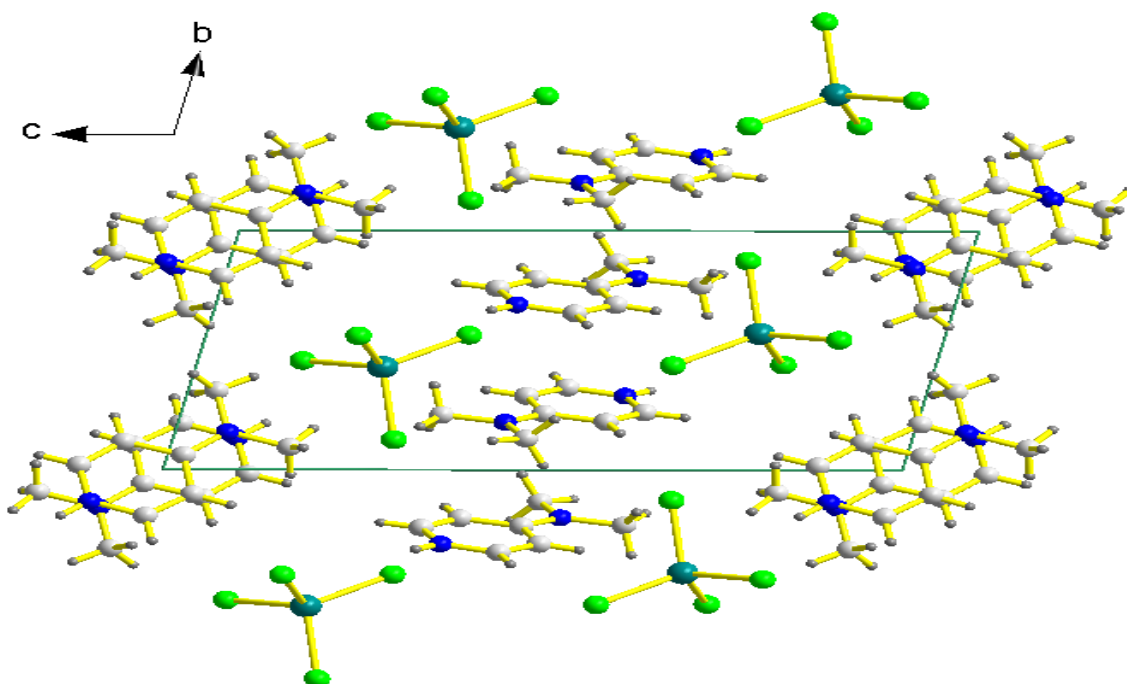


Figure B.III. 5: Projection de la structure selon le plan (b, c).

### III.3.3.a. La partie anionique :

La partie anionique est formée d'un complexe minéral à base de Manganèse, il est entouré tétraédriquement par quatre atomes de chlore. Les distances Mn-Cl varient entre 2,357 et 2,381Å et les angles Cl-Mn-Cl sont compris dans l'intervalle [104.48° – 112.42°]. Ces valeurs sont comparables avec ceux relevés de la littérature.

Ces données sont résumées dans le (Tableau B.III.5, Figure B.III.6).

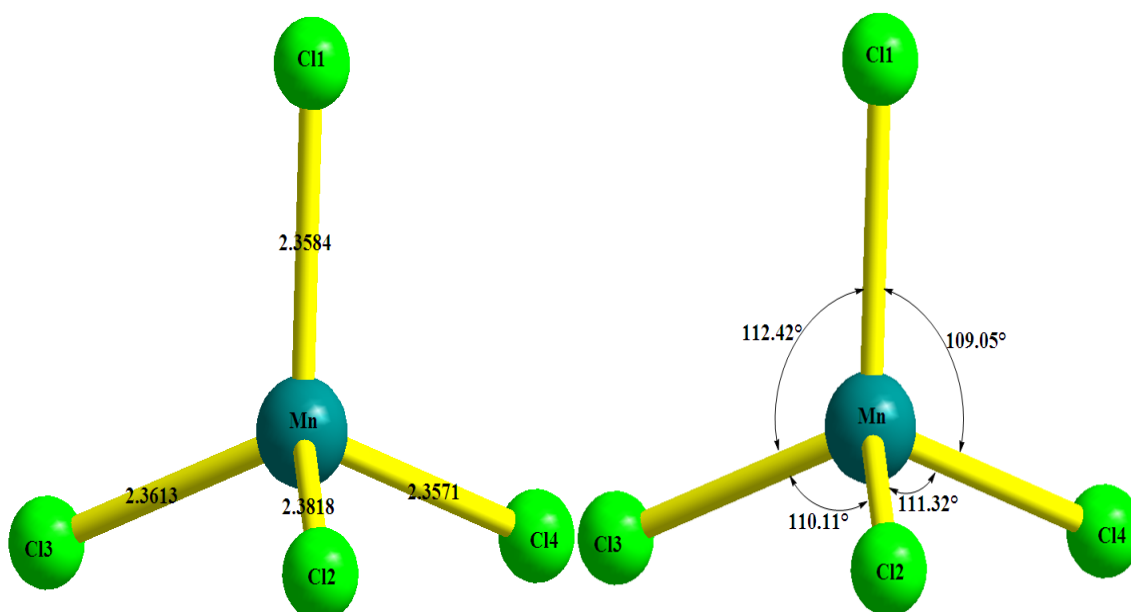


Figure B.III. 6: Géométrie, distances et angles dans l'entité anionique.

Tableau B.III. 5: Distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) interatomiques dans les octaèdres  $\text{SiF}_5\text{H}_2\text{O}$ .

Atomes	Distances( $\text{\AA}$ )	Atomes	Angles( $^\circ$ )	Atomes	Angles( $^\circ$ )
Mn—Cl2	2.3818(7)	Cl2—Mn—Cl4	111.32(2)	Cl1—Mn—Cl2	104.47(2)
Mn—Cl3	2.3613(8)	Cl3—Mn—Cl4	109.42(3)	Cl1—Mn—Cl3	112.42(2)
Mn—Cl1	2.3584(7)	Cl1—Mn—Cl4	109.05(3)	Cl2—Mn—Cl3	110.11(2)
Mn—Cl4	2.3571(7)				

Les entités anioniques s'enchaînent suivant les deux axes a et b pour former des couches anioniques qui se déploient le long du plan (a, b), formant ainsi des chaînes anioniques (Figure B.III.7, 8).

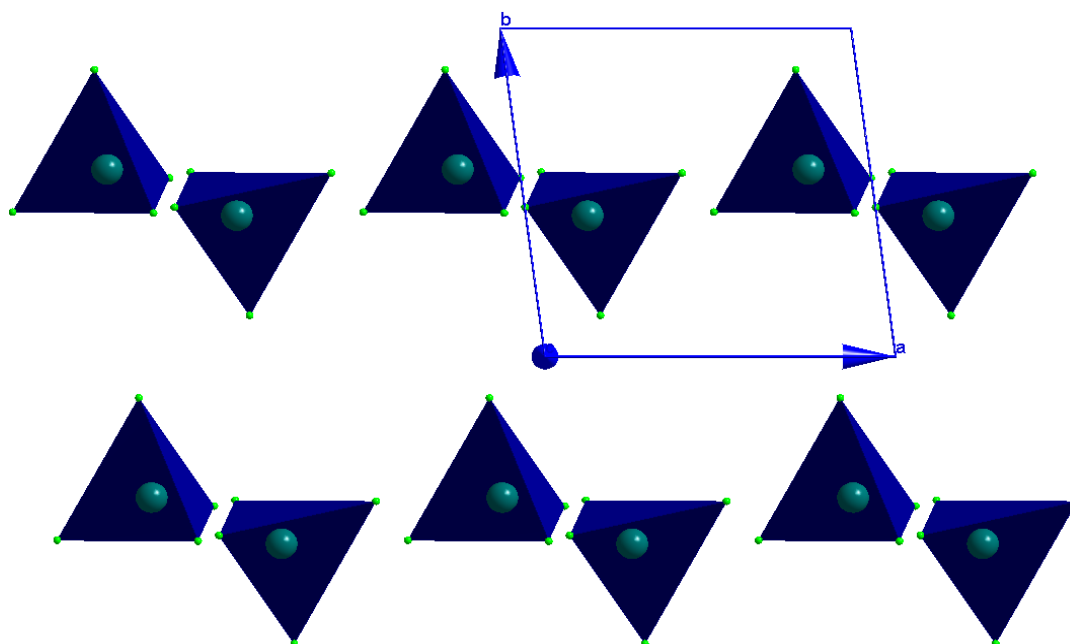


Figure B.III. 7: Projection des tétraèdres selon le plan (a, b).

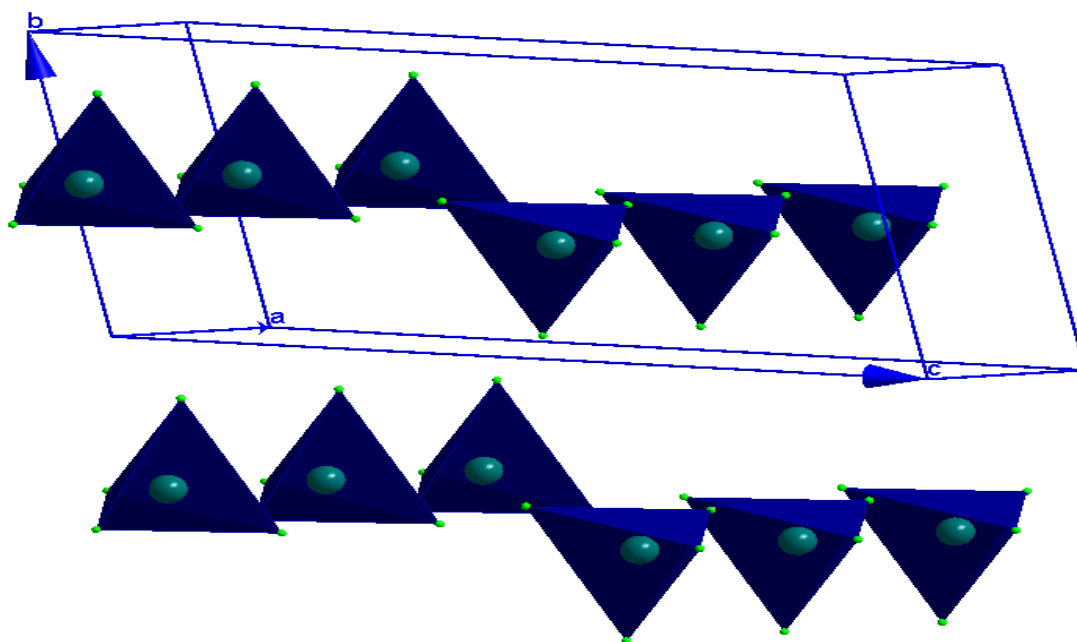


Figure B.III. 8: Vue en perspective des tétraèdres.

### III.3.3.b. La partie cationique :

La partie cationique de ce composé hybride est formée d'une entité organique (DMAPH<sup>+</sup>) une fois protonée sur l'atome N1 du cycle.

Chaque molécule indépendante s'inscrit dans un plan principal, la première et la deuxième molécule sont quasiment parallèles entre elles. Chaque molécule indépendante est pratiquement plane et la déviation la plus importante à ce plan est observée avec les atomes de carbone de cation A et B. Ces déviations sont respectivement de  $-0.0449\text{\AA}$  pour C6A,  $-0.0734\text{\AA}$  pour C6B et  $0.0667\text{\AA}$  pour C7B, l'angle entre les deux plans est de  $40.85^\circ$ . Les distances et les angles interatomiques de chaque molécule indépendante présentés dans l'Annexe 3 montrent qu'il n'y a pas de différences notables entre ces deux molécules. La (Figure B.III.9) montre les plans de ces deux molécules.

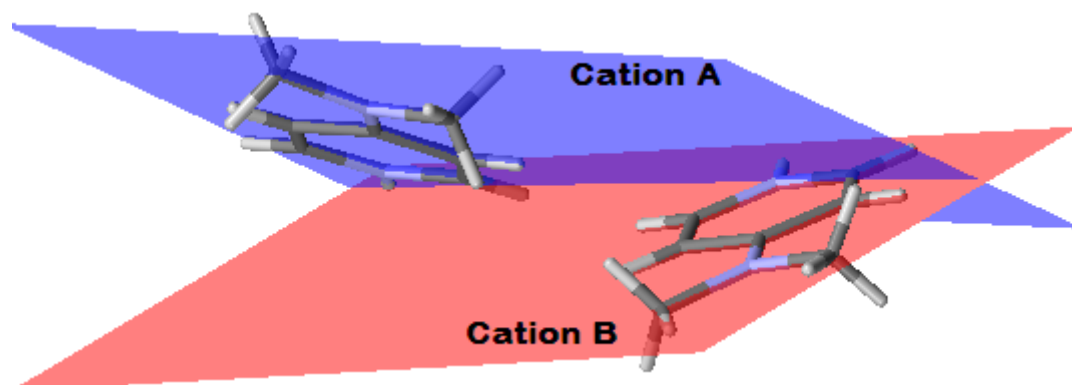


Figure B.III. 9: Plans des deux molécules indépendantes dans la structure.

Les entités cationiques se déploient suivant la diagonale [101] et s'alternent (Figure B.III.10), formant ainsi des tunnels parallèlement à l'axe  $c$  se développant deux à deux par le centre d'inversion (Figure B.III.11).

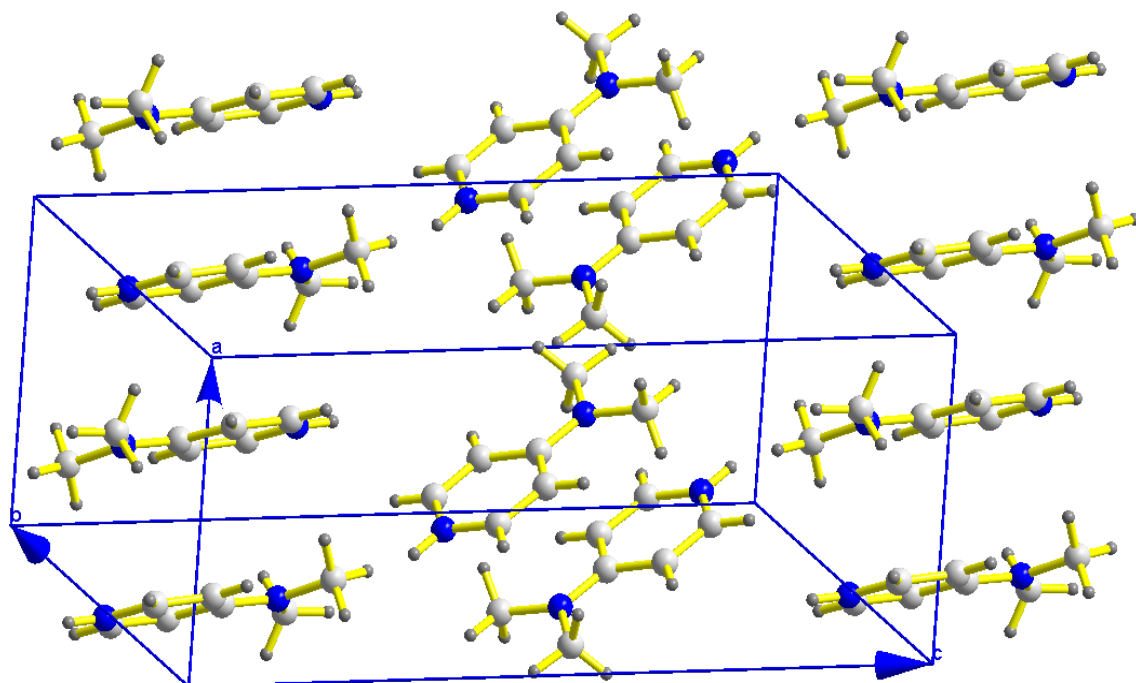


Figure B.III. 10: Disposition des couches cationiques sur le plan (111).

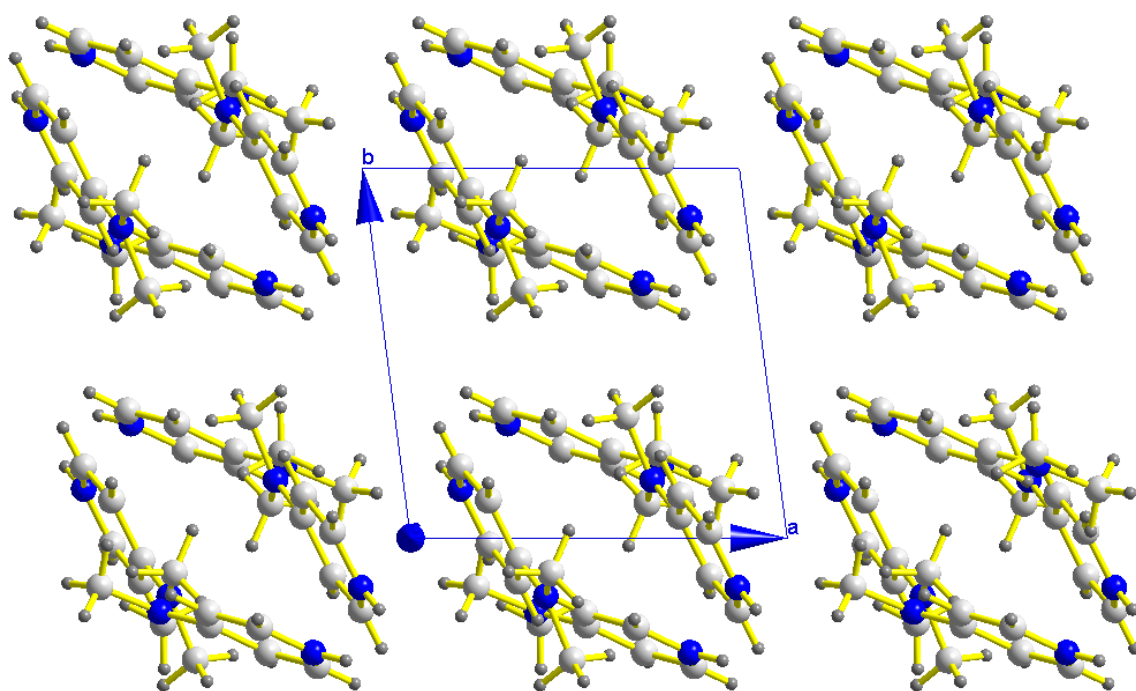


Figure B.III. 11: Disposition des couches cationiques sur le plan (a, b).

### III.4. La liaison hydrogène :

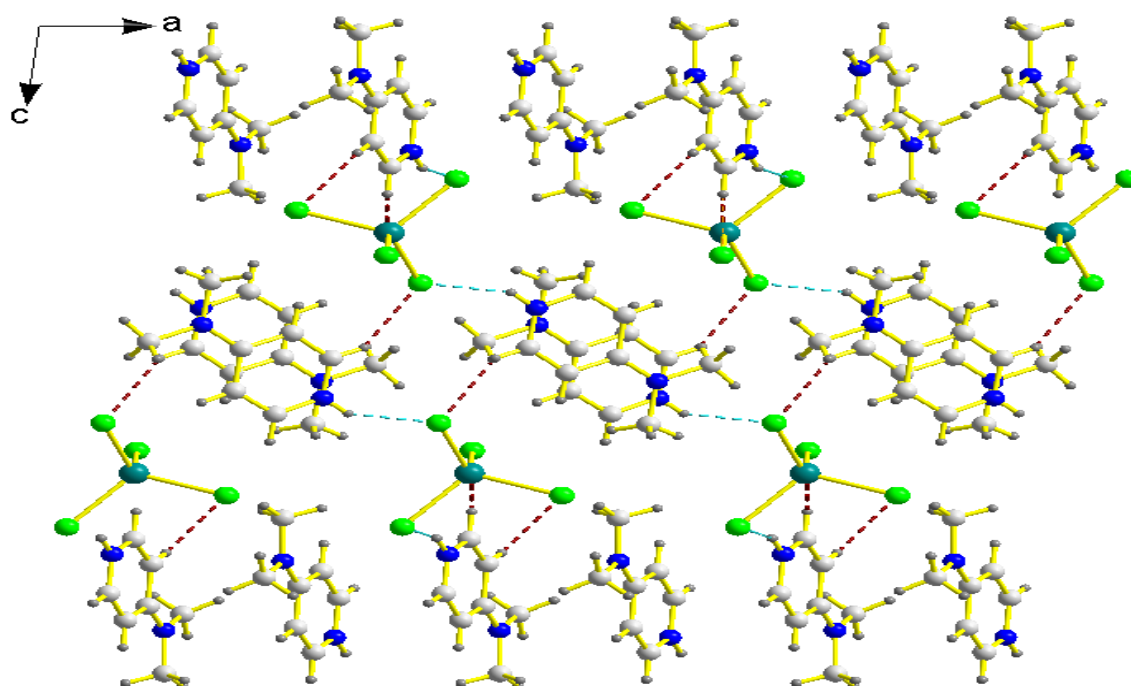
L'étude détaillée des liaisons hydrogène du composé bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tetrachloridomanganate(II) a mis en évidence l'existence de deux types d'interactions intermoléculaires via des ponts hydrogène : N-H...Cl, C-H...Cl, (Figure B.III.12) et des interactions  $\pi$ - $\pi$ . La théorie de Bernstein [82], nous a permis de bien comprendre la cohésion de la structure cristalline.

L'ensemble des liaisons est reporté dans le tableau B.III.6 :

**Tableau B.III. 6:** Liaisons hydrogène dans le complexe (C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>)[MnCl<sub>4</sub>] générés par PLATON[83].

D-H...A	D-H (Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D—H...A(°)
N1A—H1A...Cl3	0.86	2.42	3.1979(18)	151
N1B—H1B...Cl2	0.86	2.40	3.178(3)	150
C3A—H3A...Cl3	0.93	2.72	3.545(3)	148
C4B—H4B...Cl1	0.93	2.79	3.466(3)	130
C5B—H5B...Cl4	0.93	2.79	3.645(2)	154

Code de symétrie : (i) -x,1-y,1-z, (ii) x,y,-1+z,(iii) x,-1+y,-1+z



**Figure B.III. 12:** Liaisons hydrogène dans le composé bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tetrachloridomanganate(II).

Les atomes de chlore jouent le rôle d'intermédiaires, elles sont engagées dans des interactions intermoléculaires comme accepteurs. La combinaison de ces liaisons donne naissance à des cycles  $R^2_4(10)$ ,  $R^2_2(7)$  assurant la jonction entre les entités cationiques et anioniques (Figure B.III.13.14).

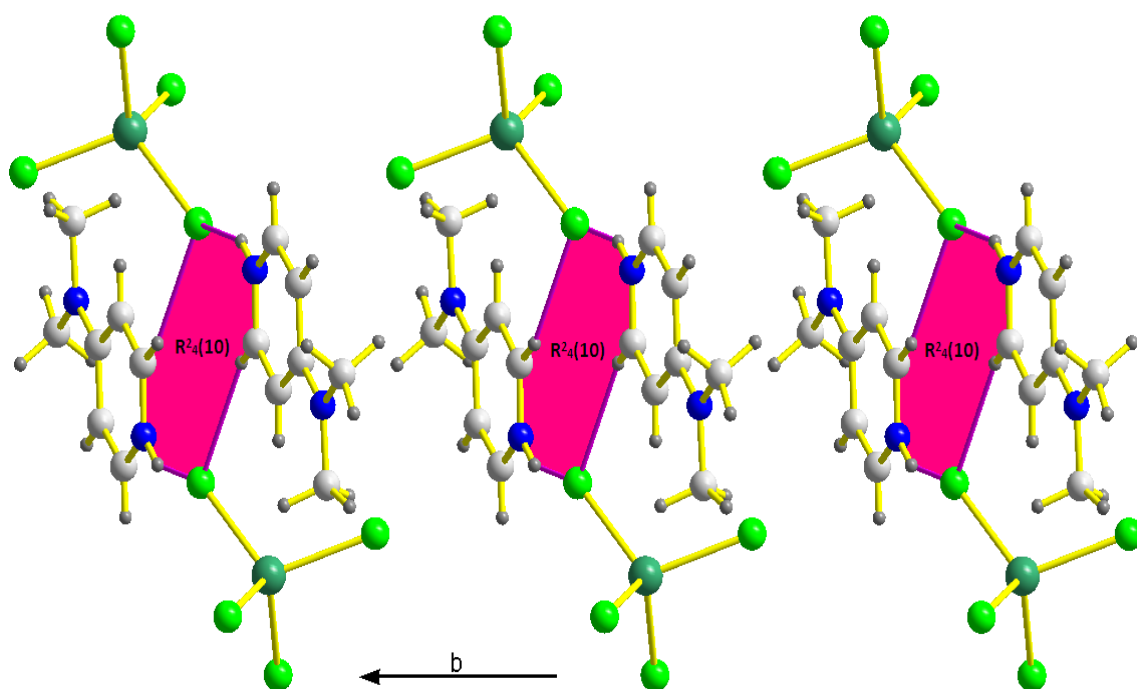


Figure B.III. 13: Liaisons hydrogène selon [010].

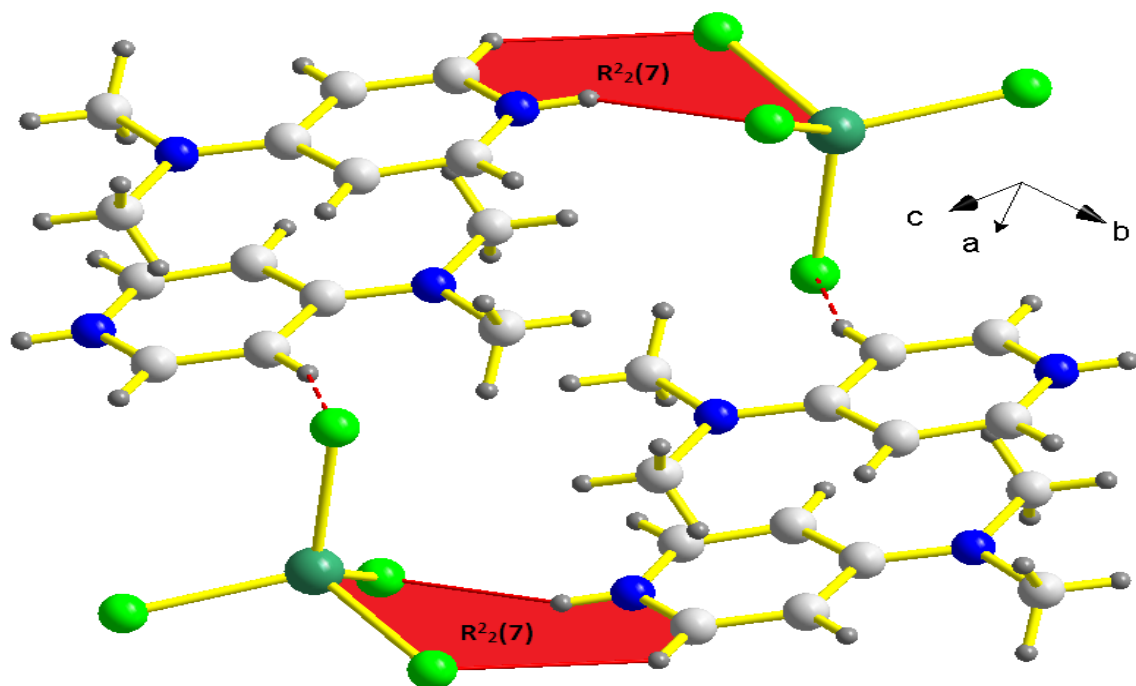


Figure B.III. 14: Liaisons hydrogène de type N-H...Cl et C-H...Cl.

### III.5. Les interactions $\pi$ - $\pi$ :

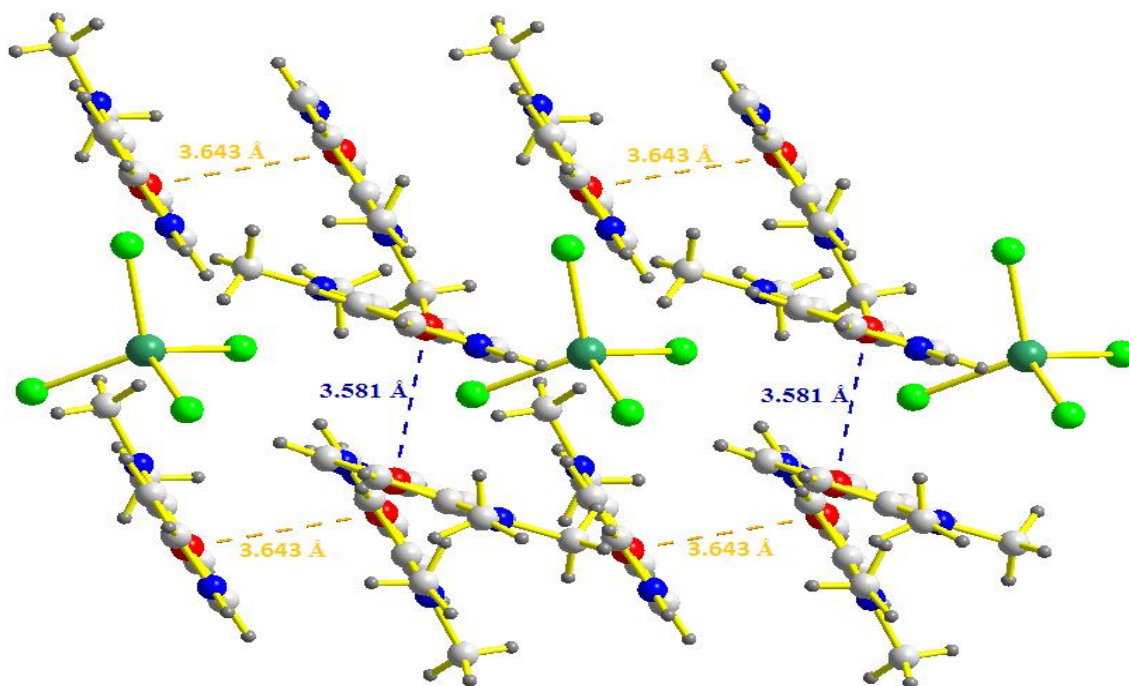
Les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  assurent la jonction entre les centroïdes des cycles de la partie organique. La distance inter plan  $CgI$ - $CgJ$  dans ce composé est entre 3.5807(14) et 3.6427(15)Å (Figure B.III.15).

Tableau B.III. 7: Interactions  $\pi-\pi$ .

CgI	CgJ	$CgI... CgJ^a$	$CgI... CgJ^b$	$CgI... CgJ^c$	slippage
Cg1	Cg1 <sup>ii</sup>	3.5807(14)Å	3.3302(9)	3.3302(9)	1.316
Cg2	Cg2 <sup>ii</sup>	3.6427(15)Å	3.3486(10)	3.3486(10)	1.434

Code de symétrie : (i) 1-X, 1-Y,1-Z, (ii) -X,-Y,-Z

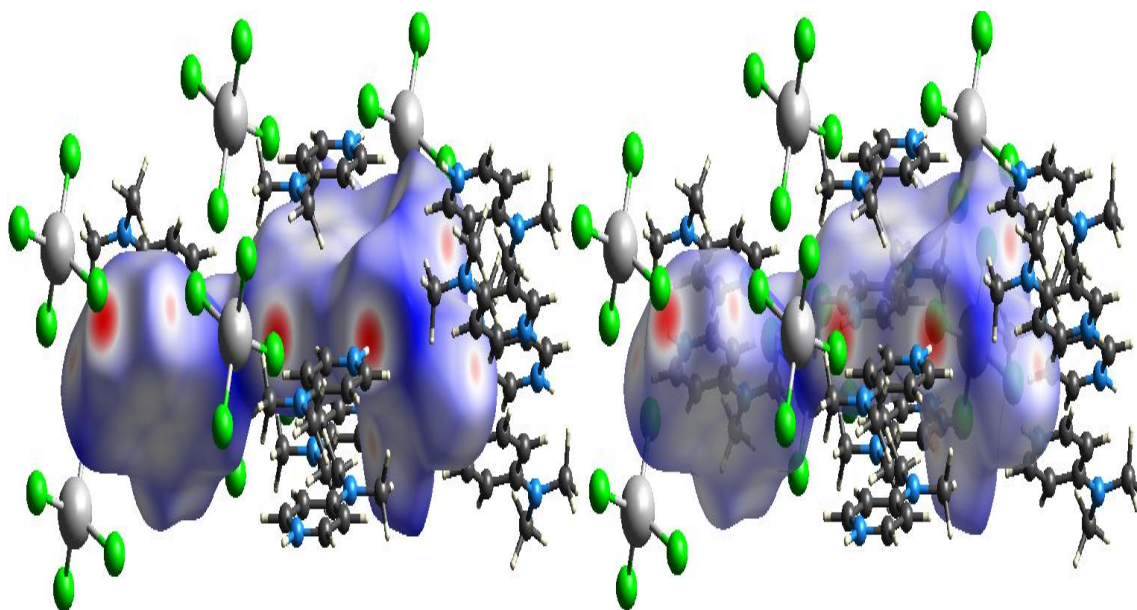
Cg1, Cg2 : est le centre de gravité du cycle pyridinique.

*a* : La distance entre les deux centres de gravité du cycle pyridinique.*b* : La distance perpendiculaire de CgI sur le plan moyen du cycle J.*c* : La distance perpendiculaire de CgJ sur le plan moyen du cycle I.Figure B.III. 15: Interactions de type  $\pi-\pi$ .

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

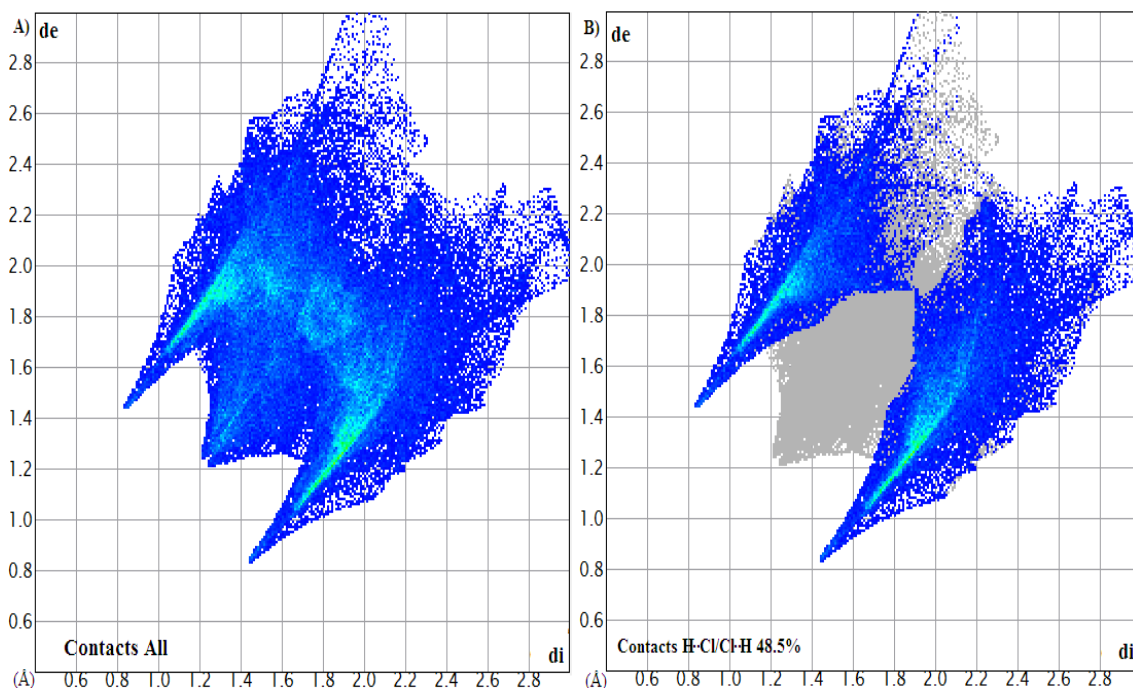
Afin d'examiner plus les contacts intermoléculaires, dans le composé bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tetrachloridomanganate(II), une analyse de surface de Hirshfeld a été réalisée avec le logiciel CrystalExplorer [97-99].

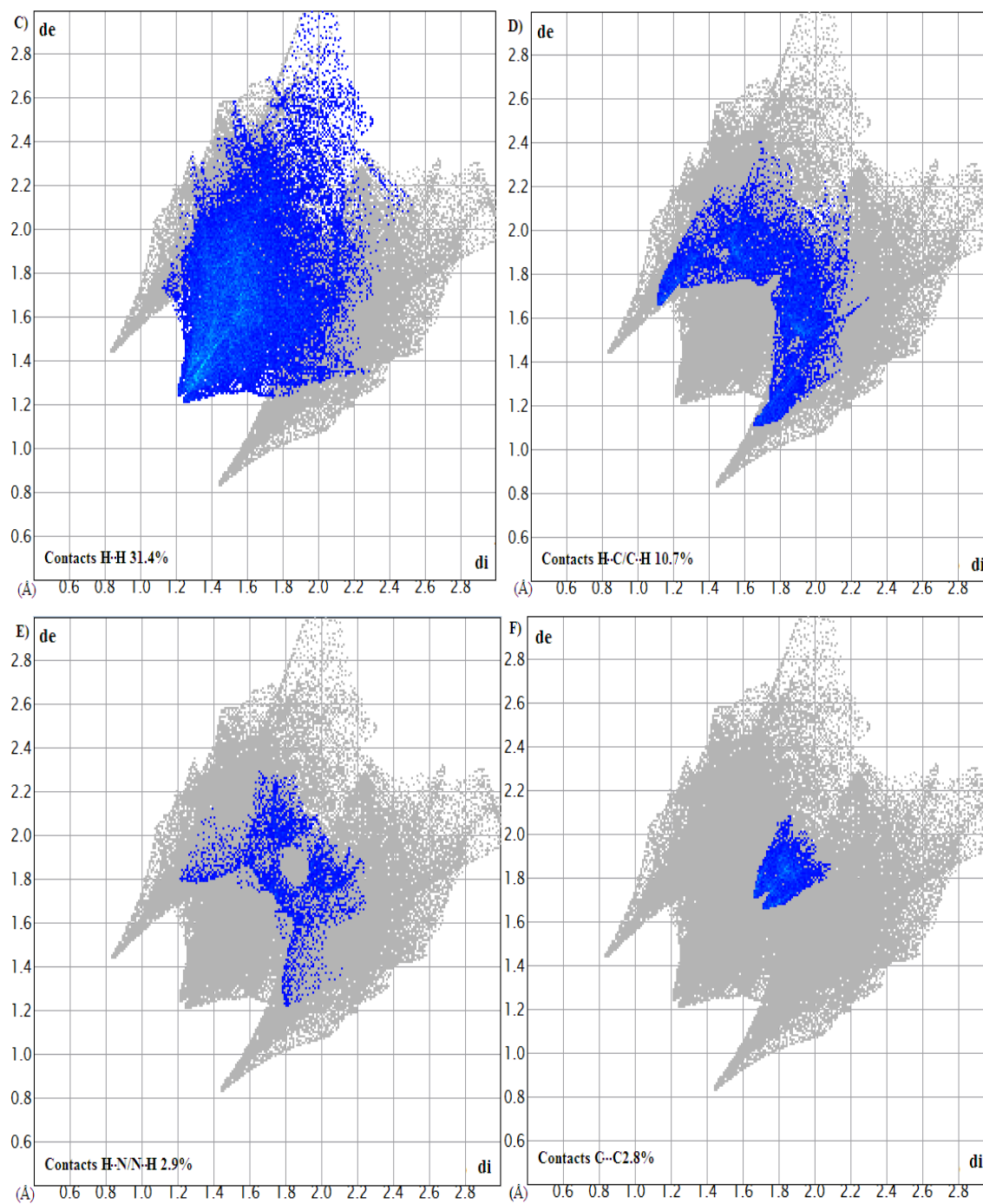
La (Figure B.III.16) montre les interactions intermoléculaires, résultant de l'environnement du cristal présentées avec des taches rouges, ont été déterminées en établissant la SH autour du complexe.

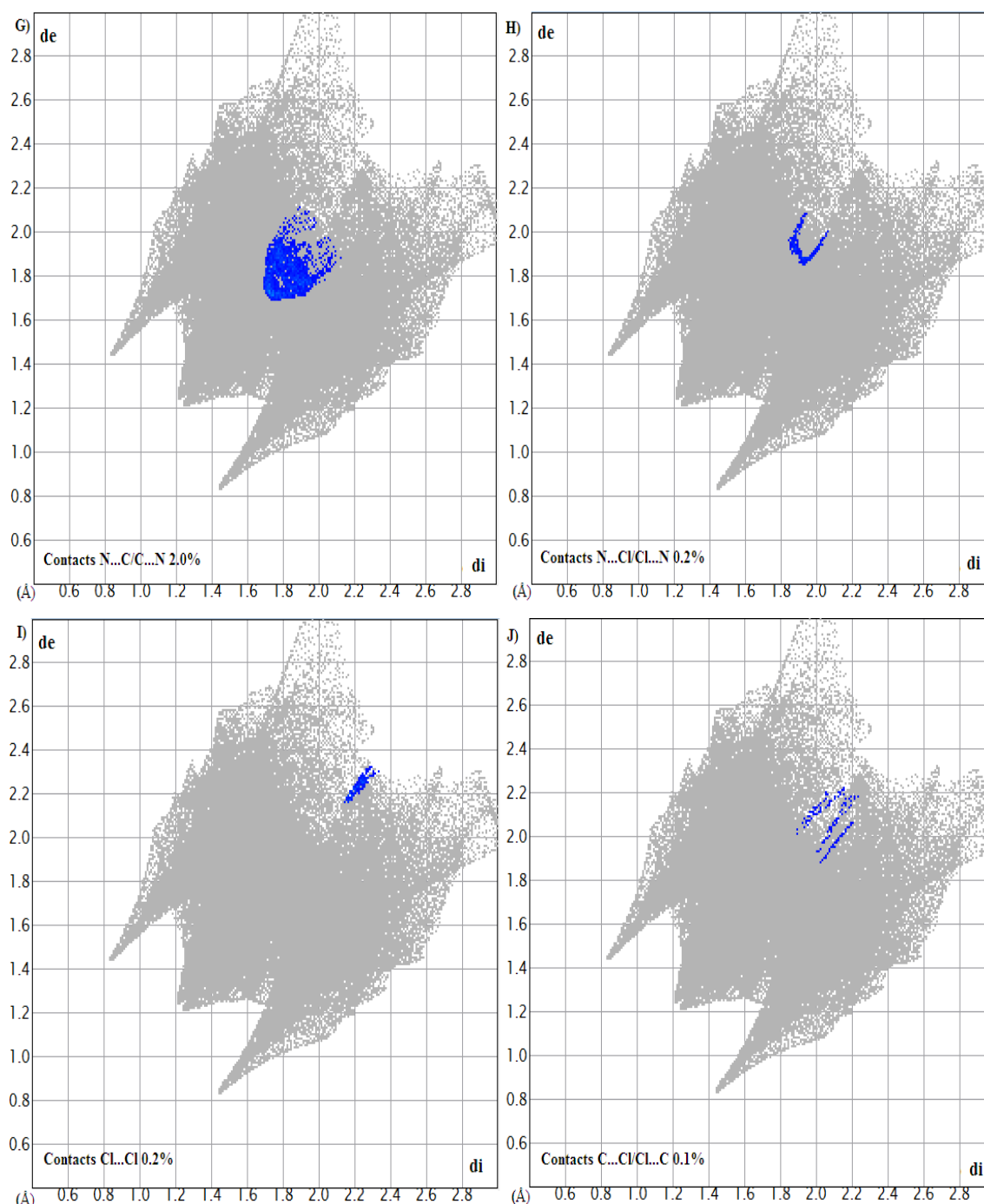


**Figure B.III. 16:** Environnement moléculaire autour de la surface Hirshfeld englobant.

Les contacts des interactions les plus nombreux sont les liaisons H...Cl/Cl...H égale (48,5%). D'autres contributions sont cités dans l'ordre décroissant du pourcentage : H...H (31,4%), C...H/C...H (10,7%), N...H/H...N (2,9%), C...C (2,8%), N...C/C...N (2,0%), N...Cl/Cl...N (0,2%), Cl...Cl (0,2%) et C...Cl/Cl...C (0,1%). Les liaisons hydrogène représentent donc 48,5% des contacts de surface (Figure B.III.17.B-J).

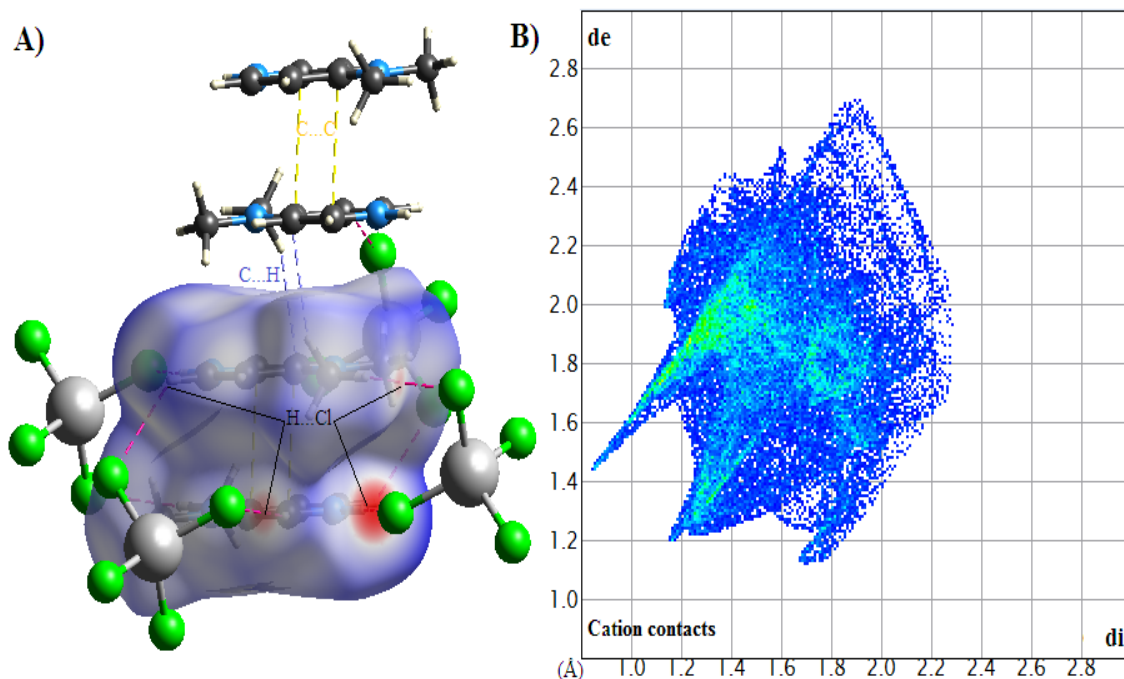






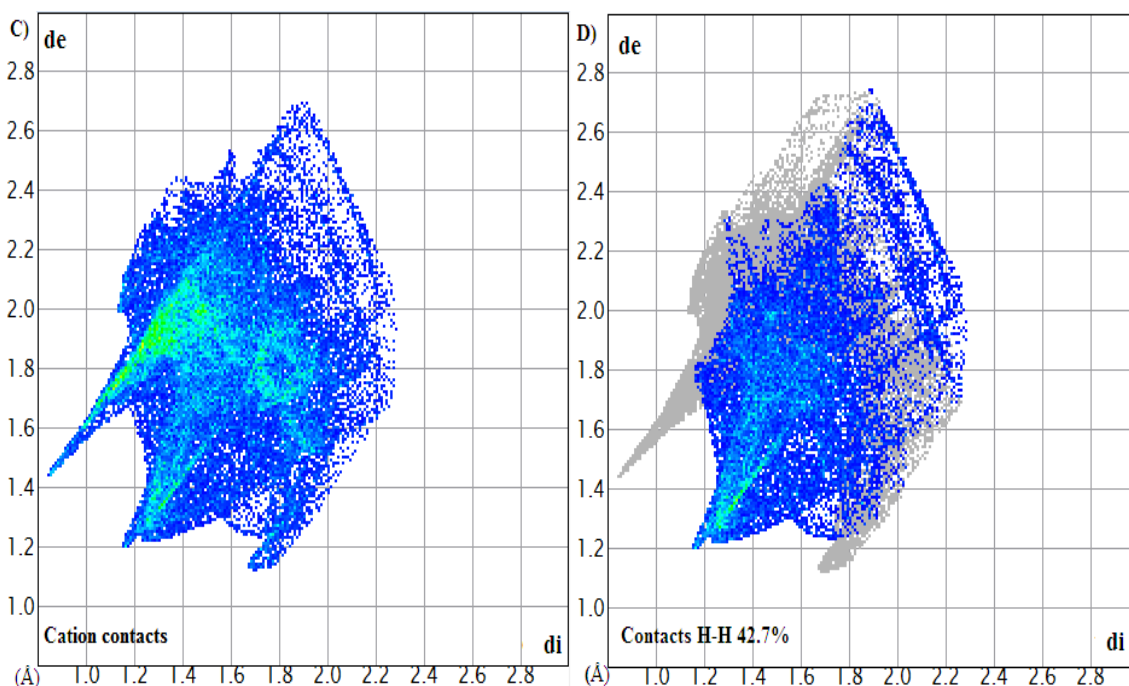
**Figure B.III. 17:** Contact des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques.

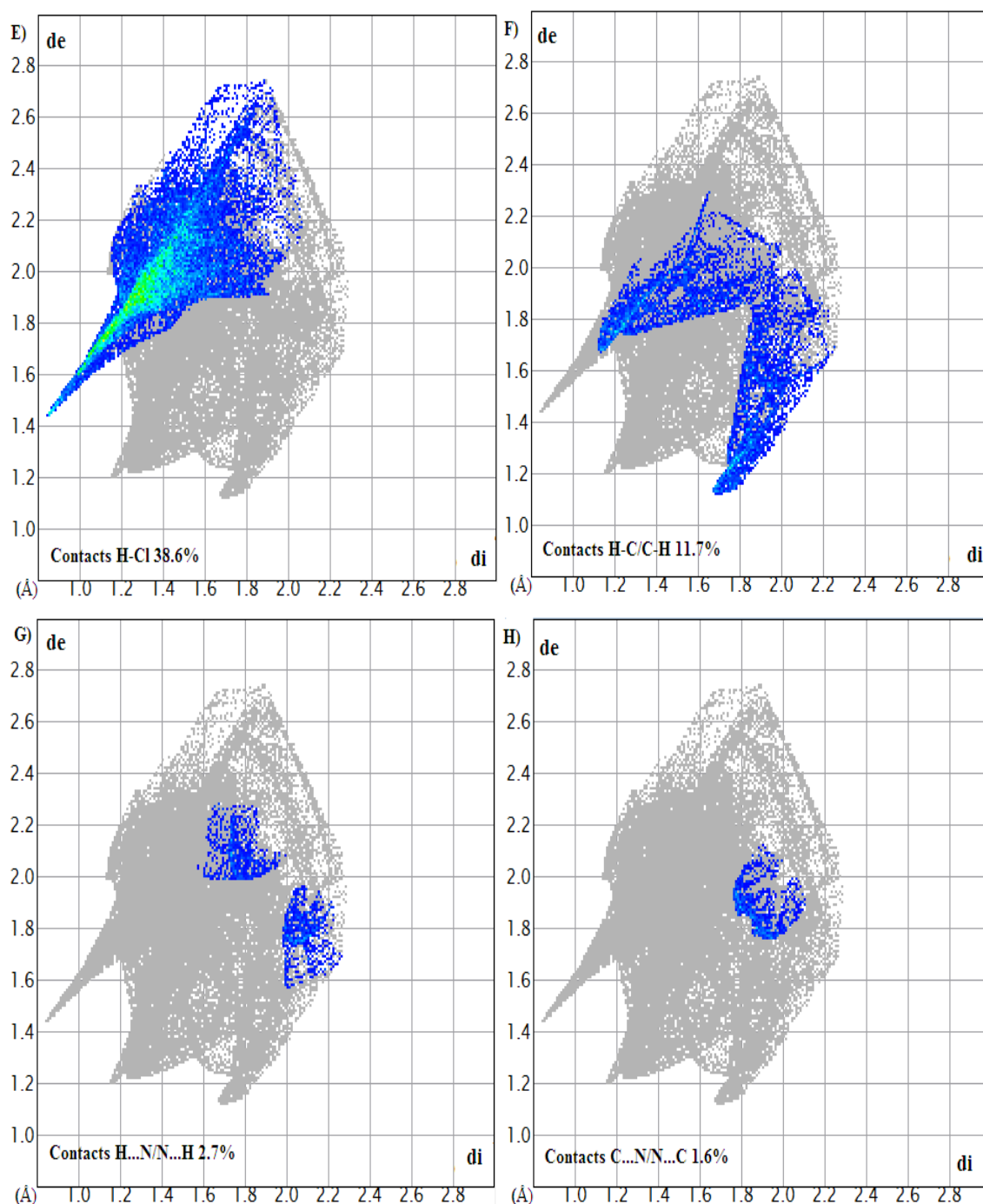
L'examen du mode de représentation  $d_{\text{norm}}$  de la surface d'Hirshfeld entourant les cations (Figure B.III.18.A) met en évidence des contacts rapprochés entre cette molécule et les atomes de son entourage immédiat. La (Figure B.III.18.B) illustre le graphique 2D de tous les contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld entourant les cations.



**Figure B.III. 18:** Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D(B) de cation autour de la surface Hirshfeld englobant

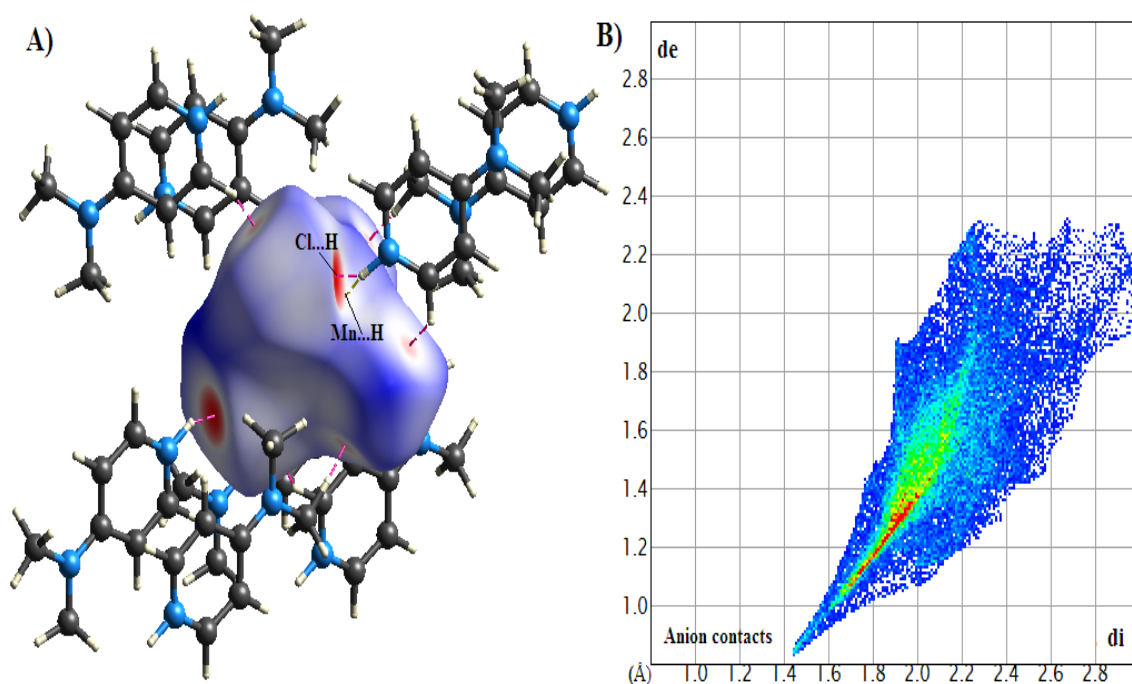
La (Figure B.III.18.B) illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld autour du cation. Cependant, les empreintes digitales dépeintes aux (Figure B.III.19.C-J) définissent la contribution des différents contacts intermoléculaires à la SH totale du cation dominée par ceux de type H...H(42.7%) et H...Cl(38.6%). D'autres contributions sont cités dans l'ordre décroissant du pourcentage : C...H/C...H (11,7%), N...H/H...N (2,7%), N...C/C...N (1.6%), C...C (0.7%), N...Cl (0,1%) et C...Cl (0,1%).





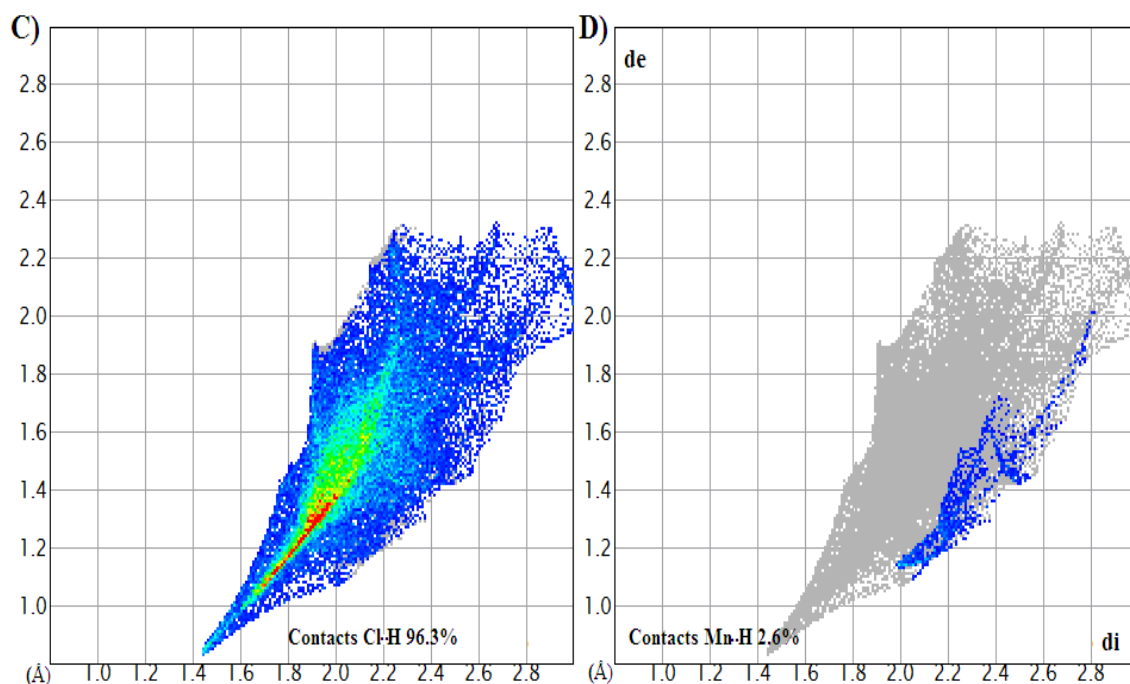
**Figure B.III. 19:** Graphiques 2D représentant les empreintes digitales typiques aux différents contacts intermoléculaires autour de cation.

La représentation  $d_{\text{norm}}$  de la surface d'Hirshfeld autour des anions est montrée à la (Figure B.III.20.A) Dans cette image, les taches rouges qui résultent de contacts rapprochés Cl...H. les taches qui résultent des contacts rapprochés ayant lieu entre des atomes de manganèse et des atomes d'hydrogène. Ceux-ci sont séparés par une distance de 3.102 Å.



**Figure B.III. 20:** Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D (B) de l'anion autour de la surface Hirshfeld englobant.

La (Figure B.III.20.B) illustre le graphique 2D des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld entourant les anions. La (Figure B.III.21.C) exhibe le graphique répertoriant les contacts entre les atomes de chlores et les hydrogène. La région dont l'extrémité est localisée sur le point ( $d_i = 1.44 \text{ \AA}$ ,  $d_e = 0.84 \text{ \AA}$ ) révélant des contacts  $\text{Cl} \cdots \text{H}$ . Le graphique dépeint à la (Figure B.III.21.D) illustre la relation existant entre les atomes de manganèse situés sous la surface d'Hirshfeld et les atomes d'hydrogène situés à l'extérieur de celle-ci. La paire ( $d_i$ ,  $d_e$ ) située à l'extrémité de la distribution de points ( $d_i = 2.08 \text{ \AA}$ ,  $d_e = 1.02 \text{ \AA}$ ).

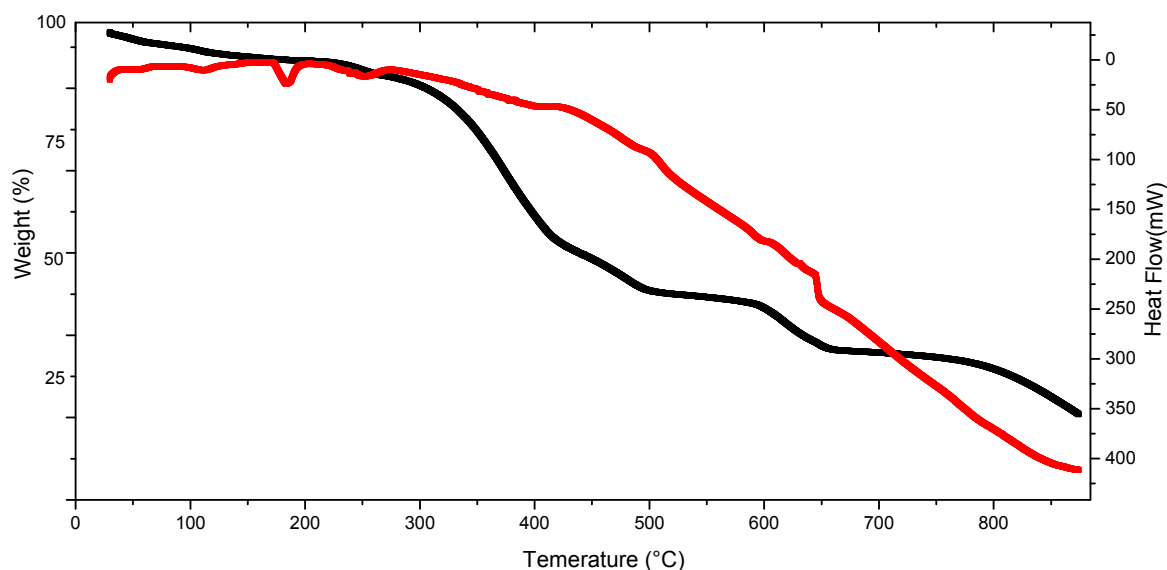


**Figure B.III. 21:** Graphiques 2D représentant les empreintes digitales typiques aux différents contacts intermoléculaires autour de cation.

### III.7. Décomposition thermique du complexe $2[C_7H_{11}N_2]^+ [MnCl_4]^{2-}$ :

Les analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle simultanées sont réalisées sur un appareil PerkinElmer STA 6000 thermobalance utilisant 30 mg d'échantillon. La température varie de 30 à 900°C à la vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup> et l'échantillon est balayé par un gaz d'azote à 20 ml.min<sup>-1</sup>.

Nous observons différentes pertes de masse en fonction de la température, la première perte de masse de 8.6% entre 31 et 261°C correspond à l'évaporation de l'eau par un processus endothermique. Les quatre pertes de masse suivantes résultant de la décomposition des fragments organiques et minérales (processus exothermique) sont observées systématiquement à 296, 420, 597 et 787°C. Ces résultats sont intéressants puisqu'ils montrent que le complexe est stable jusqu'à 296°C.



**Figure B.III. 22:** Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) du composé  $2[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2]^+ [\text{MnCl}_4]^{2-}$  sous  $\text{N}_2$  avec une vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

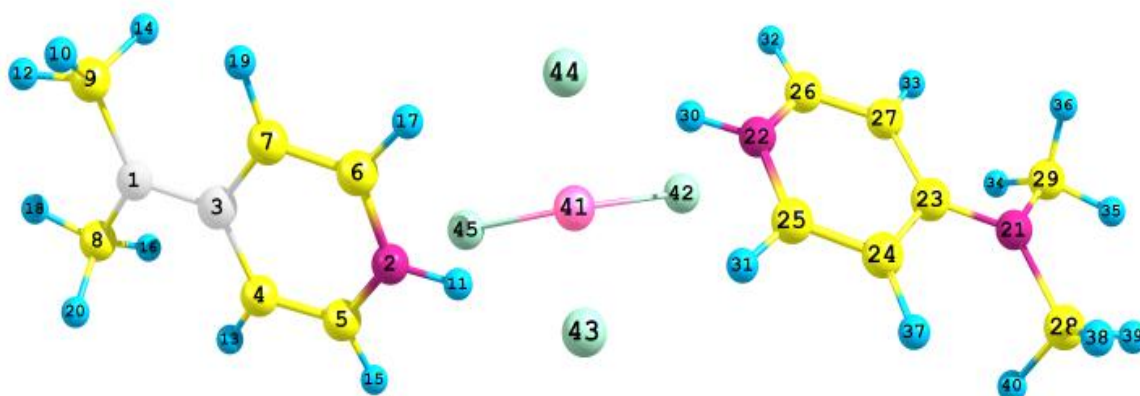
### III.8. Etude théorique de bis [4-(diméthylamino) pyridinium] tétrachloridopermanganate(II)

#### III.8.1. Méthode de calculs :

Le bis [4- (diméthylamino) pyridinium] tétrachloridomanganate (II) a été optimisé en utilisant les critères stricts dans la phase gazeuse en utilisant la méthode DFT [100,101]. La méthode DFT utilisée était basée sur la fonction B3LYP. Les ensembles de base utilisés étaient 6-31G (d) pour les atomes d'hydrogène, de carbone, d'azote et de chlore et lan12dz ECP pour le manganèse. L'optimisation géométrique a été réalisée à la fois en phase gazeuse et en eau. L'effet du solvant a été pris en compte sur la base du modèle du continuum polarisable (PCM) [102,103]. Un calcul de fréquence a été effectué pour confirmer la nature des points fixes. Les affectations vibrationnelles des nombres d'onde ont été obtenues en utilisant le programme VEDA 4 [104]. Le calcul TD-DFT [105,106] a été réalisé en utilisant la structure optimisée dans l'eau pour obtenir les spectres électroniques. Tous les calculs ont été effectués à l'aide de la suite logicielle Gaussian 09 [107] de Gridchem [108,110].

### III.8.2. Paramètres Géométrique Optimisés :

La structure du composé bis[4-(diméthylamino)pyridinium] tétrachloridopermanganate(II) dans son état gazeux a été optimisée dans sa géométrie plane qui n'a pas de symétrie ( $C_1$ ), où les longueurs de liaison et les angles sont reportés dans le tableau 6 de l'annexe 3. Les distances de liaison C-C se situent dans l'intervalle variant de 1,373 à 1,424Å, tandis que les distances des liaisons C-N variant entre 1.348-1.461Å. Ces longueurs de liaisons calculées sont en accord avec ceux qu'on a obtenus expérimentalement dont les distances C-C sont dans l'intervalle 1.356-1.419Å et que les liaisons C-N dans l'intervalle 1.333 à 1.461Å, ce qui confirme similarités. C'est la même chose pour les angles qui sont aussi regroupés dans le tableau 6 de l'annexe 4.



**Figure B.III. 23:** Structure optimisée du complexe bis[4-(diméthylamino) pyridinium] tétrachloridopermanganate(II) calculée avec la fonctionnelle B3LYP.

### III.8.3. Etude des propriétés vibrationnelles :

Dans la suite de ce travail, nous avons effectué une étude spectrale se basant sur la spectroscopie IR et Raman. Toutes les fréquences de vibration théoriques du complexe sont consignées dans le tableau 7 de l'annexe 4.

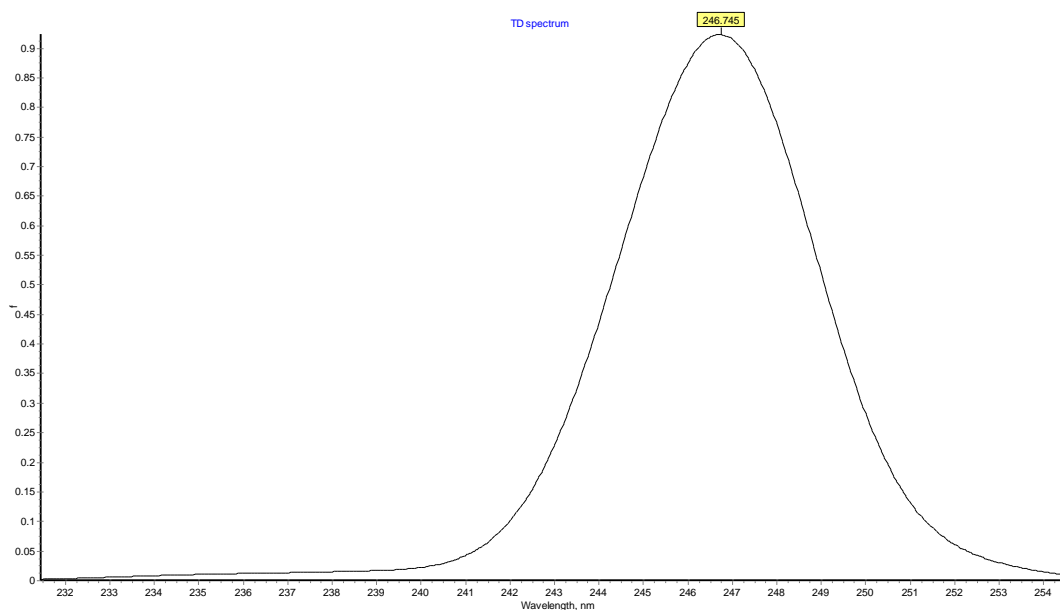
### III.8.4. Etude de propriétés électroniques:

Le Spectre électronique d'absorption calculé du bis[4- (diméthylamino) pyridinium] tétrachloridomanganate (II) présente une bande UV à 247nm avec une force d'oscillateur de 0,638. Le spectre UV-Vis simulé est fourni à la (Figure B.III. 24).

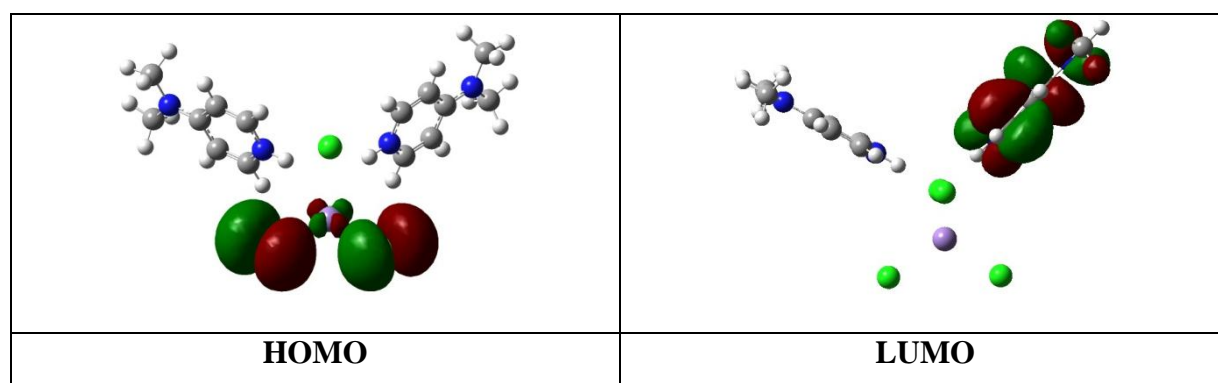
L'analyse orbitale HOMO-LUMO a été effectuée afin de visualiser les orbitales moléculaires frontières du complexe ainsi que le gap énergétique entre les orbitales HOMO et

LUMO. Cette valeur énergétique est décrite par l'excitation électronique de l'orbitale HOMO à l'orbitale LUMO, et elle correspond à l'énergie d'absorption électronique.

Les orbitales moléculaires HOMO qui localisés sur le fragment  $\text{MnCl}_4$ , tandis que la LUMO est localisé sur le fragment organique du complexe (Figure B.III. 25). Il est à noter que, d'après les calculs théoriques du complexe, le gap énergétique est de 5,24 eV.



**Figure B.III. 24:** Spectre électronique d'absorption calculé pour le complexe bis[4-(diméthylamino) pyridinium] tétrachloridomanganate (II).



**Figure B.III. 25:** Orbitale frontières HOMO et LUMO du complexe.

**Conclusion :**

Au cours de ce chapitre, nous avons exposé la synthèse et l'étude spectroscopique et structurale d'un nouveau composé bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tetrachloridopermanganate(II). La cohésion cristalline est assurée par deux types d'interactions N-H...Cl et C-H...Cl, et un ensemble de contacts Cl...H/Cl...H et H...H. De plus, le complexe a été caractérisé par différentes méthodes :

- ✓ L'étude spectrale d'IR et Raman pour le complexe a montré la présence de liaison Mn-Cl.
- ✓ Le complexe précurseur  $2[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2]^+ [\text{MnCl}_4]^{2-}$  a été caractérisé en solution par la spectrométrie de l'UV-vis qui a montré les transition d-d.
- ✓ L'analyse du comportement thermique du composé montre que le composé est stable jusqu'à  $T=296^\circ\text{C}$ , puis se décompose selon un processus de quatre étapes qui s'achève à  $787^\circ\text{C}$ .
- ✓ La solubilité des composés dans différent solvants (aqueux et non aqueux).
- ✓ La mesure de conductivité molaire de complexe, en solution aqueuse indique qu'il s'agit d'un non électrolyte.
- ✓ Des calculs de DFT ont été également entrepris sur le complexe de bis[4-(Diméthylamino) pyridinium] tetrachloridopermanganate(II), et ont reproduit les paramètres géométriques ainsi que les propriétés vibrationnelles obtenus expérimentalement.

## Chapitre IV

Bis[4-(Dimethylamino)pyridinium]  
tetraaquadichloronickelate(III) trichloride tetrahydrate

## Introduction:

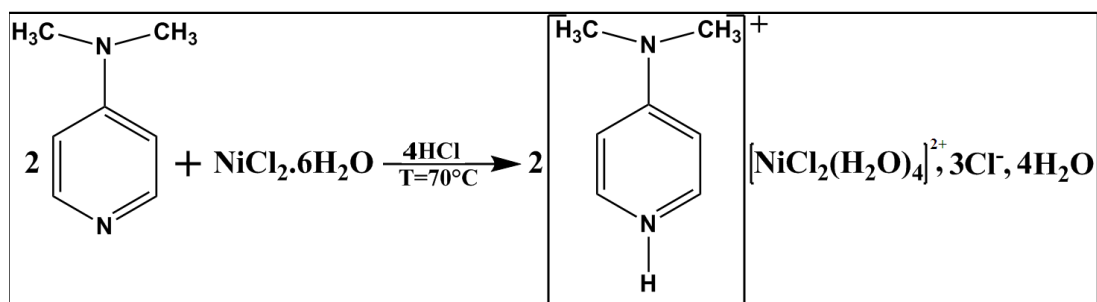
La chimie de coordination moderne est fondée sur les travaux d'Alfred Werner, la théorie de son dernier se rapporte à la stéréochimie des complexes des métaux de transition. Depuis, les complexes métalliques ont été énormément étudiés [111].

L'étude de la chimie de coordination du nickel a suscité un intérêt considérable ces dernières années [112].

Dans ce chapitre de thèse, nous présenterons un nouveau complexe de bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tétraaquadichloronickelate(III) trichloride tétrahydrate avec la formule  $(C_7H_{11}N_2)_2 [NiCl_2(H_2O)_4] \cdot Cl_3 \cdot 4(H_2O)$ . Le complexe a été étudié et caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristaux, spectroscopie IR, Raman, UV-vis, analyse élémentaire et une étude d'analyse de surface Hirshfeld.

### IV.1. Partie expérimentale :

Les monocristaux du complexe ont été obtenus par évaporation rapide et à température ambiante d'une solution du composé dans l'eau distillée. Ces cristaux sont stables à l'air libre et présentent une couleur verte typique des complexes du nickel (III). Dans ces conditions, bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tétraaquadichloronickelate(III) trichloride tétrahydrate cristallise dans le système triclinique P-1.



**Schéma B.IV. 1:** Synthèse du complexe bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tétraaquadichloronickelate(III) trichloride tétrahydrate.

### IV.2. Propriétés spectroscopiques

#### IV.2.1. La spectroscopie infrarouge et Raman :

Les spectres infrarouge et RAMAN du complexe bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tétraaquadichloronickelate(III) trichloride tétrahydrate à l'état solide présentent un ensemble des bandes caractéristiques (Figure B.IV.1). Le **Tableau B.IV.1** résume les plus importantes fréquences vibrationnelles et leurs valeurs comparatives entre IR et Raman.

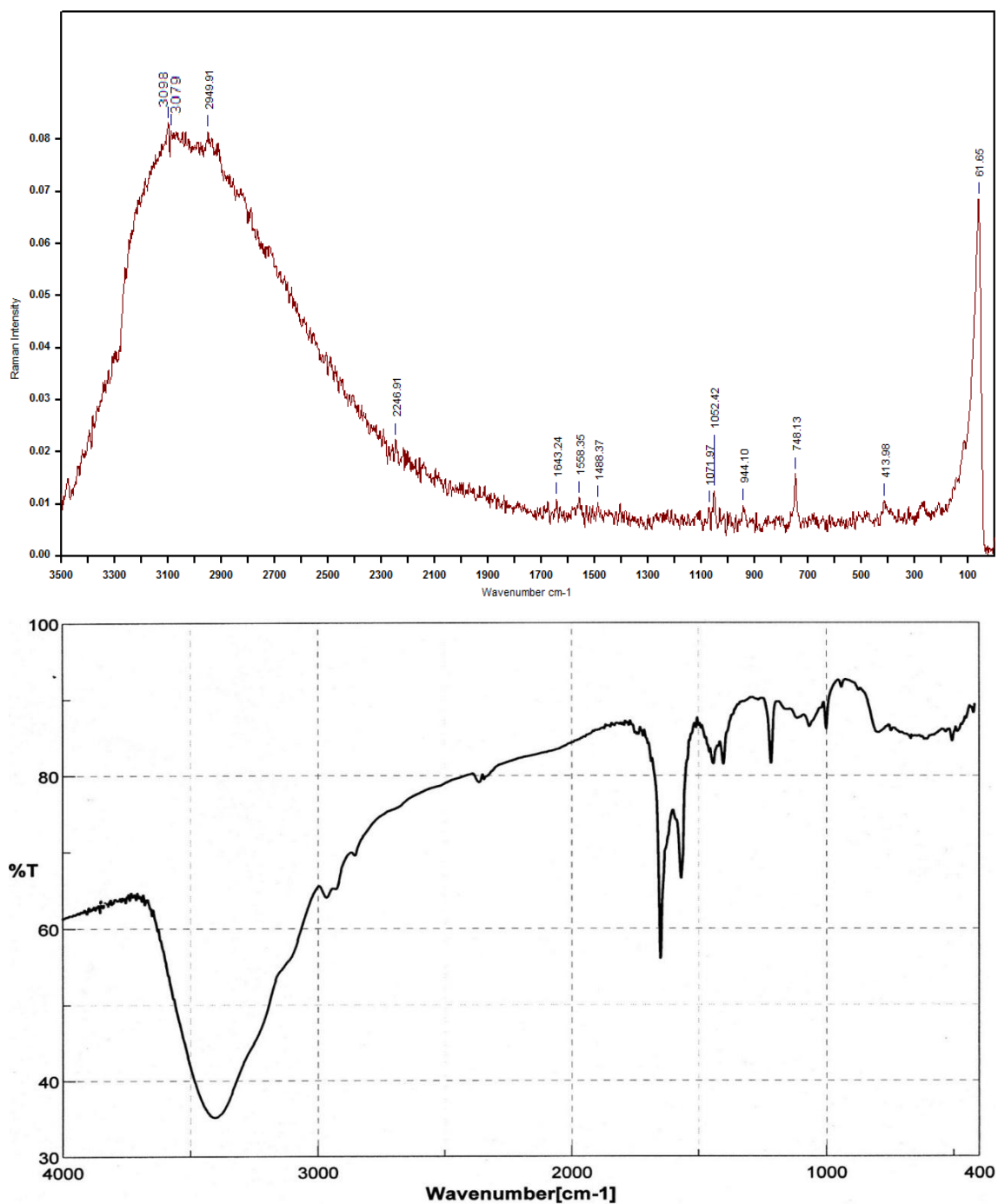


Figure B.IV. 1: Spectres IR (en bas) et Raman (en haut) de complexe.

Tableau B.IV. 1: Fréquences justificatives sur les spectres IR et Raman pour  $(C_7H_{11}N_2)_2$ ,  $[NiCl_2(H_2O)_4]$ ,  $Cl_3$ ,  $4(H_2O)$ , en  $cm^{-1}$ .

Vibration	$(C_7H_{11}N_2)_2$ , $[NiCl_2(H_2O)_4]$ , $Cl_3$ , $4(H_2O)$	
	IR ( $cm^{-1}$ )	Raman ( $cm^{-1}$ )
$\nu$ (O-H)	3410	
$\nu$ (C-H) aromatique	/	3098-3079
$\nu_{as}$ (C-H) méthyle	2973	2949

$\delta$ (N-H)	1637	1643
$\nu$ (C=C, C=N)	1567	1558
$\delta$ (C-H) méthyle	1442-1403	1488
$\nu$ (C-C, C-N)	1214-1000	1071-1052
$\delta$ CH <sub>3</sub> Hors plan	/	748
Ni-Cl, Ni-O	/	413

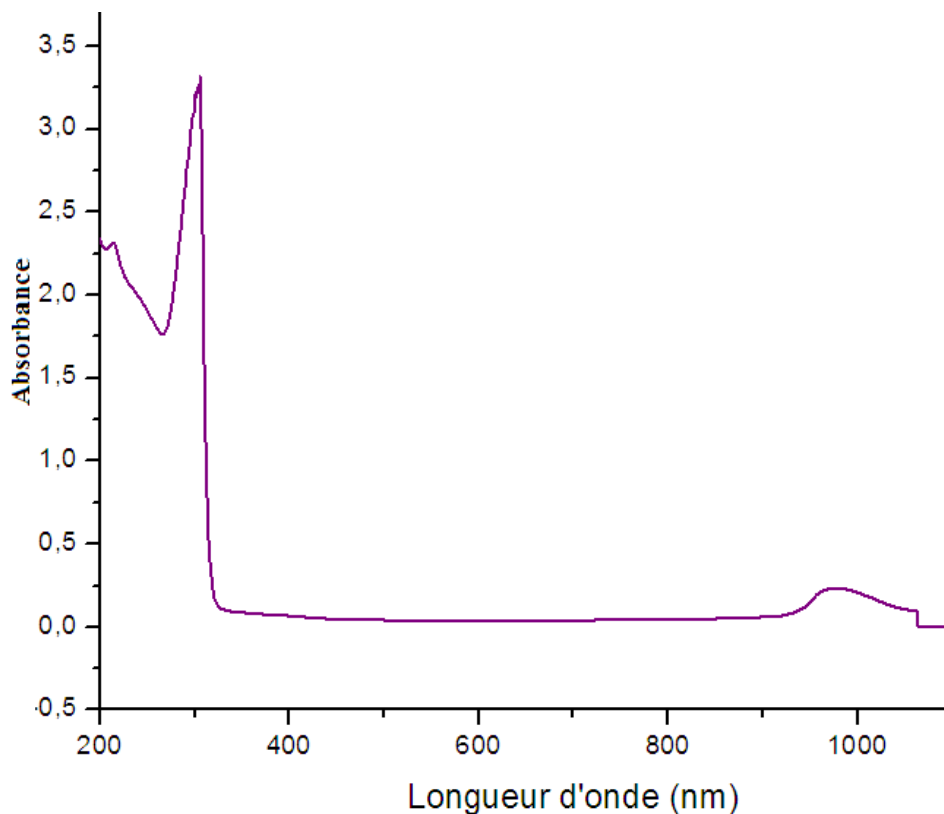
A partir de ces résultats, les deux méthodes montrent des spectres similaires. Les seules variations enregistrées entre la spectroscopie IR et Raman sont liées uniquement au déplacement de Stokes [88] déjà décrits dans la littérature. On note cependant des valeurs d'intensité différentes.

#### IV.2.2. La spectrophotométrie UV-Visible :

Le spectre électronique du complexe bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tetraaquadichloronickelate(III) trichloride tétrahydrate, à l'état liquide, présente un ensemble des bandes qui sont présentés dans (Tableau B.IV.2, Figure B.IV..2).

**Tableau B.IV. 2:** Bandes principales du spectre électronique du complexe.

$\lambda$ (nm)	Transition
306	L $\rightarrow$ M
976	d - d



**Figure B.IV. 2:** Spectre électronique d'absorption du complexe.

L'apparition de la bande de transition à 976nm qui correspond à la transition d-d du nickel qui prouve préalablement la formation de la liaison métallique (métal-ligand).

### III.2.3. Les propriétés physique et analytique du complexe :

Le complexe synthétisé est solide et stable à l'air et à température ambiante. Son point de fusion est 180°C. Des tests de solubilité sur le complexe révèlent que le complexe est très soluble dans l'eau, dans le méthanol et le DMSO, mais il est insoluble dans l'éthanol. La conductivité molaire de complexe déterminée dans une solution aqueuse à une concentration  $10^{-3}M$ , indique qu'il est non électrolyte.

**Tableau B.IV. 3:** Propriétés analytique et physique de complexe de bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tétraaquadichloronickelate(III) trichloride tétrahydrate.

Complexe	couleur	P.F (C°)	Conductivité ( $\mu S/cm$ )		
Ni(III)	Vert	75	13		
%C (Cal)	%H (Cal)	%N (Cal)	%Cl (Cal)	%Ni (Cal)	%O (Cal)
26.12	5.64	8.70	33.04	9.12	17.39

## IV.3. Etude cristallographique

## IV.3.1. Enregistrement des intensités :

On sélectionne un bon cristal à partir des cristaux isolés puis on le colle sur une plume, en suite l'ensemble est monté sur une tête goniométrique qui sera placée sur le diffractomètre. Les données cristallographiques, conditions et résultats d'affinement sont consignés dans le tableau suivant :

**Tableau B.IV. 4:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement de la structure.

<b>Données cristallographiques et physiques</b>	
Formule chimique	(C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [NiCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]. Cl <sub>3</sub> . 4(H <sub>2</sub> O)
Masse molaire (g /mol)	626.42
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace N	P-1, (2)
a(Å)	7.1894(6)
b(Å)	9.5886(9)
c(Å)	11.1910(11)
α(°)	95.217(4)
β(°)	97.523(4)
γ(°)	100.216(4)
V(Å <sup>3</sup> )	747.53(12)
Z	1
dcal (g /cm <sup>3</sup> )	1.391
Radiation	MoK <sub>α</sub>
Longueur d'onde(Å)	0.71073
Facteur d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	1.135
Température (K)	293
Dimensions du monocristal (mm <sup>3</sup> )	0.12×0.02×0.01
Forme	Prisme
Couleur	Verte
<b>Condition d'enregistrement des données de diffraction</b>	
Diffractomètre	Bruker APEXII CCD
Limites en θ(°)	2.7- 26.5
Limites h, k, l	h = -9→ 8 ; k = -12→11 ; l = 0→14
Réflexions mesurées	11288
Réflexions indépendantes	3090
Réflexions I>2σ(I)	2898
R <sub>int</sub>	0.000
<b>Résultats d'affinement</b>	
R	0.0586
R <sub>w</sub>	0.1759
GOF	1.07
Nombre de paramètres affinés	176
Δρ <sub>max</sub> et Δρ <sub>min</sub>	0.83eÅ <sup>-3</sup> et -1.88 eÅ <sup>-3</sup>

### IV.3.2. Résolution et affinement de la structure :

La structure du complexe Nickel a bloc 3d a été résolue par l'intermédiaire de l'interface WinGX [79] à l'aide du programme SIR2002 [80] grâce auquel on a pu positionner tout les atomes de la structure (Ni, O, Cl, N, C). À la fin d'affinement, plusieurs pics résiduels intenses ont persisté dans la série de Fourier différence finale, correspondant très vraisemblablement à une ou des molécules de solvant(s) désordonnée(s). Aucun modèle satisfaisant n'a cependant pu être trouvée pour cette – ou ces – molécule(s) de solvant(s). La procédure SQUEEZE [96] implémentée dans PLATON [83] a donc été utilisée pour approcher la contribution du solvant désordonné aux facteurs de structure et améliorer le facteur de convergence final.

Tout les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique et ceux des groupements méthyle ont été placés par calcul géométrique, C-H = 0.93 Å (aromatique), C-H = 0.96 Å (méthyle).

Alors que l'atome d'hydrogène lié a l'atome d'azote (N1) de pyridine, a été placé aussi par calcul géométrique et affiné isotropiquement et la distance N-H fixé à 0.86 Å et  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(N)$ .

Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont localisés par Fourier et affinis en utilisant des contraintes sur les distances (O-H = 0.82 Å, H...H = 1.35 Å, avec  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$ ).

L'affinement final de la structure est réalisé par la méthode des moindres carrés à l'aide de SHELXL97 [81]

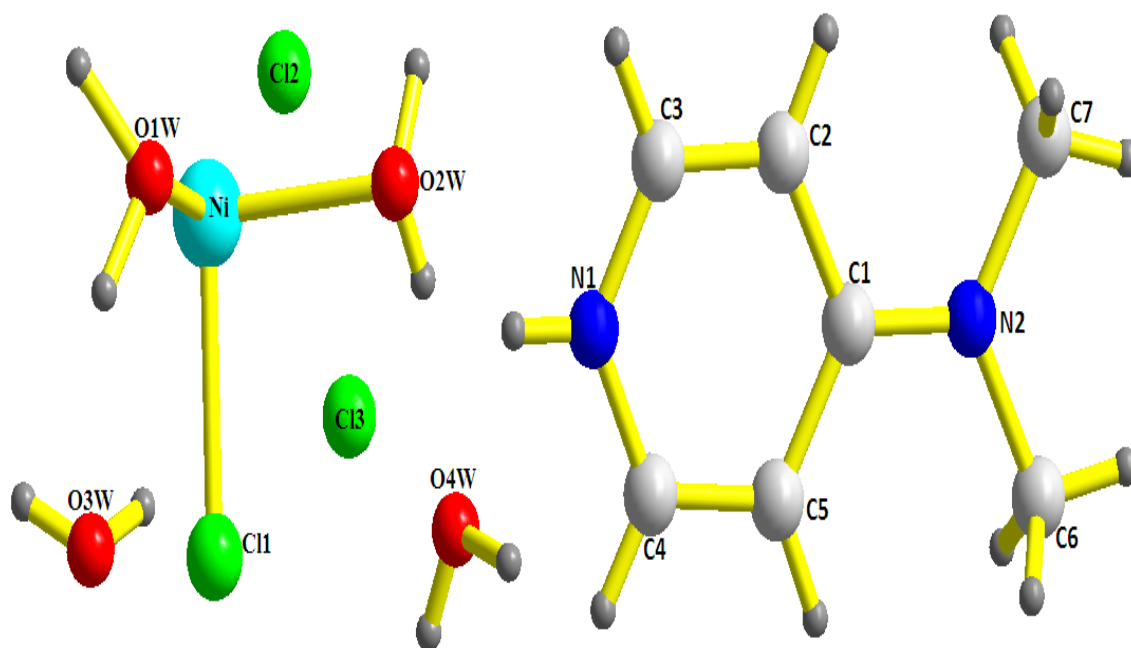
En tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène et après plusieurs cycles d'affinement, nous avons obtenu les facteurs de reliabilité suivants :  $R = 0.0586$  et  $R_w = 0.1759$  avec un GOF de 1.07.

A ce stade d'affinement la densité résiduelle la plus importante a été trouvée dans le fourrier différence résiduelle ( $\Delta\rho_{max} = 0.83e^{-3}$ ).

Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermiques anisotropes, distances inter atomique et angles de liaisons sont consignés dans les tableaux de l'annexe.

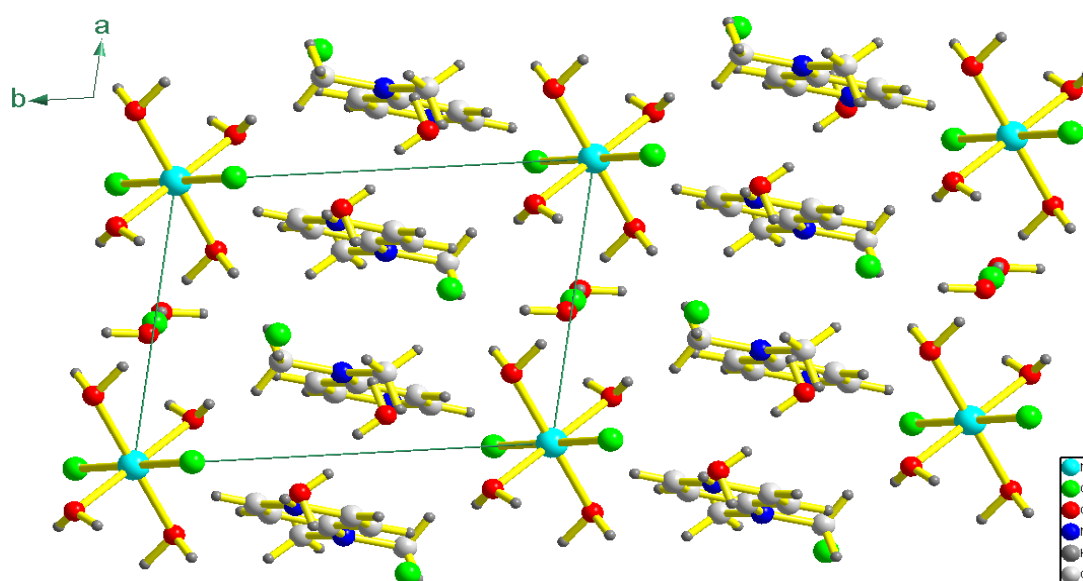
### IV.3.3. Description de la structure :

La (Figure B.IV.3), qui représente l'unité asymétrique, montre la moitié du complexe métallique, une entité organique, deux anions chlorure libres et deux molécules d'eau comme solvants.



**Figure B.IV. 3:** L'unité asymétrique de bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tétraaquadichloronickelate(III) trichlorure tétrahydrate.

La structure de  $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2, \text{Cl}_3, 4\text{H}_2\text{O}$  peut être décrite à partir des octaèdres  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{2+}$  isolés et orientés suivant la direction  $[010]$  entre lesquels s'insèrent les cations organiques  $2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+$ , les anions chlorure et les molécules d'eau libres. La projection de la structure suivant le plan  $(a, b)$  montre une alternance des couches d'octaèdres et des couches cationiques. Les molécules d'eau et les ions chlorures libres occupent l'espace entre ces couches (Figure B.IV.4, 5).



**Figure B.IV. 4:** Projection de la structure selon  $[001]$ .

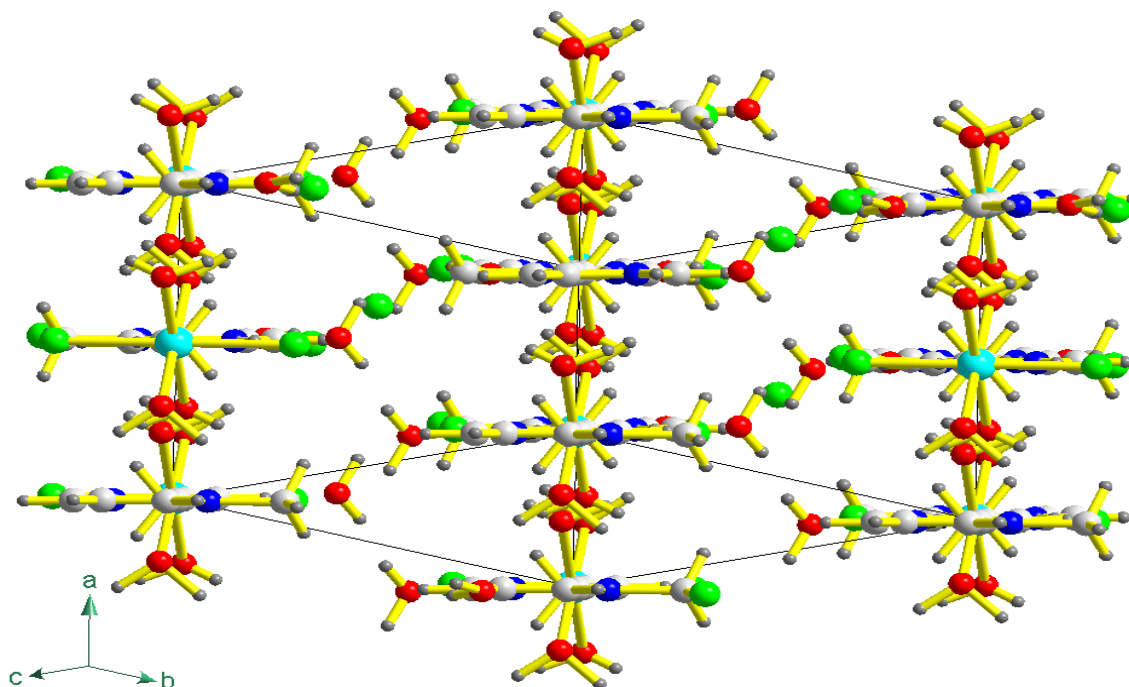


Figure B.IV. 5: Vue perspective de la structure.

#### IV.3.3.a. Entités cationiques :

- **Partie cationique organique : 4-(diméthylamino)pyridinium :**

La structure étudiée est formée d'une entité cationique organique dans l'unité asymétrique, cette dernière est monoprotonée sur le site N (1) de la pyridine.

La molécule est quasiment plane, avec une très faible déviation des atomes par rapport à ce plan. Les déviations les plus importantes sont respectivement de 0,0181Å pour C5, 0,0106Å pour N1, 0,0214Å pour C7 comme le montre la figure B.IV.6.

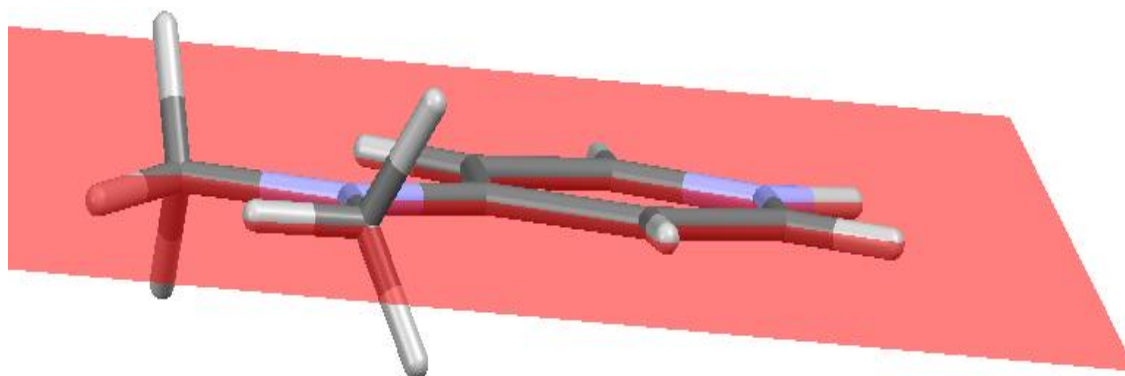


Figure B.IV. 6: Plan de la molécule 4-DMAPH<sup>+</sup> dans la structure.

La figure B.IV.7 montre que les cations organiques s'enchaînent et s'alternent donnant naissance ainsi à des couches cationiques qui se déploient le long de l'axe **a**. Les entités

cationiques se déploient suivant la diagonale [101] de la face (a, c), formant ainsi des couches (Figure B.IV.8).

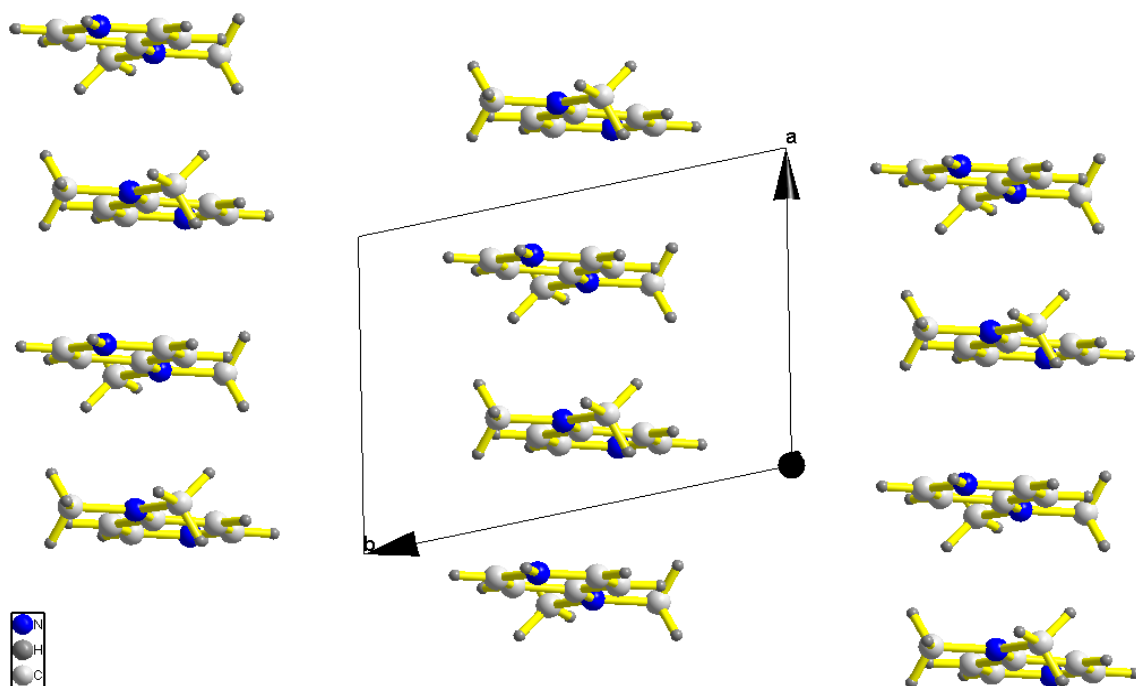


Figure B.IV. 7: Disposition des couches cationiques sur le plan (a, b).

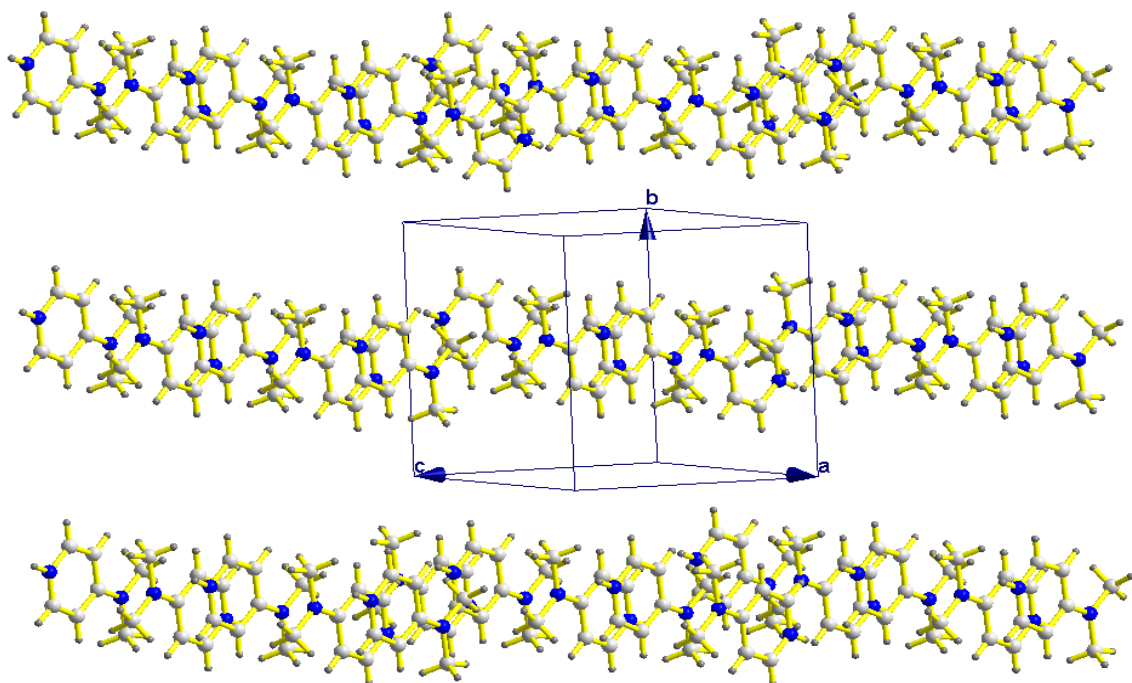


Figure B.IV. 8: Disposition des couches cationiques sur le plan (111).

- Partie cationique minérale :  $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  :

Le nickel est localisé en position spéciale sur le centre de symétrie. La sphère de coordination de l'ion définit un octaèdre. L'atome de nickel (le degré d'oxydation de nickel passe de +II à +III) est environné par quatre molécules d'eau avec des distances variant entre 2.083(5) et 2.087(6) Å, et deux ions chlorure à 2.323(4) Å (Tableau B.IV.5, Figure B.IV.9).

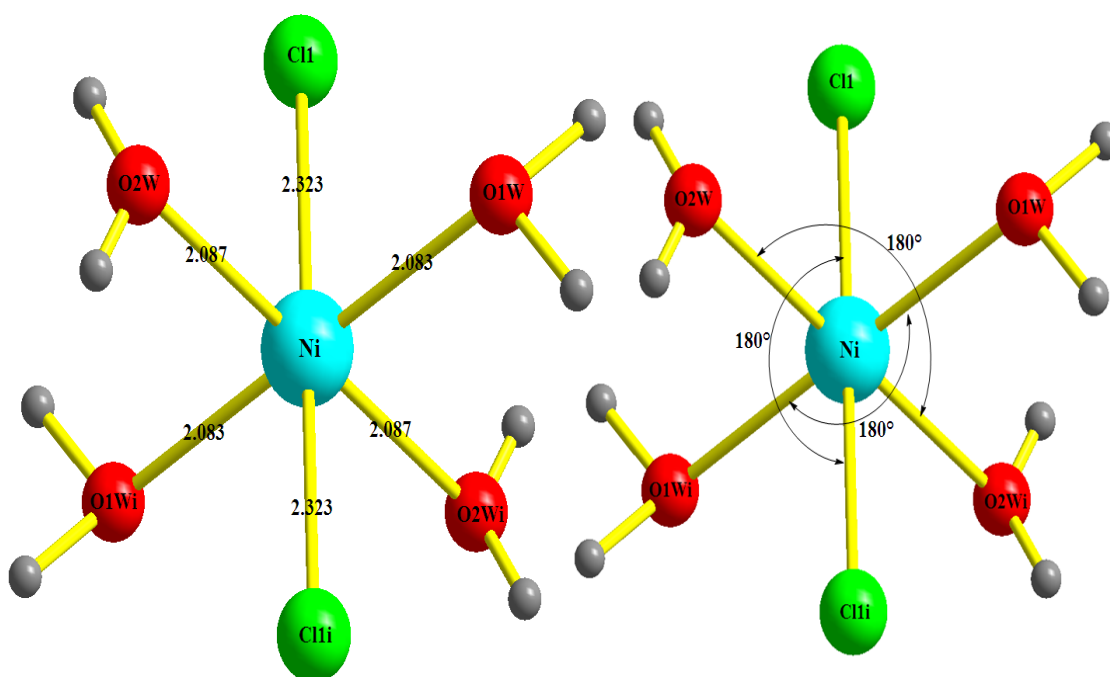


Figure B.IV. 9: Géométrie, distances et angles dans l'entité anionique.

Tableau B.IV. 5: Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans les octaèdres  $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ .

Atomes	Distances(Å)	Atomes	Angles(°)	Atomes	Angles(°)
Ni1—O2W	2.087(6)	Cl1a—Ni1—O2W <sup>i</sup>	92.57(18)	Cl1a—Ni1—O1W	86.84(18)
Ni1—Cl1 <sup>i</sup>	2.323(4)	O1Wa—Ni1—O2W <sup>i</sup>	89.3(2)	O1W—Ni1—O1W <sup>i</sup>	180
Ni1—O1W <sup>i</sup>	2.083(5)	Cl1—Ni1—O1W	93.16(18)	O1W—Ni1—O2W <sup>i</sup>	90.7(2)
Ni1—O2W <sup>i</sup>	2.087(6)	Cl1—Ni1—O2W	92.57(18)	Cl1a—Ni1—O2W	87.43(18)
Ni1—Cl1	2.323(4)	Cl1—Ni1—Cl1 <sup>i</sup>	180	O1Wa—Ni1—O2W	90.7(2)
Ni1—O1W	2.083(5)	Cl1—Ni1—O1W <sup>i</sup>	86.84(18)	O2W—Ni1—O2W <sup>i</sup>	180
		Cl1—Ni1—O2W <sup>i</sup>	87.43(18)	Cl1a—Ni1—O1W <sup>i</sup>	93.16(18)
		O1W—Ni1—O2W	89.3(2)	<b>Code de symétrie : (i) -x,-y,-z</b>	

Les projections de l'entité anionique sur les différents plans montrent que ce complexe occupe les sommés de la maille (Figure B.IV.10).

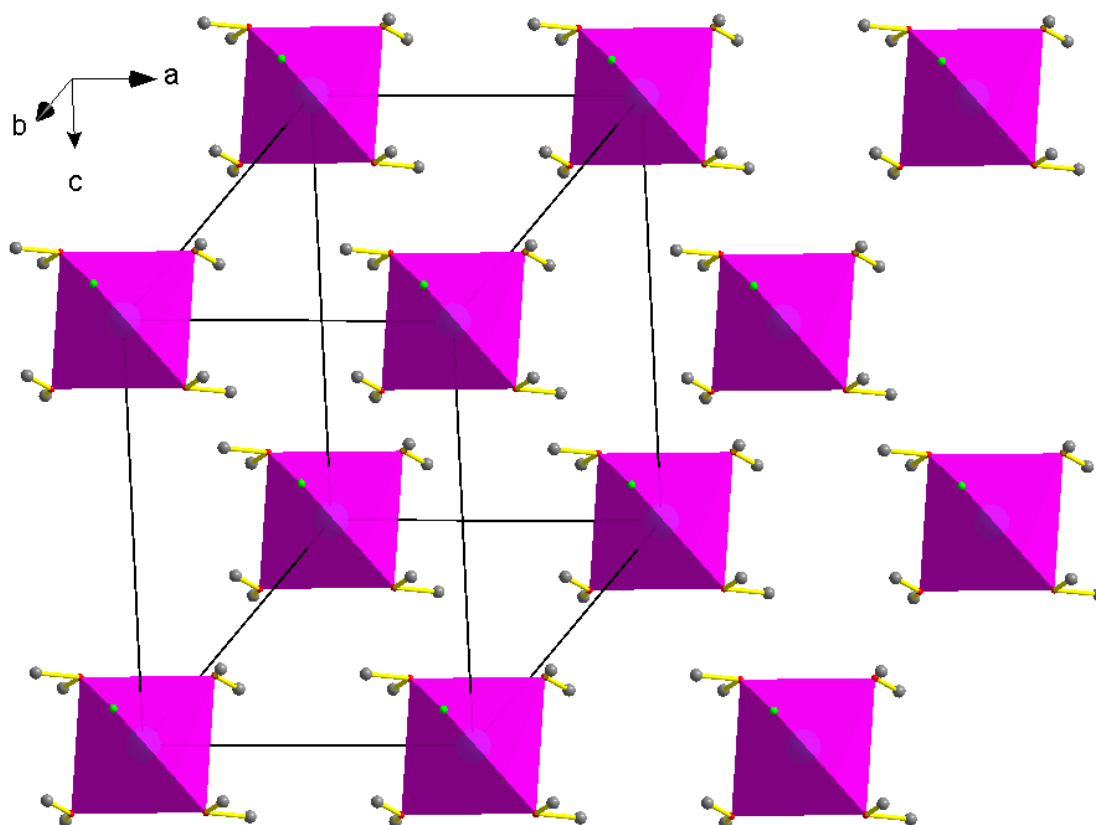


Figure B.IV. 10: Vue en perspective des octaèdres.

- **Molécules d'eau et anions chlorure :**

Le composé étudié est tétrahydraté, les quatre molécules d'eau sont en position éparpillés. Les anions chlorure se déploient le long de l'axe a à  $b = \frac{1}{4}$  et  $b = \frac{3}{4}$  (Figure B.IV.11).

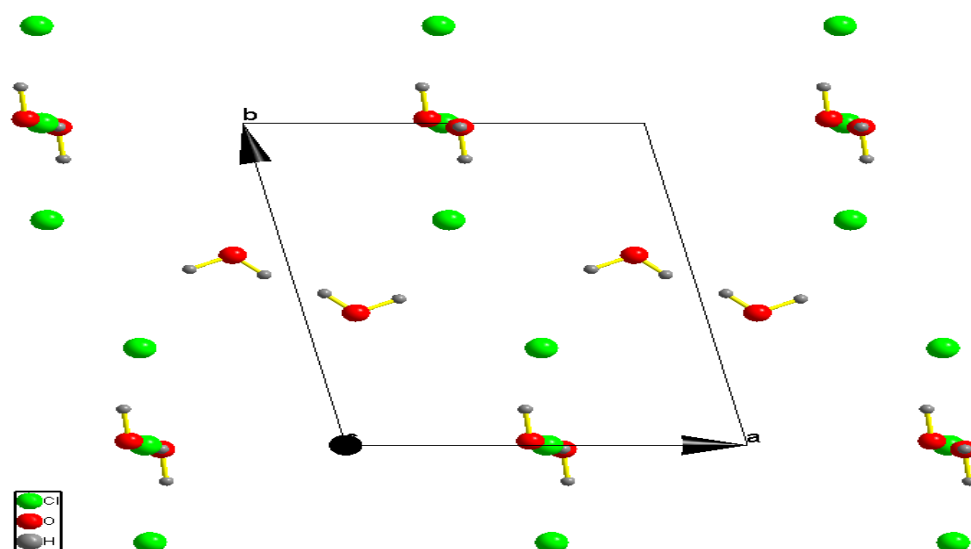


Figure B.IV. 11: Enchaînement des molécules d'eau et des anions chlorures.

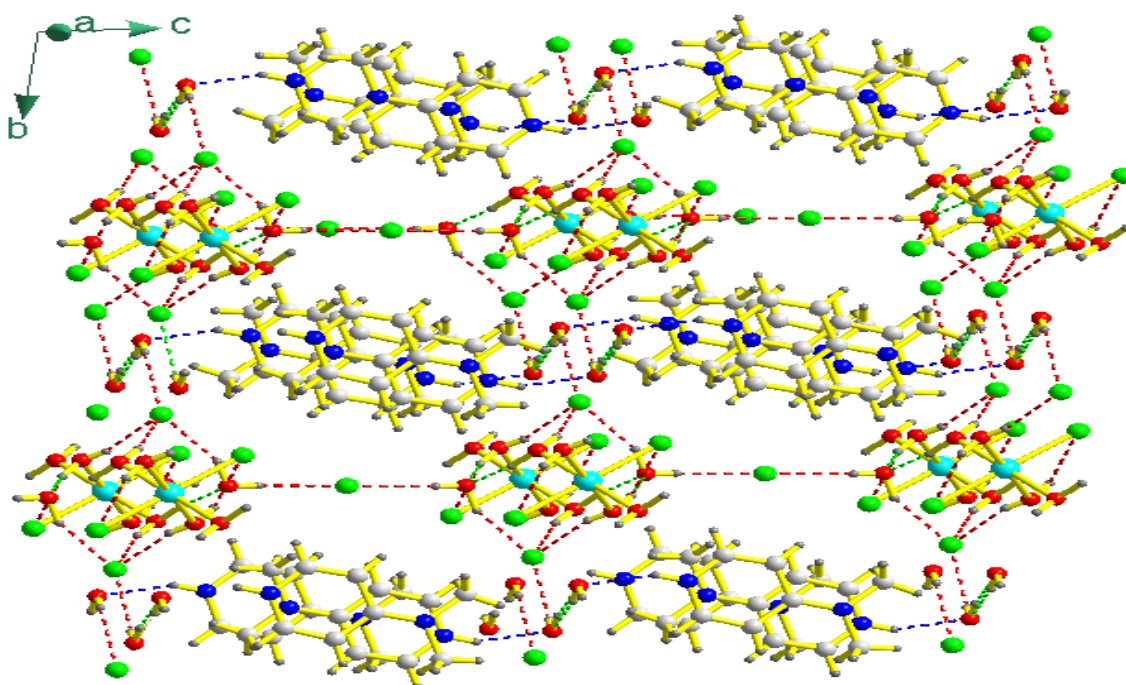
## IV.4. Etude des Liaisons hydrogène :

Dans la structure du composé bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tétraaquadichloronickélate(III) trichlorure tétrahydrate la cohésion entre les parties inorganiques et organiques est assurée par un ensemble de liaisons hydrogène de type : N-H...Cl, Ow-H...Cl, N-H...Ow, Ow-H...Ow (Tableau B.IV.6).

**Tableau B.IV. 6:** Liaisons hydrogène dans le complexe  $[2[C_7H_{11}N_2]^+ [NiCl_2(H_2O)_4]^{2+}, 3Cl^-, 4H_2O]$  générés par PLATON [83].

D-H...A	D-H (Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D—H...A(°)
O4W—H4W2...Cl2	0.97(7)	2.23(9)	3.155(7)	158(11)
N1—H2...O3W <sup>i</sup>	0.86	2.03	2.822(10)	154
O1W—H1W2...Cl2 <sup>ii</sup>	0.98(13)	2.18(12)	3.142(6)	166(10)
O2W—H2W1...O4W <sup>iii</sup>	0.90(16)	2.10(16)	2.894(10)	148(14)
O2W—H2W1...Cl1 <sup>iv</sup>	0.90(16)	2.70(16)	3.052(7)	104(12)
O1W—H1W1...O4W <sup>v</sup>	1.07(12)	1.76(12)	2.826(9)	172(11)
O4W—H4W1...Cl3 <sup>vi</sup>	0.81(4)	2.50(6)	3.300(8)	171(14)
O2W—H2W2...Cl2 <sup>vii</sup>	0.73(17)	2.49(16)	3.155(6)	153(18)
O3W—H3W2...Cl2	0.89(9)	2.46(13)	3.169(7)	137(9)
O3W—H3W1...O3W <sup>vii</sup>	0.80(11)	1.97(12)	2.758(10)	168(18)

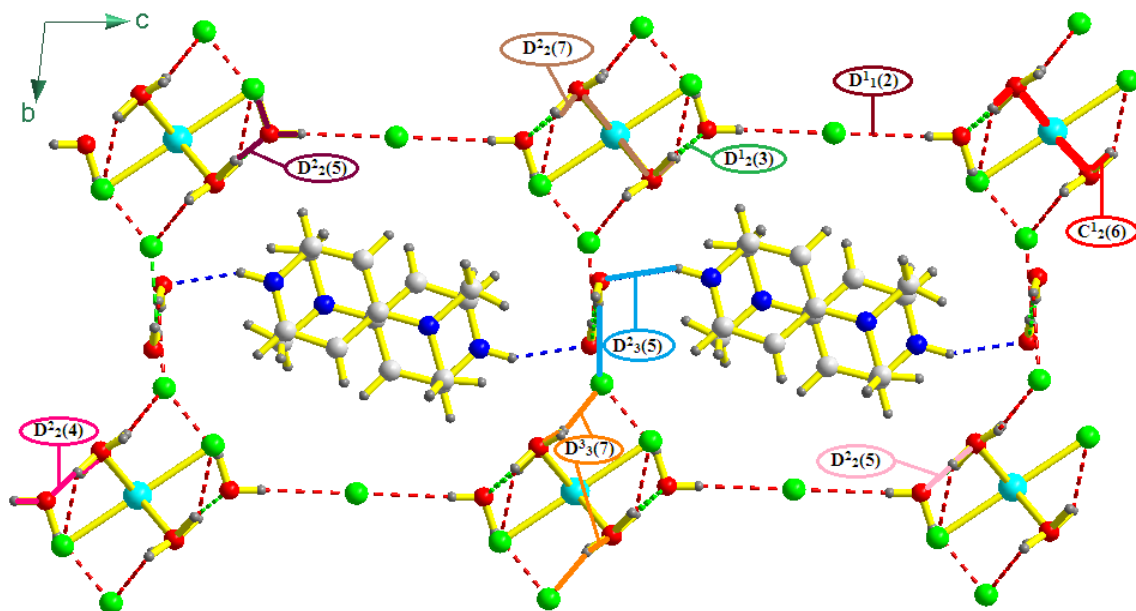
Code de symétrie : (i)  $x, y, -1+z, -z+1$ ; (ii)  $1-x, 1-y, -z$ ; (iii)  $-1+x, -1+y, z$ ; (iv)  $-x, -y, -z$ ; (v)  $x, -1+y, z$ ; (vi)  $x, 1+y, 1+z$ ; (vii)  $x, 1-y, -z$ .



**Figure B.IV. 12:** Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires dans le complexe.

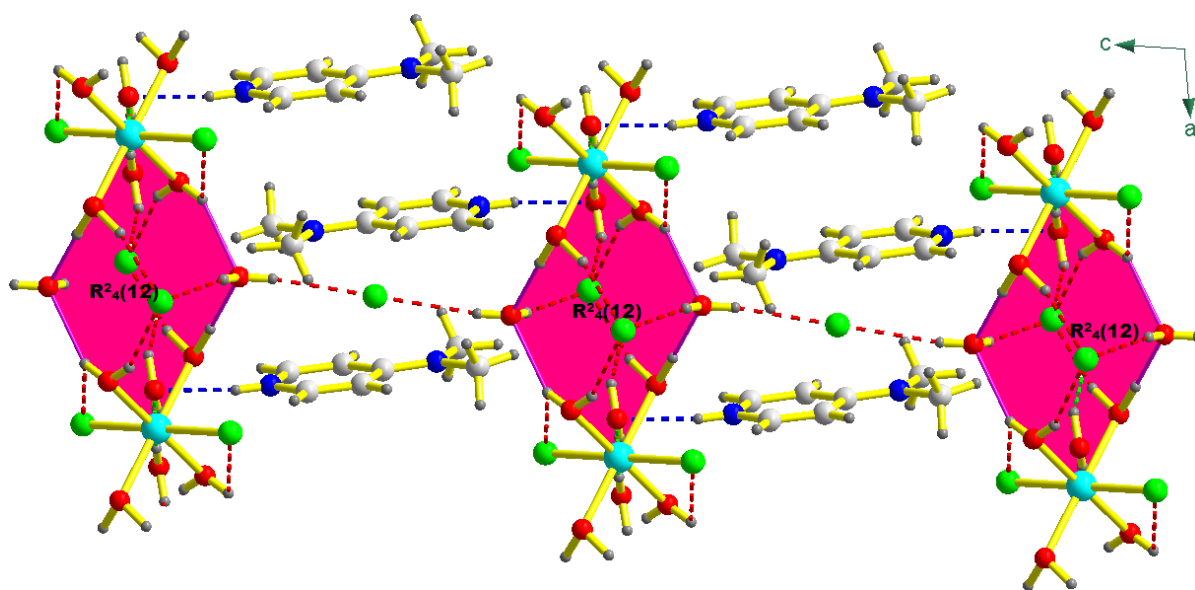
Le composé est très riche en liaisons Ow-H...Cl, suite à l'existence de quatre molécules d'eau liées directement au métal et quatre molécules d'eau de solvation. Les

atomes de chlore jouent le rôle d'intermédiaires, elles sont engagées dans des interactions intermoléculaires comme accepteurs. La combinaison de ces liaisons donne naissance à des chaînes infinies  $C^1_2(6)$  et des chaînes finies  $D^1_1(2)$ ,  $D^1_2(3)$ ,  $D^2_2(4)$ ,  $D^2_2(5)$ ,  $D^2_2(7)$ ,  $D^2_3(5)$ ,  $D^3_3(7)$  (Figure B.IV.13).



**Figure B.IV. 13:** Liaisons hydrogène de type O-H...Cl, N-H... O et O-H...O.

Le composé présente aussi des cycles  $R^2_2(4)$ ,  $R^2_4(12)$  qui assurent la jonction entre deux couches différentes (Figure B.IV.14).



**Figure B.IV. 14:** Liaisons hydrogène de type Ow-H...Cl et Ow-H...Ow.

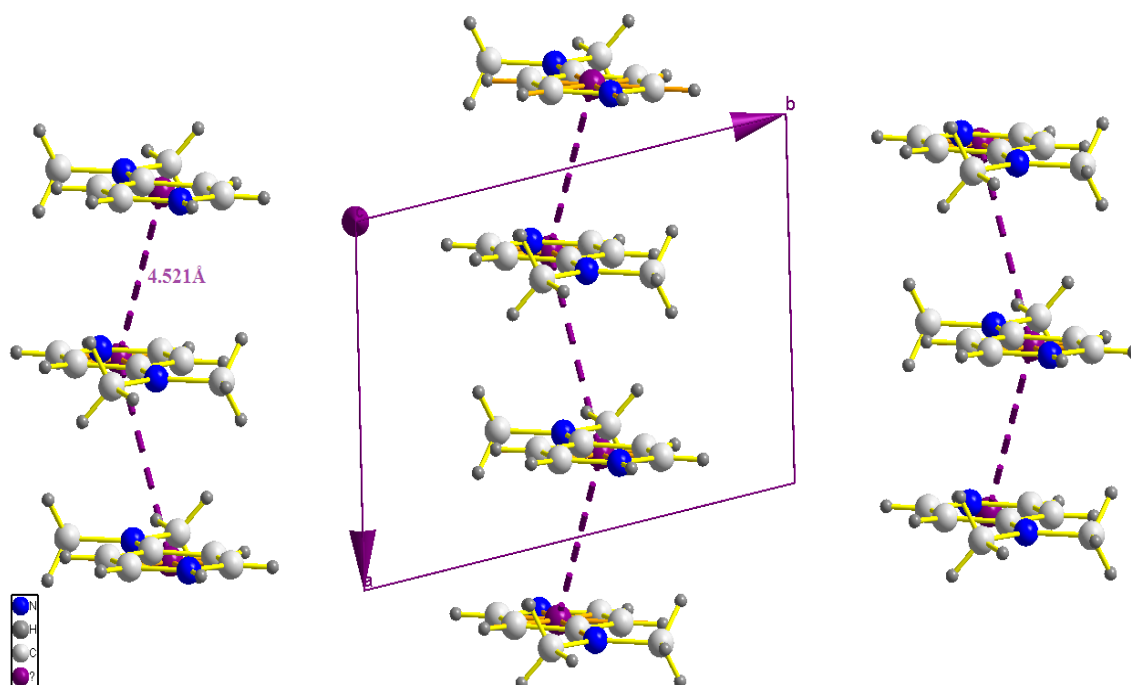
IV.5. Les interactions  $\pi$ - $\pi$  :

En outre des liaisons hydrogènes, une série d'interactions de type  $\pi$ - $\pi$  se produisent entre cycles pyridiniques des molécules adjacentes. On peut observer que les cycles impliqués dans les contacts  $\pi$ - $\pi$  se trouvent typiquement dans une géométrie 'parallèle décalée' permettant une interaction attractive favorable (Tableau B.IV.7, Figure B.IV.15).

Tableau B.IV. 7: Interaction  $\pi$ - $\pi$ .

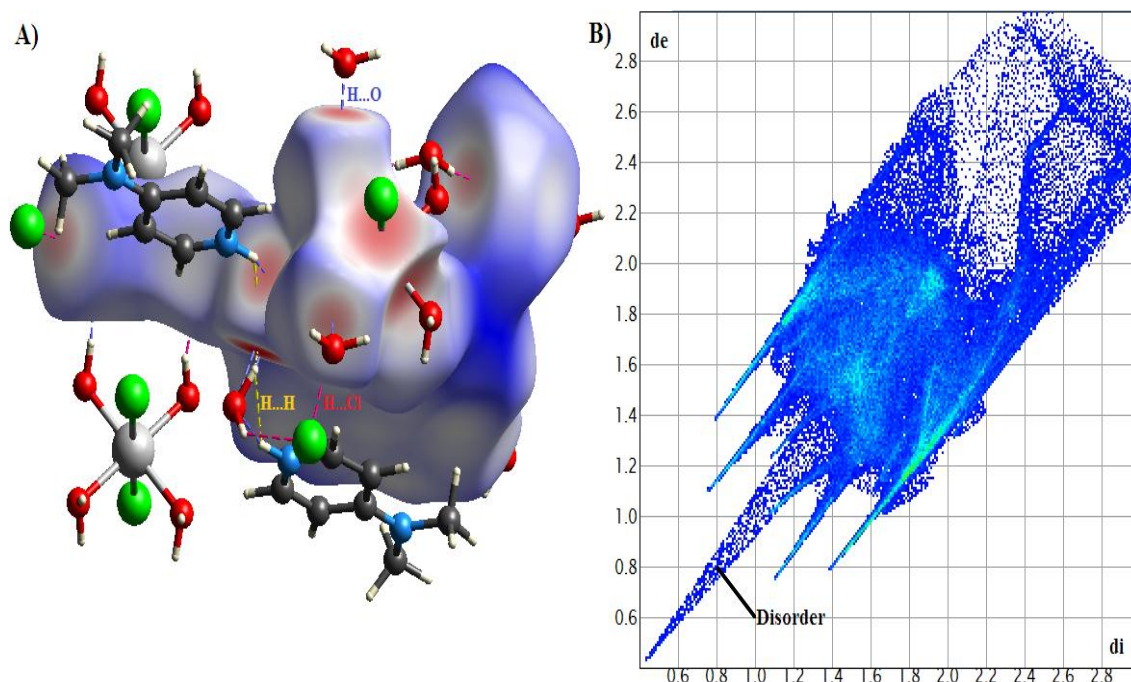
CgI	CgJ	CgI... CgJ <sup>a</sup>	CgI... CgJ <sup>b</sup>	CgI... CgJ <sup>c</sup>	Slippage
Cg1	Cg1 <sup>ii</sup>	4.521(5) Å	3.599(4)	3.599(4)	2.736

Code de symétrie : (i) -X, 1-Y,-1-Z.

Figure B.IV. 15: Interactions de type  $\pi$ - $\pi$ .

## IV.6. Analyse de surface Hirshfeld :

L'examen du mode de représentation  $d_{\text{norm}}$  de la surface d'Hirshfeld entourant le cristal met en évidence des contacts rapprochés entre cette molécule et les atomes de son entourage immédiat. Les taches rouges dépeintes à la (Figure B.IV.16.A) sont issues principalement de contacts  $\text{H}\cdots\text{H}$ ,  $\text{H}\cdots\text{Cl}/\text{Cl}\cdots\text{H}$  et  $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$  dont l'analyse est futile vu le désordre des molécules de solvant (Figure B.IV.16.B).

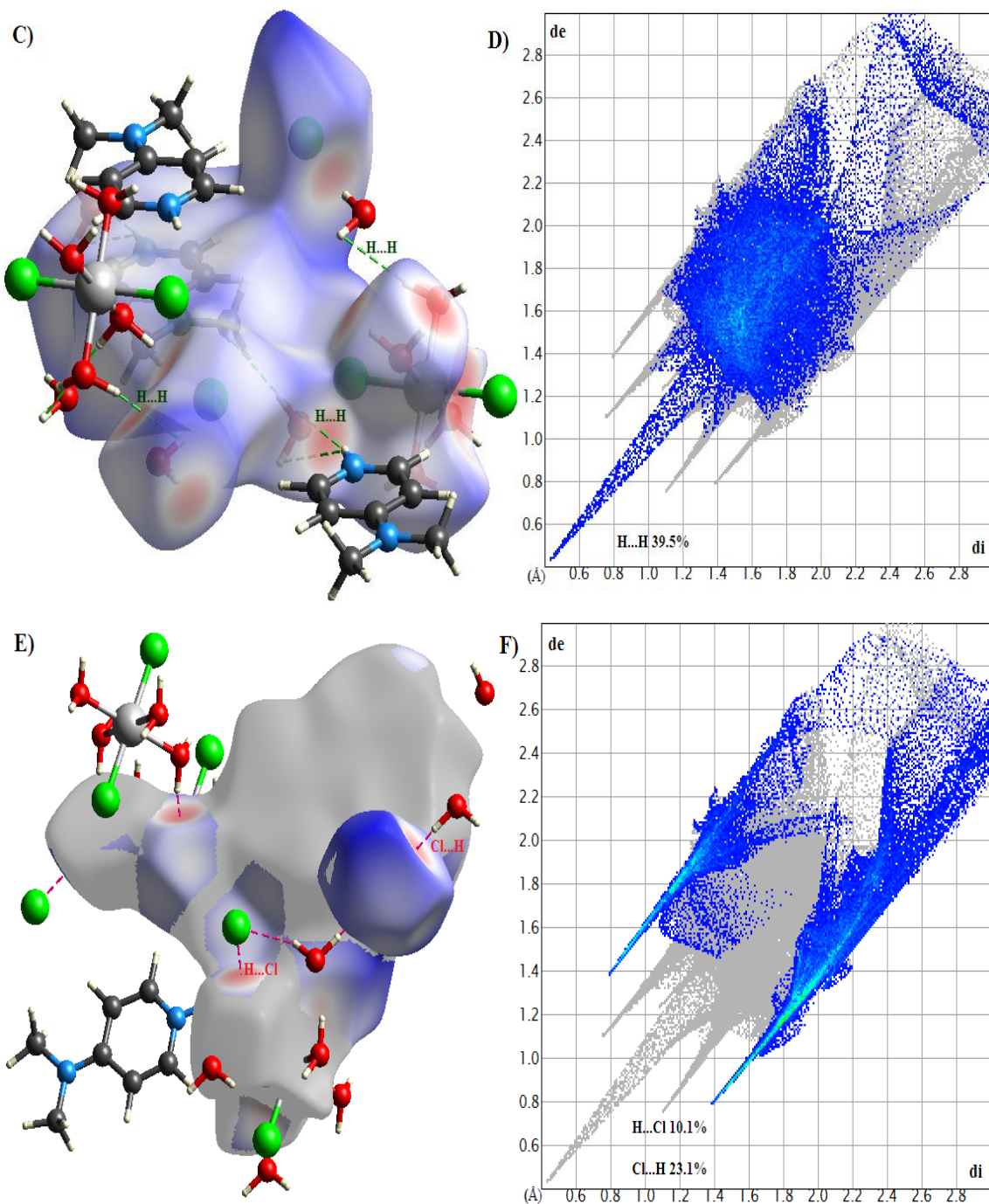


**Figure B.IV. 16:** Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D(B) de composé autour de la surface Hirshfeld englobant.

La (Figure B.IV.17.C) est une représentation qui tient exclusivement compte des interactions entre les atomes d'hydrogènes, les atomes de chlore et d'hydrogènes (Figure B.IV.17.E), les atomes d'oxygène et d'hydrogènes (Figure B.IV.17.G), les atomes de carbone et d'hydrogènes (Figure B.IV.17.I) situés des deux cotés de la surface Hirshfeld.

L'examen des graphiques 2D illustre le pourcentage de contribution des différents types de contacts à la surface totale d'Hirshfeld. Il est noter que la majorité des interactions intermoléculaires sont de type H...H avec une contribution de 39.5%. Quand aux contacts de type Cl...H/H...Cl, ils participent avec 33.2% suivis des contacts O...H/H...O (11.8%) et C...H/H...C (7.0%) (Figure B.IV.17.D, F, H, J).

Tandis que le reste des contacts (Figure B.IV.18.K-P) sont cités dans l'ordre décroissant du pourcentage : Ni...O (2,1%), N...H/H...N (1,8%), C...C (1,3%), Ni...Cl (0,9%), N...C/C...N (0,8%), Ni...H/H...Ni (0,6%), Cl...Cl (0,3%), O...Cl/Cl...O (0,2%) et N...N(0.1%).



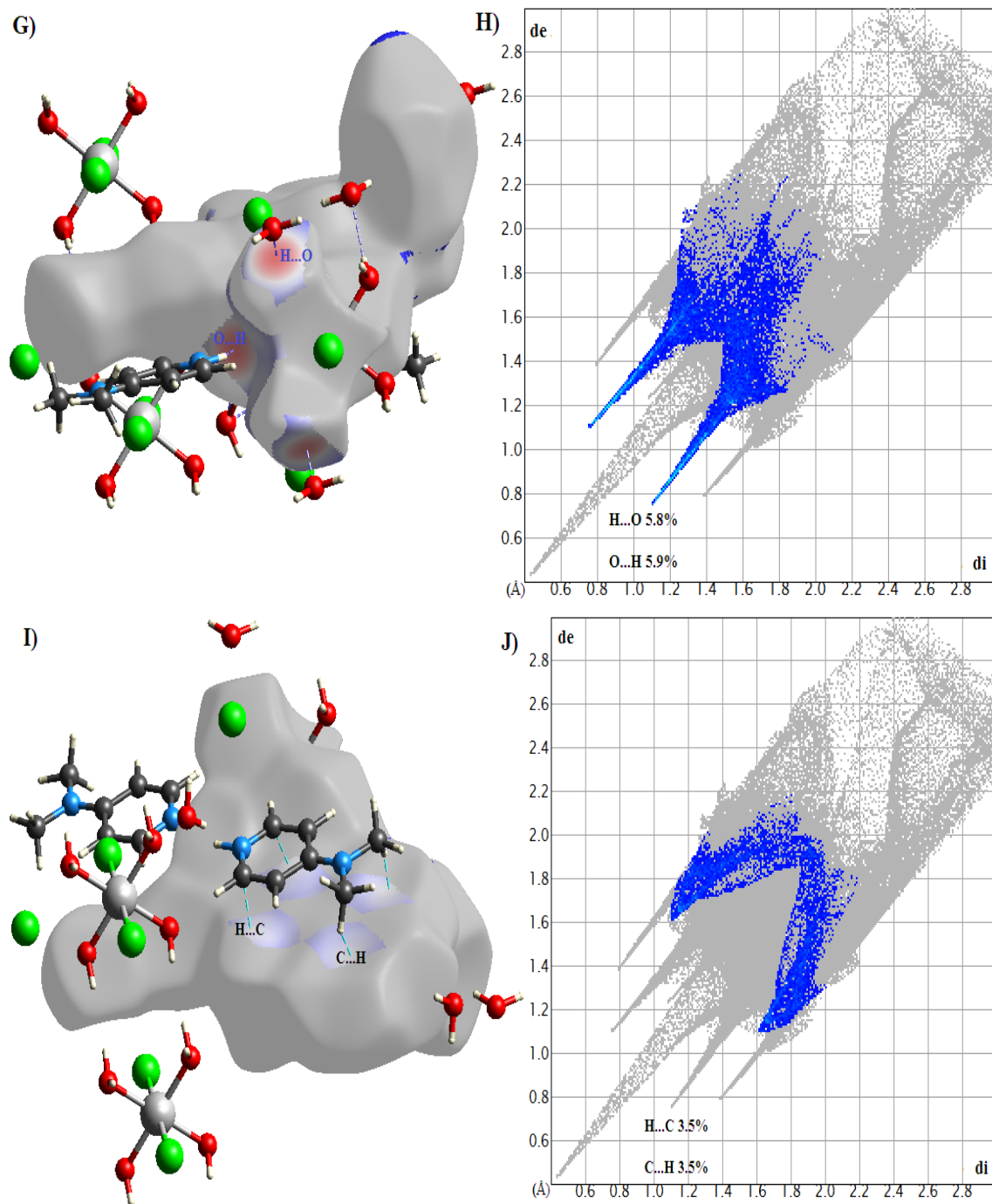
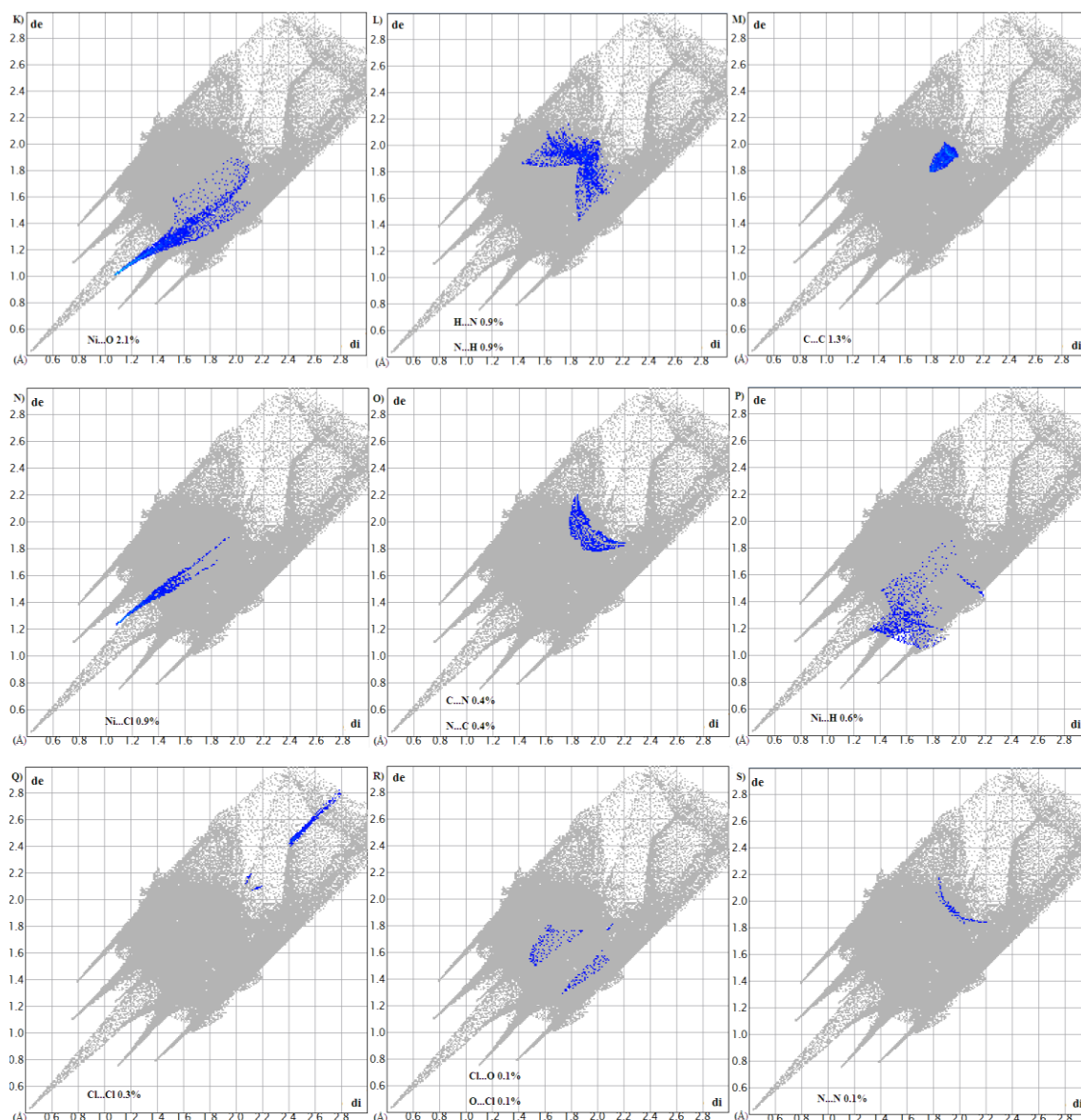
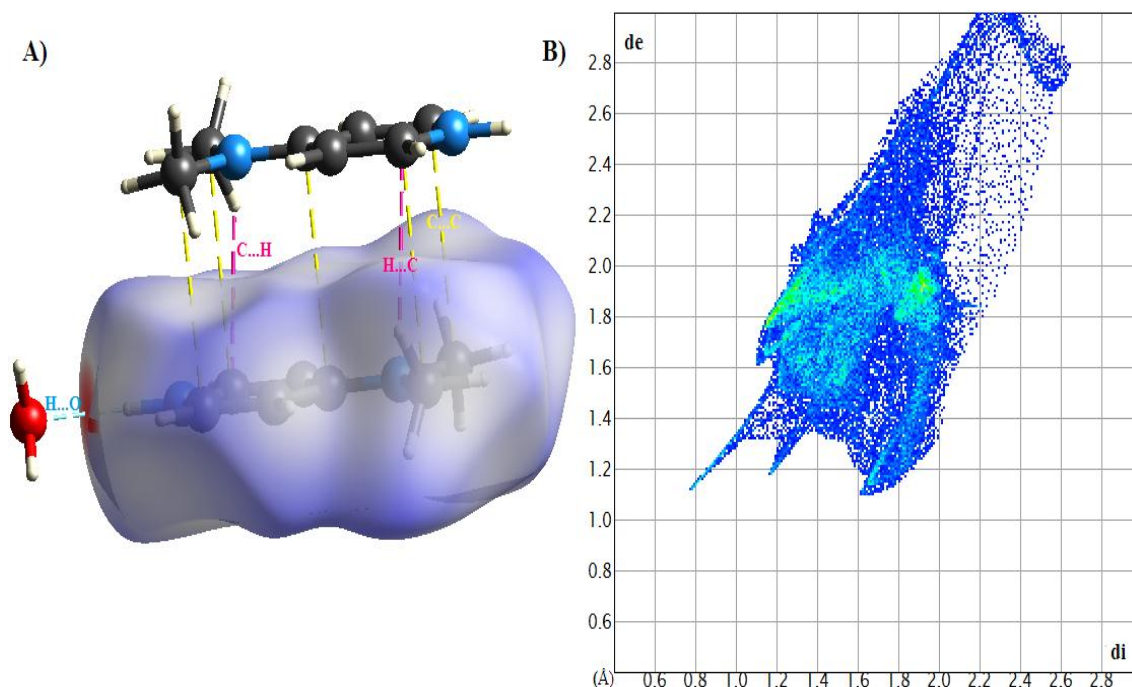


Figure B.IV. 17: Environnement moléculaire (C, E, G, I) et Empreinte 2D (D, F, H, J) de composé autour de la surface Hirshfeld englobant.



**Figure B.IV. 18:** Contact des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques.

L'analyse de la représentation  $d_{\text{norm}}$  de la surface d'Hirshfeld autour du cation dans le cristal permet d'étudier tous les contacts rapprochés interatomiques dans l'environnement du cation. Cette surface est illustrée à la (Figure B.IV.19.A). La (Figure B.IV.19.B) illustre le graphique 2D de tous les contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld entourant du cation.

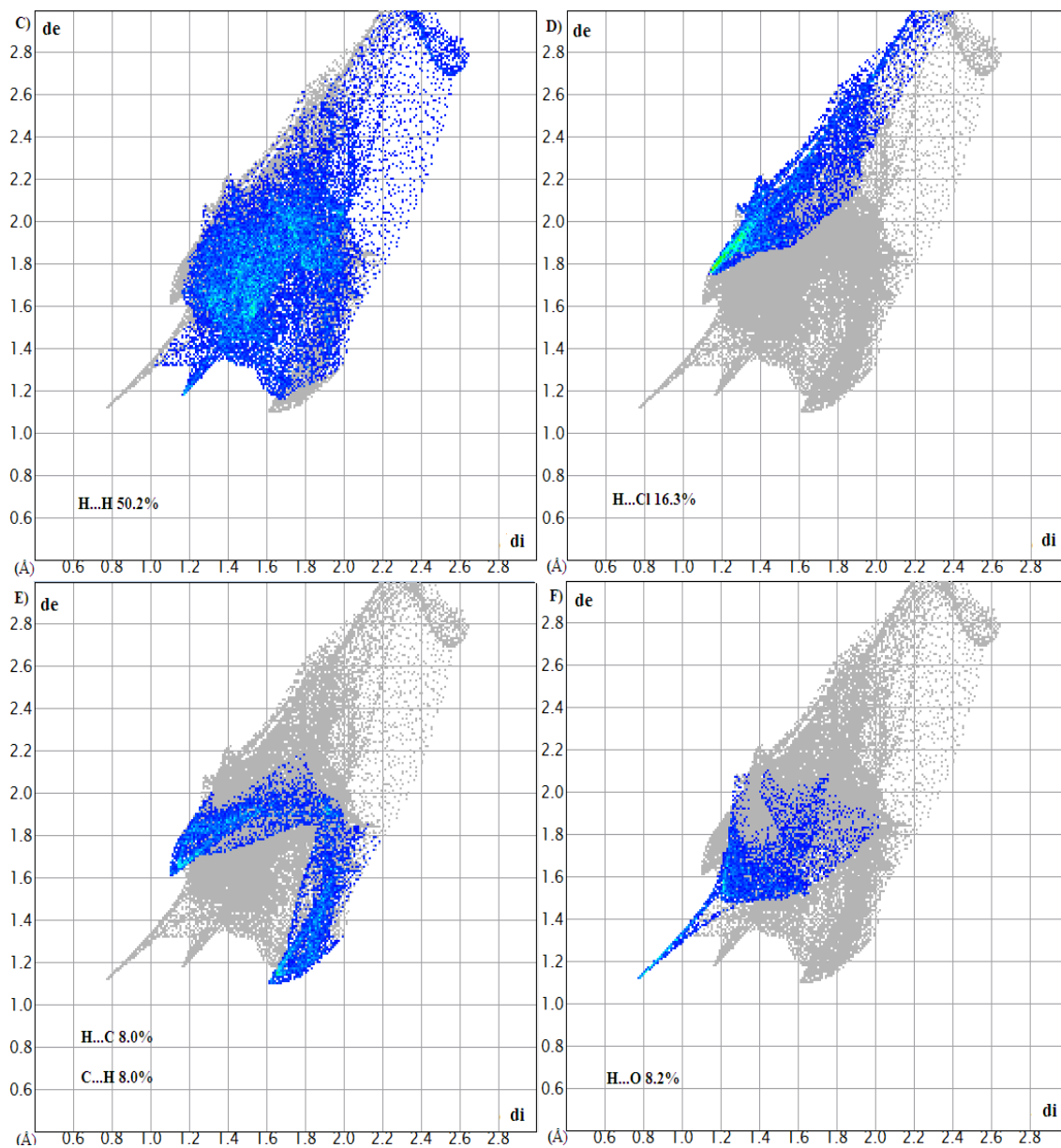


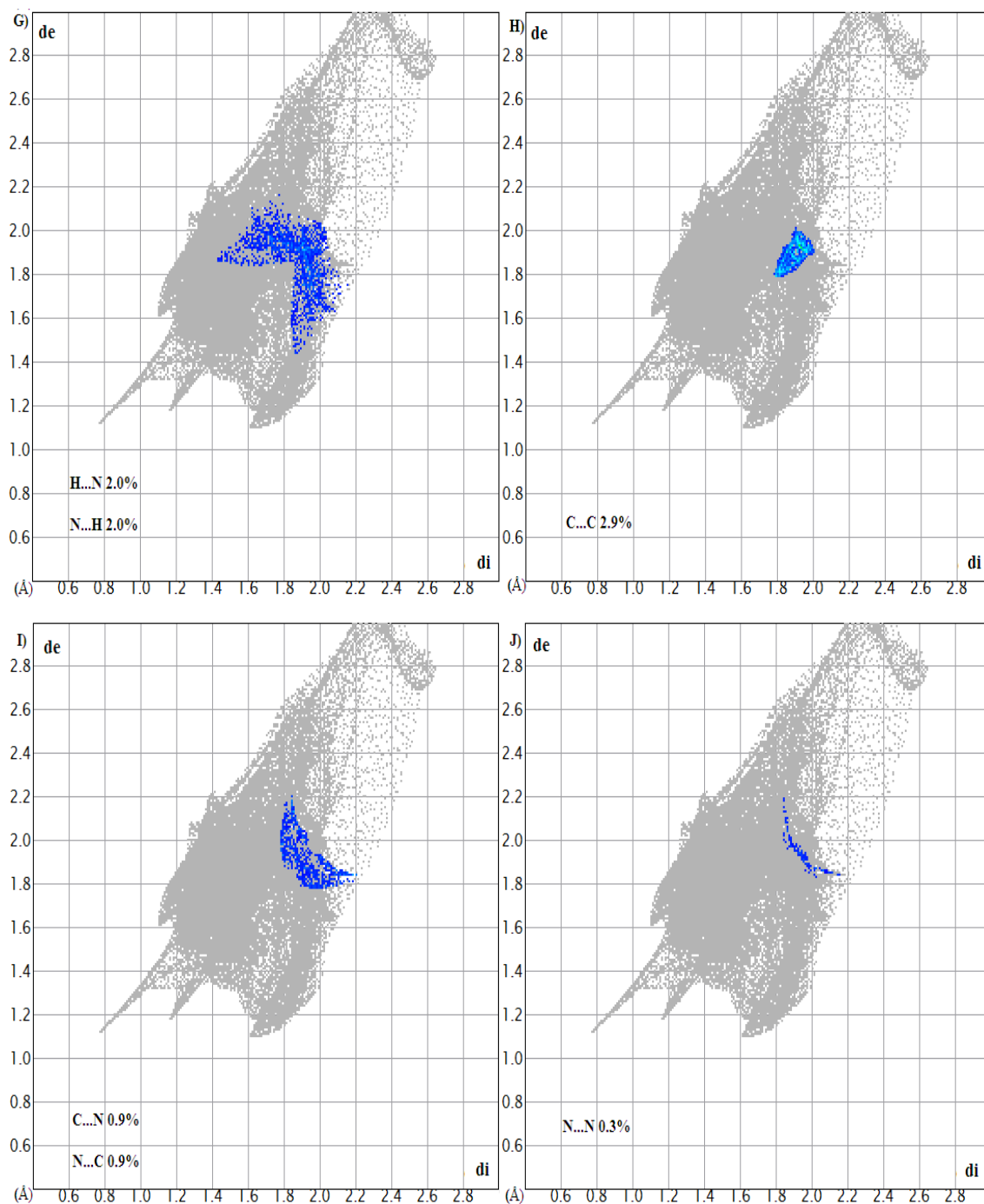
**Figure B.IV. 19:** Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D(B) de cation autour de la surface Hirshfeld englobant.

La (Figure B.IV.20.C) exhibe le graphique répertoriant les contacts entre les atomes d'hydrogène situés de part et d'autre de la surface. Dans ce graphique, il y a plusieurs paires ( $d_i$ ,  $d_e$ ) dont les valeurs de  $d_i$  et  $d_e$  sont plus petites ou égales au rayon de van der Waals de l'atome d'hydrogène ( $1.20\text{Å}$ ). Elle montre une région dont l'extrémité est localisée sur le point ( $d_i = 1.16\text{Å}$ ,  $d_e = 1.19\text{Å}$ ) révélant des contacts  $\text{H}\cdots\text{H}$ . Le graphique de la (Figure B.IV.20.D) illustre la relation existant entre les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld et les atomes de chlore logés à l'extérieur de celle-ci. L'extrémité de la zone représentée dans ce graphique est localisée sur le point ( $d_i = 1.15\text{Å}$ ,  $d_e = 1.76\text{Å}$ ).

La (Figure B.IV.20.E) illustre la zone de points qui résulte des contacts  $\text{C}\cdots\text{H}$  ( $d_i = 1.62\text{Å}$ ,  $d_e = 1.10\text{Å}$ ) et  $\text{H}\cdots\text{C}$  ( $d_i = 1.10\text{Å}$ ,  $d_e = 1.62\text{Å}$ ). La somme de ces valeurs est inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes de carbone et d'hydrogène ( $2.90\text{Å}$ ). Ces données confirment la présence d'une interaction  $\text{C-H}\cdots\pi$ .

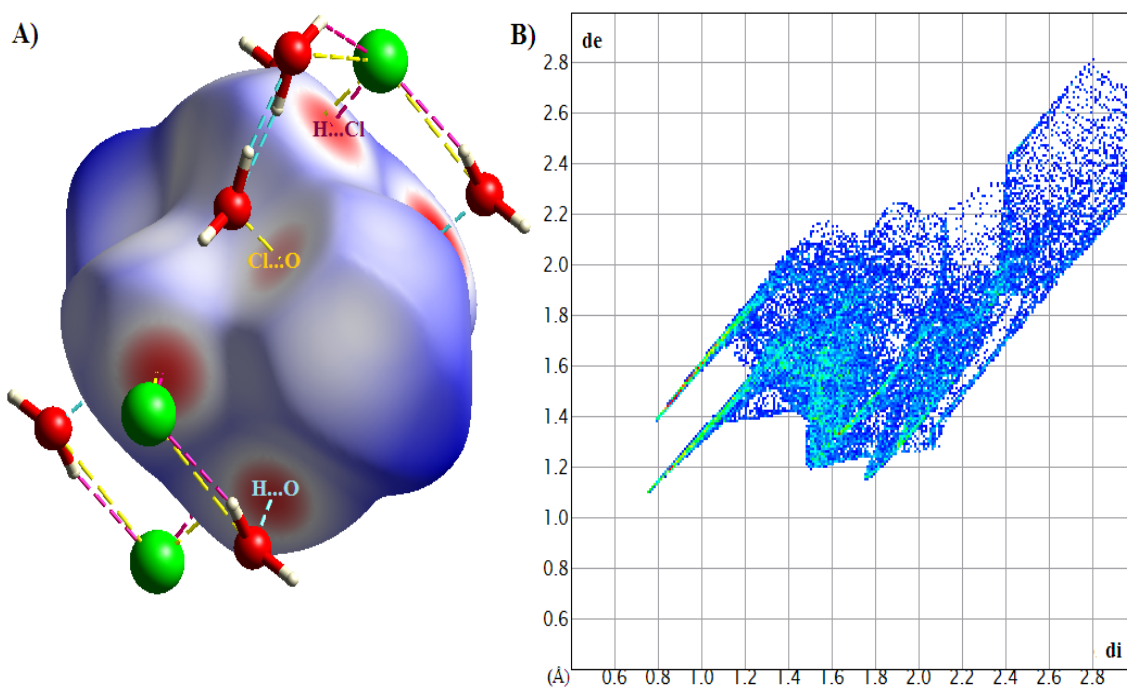
Le graphique dépeint à la (Figure B.IV.20.F) illustre la relation existant entre les atomes d'hydrogène situés sous la surface d'Hirshfeld et les atomes d'oxygène situés à l'extérieur de celle-ci. La paire ( $d_i$ ,  $d_e$ ) située à l'extrémité de la distribution de points ( $d_i = 0.77\text{Å}$ ,  $d_e = 1.12\text{Å}$ ).





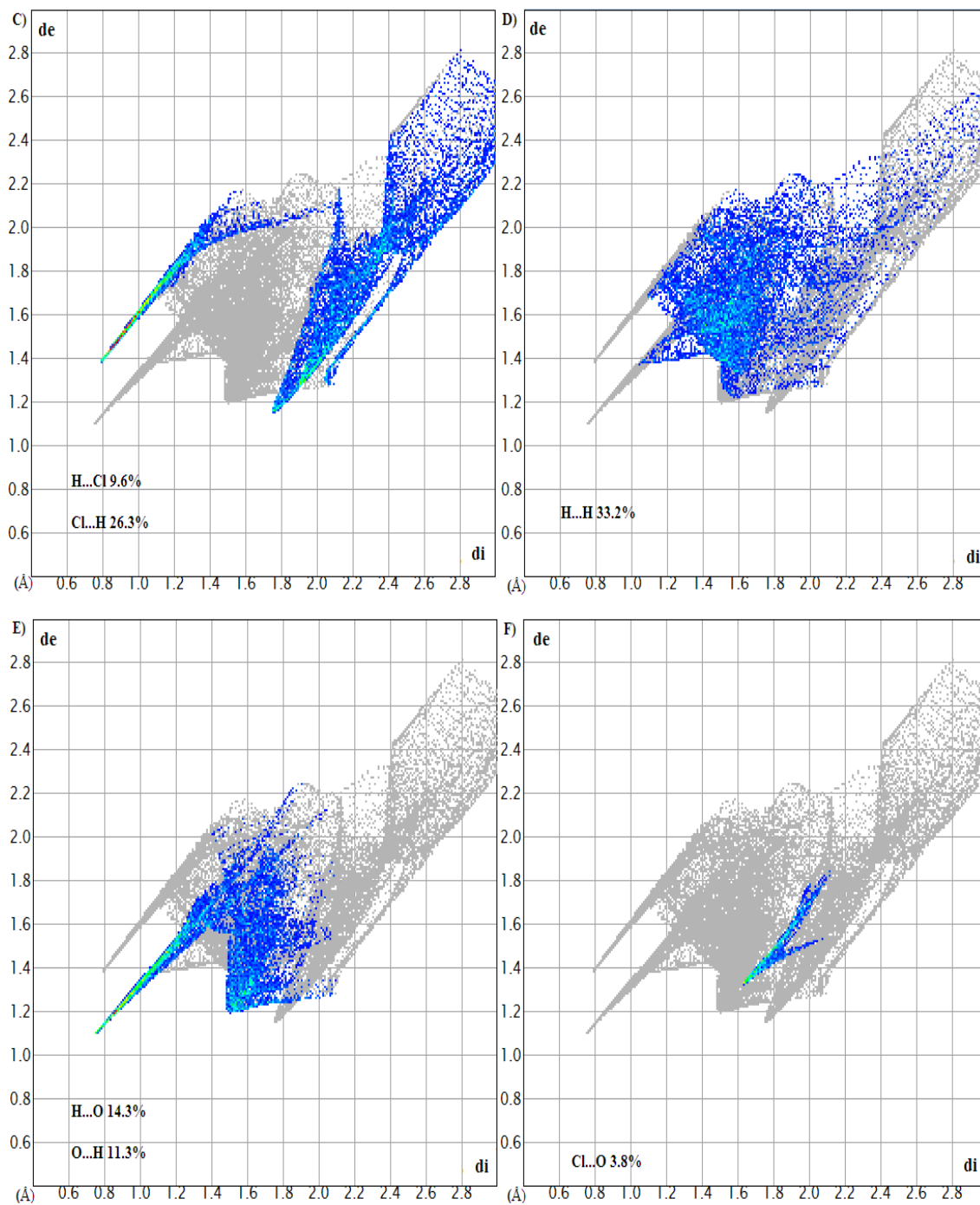
**Figure B.IV. 19:** Graphiques 2D représentant les empreintes digitales typiques aux différents contacts intermoléculaires autour de cation.

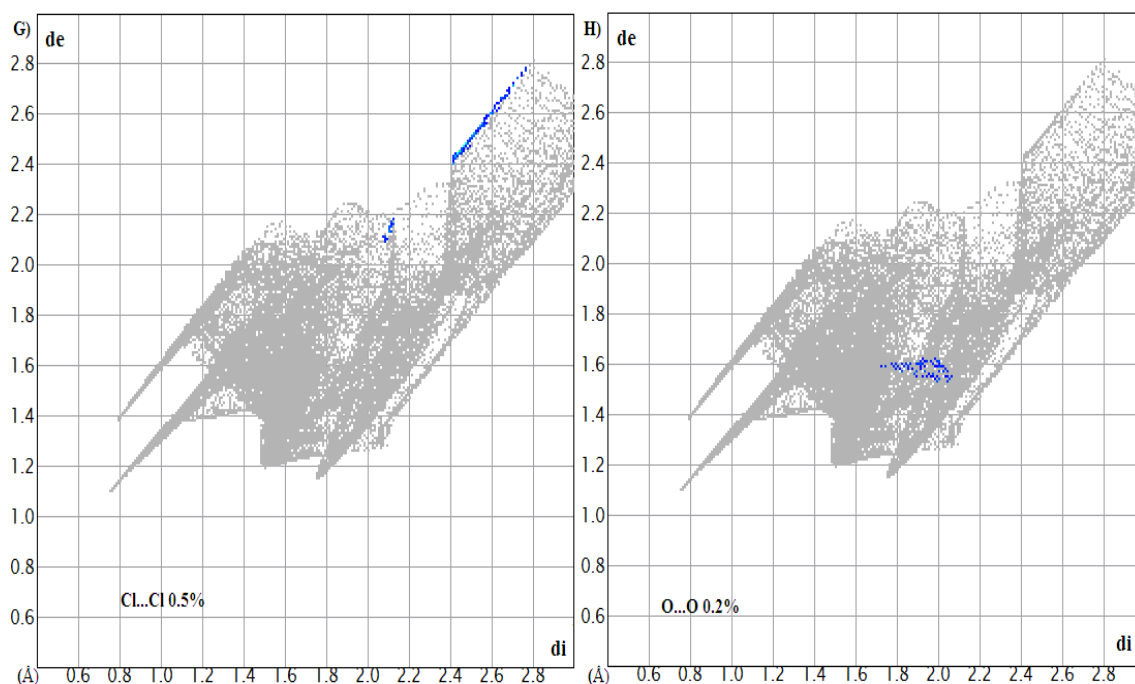
L'examen du mode de représentation  $d_{\text{norm}}$  de la surface d'Hirshfeld entourant les cations (Figure B.IV.21.A) met en évidence des contacts rapprochés entre cette molécule et les atomes de son entourage immédiat.



**Figure B.IV. 20:** Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D(B) de l'anion autour de la surface Hirshfeld englobant.

La (Figure B.IV.22.B) illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld autour de l'anion. Cependant, les empreintes digitales dépeintes aux (Figure B.IV.22.C-H) définissent la contribution des différents contacts intermoléculaires à la SH totale du cation dominée par ceux de type H...Cl/Cl...H (35,9%) et H...H (33,2%). D'autres contributions sont cités dans l'ordre décroissant du pourcentage : O...H/H ...O (25,6%), Cl...O (3,8%), Cl...Cl (0,5%) et O...O (0,2%).





**Figure B.IV. 21:** Graphiques 2D représentant les empreintes digitales typiques aux différents contacts intermoléculaires autour de l'anion.

### Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons exposé la synthèse et l'étude cristallographique de bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tétraaquadichloronickélate(III) trichlorure tétrahydrate, ainsi que les propriétés spectroscopiques et les propriétés physico-chimiques. Le composé  $[[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}, 2(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)^+, 3\text{Cl}^-, 4\text{H}_2\text{O}]$  cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique.

La stabilité de l'édifice cristallin du complexe est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de type Ow-H...Cl, N-H...Cl, Ow-H...O, et un ensemble de contacts Cl...H/Cl...H, H...H et O...H/H...O analysé par la surface Hirshfeld.

## Chapitre V

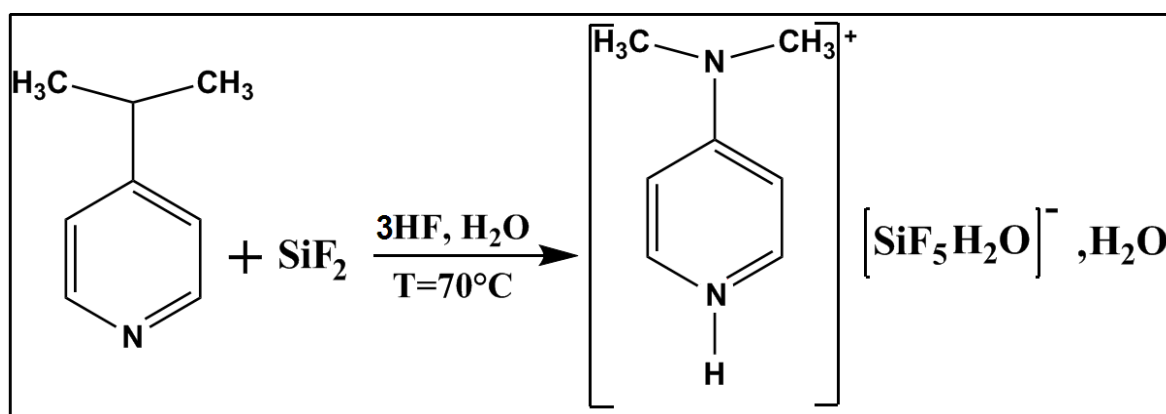
4-(Dimethylamino)pyridinium  
aquapentafluorosilicate(IV) monohydrate

**Introduction :**

Ce chapitre concerne la complexation de l'éléments du bloc 3d par le ligand azoté 4-DMPA. La synthèse par voie aqueuse donne un nouveau composé qui est la 4-(Diméthylamino)pyridinium aquapentafluorosilicate(IV) monohydrate. Différentes techniques ont été mises en œuvre afin de déterminer la nature de complexe ionique formé : la diffraction des rayons X, spectrométrie infrarouge, par Raman et UV-Vis, analyse élémentaire ainsi que l'analyse de surface Hirshfeld.

**V.1. Partie expérimentale :**

La structure de 4-(Diméthylamino)pyridinium aquapentafluorosilicate(IV) monohydrate a également été déterminée par DRX. Des monocristaux de complexe ont été obtenus par une cristallisation rapide à partir d'un mélange d'une quantité de 4-(Diméthylamino)pyridinium avec une quantité de  $\text{SiF}_2$  dans un milieu aqueux acidifié par l'acide fluorhydrique. Les cristaux blancs observés sont stables à l'air libre. Il cristallise dans le groupe spatial  $P2_1/c$  du système monoclinique.



**Schéma B.V. 1:** Synthèse du complexe 4-(Diméthylamino)pyridinium aquapentafluorosilicate(IV) monohydrate.

**V.2. Propriétés spectroscopiques****V.2.1. La spectroscopie infrarouge et Raman :**

Les spectres IR et Raman montrent que le complexe 4-(Diméthylamino)pyridinium aquapentafluorosilicate(IV) monohydrate, à l'état solide, présente un ensemble de modes de vibration. Le tableau B.V.1 résume les plus importantes fréquences vibrationnelles et leurs valeurs comparatives entre IR et Raman.

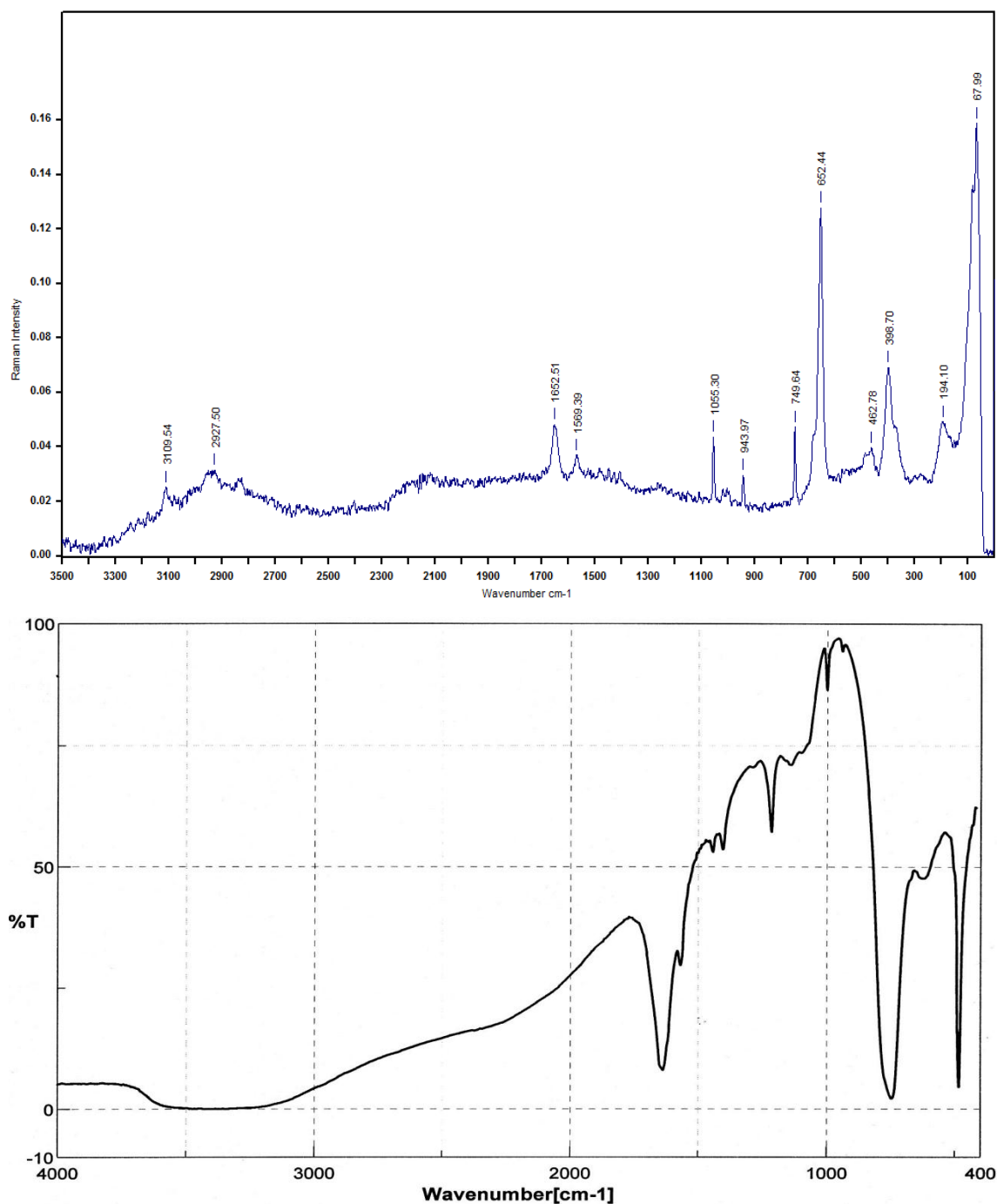


Figure B.V. 1: Spectres IR (en bas) et Raman (en haut) de complexe.

Tableau B.V. 1: Fréquences justificatives sur les spectres IR et Raman pour  
 $[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2]^+[\text{SiF}_5\text{H}_2\text{O}]^-, \text{H}_2\text{O}$ , en  $\text{cm}^{-1}$ .

Vibration	$[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2]^+[\text{SiF}_5\text{H}_2\text{O}]^-, \text{H}_2\text{O}$	
	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu$ (O-H)	3390	/
$\nu$ (C-H) aromatique	/	3109
$\nu_{\text{as}}$ (C-H) méthyle	/	2927

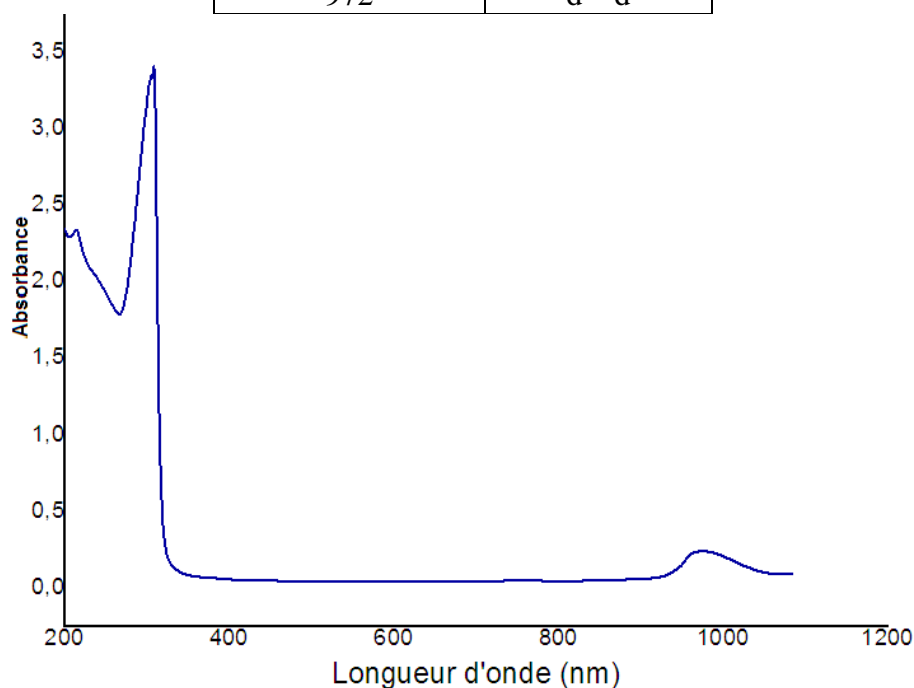
$\delta$ (N-H)	1637	1652
$\nu$ (C=C, C=N)	1567-1403	/
$\nu$ (C-C, C-N)	1214	1055
$\delta$ CH <sub>3</sub> Hors plan	746	749
Si-F	941	652-398
Si-O	/	462

### V.2.2. Le spectre UV-Visible :

Le spectre électronique du complexe 4-(Diméthylamino)pyridinium aquapentafluorosilicate(IV) monohydrate, à l'état liquide, présente un ensemble des bandes qui sont présentés dans le tableau B.V.2 et la figure B.V.2.

**Tableau B.V. 2:** Bandes principales du spectre électronique du complexe.

$\lambda$ (nm)	Transition
293	L $\rightarrow$ M
972	d - d



**Figure B.V. 2:** Spectre électronique d'absorption du complexe.

### V.2.3. Les propriétés physique et analytique du complexe :

Le complexe synthétisé est solide et stable à l'air et à température ambiante. Son point de fusion est supérieur à 400°C. Des tests de solubilité du complexe révèlent qu'il est soluble dans le méthanol, mais il est insoluble dans le DMSO, dans l'éthanol et dans l'eau. La

conductivité molaire de complexe déterminée dans une solution aqueuse à une concentration de  $10^{-3}M$ , indique qu'il est non électrolyte.

**Tableau B.V. 3:** Propriétés analytique et physique de complexe de 4-(Diméthylamino)pyridinium aquapentafluorosilicate(IV) monohydrate.

Complexe	Couleur		P.F (C°)		Conductivité ( $\mu S/cm$ )	
Si(IV)	Blanc		>400		15.7	
%C (Cal)	%H (Cal)	%N (Cal)	%O (Cal)	%F (Cal)	%Si (Cal)	
38.58	7.95	8.18	9.34	27.74	8.20	

### V.3. Etude cristallographique

#### V.3.1. Enregistrements des intensités :

La collection des données a été réalisée sur un monocristal de dimensions (0.2 x 0.15 x 0.1mm) à 293 K sur un diffractomètre Kappa CCD, utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda=0.71073\text{\AA}$ ), dans un domaine angulaire de  $\theta$  allant de 1.94 à 27.82°. Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et résultats d'affinement sont consignés dans le tableau suivant :

**Tableau B.V. 4:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement de la structure.

Données cristallographiques et physiques	
Formule chimique	$[C_7H_{11}N_2]^+[SiF_5H_2O]^- \cdot H_2O$
Masse molaire (g /mol)	282.30
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace N	$P2_1/c$ , (14)
a( $\text{\AA}$ )	8.641(4)
b( $\text{\AA}$ )	19.92(1)
c( $\text{\AA}$ )	7.157(4)
$\beta$ (°)	109.638(12)
V( $\text{\AA}^3$ )	1160.3(10)
Z	4
dcal (g /cm <sup>3</sup> )	1.616
Radiation	Mo $K\alpha$ , 0.71073
Longueur d'onde( $\text{\AA}$ )	0.71073
Facteur d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.263
Température (K)	293
Dimensions du monocristal (mm <sup>3</sup> )	0.13 × 0.12 × 0.10
Forme	Plaquette
Couleur	Blanc
Condition d'enregistrement des données de diffraction	

Diffractomètre	Bruker APEXII CCD
Limites en $\theta(^{\circ})$	2.5–32.2 $^{\circ}$
Limites h, k, l	$h = -12 \rightarrow 12; k = -29 \rightarrow 29; l = -10 \rightarrow 9$
Réflexions mesurées	10325
Réflexions indépendantes	4014
Réflexions $I > 2\sigma(I)$	2809
$R_{\text{int}}$	0.039
<b>Résultats d'affinement</b>	
R	0.0577
$R_w$	0.1753
GOF	1.06
Nombre de paramètres affinés	168
$\Delta\rho_{\text{max}}$ et $\Delta\rho_{\text{min}}$	0.85e $\text{\AA}^{-3}$ et -0.79e $\text{\AA}^{-3}$

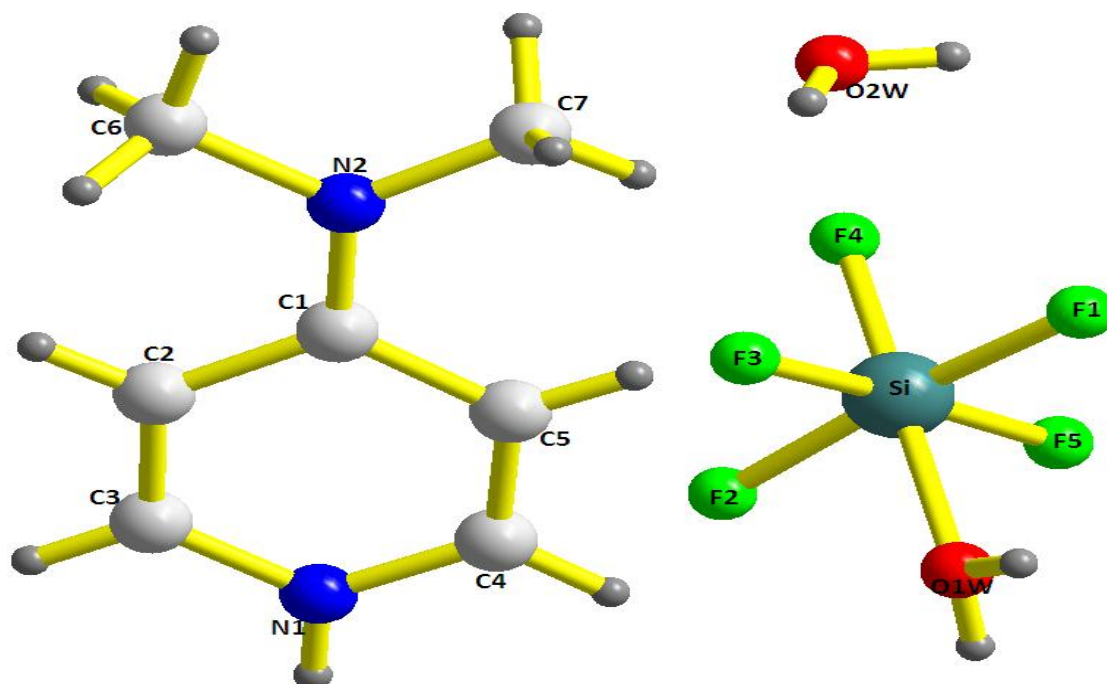
### V.3.2. Résolution de la structure :

L'étude structurale et la présentation des résultats numériques et graphiques ont été réalisées à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans WinGX [79]. La structure a initialement été résolue dans le groupe d'espace  $P2_1/a$  puis dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  ( $N^{\circ}$  14) avec les paramètres de maille indiqués dans le tableau B.V.4. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques isotropes et anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont consignés en annexe (Annexe 6).

Un fragment de la structure du composé a été proposé par le programme SIR2002 [80]. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique et le groupement méthyle ont été placés par calcul géométrique, C-H=0.93 $\text{\AA}$  (aromatique) et C-H=0.96 $\text{\AA}$  (méthyle), N-H =0.86 $\text{\AA}$ . Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont localisés sur la carte de Fourier et affinés en utilisant des contraintes sur les distances (O-H=0.82 $\text{\AA}$ , H $\cdots$ H=1.35 $\text{\AA}$ ). L'affinement final de la structure est réalisé par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme SHLEXL 97[81].

### V.3.3. Description de la structure cristalline :

A 293K, le complexe cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique. L'unité asymétrique est formée d'une entité organique, une entité minérale et une molécule d'eau libre de solvatation. Tous les atomes sont en position générale (Figure B.V.3).



**Figure B.V. 3:** L'unité asymétrique du composé  $[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2]^+[\text{SiF}_5\text{H}_2\text{O}]^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

La cohésion cristalline est assurée par un certain nombre d'interactions intermoléculaires reprises dans le tableau B.V.6. On peut ainsi relever des ponts hydrogène entre les atomes de fluor et d'oxygène des ions  $[\text{SiF}_5\text{H}_2\text{O}]^-$  avec, d'une part, l'azote protoné N(1) de la pyridine et, d'autre part, les hydrogènes de la molécule d'eau. En outre, toute une série d'interactions  $\pi$ - $\pi$  se produit entre les cycles pyridiniques des cations voisins.

L'édifice cristallin peut être décrit comme une alternance d'entités anioniques et cationiques le long de l'axe b (Figure B.V.4 et B.V.5).

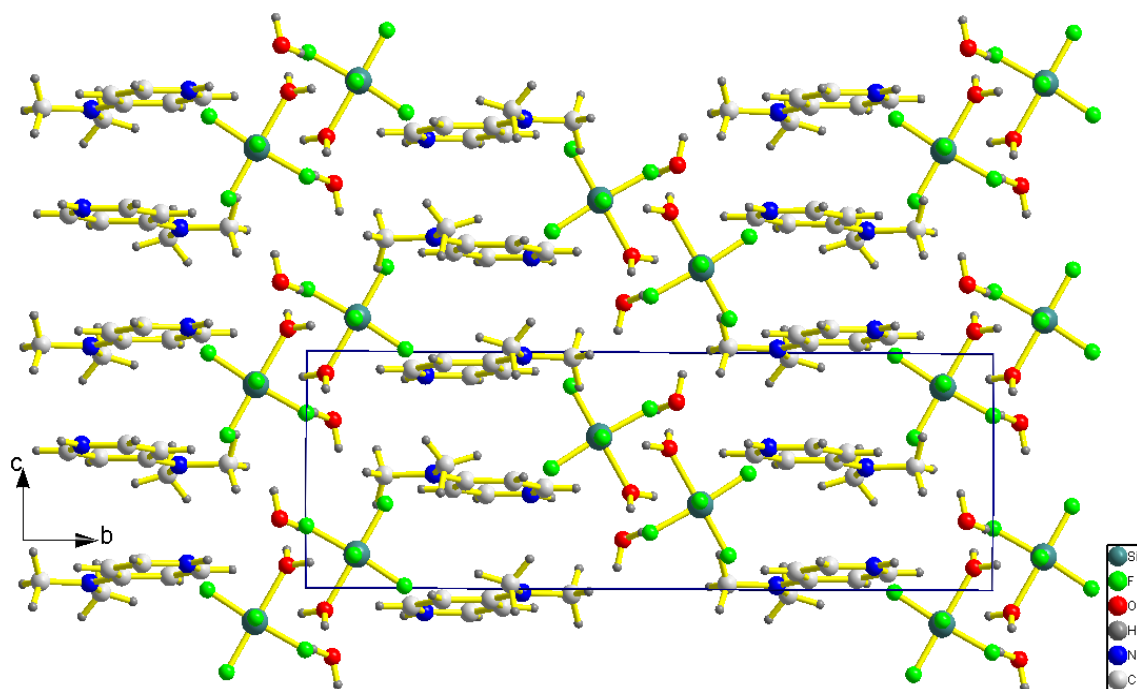


Figure B.V. 4: Projection de la structure selon le plan (c, b).

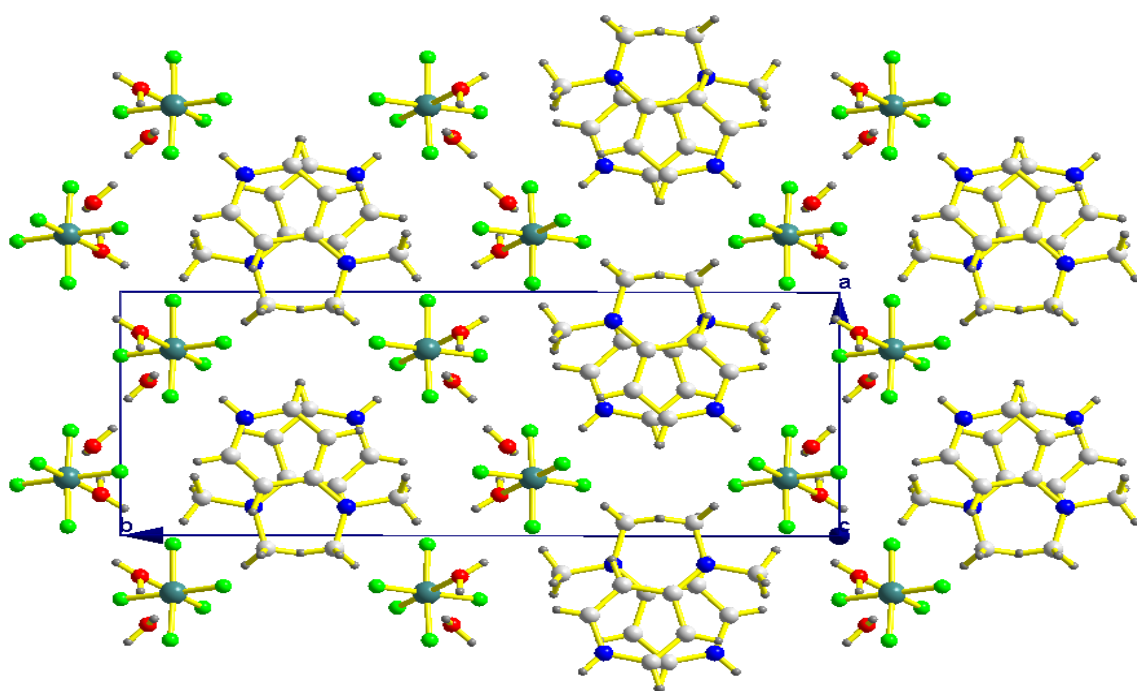


Figure B.V. 5: Projection de la structure selon le plan (a, b).

### V.3.3.a. La partie anionique :

L'atome du silicium occupe une position générale, il est lié à cinq atomes de fluore et un atome d'oxygène formant un octaèdre quasi-régulier. Les longueurs des liaisons et les angles

varient, respectivement, entre (1.6526Å et 1.845Å) et (86.26° et 179.37°) ; ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans la littérature (Tableau B.V.5, Figure B.V.6).

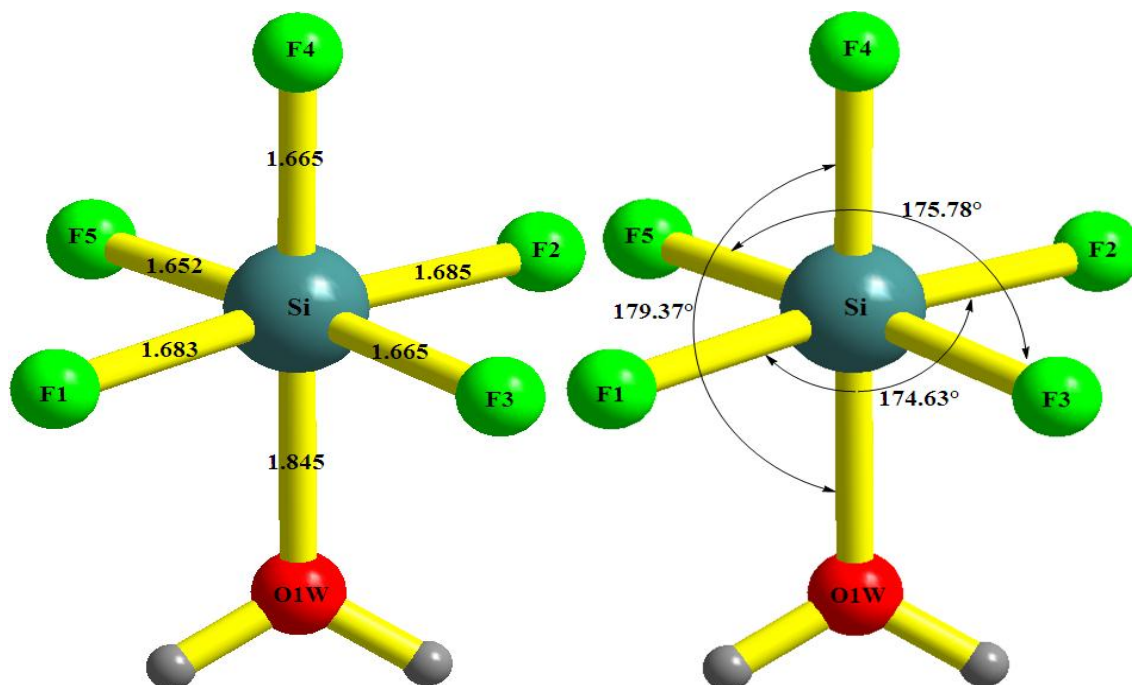


Figure B.V. 6: Géométrie, distances et angles dans l'entité anionique.

Tableau B.V. 5: Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans les octaèdres  $\text{SiF}_5\text{H}_2\text{O}$ .

Atomes	Distances(Å)	Atomes	Angles(°)	Atomes	Angles(°)
Si—F3	1.665(2)	F4—Si—O1W	179.37(11)	F2—Si—F3	89.22(9)
Si—F4	1.6554(19)	F5—Si—O1W	87.05(10)	F2—Si—F4	93.28(8)
Si—F5	1.6526(19)	F1—Si—F2	174.63(8)	F2—Si—F5	91.18(8)
Si—O1W	1.845(2)	F1—Si—F3	89.94(8)	F2—Si—O1W	86.26(10)
Si—F1	1.6838(19)	F1—Si—F4	92.03(8)	F3—Si—F4	90.78(10)
Si—F2	1.6854(19)	F1—Si—F5	89.27(8)	F3—Si—F5	175.78(10)
		F1—Si—O1W	88.43(10)	F3—Si—O1W	88.79(11)
		F4—Si—F5	93.39(10)		

Les octaèdres formé de  $\text{SiF}_5(\text{H}_2\text{O})$  se développent en zig-zag, deux à deux, le long de l'axe b à  $b = 0, \frac{1}{2}$  (Figure B.V.7, 8, 9).

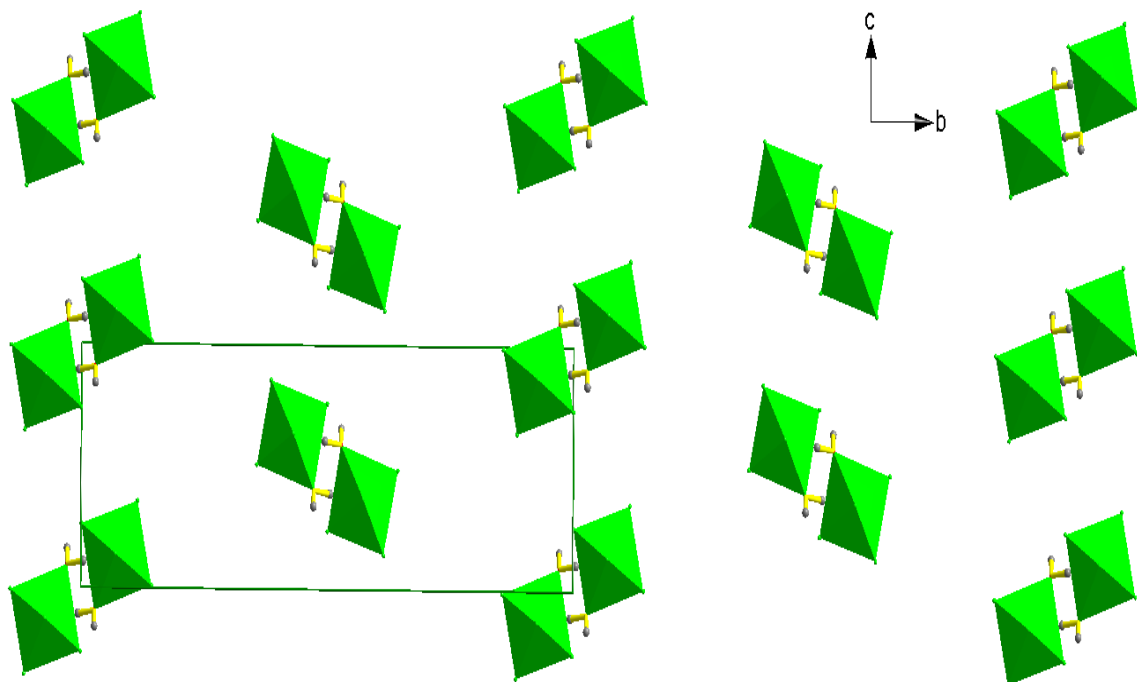


Figure B.V. 7: Projection des anions selon le plan (c, b).

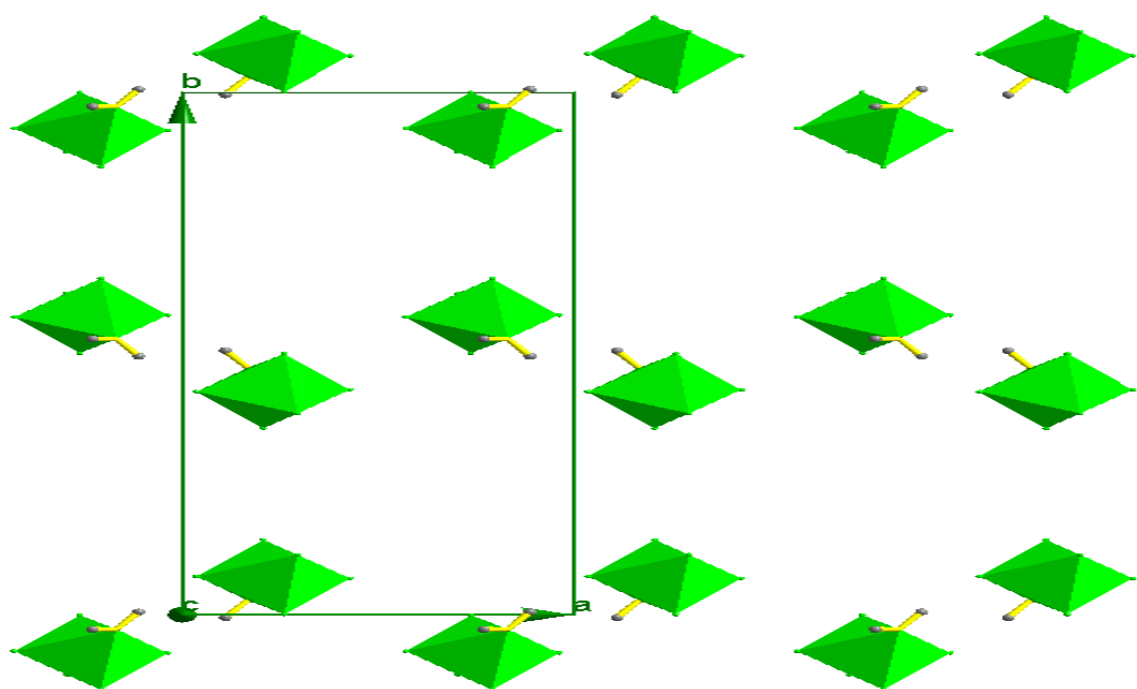


Figure B.V. 8: Projection des anions selon le plan (a, b).

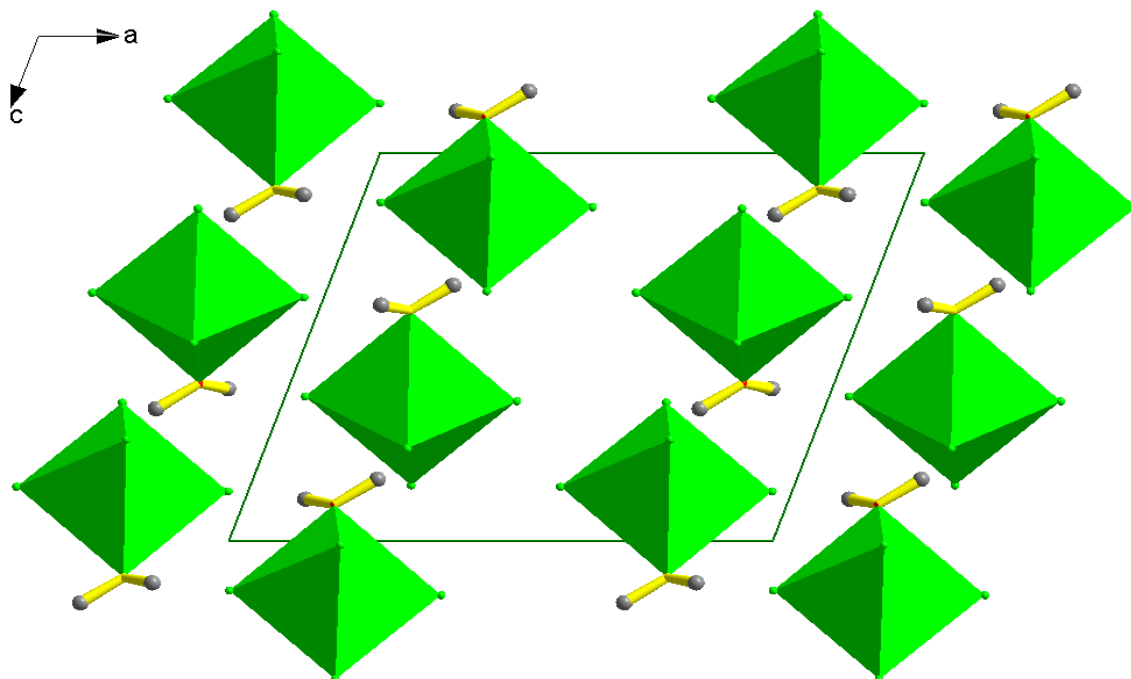


Figure B.V. 9: Projection des anions selon le plan (a, c).

### V.3.3.b. La partie cationique :

La partie cationique de ce composé hybride est formée d'une entité organique (DMAPH)<sup>+</sup> une fois protonée sur l'atome N1 du cycle.

La molécule est quasiment plane, avec une très faible déviation des atomes par rapport à ce plan. Les déviations les plus importantes sont respectivement de 0,0430Å pour C7, 0,0268Å pour C6 comme le montre la figure B.V.10.

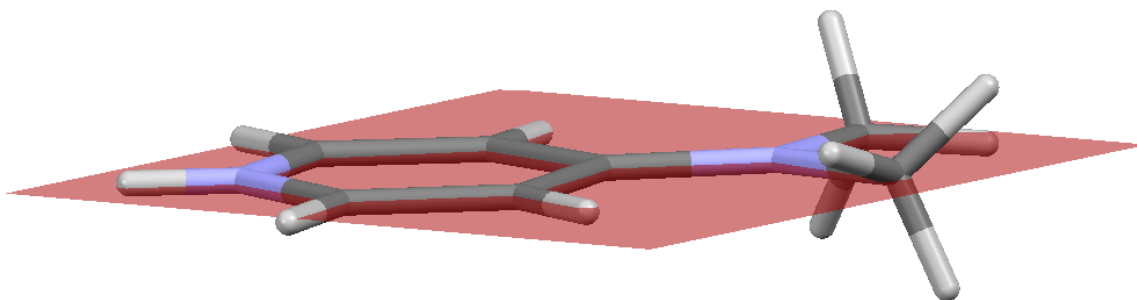


Figure B.V. 10: Plan du cation 4-DMAPH<sup>+</sup>.

Cette entité organique se développe dans le réseau pour former des couches qui se répètent périodiquement le long de l'axe b et c à  $b = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$  et  $c = 0, \frac{1}{2}$  (Figure B.V.11). Cette entité se développe dans le réseau sous forme de zigzag parallèlement à l'axe b (Figure B.V. 12).

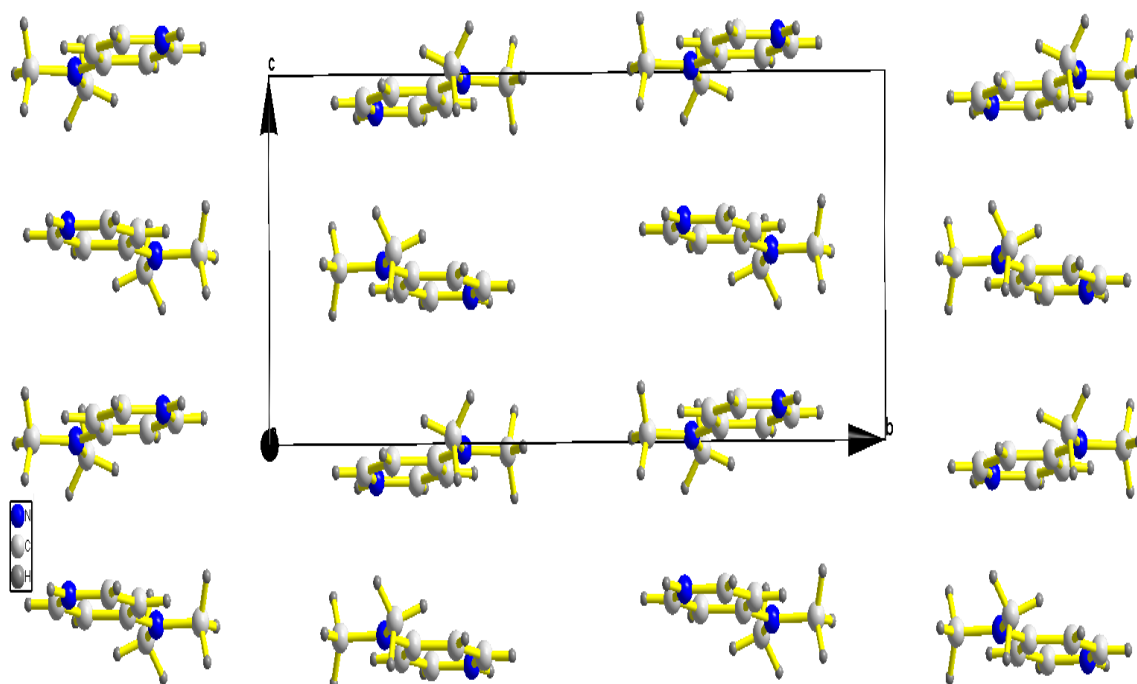


Figure B.V. 11: Disposition des couches cationiques sur le plan (b, c).

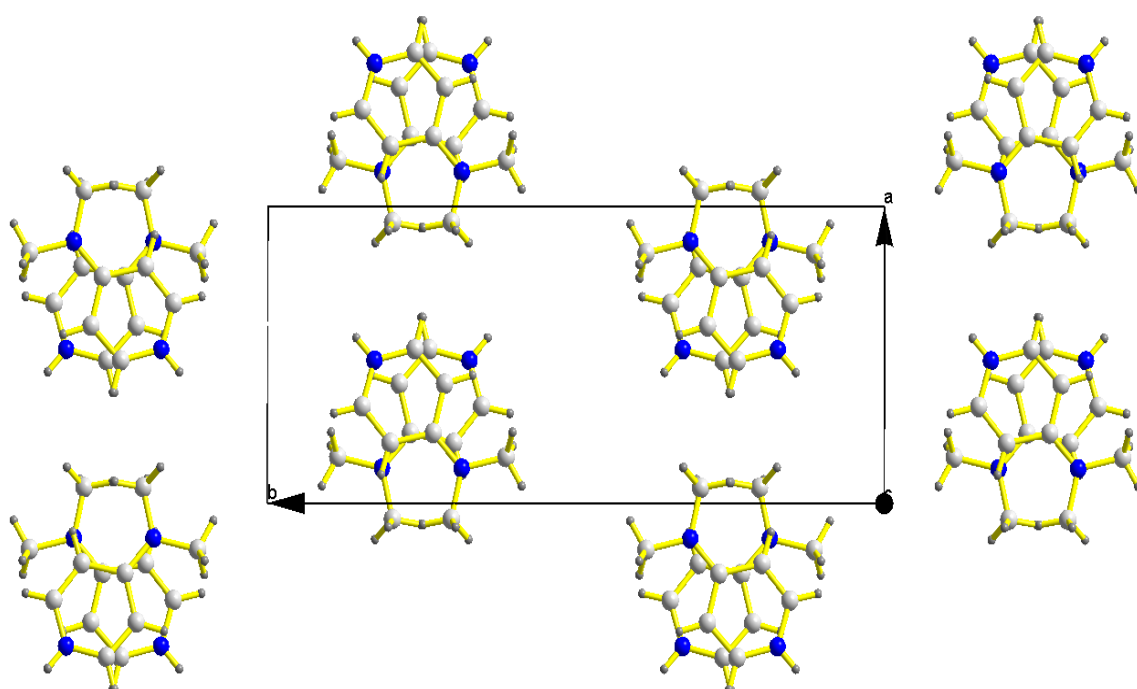


Figure B.V. 12: Disposition des couches cationiques sur le plan (a, b).

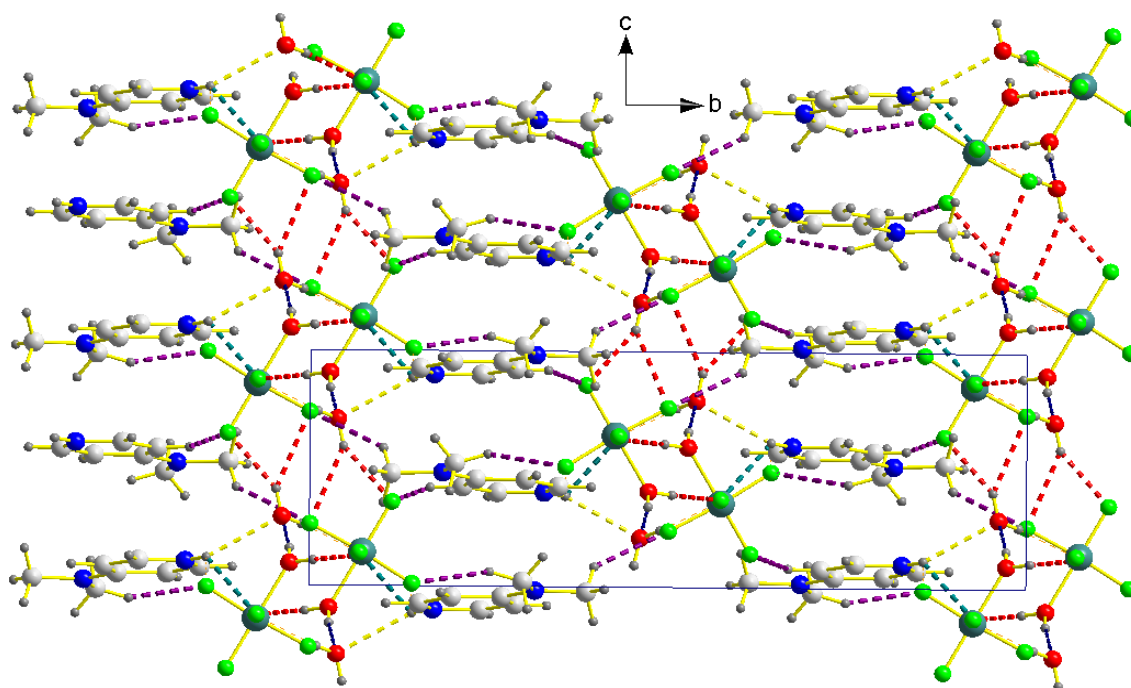
#### V.4. Les liaisons hydrogène:

La cohésion des molécules dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène du type O-H...F, O-H...O, N-H...F, N-H...O et C-H...F. Les caractéristiques des liaisons hydrogène sont rassemblées dans le tableau B.V.6 :

**Tableau B.V. 5:** Les liaisons hydrogène dans le complexe  $[[C_7H_{11}N_2]^+[SiF_5H_2O]^-]$ ,  $H_2O$  générés par PLATON[83].

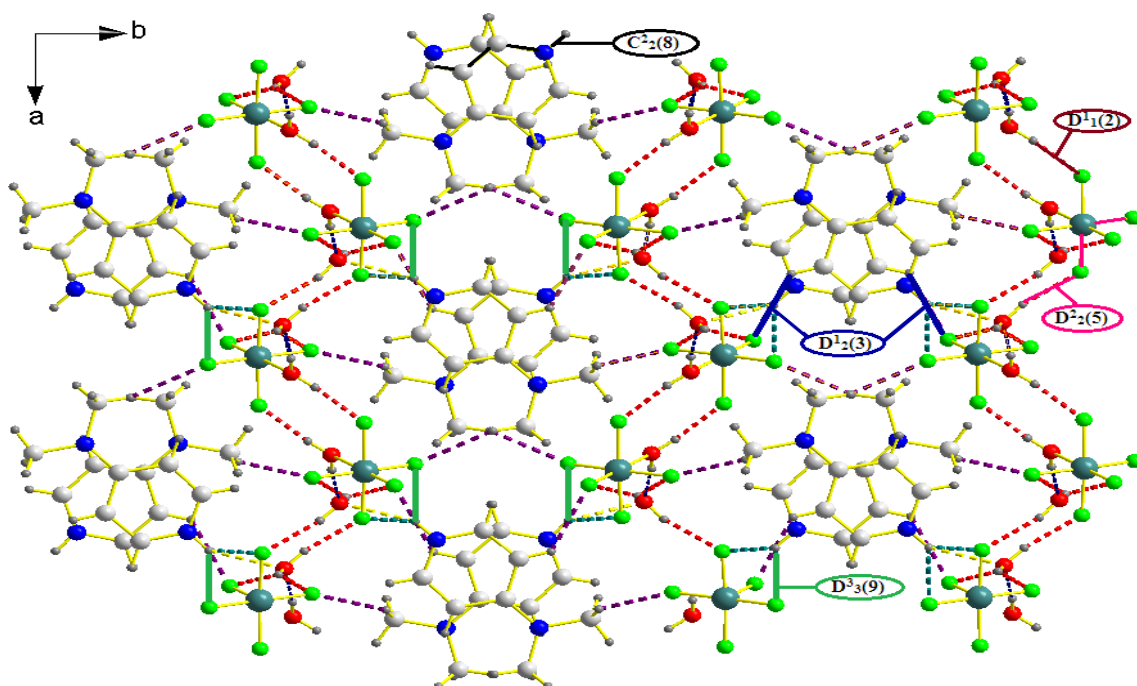
D-H...A	D-H (Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D—H...A(°)
O2W–H1W...F3	0.81(2)	2.41(2)	3.110(3)	146(3)
O2W–H1W...F4	0.81(2)	2.09(3)	2.826(3)	152(3)
N1–H2...F1 <sup>i</sup>	0.86	2.3800	2.942(3)	124
N1–H2...F5 <sup>i</sup>	0.86	2.48	3.094(4)	129
N1–H2...O2W <sup>ii</sup>	0.86	2.41	3.092(3)	136
O2W–H2W...F1 <sup>iii</sup>	0.81(3)	1.99(3)	2.770(3)	162(3)
O1W–H1W...O2W <sup>iv</sup>	0.81(4)	1.76(4)	2.569(3)	174(4)
O1W–H2W...F2 <sup>v</sup>	0.80(3)	1.83(3)	2.630(3)	172(4)
C6–H1C...F3 <sup>iii</sup>	0.96	2.49	3.262(4)	138
C7–H2A...F5 <sup>vi</sup>	0.96	2.54	3.364(4)	144
C2–H7...F4	0.93	2.49	3.172(4)	130

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

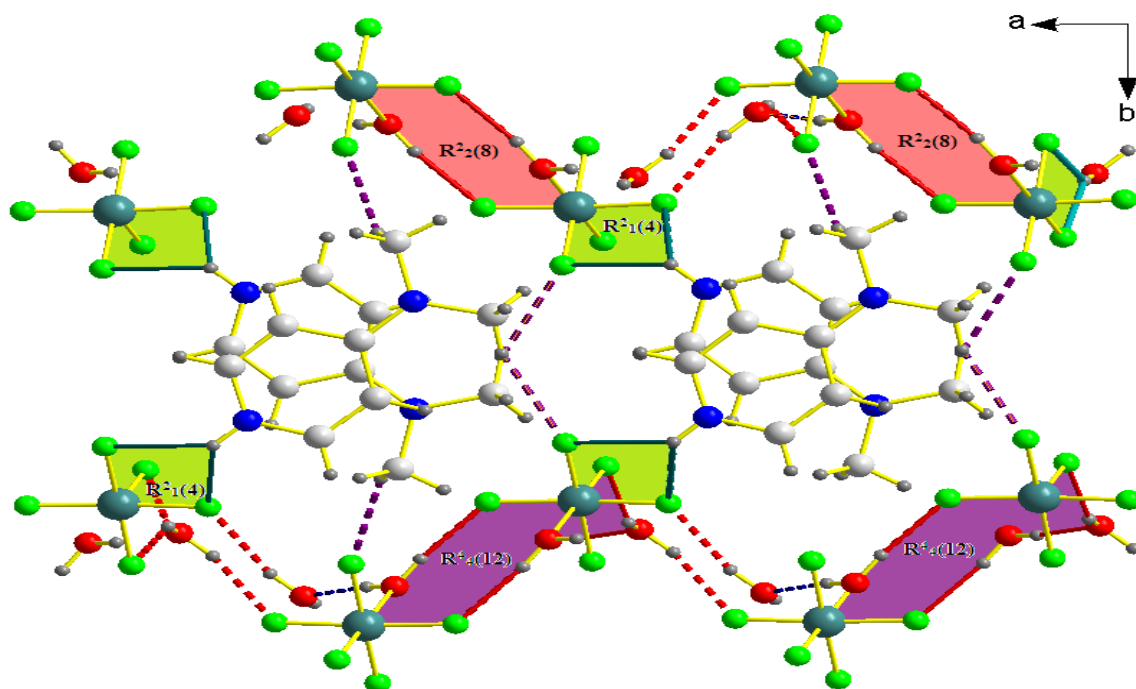


**Figure B.V. 13:** Liaisons hydrogène intermoléculaires dans le complexe.

La structure  $[C_7H_{11}N_2]^+[SiF_5H_2O]^-$ ,  $H_2O$  présente quatre liaisons hydrogène de type O-H...F, trois de type C-H...F, deux de type N-H...F, une liaisons hydrogène de type O-H...O et une liaisons hydrogène type N-H...O. La combinaison de ces liaisons donne des chaînes infinies  $C^2_2(8)$ , des cycles  $R^2_2(8)$ ,  $R^2_1(4)$ ,  $R^4_4(12)$  et des chaînes finies  $D^1_1(2)$ ,  $D^1_2(3)$ ,  $D^2_2(5)$ ,  $D^3_3(9)$  (Figure B.V.14, 15).



**Figure B.V. 14:** Liaisons hydrogène de type O-H...F, O-H...O, N-H...F, N-H...O, C-H...F selon le plan (a, b).



**Figure B.V. 15:** Liaisons hydrogène de type O-H...F et N-H...F selon le plan (a, b).

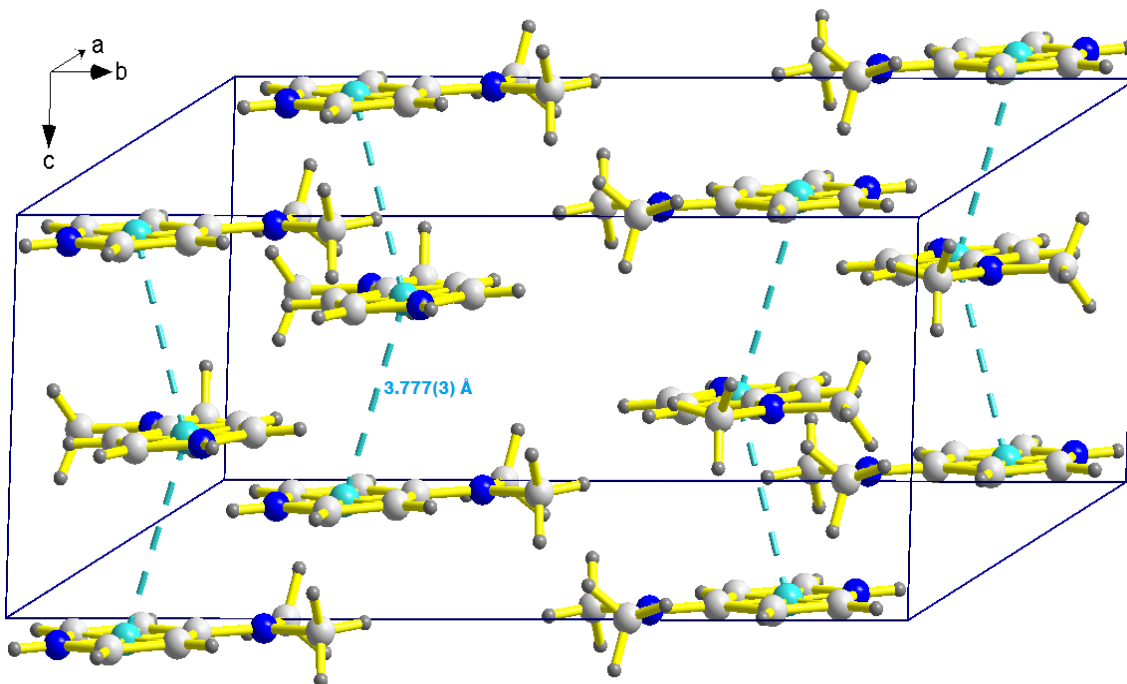
### V.5. Les interactions $\pi$ - $\pi$ :

En plus des liaisons hydrogènes, des interactions du type  $\pi$ ... $\pi$  intermoléculaire ont été observés entre les centroïdes du cycle pyridinique avec une distance minimale [centroïde...centroïde = 3.777(3) Å] (Figure B.V.16).

Tableau B.V. 6: Interaction  $\pi-\pi$ .

CgI	CgJ	CgI... CgJ <sup>a</sup>	CgI... CgJ <sup>b</sup>	CgI... CgJ <sup>c</sup>	slippage
Cg1	Cg1 <sup>ii</sup>	3.777(3) Å	3.5491(10)	3.4741(10)	/

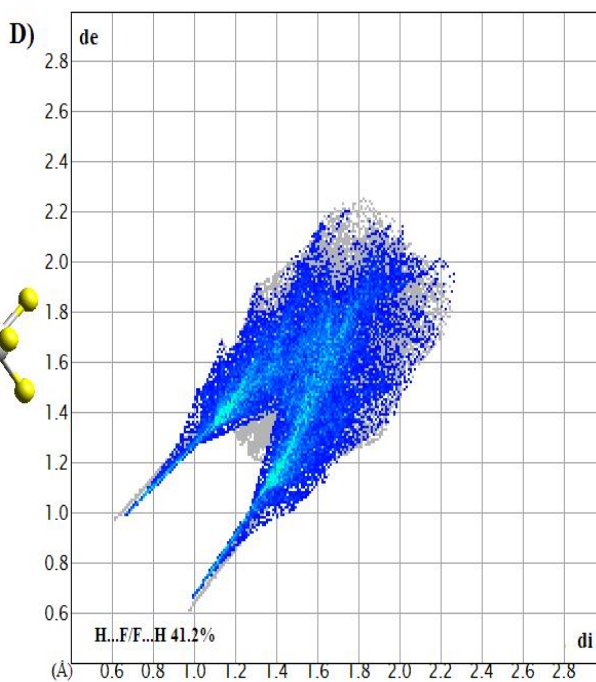
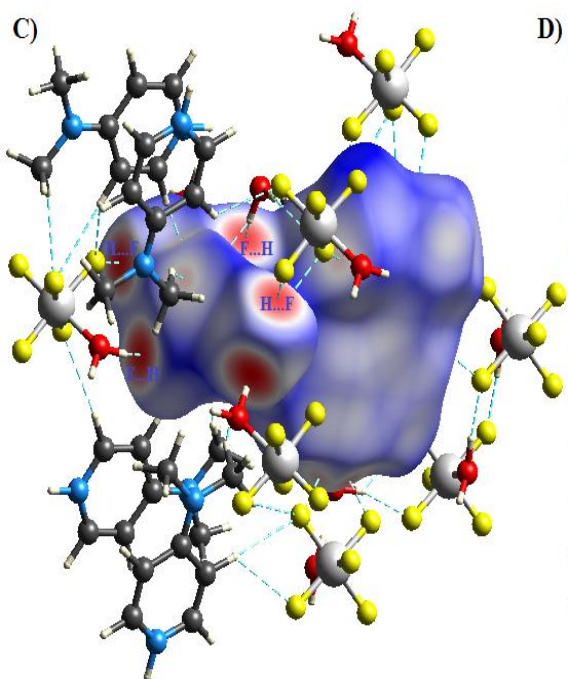
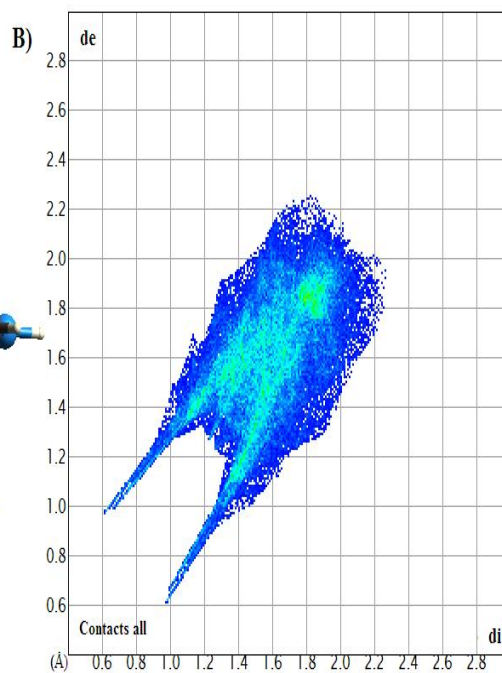
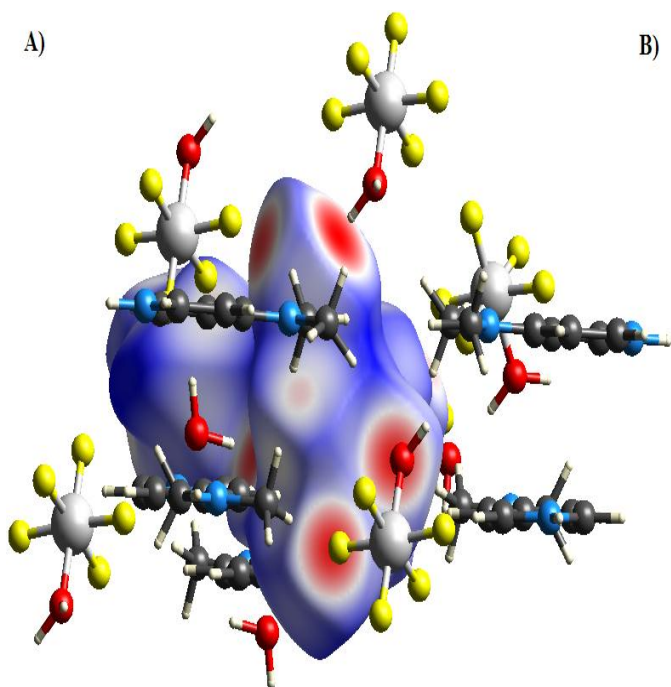
Code de symétrie : (i) X, 3/2-Y, -1/2+Z.

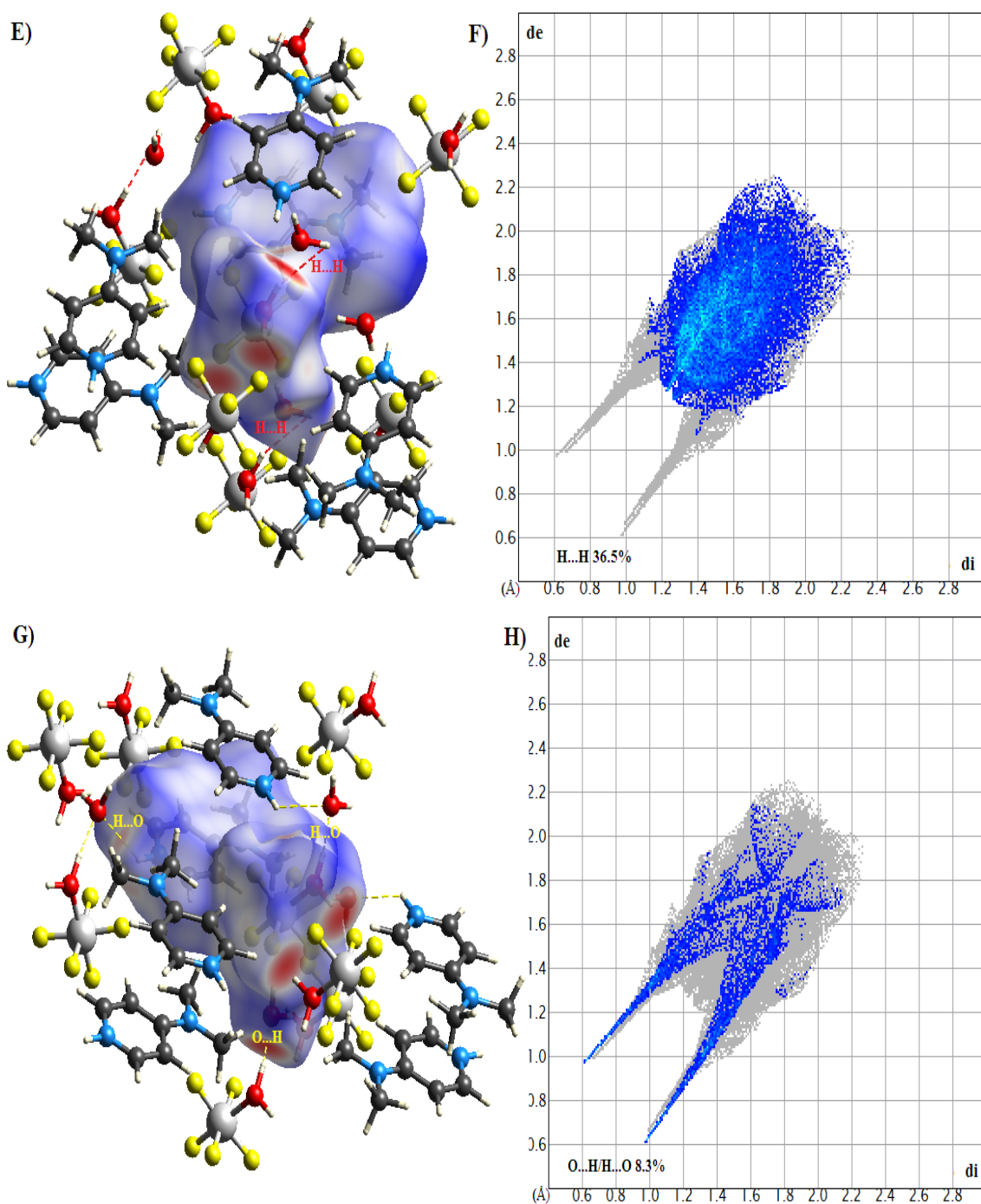
Figure B.V. 16: Interaction  $\pi-\pi$  entre les cycles.

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

La représentation dnorm de la surface d'Hirshfeld entourant le Composé est montrée à la (Figure B.V.17.A). Dans cette image, on remarque de grandes taches rouges qui résultent des contacts rapprochés H...H (Figure B.V.17.C), H...Cl/Cl...H (Figure B.V.17.E) et O...H/H...O (Figure B.V.17.G).

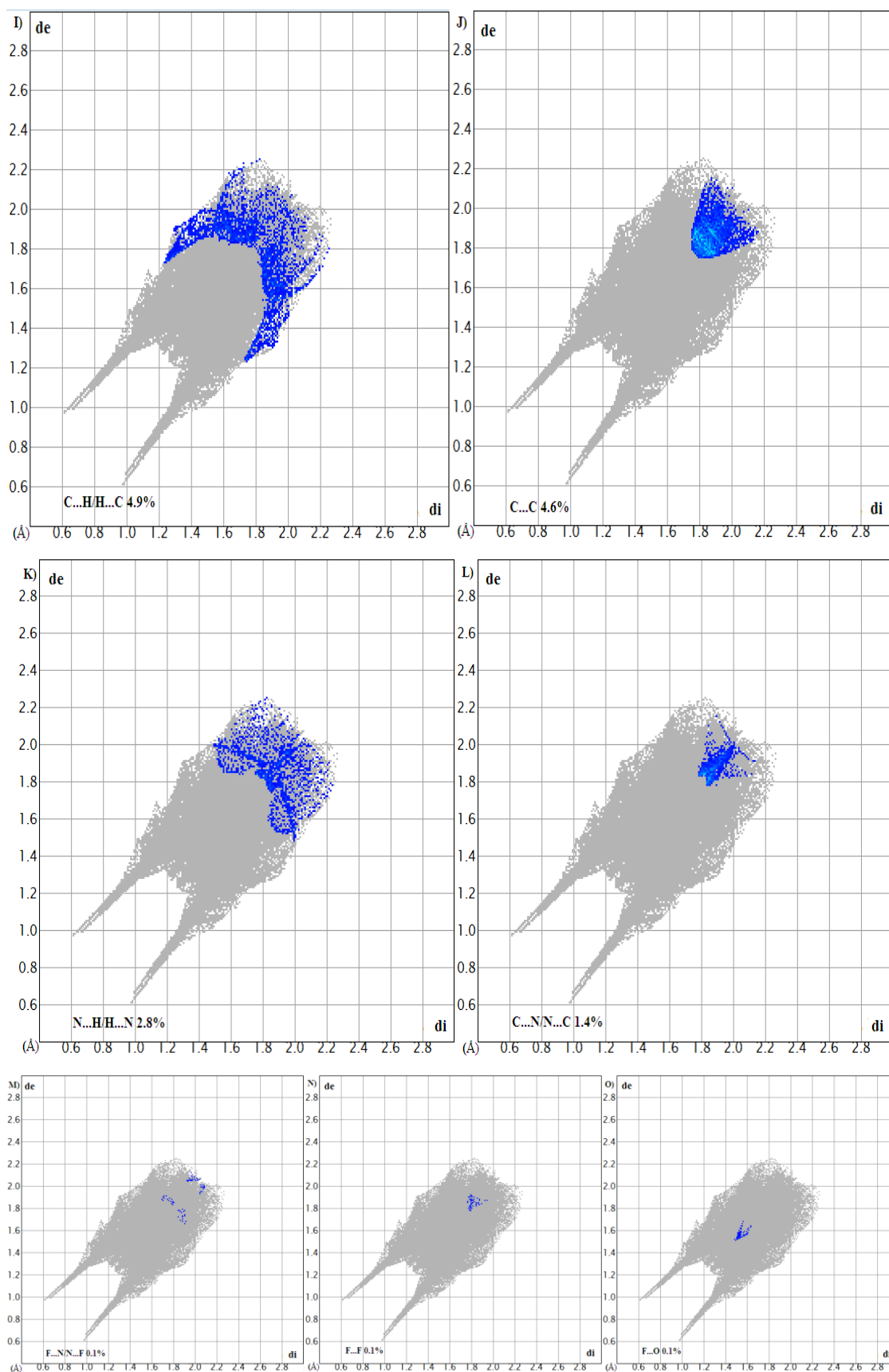
La (Figure B.V.17.B) illustre le graphique 2D de tous les contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld entourant la molécule de composé. L'examen des graphiques 2D illustre le pourcentage de contribution des différents types de contacts à la surface totale de Hirshfeld. il est noter que la majorité des interactions intermoléculaires sont de type F...H/H...F avec une contribution de 41,2% (Figure B.V.17.D). Quand aux contacts de type H...H, ils participent avec 36,5% (Figure B.V.16.F) suivis des contacts O...H/H...O (8,3%) (Figure B.V.17.H).





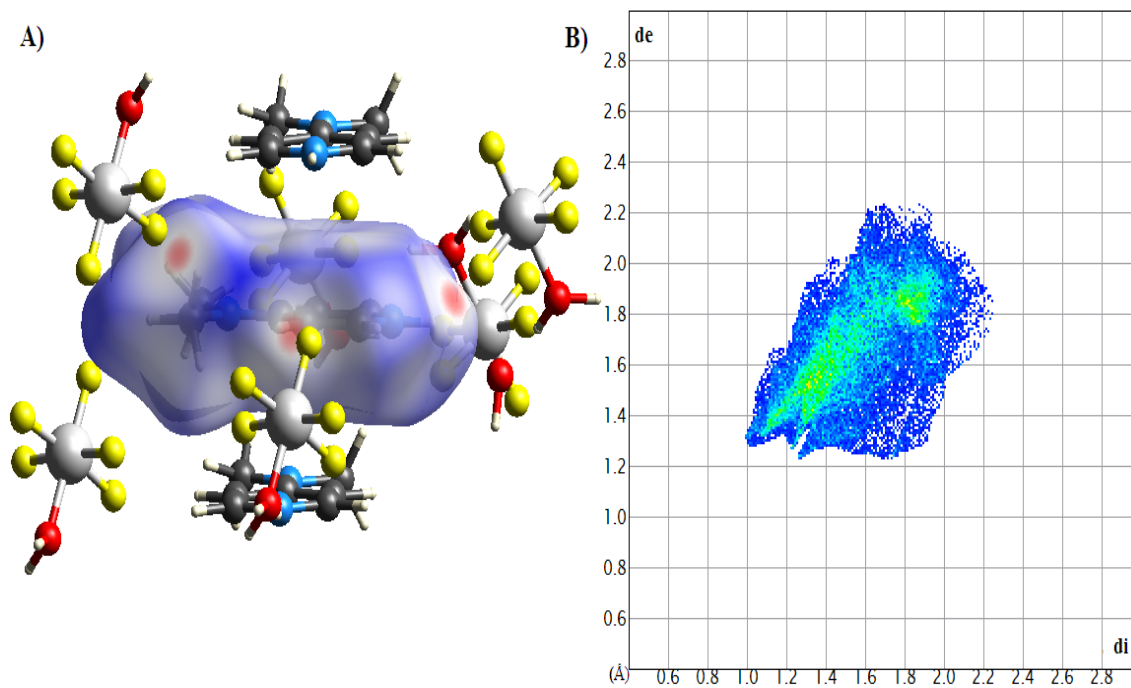
**Figure B.V. 17:** Environnement moléculaire (A, C, E, G) et Empreinte 2D (B, D, F, H) de composé autour de la surface Hirshfeld englobant.

Tandis que le reste des contacts (Figure B.V.18.I-P) sont cités dans l'ordre décroissant du pourcentage : C...H/H...C (4,9%), C...C (4,8%), N...H/H...N (2,8%), N...C/C...N (1,4%), F...F (0,1%), N...F/F...N (0,1%) et F...O (0,1%).



**Figure B.V. 18:** Contact des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques.

L'analyse de la représentation  $d_{\text{norm}}$  de la surface d'Hirshfeld autour du cation dans le cristal permet d'étudier tous les contacts rapprochés interatomiques dans l'environnement du cation. Cette surface est illustrée à la (Figure B.V.19.A). La (Figure B.V.19.B) illustre le graphique 2D de tous les contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld entourant du cation.

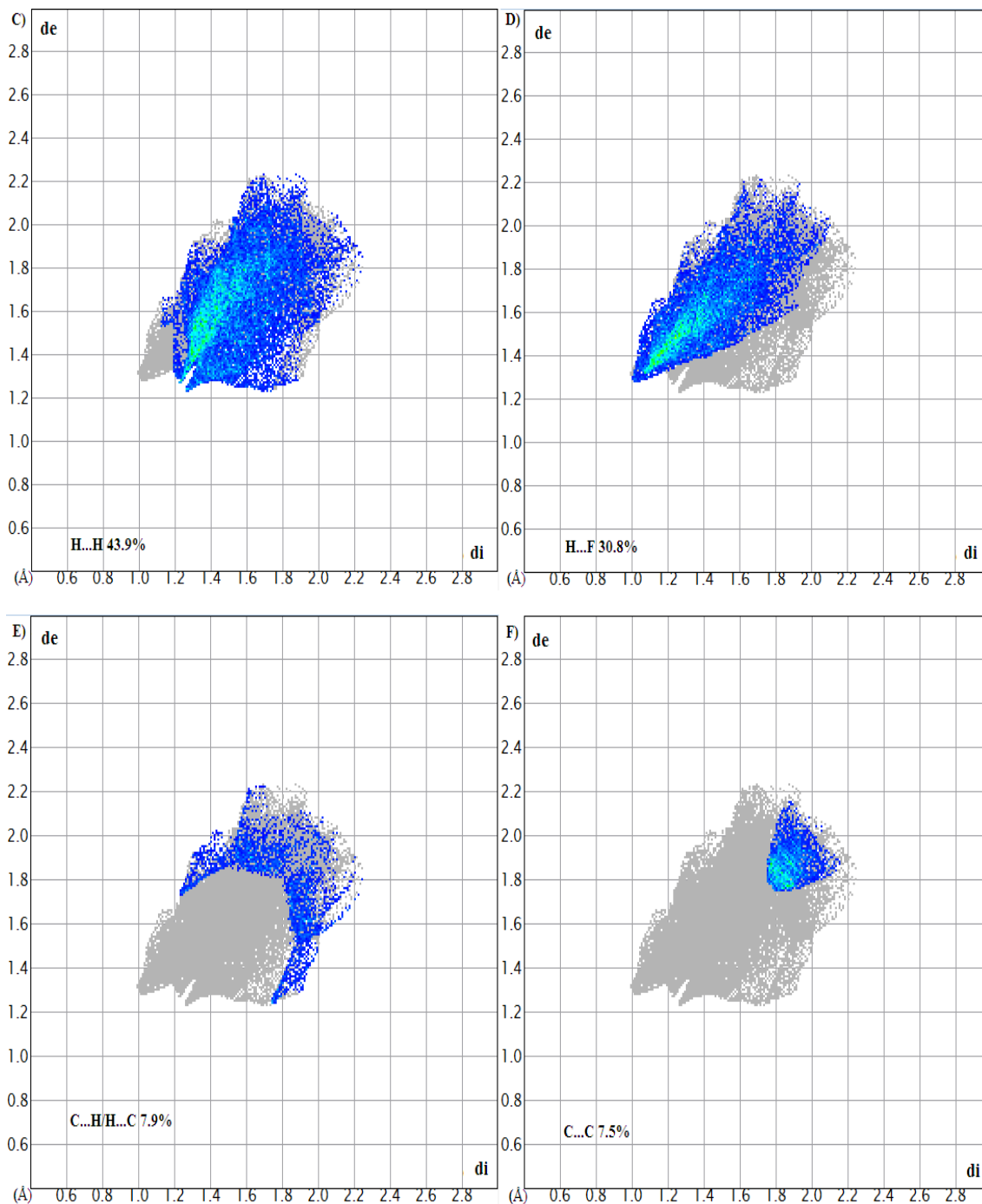


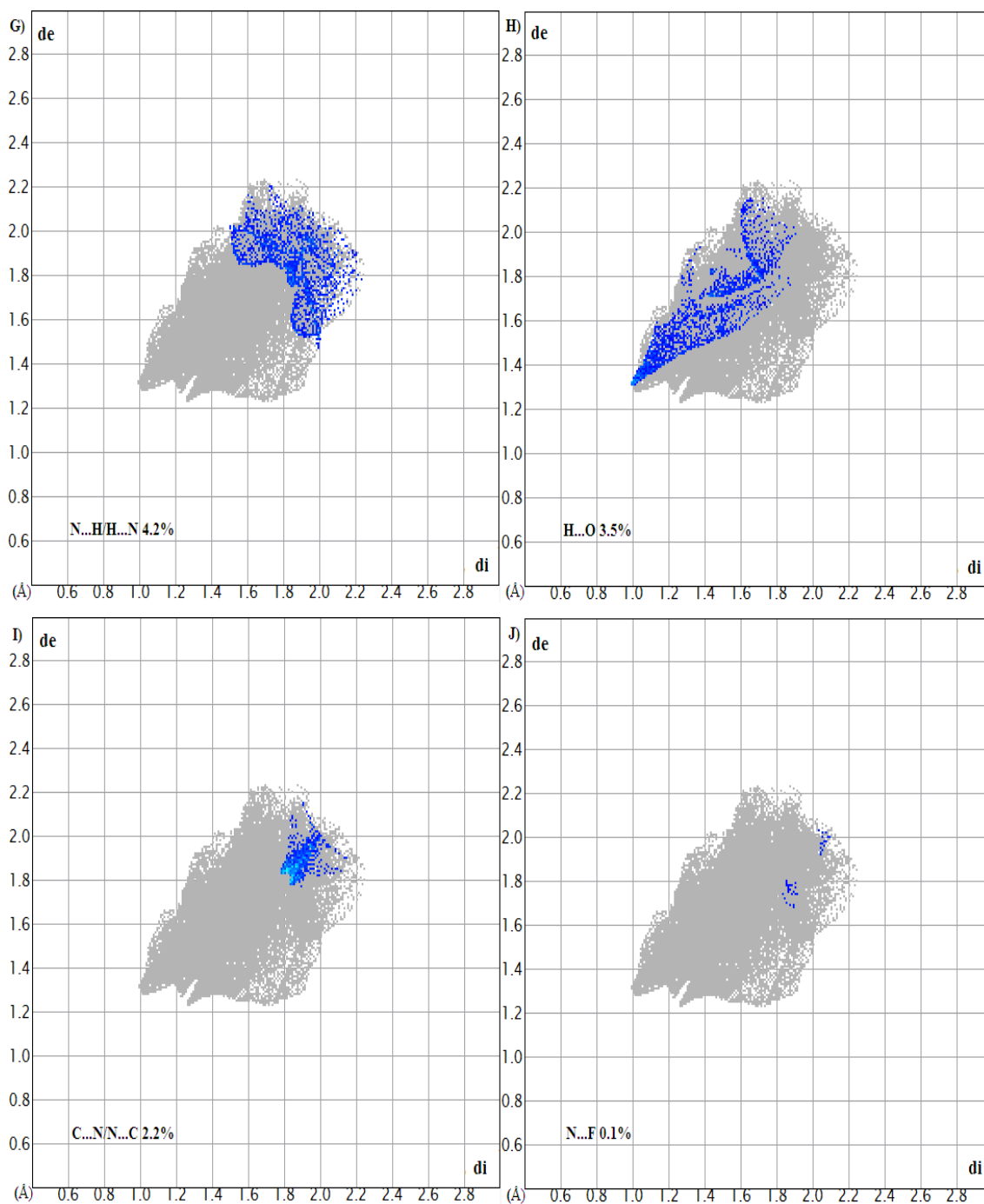
**Figure B.V. 19:** Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D(B) du cation autour de la surface Hirshfeld englobant.

La (Figure B.V.20.C) exhibe le graphique répertoriant les contacts entre les atomes d'hydrogène situés de part et d'autre de la surface. Elle montre une région dont l'extrémité est localisée sur le point ( $d_i = 1.22\text{Å}$ ,  $d_e = 1.27\text{Å}$ ) révélant des contacts  $\text{H}\cdots\text{H}$ . Le graphique de la (Figure B.V.20.D) illustre la relation existant entre les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld et les atomes de fluor logés à l'extérieur de celle-ci. L'extrémité de la zone représentée dans ce graphique est localisée sur le point ( $d_i = 0.99\text{Å}$ ,  $d_e = 1.30\text{Å}$ ).

Le graphique dépeint à la (Figure B.V.20.E) illustre la zone de points qui résulte des contacts  $\text{C}\cdots\text{H}$  ( $d_i = 1.72\text{Å}$ ,  $d_e = 1.25\text{Å}$ ) et  $\text{H}\cdots\text{C}$  ( $d_i = 1.25\text{Å}$ ,  $d_e = 1.72\text{Å}$ ). La somme de ces valeurs est légèrement supérieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes de carbone et d'hydrogène ( $2.90\text{Å}$ ). Ces données confirment la présence d'une interaction  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\pi$ .

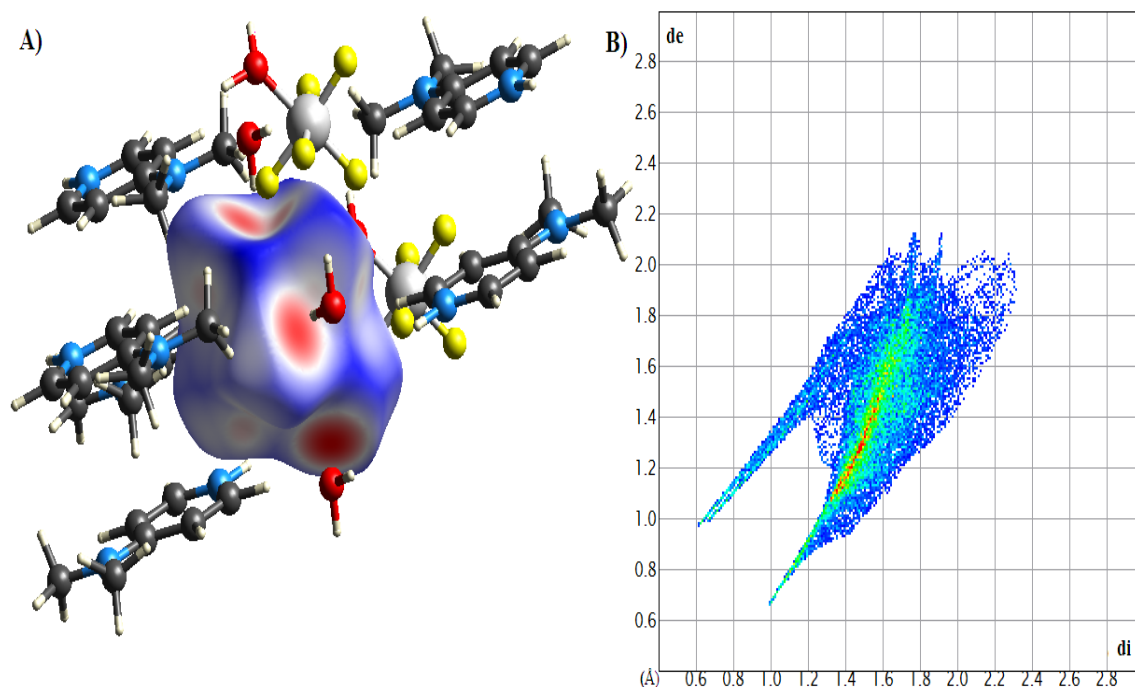
La (Figure B.V.20.F) est la représentation qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes de carbone campés des deux côtés de la surface étudiée. L'extrémité de la zone analysée est située sur le point ( $d_i = 1.79\text{Å}$ ,  $d_e = 1.76\text{Å}$ ).





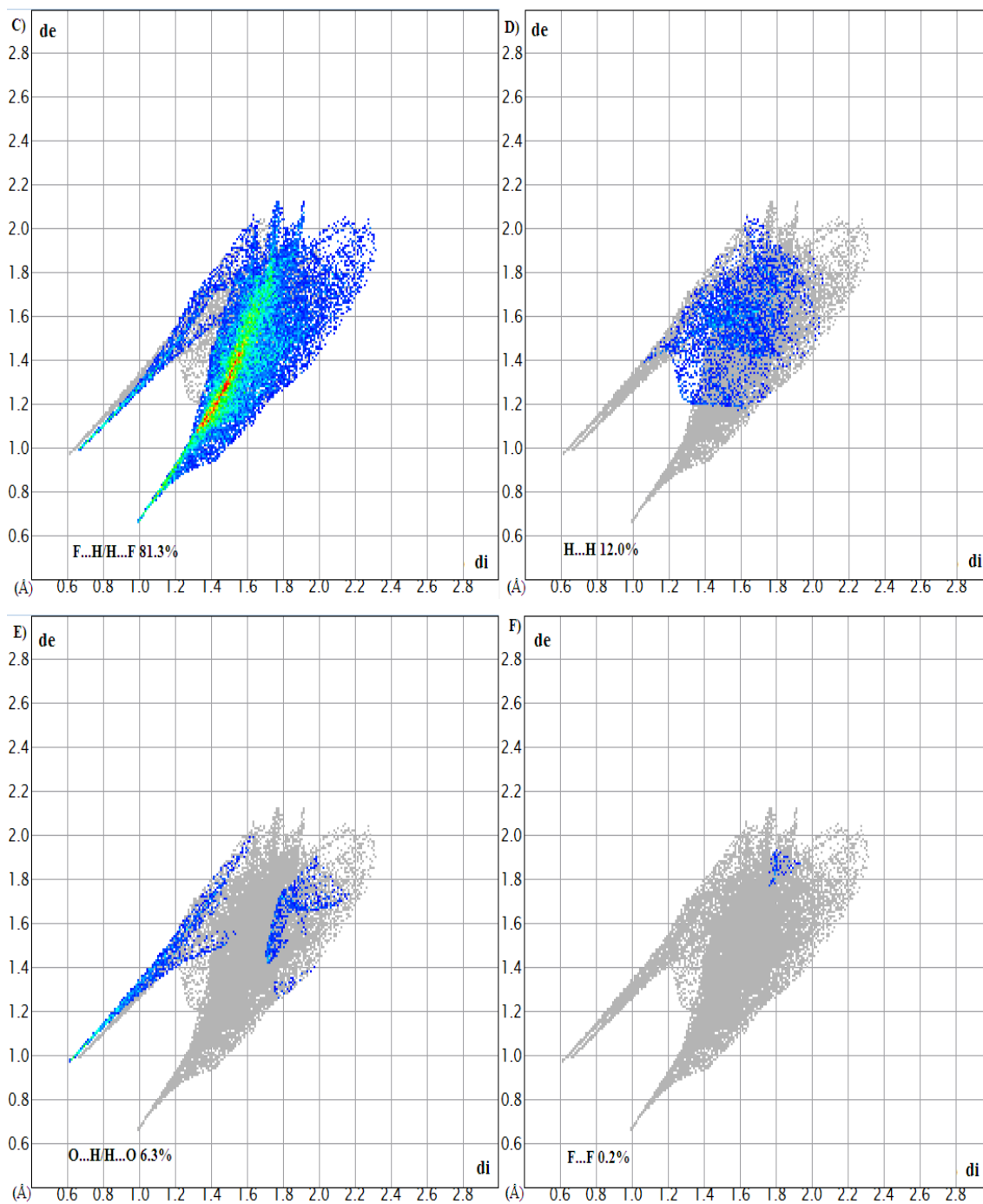
**Figure B.V. 20:** Graphiques 2D représentant les empreintes digitales typiques aux différents contacts intermoléculaires autour du cation.

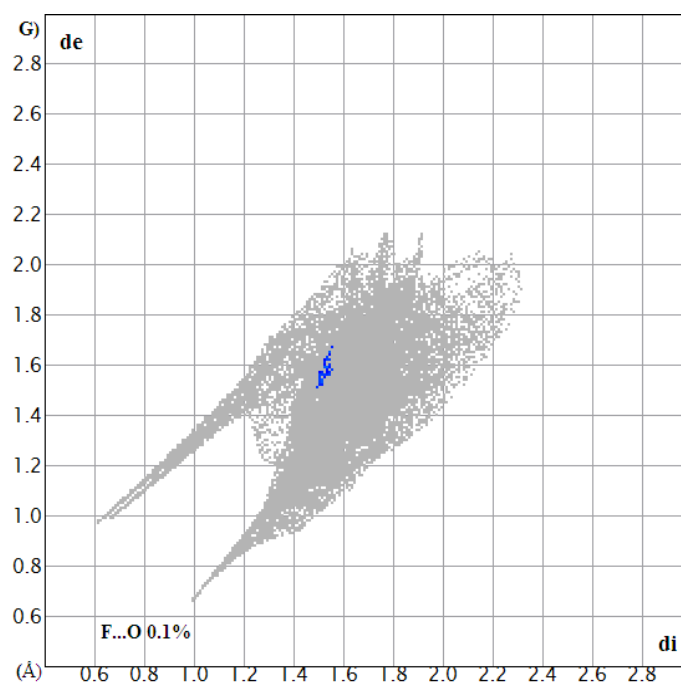
L'examen du mode de représentation  $d_{\text{norm}}$  de la surface d'Hirshfeld entourant les anions (Figure 21.A) met en évidence des contacts rapprochés entre cette molécule et les atomes de son entourage immédiat.



**Figure B.V. 21:** Environnement moléculaire (A) et Empreinte 2D(B) de l'anion autour de la surface Hirshfeld englobant.

La (Figure B.V.21.B) illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld autour de l'anion. Cependant, les empreintes digitales dépeintes aux (Figure B.V.22.C-J) définissent la contribution des différents contacts intermoléculaires à la SH totale du anion dominée par ceux de type F...H/H...F (81,3%). D'autres contributions sont cités dans l'ordre décroissant du pourcentage : H...H (12,0%), O...H/H ...O (6,3%), F...F (0,2%) et F...O (0,1%).





**Figure B.V. 22:** Graphiques 2D représentant les empreintes digitales typiques aux différents contacts intermoléculaires autour de l'anion.

### Conclusion :

Ce chapitre a permis de mieux comprendre la structure cristalline du 4-(Diméthylamino)pyridinium aquapentafluorosilicate(IV) monohydrate, ainsi que les propriétés spectroscopiques. Nous avons tout d'abord effectué une étude structurale pour caractériser l'empilement moléculaire dans la maille et les interactions intermoléculaires qui ont lieu et qui assurent la cohésion cristalline. Une interaction  $\pi$ - $\pi$  et cinq types de liaisons hydrogène ont été étudiées. L'analyse de surface Hirshfeld des contacts intermoléculaires a montré que les contacts H...H, suivis par les interactions F...H/H...F sont ceux qui dominent dans cette structure cristalline.

## **Partie C**

**Etudes de l'adsorption des complexes  
et l'évaluation antibactérienne**

# Chapitre I

## Etudes de l'adsorption des complexes

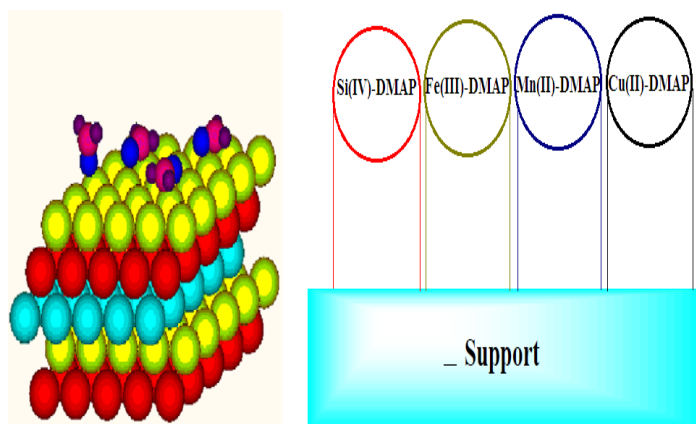
## Introduction et objectifs :

Il est bien établi que le phénomène d'adsorption peut être considéré localement comme très rapide, voire instantané. Dans un grain d'adsorbant poreux, c'est la migration de l'espèce adsorbée qui induit une certaine cinétique dite d'adsorption due à la diffusion dans les pores (et/ou de surface) [113].

Ce chapitre est consacré à l'étude d'adsorption des complexes ioniques isolés de DMAP, avec Cu(II), Mn(II), Fe(III) et Si(IV), sur un support à base de quartz blanc pur, en fonction de paramètres clés tels que le pH ou la force ionique. Ce type de "validation" est nécessaire et préalable à leur utilisation pour prévoir le comportement des complexes étudiés dans l'environnement.

Nous nous sommes intéressés, d'un point de vue expérimental, à l'étude des mécanismes d'adsorption de ces composés sur le support. Plusieurs paramètres expérimentaux sont contrôlables ou mesurables :

- Les concentrations initiales.
- Les quantités adsorbées sur le support.
- Le temps de contact.
- La basicité des solutions.
- La vitesse d'agitation.



### I.1. Protocole expérimentale :

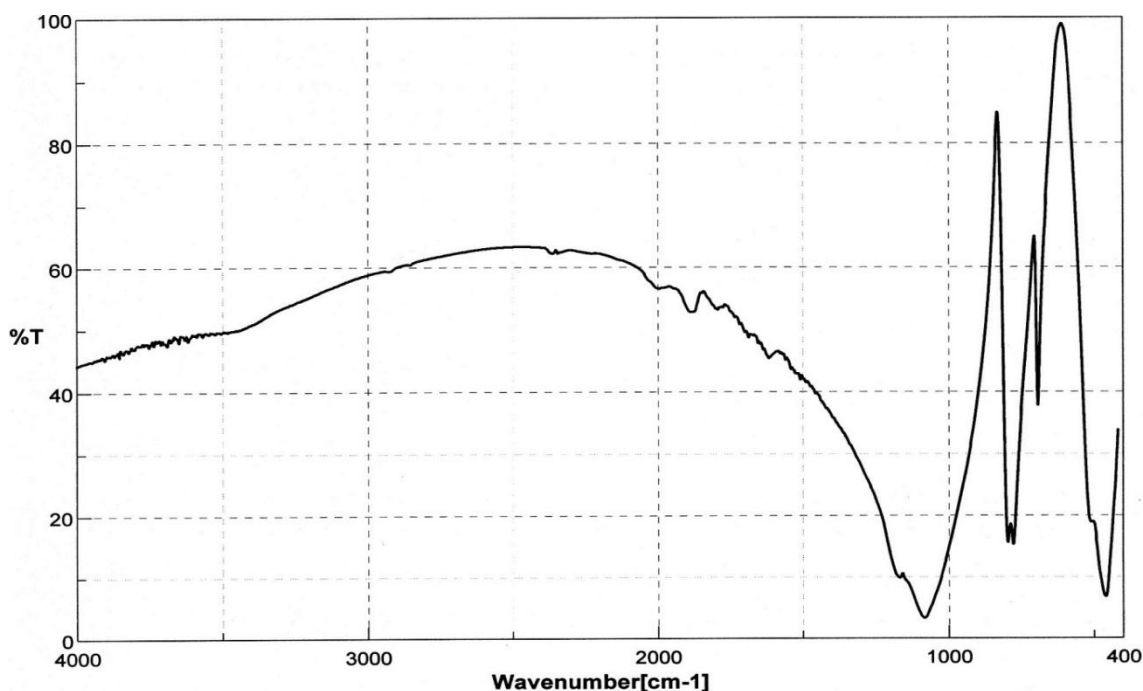
La procédure générale pour tester l'efficacité de l'adsorption de ces complexes sur le quartz blanc est la suivante : on a préparé une solution de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  avec le quartz dans un milieu basique sous agitation, après quelques minutes on a ajouté une quantité de complexe, le mélange est sous agitation à une température ambiante pendant 15 minutes. Après le mélange est récupéré et séché pour des ultérieures analyses.

## I.2. Analyse par spectrométrie Infrarouge :

Le spectre infrarouge de quartz blanc possède les bandes suivantes :

- une bande large d'intensité forte dans l'intervalle  $1200-1000\text{cm}^{-1}$  due à l'oscillation de valence de la liaison Si-O.
- trois bandes dans la zone :  $800-400\text{ cm}^{-1}$  :
- une bande fine, doublet, d'intensité moyenne forte à  $796$  et  $779\text{cm}^{-1}$
- une bande fine d'intensité moyenne faible à  $694\text{cm}^{-1}$ , les deux bandes caractéristiques des oscillations de valence de la liaison Si-O-Si.
- une bande fine d'intensité forte à  $458\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des oscillations asymétriques de la liaison O-Si-O.

Concernant le quartz pur blanc, à la lumière naturelle, présente une bande large et intense à  $1082\text{cm}^{-1}$ , un doublet intenses et étroit à  $796\text{cm}^{-1}$  et  $779\text{cm}^{-1}$  et un singulet intense étroit à  $459\text{cm}^{-1}$ . Le reste des pics d'intensité faibles à  $1880$  ;  $1789$  ;  $1616\text{cm}^{-1}$  indiquent la présence carbonates en faibles proportions et cela est corrélation avec les travaux de recherche de KELLER [114].

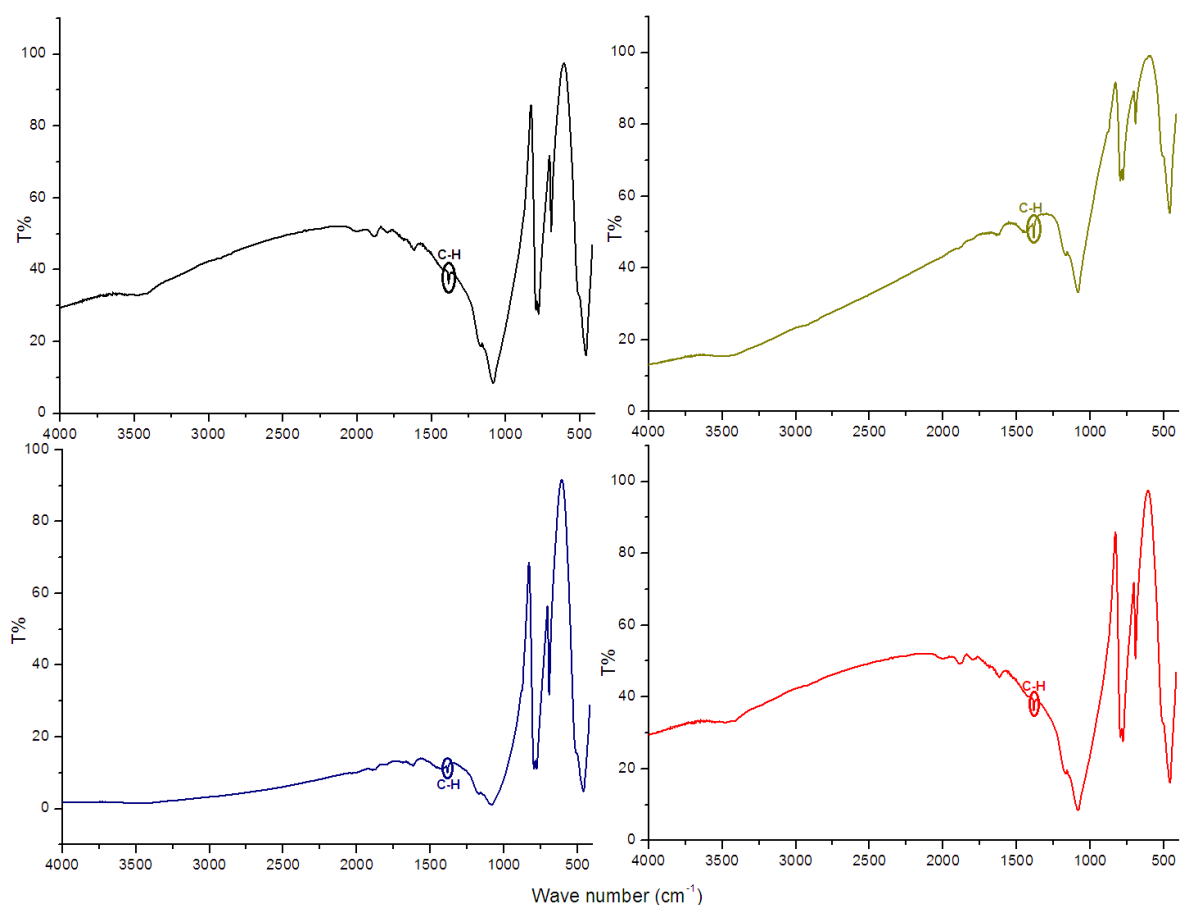


**Figure C.I. 1:** Spectre infrarouge de quartz pur blanc.

Le spectre de transmission infrarouge du quartz blanc après adsorption a été étudié pour confirmer le mécanisme d'adsorption des complexes sur la surface du quartz.

En comparant le spectre de quartz blanc (Figure C.I.1) et quartz blanc traité (Figure C.I.2) par  $2[4\text{-DMAPH}]^+[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ;  $2[4\text{-DMAPH}]^+[\text{MnCl}_4]^{2-}$ ;  $[4\text{-DMAPH}]^+[\text{FeCl}_4]^-$ ;  $[[4\text{-DMAPH}]^+[\text{SiF}_5\text{H}_2\text{O}]^-, \text{H}_2\text{O}]$  il apparait :

- ❖ Sur les spectres de quartz (a, b, c, d) traité par  $2[4\text{-DMAPH}]^+[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ;  $2[4\text{-DMAPH}]^+[\text{MnCl}_4]^{2-}$ ;  $[4\text{-DMAPH}]^+[\text{FeCl}_4]^-$ ;  $[[4\text{-DMAPH}]^+[\text{SiF}_5\text{H}_2\text{O}]^-, \text{H}_2\text{O}]$  à  $\text{pH}=7,5 - 8,5$ , on remarque l'apparition d'une bande de faible intensité à  $1384 \text{ cm}^{-1}$  caractérisant la présence des CH des complexes, le reste des bandes caractérisent le quartz pur.



**Figure C.I. 2:** Spectres infrarouge d'adsorption des complexes sur le quartz.

### I.3. Les spectres Raman:

Les spectres Raman (Figure C.I.3). Des composés (a), (b), (c) et (d), enregistrés entre  $50$  et  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , montrent des caractéristiques similaires (voir **tableau C.I.1**). En particulier, les bandes caractéristiques des modes de vibration C-H du composé (b) et (d) apparaissent à  $2819$  et  $2896 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement. Le reste des bandes caractérisant le quartz blanc pur.

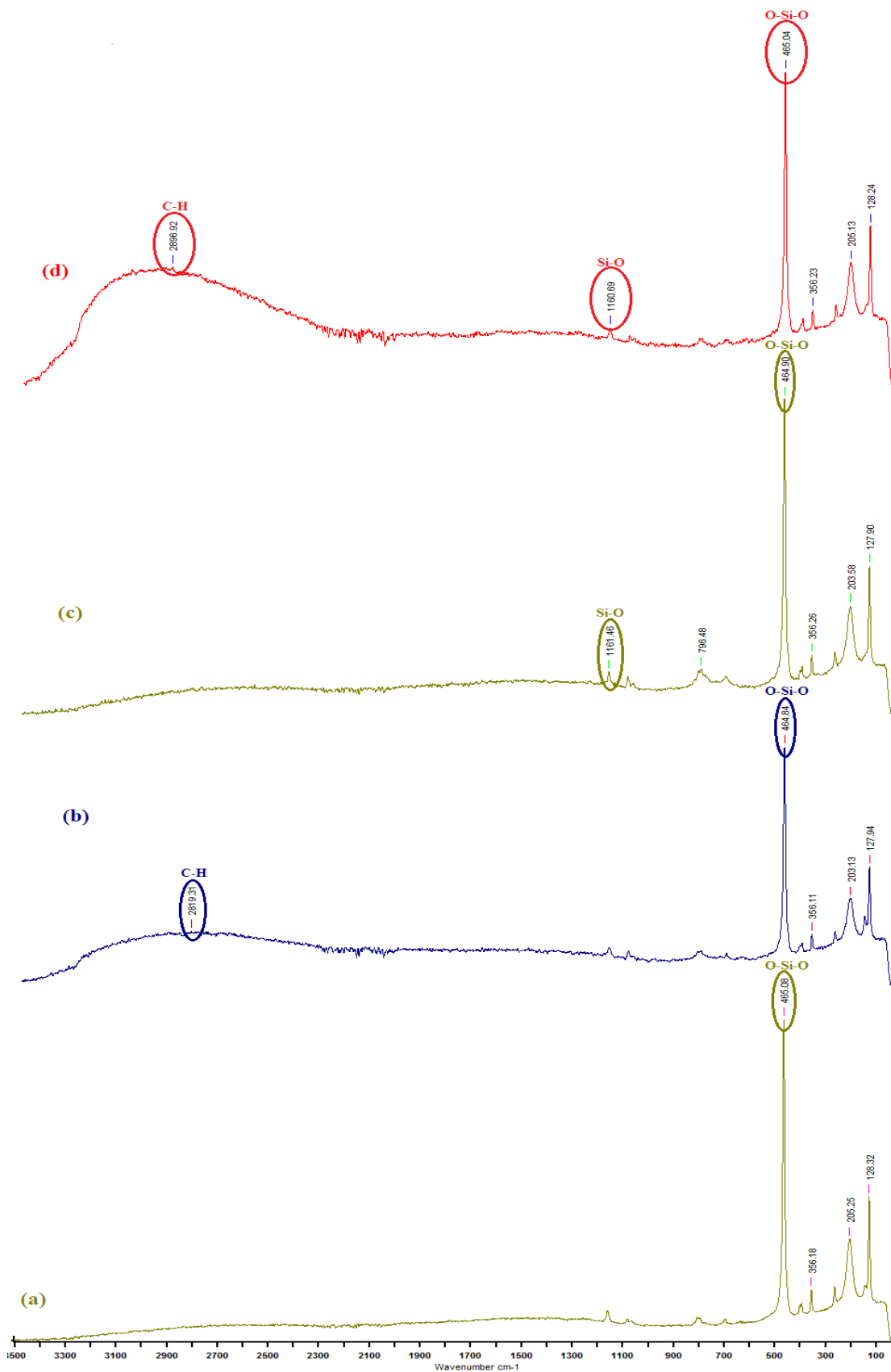


Figure C.I. 3: Spectres Raman d'adsorption des complexes sur le quartz.

Les principales bandes du spectre Raman à température ambiante sont regroupées dans le tableau C.I.1 :

**Tableau C.I. 1:** Fréquences justificatives sur les spectres Raman pour le quartz traité en  $\text{cm}^{-1}$ .

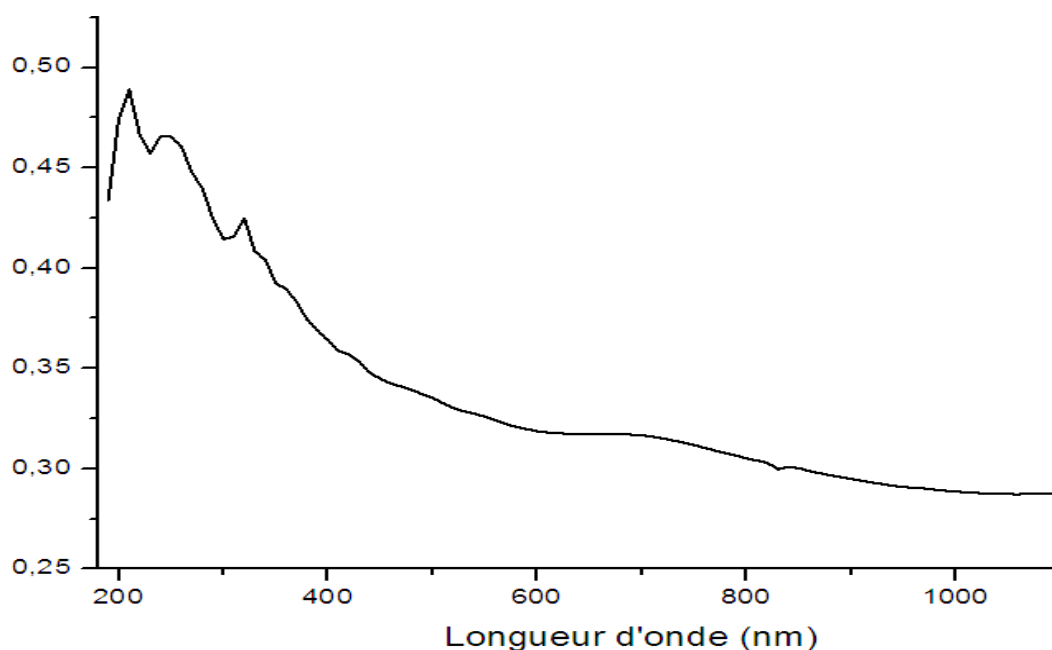
Vibration	Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	(a)	(b)	(c)	(d)
Si-O-Si	128, 205	127, 203	127, 203	128, 205
O-Si-O	356, 465	356, 464	356, 464	356, 465
Si-O	/	/	796, 1161	1160
C-H	/	2819	/	2896

#### I.4. Le spectre UV-Visible :

Les mesures en UV-Visible ont été réalisées au laboratoire LCATM à l'université Larbi Ben M'hidi Om El Bouaghi sur un spectrophotomètre SPECORD 200 plus. Le spectre UV-visible par réflexion du quartz blanc présente trois bandes :  $\lambda_1 = 210 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 246 \text{ nm}$ ,  $\lambda_3 = 320 \text{ nm}$  (Figure C.I.4).

**Tableau C.I. 2:** Bandes principales du spectre électronique du quartz.

Composés	$\lambda$ (nm)	Transition
Quartz	210, 246	$n \rightarrow \sigma^*$
	320	$n \rightarrow \pi^*$



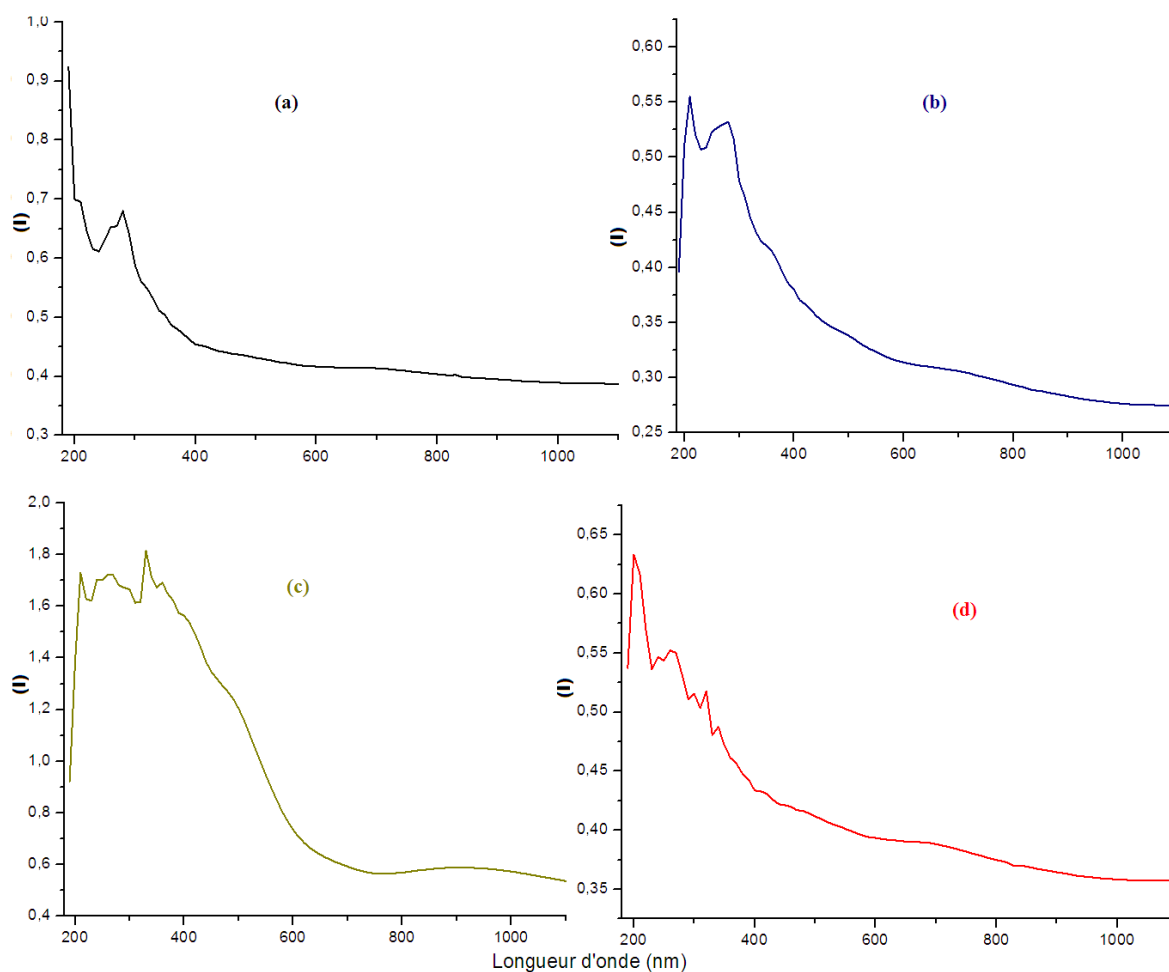
**Figure C.I. 4:** Spectre électronique d'absorption du quartz blanc pur.

Les spectres UV-visible du quartz traité de quatre différentes compositions sont représentés dans la (Figure C.I.5).

D'après le tableau et la figure on constate des intervalles transition électronique [278, 282, 301, 360nm] pour les cristaux adsorbé dans le quartz blanc.

**Tableau C.I. 3:** Bandes principales du spectre électronique des complexes.

Composés	$\lambda$ (nm)	Transition
(a)	281	$n \rightarrow \sigma^*$
(b)	209, 278	$n \rightarrow \sigma^*$
(c)	208 330, 360	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
(d)	200, 241, 261 301, 319, 339	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$



**Figure C.I. 5:** Spectres électronique d'adsorption des complexes sur le quartz.

## Conclusion :

Dans ce travail nous avons étudié l'adsorption des complexes du Cu(II), Mn(II), Fe(III) et Si(IV) avec la 4-DMAP sur de support à base du quartz blanc pur. Les résultats de l'analyse physico-chimique montrent qu'il existe une adsorption à la surface du quartz.

# Chapitre II

## Evaluation antibactérienne

**Introduction :**

**B**ien que la majorité des microorganismes soient très bénéfiques et inoffensifs pour les êtres vivants, certains sont néfastes et restent toujours une cause majeure de mortalité dans le monde en provoquant plusieurs maladies qui peuvent être très graves.

Pour combattre les agents pathogènes, il est important de posséder des moyens efficaces, la découverte des antibiotiques était à l'origine d'une des plus grandes révolutions du monde médical. Un antibiotique est une substance naturelle, semi-synthétique ou synthétique qui a le pouvoir d'inhiber ou de détruire des bactéries sans perturber le fonctionnement des cellules de l'hôte.

En effet, l'utilisation massive et souvent intempestive des antibiotiques peut développer des mécanismes de résistance par les bactéries pathogènes contre plusieurs familles d'antibiotiques disponibles actuellement. Pour cela, la synthèse chimique de nouvelles molécules continue à ce jour à produire de nouveaux agents antibactériens qui peuvent contribuer à la lutte contre la crise des antibiotiques. Ci-après, l'évaluation antibactérienne de trois molécules synthétisées vis-à-vis différentes souches bactériennes sera développée [115].

L'évaluation antibactérienne in vitro de ces trois nouveaux composés a été réalisée au sein du laboratoire de Biochimie, de l'Université Larbi Ben M'hidi –Oum El Bouaghi.

## II.1. Matériel

### II.1.1. Souches bactériennes

Les souches bactériennes utilisées dans cette étude sont fréquentes en pathologie humaine, elles sont les suivantes:

- *Escherichia coli* (E.c.ATCC 25922).
- *Staphylococcus aureus* (S.a.ATCC 25923).

### II.1.2. Composés chimiques :

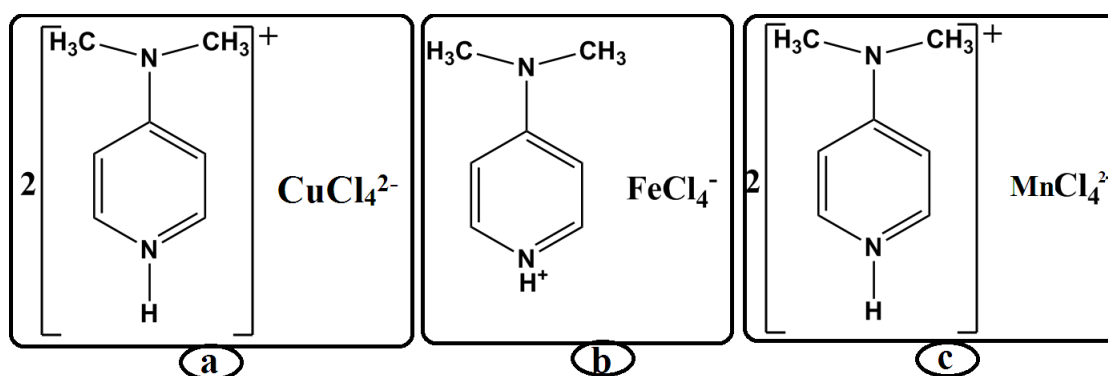


Figure C.II. 1: Structures des trois molécules testées.

## II.2. Méthodes :

Les méthodes utilisées pour l'évaluation de l'activité antibactérienne ont été inspirées à partir de celles décrites par les recommandations de l'Institut des Standards Cliniques et des Laboratoires [116].

Les deux techniques les plus utilisées, sont :

- Technique de diffusion des disques sur milieu solide (la technique utilisée dans ce travail).
- Technique des dilutions sur milieu solide.

### II.2.1. Détermination des diamètres de la zone d'inhibition :

La sensibilité aux trois complexes a été étudiée par la méthode de diffusion en milieu solide (méthode des disques) qui permet de déterminer la sensibilité des bactéries à croissance rapide vis-à-vis d'une gamme d'antibiotiques.

Elle est basée sur la diffusion des substances à tester selon un gradient de concentration, différentes dilutions des cinq molécules à tester ont été préparées dans l'eau distillée 20000, 2000 et 200 µg/mL.

- **Préparation de l'inoculum**

- Dans la zone septique du bec bunsen et à partir d'une culture pure de 18 H sur milieu d'isolement gélose nutritive, racler à l'aide d'une anse de platine quelques colonies bien isolées et identiques de chacune des souches bactériennes à tester.
- Décharger l'anse dans 10 ml d'eau distillée stérile.
- Bien homogénéiser la suspension bactérienne, son opacité doit être équivalente à 0.5 MC Farland.

L'inoculum peut être ajusté en ajoutant, soit de la culture s'il est trop faible, ou bien de l'eau distillée stérile s'il est trop fort.

- L'ensemencement doit se faire les 15 min qui suivent la préparation de l'inoculum.

- **Ensemencement et dépôt des disques**

- Tremper un écouvillon stérile dans la suspension bactérienne.
- L'essorer en le pressant fermement (en le tournant) sur la paroi interne du tube.
- Frotter l'écouvillon sur la totalité de la surface gélosée, de haut en bas, en stries serrées.
- Répéter l'opération deux fois en tournant la boîte de 60° à chaque fois. Finir l'ensemencement en passant l'écouvillon sur la périphérie de la gélose.
- Recharger l'écouvillon à chaque fois dans le cas où on ensemence plusieurs boîtes de pétri avec la même souche.
- Des disques de papier Whatman imprégnés de l'eau distillée servant de témoin négatif, sont aussi déposés sur la surface de la gélose inoculée. Les boîtes de pétri ont été incubées à 37°C pendant 18 à 24 heures.

Des antibiogrammes avec des antibiotiques appropriés ont été effectués pour servir de témoins positifs et pour permettre la comparaison de nos résultats.

Le même protocole précédent a été appliqué pour les antibiotiques qui sont sous forme de disques prêts à l'emploi.

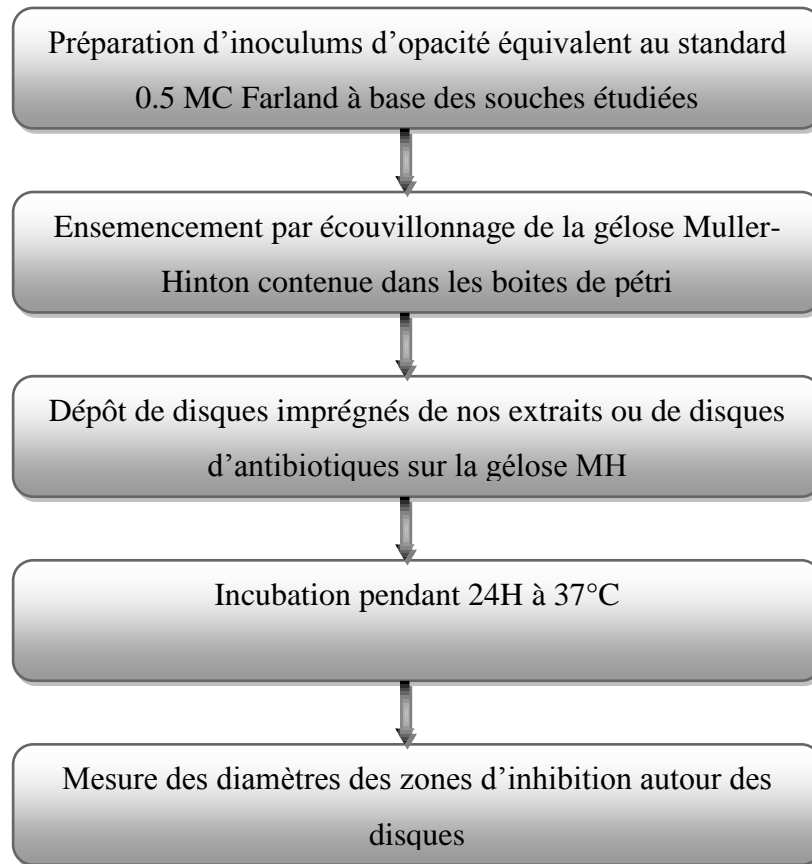
- **Lecture des antibiogrammes**

Pour chaque souche, et pour chaque antibiotique:

- Mesurer avec précision en millimètre le diamètre de la zone d'inhibition (DZI)
- Les résultats de l'antibiogramme indiquent alors si la bactérie est Sensible (S), Intermédiaire (I) ou Résistante (R) à l'antibiotique.

L'activité antibactérienne est considérée comme positive à partir d'un diamètre supérieur à 6

mm. Elle est évaluée généralement comme suit : **Très Forte activité** : diamètre  $\geq 20$  mm ; **bonne activité** : diamètre entre 16-19 mm ; **moyenne activité** : diamètre entre 11-15 mm ; **faible activité** : diamètre  $\leq 10$  mm.



**Figure C.II. 2:** protocole du test de sensibilité bactérienne aux antibiotiques.

### II.2.2. Détermination de la Concentration Minimale Inhibitrice (CMI) :

La CMI est la concentration minimale d'antibiotique permettant d'inhiber totalement la croissance bactérienne après 18 à 24 heures de contact à 37°C.

### II.3. Résultats et interprétation :

Après incubation à 37°C pendant 24h, les trois complexes dans différentes concentrations ne donnent pas des zones d'inhibition autour des disques vis-à-vis de toutes les souches testées d'E.coli (Gram négatif) (Figure C.II.3, 4), ainsi que les souches de S. aureus (Gram positif) ont montré une résistance (Figure C.II.5, 6, 7).

L'antibiogramme consiste à chercher la sensibilité des souches vis-à-vis des antibiotiques, le tableau ci-dessous rapporte les valeurs en mm des zones d'inhibitions manifestées par les antibiotiques sur les différentes souches étudiées.

**Tableau C.II. 1:** Antibiogramme des germes étudiés en présence de différents antibiotiques (diamètre de la zone d'inhibition en mm).

Souches	A			B			C		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
<b>Escherichia coli ATCC25922</b>	7	–	–	10	–	–	–	–	–
<b>Staphylococcus aureus ATCC 25923</b>	–	–	–	12	–	–	–	–	–



**Figure C.II. 3:** Résultat de l'antibiogramme de a, b, c (20000 µg/mL) vis-à-vis d'E.coli 2.



**Figure C.II. 4:** Résultat de l'antibiogramme de a, b, c (2000 µg/mL) vis-à-vis d'E.coli 2.



**Figure C.II. 5:** Résultat de l'antibiogramme de a, b, c (20000 µg/mL) vis-à-vis de *S. aureus*.



**Figure C.II. 6:** Résultat de l'antibiogramme de a, b, c (2000 µg/mL) vis-à-vis de *S. aureus*.



**Figure C.II. 7:** Résultat de l'antibiogramme de a, b, c (200 µg/mL) vis-à-vis de *S. aureus*.

### Conclusion :

Ce chapitre a porté sur l'évaluation de l'activité antibactérienne de trois complexes à base de 4-DMAP.

L'activité antibactérienne a été évaluée *in vitro* vis-à-vis de deux différentes souches à *Staphylococcus aureus* (Gram positif) et à *Escherichia coli* (Gram négatif). Ces bactéries sont connues pour être à l'origine de plusieurs maladies infectieuses urinaires.

La meilleure activité a été enregistrée par le complexe **b** (**4-(diméthylamino)pyridinium] tétrachloridoferrate(III)**) vis-à-vis des bactéries à Gram positif où la plus forte concentration d'inhibition est de 20000 µg/mL et le plus grand diamètre de la zone d'inhibition exhibée est de 12 mm vis-à-vis de *S. aureus* de référence.

Conclusion et perspectives

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été consacré à la synthèse, à l'étude structurale et les propriétés physico-chimiques, ainsi que biologiques, de nouveaux composés hybrides à base de 4-DMAP.

Dans la première partie de ce travail, nous avons décrit la synthèse, par voie de la chimie douce, de cinq nouveaux composés ioniques à base de cuivre(II), de fer(III), de manganèse (II), de nickel(II) et de silicium(IV) avec le 4-dimethyl aminopyridine (*DMAP*). Tous les complexes ont été caractérisés par différentes méthodes spectroscopiques :

- La spectroscopie IR et Raman ont été utilisés pour caractériser principalement la présence du métal et aussi les fréquences vibrationnelles des liaisons O-H, N-H, C-H.
- La spectroscopie UV-vis, permettant de caractériser les transitions d-d.
- L'analyse élémentaire de complexe.

La conductivité molaire des espèces solides dans des solvants à températures ambiante nous a permis de déterminer la nature des complexes ionique ou neutre. Les valeurs des conductivités molaires mesurées pour nos échantillons, pour des concentrations de  $10^{-3}$ M dans l'eau distillée, varient entre  $\gamma = 13$  et  $16.2$  ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) ce qui signifie que les complexes ne sont pas conducteurs.

L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a montré que la stabilité des édifices cristallins dans les complexes synthétisés est assurée par des interactions de type liaisons hydrogène et interactions  $\pi$ - $\pi$ . Les méthodes d'analyse thermique (ATG et ATD) ont permis de décrire le mécanisme de la décomposition thermique des composés.

Aussi, l'établissement de la surface Hirshfeld autour de ces composés a permis de mener une analyse détaillée afin de déterminer les différentes interactions intermoléculaires conventionnelles et non-conventionnelles entre les différentes molécules constitutives de ces dérivés. La construction et la visualisation des différentes représentations et fonctions, caractéristiques de la surface Hirshfeld englobant ces matériaux, ont révélé que ces derniers sont construits principalement d'interactions de type N-H...Cl, O-H...O, C-H...F et C-H...H-C.

La dernière partie de ce manuscrit a été consacrée à des essais d'adsorption des complexes du Cu (II), Fe (III), Mn (II) et Si (IV), avec la 4-DMAP sur le quartz blanc pur. Les résultats obtenus montrent que l'adsorption des quatre complexes sur le quartz est plus importante.

Les résultats obtenues lors de l'étude de l'évaluation antibactérienne des trois complexes nous a permis de conclure que l'activité antibactérienne était moyenne pour le

composé à base de fer et faible pour le composé à base de cuivre sur deux souches de références.

Comme perspectives à ce travail, nous pensons que cette petite contribution pourrait constituer un point de départ pour le développement des applications cette famille de composés en catalyse.

## Bibliographie

- [1] Livage, J., «Vers une chimie écologique. Quand l'air et l'eau remplacent le pétrole ». 1977 ; Livage, J., Chem. Mater. 1991, 3, 578 ; Livage, J., News J. Chem. 2001, 25, 1 ; Gopalakrishnan, J., Chem. Mater. 1995, 7, 1265 ; Sanchez, C.; Rozes, L.; Ribot, F.; Laberty-Robert, C.; Grosso, D.; Sassoie, C.; Boissière, C.; Nicole, L., C. R. Chimie. 2010, 13, 3.
- [2] Avnir, D.; Coradin, T.; Lev, O.; Livage, J., J. Mater. Chem. 2006, 16, 2013 ; Sanchez, C.; Arribart H.; Guille, M. M. G., Nat. Mater. 2005, 4, 277.
- [3] Nassif N.; Livage, J., Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 840.
- [4] Spivey, A. C.; Arseniyadis, S.; Angew. Chem. 2004, 116, 5552-5557; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2004, 43, 5436-5441; (b) Ragnarsson, U.; Grehn L.; Acc. Chem. Res. 1998, 31, 494-501; (c) Murugan, R.; Scriven, E. F. V.; Aldrichimica Acta 2003, 36, 21-27; (d) Scriven, E. F. V.; Chem. Soc. Rev. 1983, 12, 129-161.
- [5] Binette, A.; Gagnon, J.; Biomacromolecules. 2007, 8, 1812.
- [6] Hernandez, O.; Chaudhary, S. K.; Cox, R. H. and Porter, J., Tetrahedron Lett. 1981, 22, 1491.
- [7] Gilbert, J. C. and Kelly, T. A.; J., Org. Chem., 1988, 53, 449.
- [8] Thillaye du Boullay, O.; Marchal, E.; Martin-Vaca, B.; Cossio, F. P. and Bourissou, D., J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 16442.
- [9] (a) Redeker, U.; Engel, N. and Steglich, W., Tetrahedron Lett., 1981, 22 4263. (b) Hoefle, G.; Steglich, W. and Vorbrueggen, H., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1978, 17, 569.
- [10] Chen, H.-T.; Huh, S.; Wiench, J. W.; Pruski, M. and Lin, V. S.-Y., J., Am. Chem. Soc., 2005, 127, 13305.
- [11] Ryan, P. W.; Chem. Rev. 2007, 107, 5570-5595.
- [12] Shinkichi, S.; Nanao, W.; Toshiaki, K.; Takayuki, S.; Nobuyuki, A., Sinji, M.; Hisao, I., Pyridine and Pyridine Derivatives in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [13] Xu, S.; Held, I.; Kempf, B.; Mayr, H.; Steglich, W.; Zipse, H., *The DMAP-Catalyzed Acetylation of Alcohols - A Mechanistic Study (DMAP = 4-(dimethylamino)-pyridine)*.
- [14] a) Litvinenko L.M. ; Kirichenko A.I., Dokl. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim., 1967, 176, 97. b) Steglich W., Höfle G., Angew. Chem. Int. Ed., 1969, 8, 981.
- [15] a) Höfle G. ; Steglich W. ; Vorbruggen H., Angew. Chem. Int. Ed., 1978, 17, 569. b) Scriven F.V., Chem. Soc.Rev., 1983, 12, 129. c) Ragnarsson U., Grehn L., Acc. Chem. Res., 1998, 31, 494. d) Murugan R., Scriven E.F.V., Aldrichimica Acta, 2003, 36, 21. *Supportée* e) Benaglia M., Puglisi A., Cozzi F., Chem. Rev., 2003, 103, 3401.
- [16] Spivey A.C.; Arseniyadis S., Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 5436.
- [17] Gold V.; Jefferson E.G., J. Chem. Soc., 1953, 1409.
- [18] Spivey A.C.; Maddaford A.; Redgrave A.J., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 2001, 1785.
- [19] Bondarenko L.I.; Kirichenko A.I.; Litvinenko L.M.; Dmitrenko I.N.; Kobets V.D., J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.), 1981, 2310.
- [20] Hassner A.; Krepski L.R.; Alexanian V., Tetrahedron, 1978, 34, 2069.
- [21] Xu S.; Held I.; Kempf B.; Mayr H.; Steglich W.; Zipse H., Chem. Eur. J., 2005, 11, 4751.

- [22] Bonduelle, C., Thèse doctorat « Hétérocycles Oxygénés : Synthèse, Réactivité et Application à la Préparation de Polymères Biodégradables ». 2008,16-19.
- [23] Xu, S.; Held, I.; Kempf, B.; Mayr, H.; Steglich, W.; Zipse, H., *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 4751-4757.
- [24] a) Spivey, A. C.; Arseniyadis, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 5436-5441; b) Höfle, G.; Steglich, W.; Vorbrüggen, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978, 17, 569-583; c) Steglich, W.; Höfle, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1969, 8, 981-981.
- [25] a) Tabanella, S.; Valancogne, I.; F. W. Jackson, R., *Org. Biomol. Chem.* 2003, 1, 4254-4261; b) Priem, G.; Pelotier, B.; Macdonald, S. J. F.; Anson, M. S.; Campbell, I. B., *J. Org. Chem.* 2003, 68, 3844-3848; c) Spivey, A. C.; Fekner, T.; Spey, S. E.; Adams, H., *J. Org. Chem.* 1999, 64, 9430-9443.
- [26] Maeda, S.; Komagawa, S.; Uchiyama, M.; Morokuma, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 644- 649.
- [27] Mittal, N.; Sun, D. X.; Seidel, D., *Org. Lett.* 2012, 14, 3084-3087.
- [28] Wilcock, B. C.; Uno, B. E.; Bromann, G. L.; Clark, M. J.; Anderson, T. M.; Burke, M. D., *Nat. Chem.* 2012, 4, 996-1003.
- [29] De Rycke, N.; Couty, F.; David, O. R. P., *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 12852-12871.
- [30] Louërat, F., Thèse doctorat «Métallation et fonctionnalisation sélectives des (pyridyl)pipérazines en solution et en phase supportée». 2007, 34-35.
- [31] Ragnarsson, U.; Grehn, L., *Acc. Chem. Res.* 1998, 494.
- [32] Mashima, K.; Oshiki, T., *J. Organomet. Chem.* 1998, 15. - b) Takenaka, Y.; Osakada, K., *Bull. Chem.Soc. Jpn.* 2000, 73, 129.
- [33] Vedejs, E.; Chen, X., *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 1809.
- [34] Cuperly, D.; Gros, P.; Fort, Y., *J. Org. Chem.* 2002, 238.
- [35] Vérot, M., *Les complexes Description orbitalaire, Structure, Réactivité, Spectroscopie.*
- [36] Ghouili, A. ; Chaari, N. ; Zouari, F., *X-ray Structure Analysis Online.* 2010, 26.
- [37] Benslimane, M. ; Merazig, H. ; Daranb J.C. ; Zeghouan, O., *Acta Cryst.* 2012, E68, m1388–m1389.
- [38] Haddad, S. ; Vij, A; Willett, R. D., *Journal of Chemical Crystallography.* 2003, 33, 4.
- [39] Kefi, R. ; Lefebvre, F. ; Zeller, M. ; Nasr, C. B., *Acta Cryst.* 2011, E67, m343.
- [40] Haddad, S. ; Willett, R. D., *Inorg. Chem.* 2001, 40, 2457-2460.
- [41] Wöhlert, S. ; Jess, I. ; Näther, C., *Acta Cryst.* 2012, E68, m1528.
- [42] Willett, R. D. ; Haddad, S. F., *Acta Cryst.* 2000, C56, e438.
- [43] Lo, K. M. ; Ng, S. W., *Acta Cryst.* 2009, E65, m13.
- [44] Ivanova, B.B. ; Arnaudov, M.G. ; Figge H. M., *Polyhedron.* 2005, 24, 1624–1630.
- [45] Lara, E. S. ; Benítez, A. P. ; Treviño, S. ; Mendoza, A. ; Meléndez, F. J. ; Mora, E. S. ; Bernès, S. ; Vergara, E. G., *Crystals.* 2016, 6, 65.
- [46] Płowas, I. ; Szklarz, P. ; Jakubas, R. ; Bator, G., *Materials Research Bulletin.* 2011, 46, 1177–1185.
- [47] Dhanabal, T. ; Amirthaganesan, G. ; Dhandapani M., *Optik.* 2014, 0030-4026.
- [48] Krishnasamy, K. ; Devanathan D. ; Dharmaraja, J., *Transition Metal Chemistry.* 2007, 32,922–926.
- [49] Guziac, F. S. ; Luzzio, J. F. A., *Org. Chem.* 1982,47, 1787-1789.

- [50] Kim, Y.S. ; Park, Y. C. ; Kim, Y. J., Journal of the Korea Academia-Industrial. 2013, 14, 499-505.
- [51] Pownsamy, K. ; Gopalakrishnan, S. ; Befekadu, B., Int. J. Chem. Sci.: 2015, 13,759-770.
- [52] Messali1, M., El-Sayed W. S. ; Salamah, A. J., Arabian Journal of Chemical and Environmental Research. 2015, 15–21
- [53] Messali1, M., Molecules. 2015, 20, 14936-14949.
- [54] Yasodha1, A. ; Arunachalam1, G. ; Puratchikody, A., J. Pharm. Sci. & Res. 2014, 4, 184-190.
- [55] Chouchane, T., Thèse doctorat « Synthèse, caractérisation et application de Matériaux catalytiques ». 2009.
- [56] Derafa, G., Mémoire magister « Synthèse et caractérisation de montmorillonite Modifiée : Application à l'adsorption des colorants Cationiques ». 2014, 7-8.
- [57] Jean, C., Guy, S., « Cours pratiques de mécanique des sols. 3eme édition .ed Borderas, paris ». 1981, 2-04-015.
- [58] Pedro, G., « Les minéraux argileux ». 1994, 205-219.
- [59] Millot, G., « Géologie des argiles. Edition Masson, Paris ». 1964
- [60] Bendjeffal, H., Mémoire de magister « Etude d'adsorption d'une matrice de complexes organométalliques sur un support solide ». 2008
- [61] Eckerifelder, W. « Gestion des eaux usées urbaines et industrielles; Technique et documentationLavoisier ». 1982.
- [62] Dubinin, M.M., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.1961, 1979.
- [63] Ckay, G.M.; Stefen, J.; Walters, J.H.R., Ind. Eng. Chem. Process. 1984, 23, 221-226.
- [64] Gregg, S.J.; Sing, K.S., Academic Press. 1982.
- [65] Levan, M.D.; Carta, G.; Carmen, M.Y., Chemical Engineers' Handbook. 1997.
- [66] Malki, S., Mémoire de master « Utilisation de méthodes spectroscopiques pour l'étude et la caractérisation de l'adsorption de collecteurs de flottation ». 2012.
- [67] Bensalah, Z., Thèse de magister « Synthèse de collecteurs de type 1, 3,5- TRI (Substités)-1, 3,5-Triazacyclohexanes et étude de leur adsorption sur le quartz ». 21, 22, 23,24.
- [68] Serge, E.; Laurent, D.; Emilie, G.; Philipe, Lagrange, J. Ledieu, J. S., Les matériaux de A à Z. 2008, 29, 224, 225,226.
- [69] Hirshfeld, F. L., Theor. Chim. Acta. 1977, 44, 129-138.
- [70] Davidson, E. R.; Chakravorty, S.; Theor. Chim. Acta. 1992, 83, 319-330.
- [71] Pendás, A. M.; Blanco, M. A.; Francisco, E. J., Comput. Chem. 2007, 28, 161–184
- [72] McKinnon, J. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A., Chemical Communications. 2007, 3814-3816.
- [73] Raymond, F., Thèse doctorat en chimie «Étude de l'association supramoléculaire à l'état solide des fullerènes C60 et C70 avec des dérivés triptycényles fonctionnalisés». 2010.
- [74] Serano-padial, E.; choquesillo-Lazartes, D.; Bugella Altaminano, E.; Castineiras, A.; Carballo, R., Polyhedron. 2002, 21, 1451.
- [75] Xiao-Mei, Z.; Wen-Tao, Y.; Xiao-Dan, X.; Qian, H., Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. 2010, 40, 51–55.
- [76] Haddad, S.; Willett, R. D., Journal of Chemical Crystallography. 2001, 31.

- [77] Song, Han.; Wen-Tao, Yin.; Jin-Liang, Jia.; Xing, Chen.; Xiao-Ping, Liu.; Le-Min, Yang.; Jia-Rong, Zhou.; Chun-Lin, Ni., *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. 2012, 42, 485–492.
- [78] Sundaraganesan, N.; Kalaichelvan, S.; Meganathan, C.; Dominic Joshua, B.; Cornard, J., *Spectrochimica Acta Part A*. 2008, 71, 898–906.
- [79] Farrugia, L., *J. Appl. Cryst.* 1999, 32, 837-838.
- [80] Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A., *J. Appl. Cryst.* 1993, 26, 343-35
- [81] Sheldrick, G., M. *Acta Cryst.* 2008, 64, 112-122.
- [82] Bernstein, J.; Davis, R.E.; Shimoni, L.; Chang, N. L., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1555-1573.
- [83] Spek, A. L., *Acta Crystallography D*. 2009, 65, 148–155.
- [84] (a) Bolm, C.; Legros, J.; Le Pailh, J.; Zani, L., *Chem. Rev.* 2004, 104, 6217-6254. (b) Plietker, B., Wiley-VCH: Weinheim. 2008.
- [85] Bolm, C.; Legros, J.; Le Pailh, J.; Zani, L., *Chem. Rev.* 2004, 104, 6217-6254.
- [86] Wang, H.T.; Li, Q.; Shi, P.P.; Zhou, L.; Zhang, Y.; Ye, Q.; Fu, D.W., *Inorganic Chemistry Communications*. 2015, 62, 85-90.
- [87] Khadri, A.; Bouchene, R.; Bouacida, S., *Acta Cryst E*. 2013, 69, 190.
- [88] Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 1983.
- [89] Walker, N.; Stuart, D., *Acta Cryst A*. 1983, 39, 158–166.
- [90] Farrugia, L. J., *J. Appl. Cryst.* 1997, 30, 565.
- [91] Brandenburg, K., Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. 2006
- [92] Mahmoud, M. E.; El-Essawi, M.M.; Kholeif, S. A.; Fathalla, E. M. I., *Analytica Chimica Acta*. 2004, 525, 123-132.
- [93] Soliman, E. Z., *Analytical Letters*. 1997, 30, 1739-1751.
- [94] Tokman, N.; Akman, S.; Ozcan, M.; Koklu, U., *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2002, 374, 977-980.
- [95] Bois, L.; Bonhomme, A.; Ribes, A.; Pais, B.; Raffin, G.; Tessier, F., *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003, 22, 221-230.
- [96] Sluis, P. v. d.; Spek, A. L., *Acta Crystallography A*. 1990, 46, 194–201.
- [97] Spackman, M. A.; McKinnon, J. J., *CrystEngComm*. 2002, 4, 378-392.
- [98] McKinnon, J. J.; Spackman, M. A.; Mitchell, A. S., *Acta Cryst B*. 2004, 60, 627-668.
- [99] McKinnon, J. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A., *Chem. Commun.* 2007, 3814–3816.
- [100] Becke, A.D., *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648-5652.
- [101] Lee, C. ; Yang, W. ; Parr, R.G., *Phys. Rev. B*. 1988, 37, 785-789.
- [102] Tomasi, J. ; Persico, M., *Chem. Rev.* 1994, 94, 2027-2094.
- [103] Simkin, B.Y. ; Sheikhet, I., *Quantum Chemical and Statistical Theory of Solutions-A Computational Approach*, Ellis Horwood. 1995.
- [104] Jamroz, M. H., *Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4 Program* (Warsaw, Poland). 2004.
- [105] Bauernschmitt, R. ; Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.* 1996, 256, 454-464.
- [106] Furche, F. ; Rappoport, D., Elsevier. 2005.
- [107] Frisch, M.J. ; Trucks, G.W. ; Schlegel, H.B. ; Scuseria, G.E. ; Robb, M.A. ; Cheeseman, J.R. ; Scalmani, G. ; Barone, V. ; Mennucci, B. ; Petersson, G.A. ; Nakatsuji, H. ; Caricato,

M. ; Li, X. ; Hratchian, H.P. ; Izmaylov, A.F. ; Bloino, J. ; Zheng, G. ; Sonnenberg, J.L. ; Hada, M. ; Ehara, M. ; Toyota, K. ; Fukuda, R. ; Hasegawa, J. ; Ishida, M. ; Nakajima, T. ; Honda, Y. ; Kitao, O. ; Nakai, H. ; Vreven, T. ; Montgomery, J.A. ; Peralta, J.E. ; Ogliaro, F. ; Bearpark, M. ; Heyd, J.J. ; Brothers, E. ; Kudin, K.N. ; Staroverov, V.N. ; Kobayashi, R. ; Normand, J. ; Raghavachari, K. ; Rendell, A. ; Burant, J.C. ; Iyengar, S.S. ; Tomasi, J. ; Cossi, M. ; Rega, N. ; Millam, J.M. ; Klene, M. ; Knox, J.E. ; Cross, J.B. ; Bakken, V. ; Adamo, C. ; Jaramillo, J. ; Gomperts, R. ; Stratmann, R. ; Yazyev, E.O. ; Austin, A.J. ; Cammi, R. ; Pomelli, C. ; Ochterski, J. W. ; Martin, R.L. ; Morokuma, K. ; Zakrzewski, V. G. ; Voth, G.A. ; Salvador, P. ; Dannenberg, J.J. ; Dapprich, S. ; Daniels, A.D. ; Farkas, Ö. ; Foresman, J.B. ; Ortiz, J.V. ; Cioslowski, J. ; Fox, D.J. ; Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2009.

[108] Dooley, R. ; Milfeld, K. ; Guiang, C. ; Pamidighantam, S. ; Allen, G., J. *Grid Comput.* 2006, 4, 195-208.

[109] Shen, N. ; Fan, Y. ; Pamidighantam, S., *J. Comput. Sci.* 2014, 5, 576-589.

[110] This work used the Extreme Science and Engineering Discovery Environment (XSEDE), which is supported by National Science Foundation grant number OCI-1053575.

[111] Iman, T.; Ahmed, J., *Anal. Appl. Pyrolysis.* 2007, 80, 383-388.

[112] D. A. House, in : Wilkinson, G.; Gillard, R. D.; J, A. Mc Cleverty, *comprehensive coordination chemistry.* 1987, 2, 23.

[113] Chiou, M.S.; Li, H.Y., *J. Hazard.* 2002.

[114] Keller, W.D.; Rickett, E.E., *American Mineralogist.* 1949, 34, 855-868.

[115] Amira, A., Thèse doctorat «Synthèse, Réactivité et Evaluation de l'Activité Biologique d'Hétérocycles Azotés : Conception de Nouveaux Agents Alkylants et Protection N-Boc d'Amines Assistée par Ultrasons ». 2015.

[116] Wayne, P.A., *Methods for dilution antimicrobial susceptibility testing for bacteria that grow aerobically Approved standard M7-A7.* Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI).2006.

Annexes

## **Annexes 1 : Techniques expérimentales**

### ***Point de fusion :***

Les points de fusions ont été mesurés avec un appareil « Digital Melting Point Apparatus » de Barnstead Electrothermal à l'aide de tubes capillaires.

### ***Spectroscopie IR :***

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'état solide avec un spectromètre Fourier JASCO 460 plus dans une fenêtre spectrale 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### ***Spectroscopie Raman :***

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'état solide sur un microscope Raman inVia Renishaw 3000. Les mesures ont été faites dans une fenêtre spectrale de 50 – 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

### ***Spectroscopie UV-vis :***

Les spectres UV-vis ont été enregistrés avec un spectromètre SRECORD200 plus.

### ***Diffraction des rayons X sur monocristal :***

Les données cristallographiques ont été collectées avec un diffractomètre Bruker APEXII CCD (unité de recherche CHEMS de constantine). Le diffractomètre est muni d'un monochromateur graphite centré sur la raie  $K\alpha$  du Mo ( $\lambda = 0,71073\text{\AA}$ ). Les structures ont été résolues par la méthode directe. Les logiciels suivants ont été utilisé : SIR2002 et SHELXS-97 pour la résolution des structures ; SHELXS-97 pour l'affinement des structures ; Diamond pour la visualisation des structures. Les atomes autres que les hydrogènes ont été affinés de façon anisotrope, les atomes d'hydrogènes ont été placés sur des positions idéales calculés avec les paramètres d'agitation thermique isotrope avec un model d'équitation.

### ***Analyse Thermique :***

Les enregistrement des courbes d'ATD sont effectués en couplage avec l'ATD sur un thermogravimétrie de type PerkinElmer STA 6000.

## Annexes 2

Du composé Le bis4-(Diméthylamino)pyridinium tétrachloridocuprate(II)

**Table 1**

Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement anisotropiques et isotropes équivalents (Å<sup>2</sup>)

	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b>U</b>
<b>CU1</b>	0.50000	-0.05741(1)	0.25000	0.019
<b>CL2</b>	0.34787(2)	-0.17785(2)	0.20738(2)	0.023
<b>CL1</b>	0.57732(2)	0.06511(2)	0.17693(2)	0.029
<b>C4</b>	0.82799(9)	0.17919(9)	0.64520(8)	0.024
<b>H4</b>	0.83926	0.22486	0.70116	0.028
<b>C6</b>	1.03280(10)	0.22512(11)	0.47599(9)	0.031
<b>H6A</b>	0.99770	0.29645	0.47034	0.043
<b>H6B</b>	1.07187	0.22075	0.43026	0.043
<b>H6C</b>	1.09001	0.21313	0.54645	0.043
<b>C5</b>	0.89371(9)	0.19578(8)	0.58967(8)	0.021
<b>H5</b>	0.95007	0.25171	0.60861	0.024
<b>N2</b>	0.74688(8)	0.09753(8)	0.62016(7)	0.027
<b>H2</b>	0.70726	0.08764	0.65678	0.030
<b>N1</b>	0.93955(8)	0.14135(8)	0.44691(7)	0.024
<b>C7</b>	0.91515(11)	0.07549(10)	0.35400(9)	0.030
<b>H7A</b>	0.92641	-0.00074	0.37265	0.042
<b>H7B</b>	0.96864	0.09652	0.32406	0.042
<b>H7C</b>	0.83436	0.08739	0.30422	0.042
<b>C1</b>	0.87612(8)	0.12757(8)	0.50275(7)	0.019
<b>C3</b>	0.72735(10)	0.03123(10)	0.53817(9)	0.027
<b>H3</b>	0.67092	-0.02439	0.52221	0.031
<b>C2</b>	0.78834(9)	0.04391(9)	0.47833(8)	0.023
<b>H2A</b>	0.77262	-0.00204	0.42163	0.027

**Table 2**

Les paramètres d'agitation thermique dans l'expression de calcul de Ueq :

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	<b>U11</b>	<b>U22</b>	<b>U33</b>	<b>U12</b>	<b>U13</b>	<b>U23</b>
<b>CU1</b>	0.0164(1)	0.0169(1)	0.0192(1)	0.0000	0.0082(1)	0.0000
<b>CL2</b>	0.0205(1)	0.0197(1)	0.0232(1)	-0.0035(1)	0.0095(1)	-0.0029(1)
<b>CL1</b>	0.0269(1)	0.0203(1)	0.0353(1)	0.0060(1)	0.0200(1)	0.0086(1)
<b>C4</b>	0.0227(4)	0.0250(5)	0.0200(4)	0.0010(3)	0.0079(3)	-0.0012(3)
<b>C6</b>	0.0245(5)	0.0342(6)	0.0282(5)	-0.0060(4)	0.0122(4)	0.0049(4)
<b>C5</b>	0.0199(4)	0.0194(4)	0.0192(4)	-0.0025(3)	0.0063(3)	-0.0007(3)
<b>N2</b>	0.0215(4)	0.0318(5)	0.0242(4)	-0.0021(3)	0.0120(3)	0.0016(3)
<b>N1</b>	0.0217(4)	0.0262(4)	0.0203(4)	-0.0016(3)	0.0097(3)	0.0010(3)

<b>C7</b>	0.0320(5)	0.0322(6)	0.0216(5)	0.0056(4)	0.0132(4)	0.0010(4)
<b>C1</b>	0.0163(4)	0.0182(4)	0.0172(4)	0.0003(3)	0.0052(3)	0.0016(3)
<b>C3</b>	0.0217(4)	0.0266(5)	0.0276(5)	-0.0068(4)	0.0087(4)	-0.0001(4)
<b>C2</b>	0.0210(4)	0.0215(4)	0.0217(4)	-0.0036(3)	0.0067(3)	-0.0032(3)

**Table 3**

Les distances interatomiques (Å)

<b>CU1-CL2</b>	2.259(1)	<b>CU1-CL2</b>	2.259(1)
<b>CU1-CL1</b>	2.249(1)	<b>CU1-CL1</b>	2.249(1)
<b>C4-H4</b>	0.930(2)	<b>C4-C5</b>	1.365(2)
<b>C4-N2</b>	1.350(2)	<b>C6-H6A</b>	0.960(2)
<b>C6-H6B</b>	0.960(2)	<b>C6-H6C</b>	0.960(2)
<b>C6-N1</b>	1.464(2)	<b>C5-H5</b>	0.930(1)
<b>C5-C1</b>	1.424(2)	<b>N2-H2</b>	0.860(1)
<b>N2-C3</b>	1.351(2)	<b>N1-C7</b>	1.460(2)
<b>N1-C1</b>	1.340(2)	<b>C7-H7A</b>	0.960(2)
<b>C7-H7B</b>	0.960(2)	<b>C7-H7C</b>	0.960(2)
<b>C1-C2</b>	1.422(2)	<b>C3-H3</b>	0.930(2)
<b>C3-C2</b>	1.362(2)	<b>C2-H2A</b>	0.930(2)

**Table 4**

Les angles de liaisons (°)

<b>CL2-CU1-CL2</b>	98.9(1)	<b>CL2-CU1-CL1</b>	141.0(1)
<b>CL2-CU1-CL1</b>	94.9(1)	<b>CL2-CU1-CL1</b>	94.9(1)
<b>CL2-CU1-CL1</b>	141.0(1)	<b>CL1-CU1-CL1</b>	96.8(1)
<b>CU1-CL1-CU1</b>	0.0	<b>H4-C4-C5</b>	119.5(2)
<b>H4-C4-N2</b>	119.5(1)	<b>C5-C4-N2</b>	121.0(1)
<b>H6A-C6-H6B</b>	109.5(2)	<b>H6A-C6-H6C</b>	109.5(2)
<b>H6A-C6-N1</b>	109.5(1)	<b>H6B-C6-H6C</b>	109.5(2)
<b>H6B-C6-N1</b>	109.5(2)	<b>H6C-C6-N1</b>	109.5(2)
<b>C4-C5-H5</b>	119.9(2)	<b>C4-C5-C1</b>	120.1(1)
<b>H5-C5-C1</b>	119.9(1)	<b>C4-N2-H2</b>	119.7(1)
<b>C4-N2-C3</b>	120.7(1)	<b>H2-N2-C3</b>	119.7(2)
<b>C6-N1-C7</b>	118.4(1)	<b>C6-N1-C1</b>	120.7(1)
<b>C7-N1-C1</b>	120.9(1)	<b>N1-C7-H7A</b>	109.5(2)
<b>N1-C7-H7B</b>	109.5(2)	<b>N1-C7-H7C</b>	109.5(2)
<b>H7A-C7-H7B</b>	109.5(2)	<b>H7A-C7-H7C</b>	109.5(2)
<b>H7B-C7-H7C</b>	109.5(2)	<b>C5-C1-N1</b>	121.6(1)
<b>C5-C1-C2</b>	116.8(1)	<b>N1-C1-C2</b>	121.6(1)
<b>N2-C3-H3</b>	119.2(2)	<b>N2-C3-C2</b>	121.5(2)
<b>H3-C3-C2</b>	119.2(2)	<b>C1-C2-C3</b>	119.8(1)
<b>C1-C2-H2A</b>	120.1(1)	<b>C3-C2-H2A</b>	120.1(2)

**Table 5**

Les angles de torsion (°)

<b>H4-C4-C5-H5</b>	1.0	<b>H4-C4-C5-C1</b>	-179.0
<b>H4-C4-N2-H2</b>	-1.1	<b>H4-C4-N2-C3</b>	178.9
<b>N2-C4-C5-H5</b>	-179.0	<b>C5-C4-N2-H2</b>	178.9
<b>N2-C4-C5-C1</b>	1.0	<b>C5-C4-N2-C3</b>	-1.1
<b>H6A-C6-N1-C7</b>	115.0	<b>H6A-C6-N1-C1</b>	-63.3
<b>H6B-C6-N1-C7</b>	-5.0	<b>H6B-C6-N1-C1</b>	176.7
<b>H6C-C6-N1-C7</b>	-125.0	<b>H6C-C6-N1-C1</b>	56.7
<b>C4-C5-C1-N1</b>	-179.7	<b>C4-C5-C1-C2</b>	0.1
<b>H5-C5-C1-N1</b>	0.3	<b>H5-C5-C1-C2</b>	-179.9
<b>C4-N2-C3-H</b>	-179.8	<b>C4-N2-C3-C2</b>	0.2
<b>H2-N2-C3-H3</b>	0.2	<b>H2-N2-C3-C2</b>	-179.8
<b>C6-N1-C7-H7A</b>	121.6	<b>C6-N1-C7-H7B</b>	1.6
<b>C6-N1-C7-H7C</b>	-118.4	<b>C6-N1-C1-C5</b>	2.3
<b>C6-N1-C1-C2</b>	-177.5	<b>C7-N1-C1-C5</b>	-176.0
<b>C1-N1-C7-H7A</b>	-60.2	<b>C1-N1-C7-H7B</b>	179.8
<b>C1-N1-C7-H7C</b>	59.8	<b>C7-N1-C1-C2</b>	4.3
<b>C5-C1-C2-C3</b>	-1.0	<b>C5-C1-C2-H2A</b>	179.0
<b>N1-C1-C2-C3</b>	178.8	<b>N1-C1-C2-H2A</b>	-1.2
<b>N2-C3-C2-C1</b>	0.9	<b>N2-C3-C2-H2A</b>	-179.1
<b>H3-C3-C2-C1</b>	-179.1	<b>H3-C3-C2-H2A</b>	0.9

### Annexes 3

Du composé La 4-(Diméthylamino)pyridinium tétrachloridoferrate(III)

**Table 1**

Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement isotropes équivalents (Å<sup>2</sup>)

	x/a	y/b	z/c	U
FE1	0.97572(4)	0.74330(2)	0.22253(4)	0.024
CL2	1.11064(8)	0.74753(5)	0.06192(7)	0.037
CL3	1.11903(7)	0.74510(5)	0.41823(7)	0.033
CL4	0.84354(8)	0.61196(5)	0.20931(7)	0.039
CL1	0.83346(8)	0.86999(6)	0.21138(7)	0.044
N1	0.8212(2)	0.5464(2)	0.6833(2)	0.031
C5	0.6271(3)	0.4287(2)	0.6804(3)	0.028
H5	0.61902	0.42136	0.58705	0.034
C3	0.7386(3)	0.5007(2)	0.8871(3)	0.033
H3	0.80660	0.54364	0.93667	0.040
C7	0.9296(3)	0.6131(2)	0.7536(3)	0.045
H7A	0.87675	0.66163	0.79757	0.067
H7B	0.98580	0.64374	0.69028	0.067
H7C	0.99906	0.57851	0.82006	0.067
C6	0.8138(3)	0.5382(2)	0.5396(3)	0.042
H6A	0.83985	0.47307	0.51707	0.061
H6B	0.88453	0.58292	0.50922	0.061
H6C	0.71208	0.55289	0.49619	0.061
C4	0.7324(3)	0.4941(2)	0.7475(3)	0.026
N2	0.5485(3)	0.3857(2)	0.8812(3)	0.046
H2	0.48936	0.35175	0.92396	0.053
C1	0.5381(3)	0.3768(2)	0.7487(3)	0.038
H1	0.46767	0.33369	0.70268	0.045
C2	0.6481(3)	0.4460(2)	0.9495(3)	0.042
H2	0.65458	0.45007	1.04308	0.050

**Table 2**

Les paramètres d'agitation thermique dans l'expression de calcul de Ueq :

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
FE1	0.0239(2)	0.0259(2)	0.0202(2)	0.0021(2)	0.0001(1)	-0.0014(2)
CL2	0.0379(4)	0.0417(4)	0.0329(4)	0.0003(3)	0.0131(3)	0.0032(3)
CL3	0.0327(3)	0.0370(4)	0.0261(3)	0.0089(3)	-0.0072(3)	-0.0047(3)
CL4	0.0418(4)	0.0406(4)	0.0321(4)	-0.0157(3)	0.0035(3)	-0.0016(3)
CL1	0.0504(5)	0.0485(5)	0.0314(4)	0.0268(4)	-0.0077(3)	-0.0074(3)
N1	0.031(1)	0.030(1)	0.030(1)	0.001(1)	0.004(1)	0.000(1)
C5	0.027(1)	0.028(1)	0.029(1)	0.005(1)	0.003(1)	-0.003(1)

<b>C3</b>	0.041(2)	0.032(2)	0.025(1)	0.009(1)	0.000(1)	0.001(1)
<b>C7</b>	0.035(2)	0.037(2)	0.061(2)	-0.005(1)	0.002(1)	-0.006(2)
<b>C6</b>	0.047(2)	0.043(2)	0.036(2)	0.004(1)	0.017(1)	0.003(1)
<b>C4</b>	0.028(1)	0.026(1)	0.024(1)	0.011(1)	0.002(1)	0.000(1)
<b>N2</b>	0.048(2)	0.037(1)	0.054(2)	0.011(1)	0.029(1)	0.014(1)
<b>C1</b>	0.033(2)	0.030(2)	0.050(2)	0.006(1)	0.009(1)	-0.003(1)
<b>C2</b>	0.058(2)	0.042(2)	0.027(2)	0.022(2)	0.010(1)	0.007(1)

**Table 3**

Les distances interatomiques (Å)

<b>FE1–CL2</b>	2.187(1)	<b>FE1–CL3</b>	2.210(1)
<b>FE1–CL4</b>	2.191(1)	<b>FE1–CL1</b>	2.188(1)
<b>N1–C7</b>	1.462(4)	<b>N1–C6</b>	1.463(4)
<b>N1–C4</b>	1.331(4)	<b>C5–H5</b>	0.950(3)
<b>C5–C4</b>	1.422(4)	<b>C5–C1</b>	1.354(4)
<b>C3–H3</b>	0.950(3)	<b>C3–C4</b>	1.421(4)
<b>C3–C2</b>	1.350(5)	<b>C7–H7A</b>	0.980(4)
<b>C7–H7B</b>	0.980(4)	<b>C7–H7C</b>	0.980(4)
<b>C6–H6A</b>	0.980(4)	<b>C6–H6B</b>	0.980(4)
<b>C6–H6C</b>	0.980(3)	<b>N2–H2</b>	0.880(3)
<b>N2–C1</b>	1.348(5)	<b>N2–C2</b>	1.350(4)
<b>C1–H1</b>	0.950(3)	<b>C2–H2</b>	0.950(4)

**Table 4**

Les angles de liaisons (°)

<b>CL2–FE1–CL3</b>	111.1(1)	<b>CL2–FE1–CL4</b>	109.7(1)
<b>CL2–FE1–CL1</b>	109.2(1)	<b>CL3–FE1–CL4</b>	107.7(1)
<b>CL3–FE1–CL1</b>	107.3(1)	<b>CL4–FE1–CL1</b>	111.8(1)
<b>C7–N1–C6</b>	117.9(3)	<b>C7–N1–C4</b>	121.4(3)
<b>C6–N1–C4</b>	120.7(3)	<b>H5–C5–C4</b>	119.8(3)
<b>H5–C5–C1</b>	119.8(3)	<b>C4–C5–C1</b>	120.4(3)
<b>H3–C3–C4</b>	120.0(3)	<b>H3–C3–C2</b>	120.0(3)
<b>C4–C3–C2</b>	120.1(3)	<b>N1–C7–H7A</b>	109.5(3)
<b>N1–C7–H7B</b>	109.5(3)	<b>N1–C7–H7C</b>	109.5(3)
<b>H7A–C7–H7B</b>	109.5(3)	<b>H7A–C7–H7C</b>	109.5(4)
<b>H7B–C7–H7C</b>	109.5(3)	<b>N1–C6–H6A</b>	109.5(3)
<b>N1–C6–H6B</b>	109.5(3)	<b>N1–C6–H6C</b>	109.5(3)
<b>H6A–C6–H6B</b>	109.5(3)	<b>H6A–C6–H6C</b>	109.5(3)
<b>H6B–C6–H6C</b>	109.5(3)	<b>N1–C4–C5</b>	122.0(3)
<b>N1–C4–C3</b>	121.5(3)	<b>C5–C4–C3</b>	116.6(3)
<b>H2–N2–C1</b>	119.5(3)	<b>H2–N2–C2</b>	119.5(3)

<b>C1-N2-C2</b>	121.0(3)	<b>C5-C1-N2</b>	120.7(3)
<b>C5-C1-H1</b>	119.6(4)	<b>N2-C1-H1</b>	119.6(3)
<b>C3-C2-N2</b>	121.2(3)	<b>C3-C2-H2</b>	119.4(3)
<b>N2-C2-H2</b>	119.4(3)		

**Table 5**

Les angles de torsion (°)

<b>C6-N1-C7-H7A</b>	119.3	<b>C6-N1-C7-H7B</b>	-0.7
<b>C6-N1-C7-H7C</b>	-120.7	<b>C7-N1-C6-H6A</b>	117.9
<b>C7-N1-C6-H6B</b>	-2.1	<b>C7-N1-C6-H6C</b>	-122.1
<b>C7-N1-C4-C5</b>	-179.7	<b>C7-N1-C4-C3</b>	0.2
<b>C4-N1-C7-H7A</b>	-61.3	<b>C4-N1-C7-H7B</b>	178.7
<b>C4-N1-C7-H7C</b>	58.7	<b>C6-N1-C4-C5</b>	-0.3
<b>C6-N1-C4-C3</b>	179.6	<b>C4-N1-C6-H6A</b>	-61.6
<b>C4-N1-C6-H6B</b>	178.4	<b>C4-N1-C6-H6C</b>	58.4
<b>H5-C5-C4-N1</b>	0.3	<b>H5-C5-C4-C3</b>	-179.6
<b>H5-C5-C1-N2</b>	179.6	<b>H5-C5-C1-H1</b>	-0.4
<b>C1-C5-C4-N1</b>	-179.8	<b>C1-C5-C4-C3</b>	0.4
<b>C4-C5-C1-N2</b>	-0.4	<b>C4-C5-C1-H1</b>	179.6
<b>H3-C3-C4-N1</b>	0.6	<b>H3-C3-C4-C5</b>	-179.5
<b>H3-C3-C2-N2</b>	178.7	<b>H3-C3-C2-H2</b>	-1.3
<b>C2-C3-C4-N1</b>	-179.4	<b>C2-C3-C4-C5</b>	0.4
<b>C4-C3-C2-N2</b>	-1.3	<b>C4-C3-C2-H2</b>	178.7
<b>H2-N2-C1-C5</b>	179.6	<b>H2-N2-C1-H1</b>	-0.4
<b>H2-N2-C2-C3</b>	-178.7	<b>H2-N2-C2-H2</b>	1.3
<b>C2-N2-C1-C5</b>	-0.4	<b>C1-N2-C2-C3</b>	1.3
<b>C2-N2-C1-H1</b>	179.6	<b>C1-N2-C2-H2</b>	-178.7

## Annexes 4

Du composé Le bis(4-Diméthylaminopyridinium) tetrachloridomanganate

**Table 1**

Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement anisotropiques et isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ )

	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b>U</b>
<b>N1A</b>	0.2975(2)	0.3098(2)	0.40721(13)	0.0301(6)
<b>H1A</b>	0.21440	0.33180	0.37560	0.0360
<b>N2A</b>	0.6911(2)	0.1993(2)	0.55785(10)	0.0193(5)
<b>C1A</b>	0.5629(3)	0.2346(2)	0.50881(12)	0.0176(6)
<b>C2A</b>	0.4192(3)	0.3093(3)	0.54068(14)	0.0224(6)
<b>H2A</b>	0.41260	0.33420	0.59720	0.0270
<b>C3A</b>	0.2915(3)	0.3446(3)	0.48901(16)	0.0277(7)
<b>H3A</b>	0.19820	0.39370	0.51070	0.0330
<b>C4A</b>	0.4319(3)	0.2411(3)	0.37395(14)	0.0290(7)
<b>H4A</b>	0.43410	0.21990	0.31710	0.0350
<b>C5A</b>	0.5644(3)	0.2020(3)	0.42191(13)	0.0222(6)
<b>H5A</b>	0.65590	0.15390	0.39780	0.0270
<b>C6A</b>	0.8424(3)	0.1321(3)	0.52318(14)	0.0245(6)
<b>H21A</b>	0.80800	0.01920	0.48740	0.0370
<b>H21B</b>	0.92530	0.12190	0.56710	0.0370
<b>H21C</b>	0.89290	0.21110	0.49240	0.0370
<b>C7A</b>	0.6866(3)	0.2300(3)	0.64701(13)	0.0262(7)
<b>H22A</b>	0.69900	0.35350	0.66970	0.0390
<b>H22B</b>	0.77920	0.18030	0.67110	0.0390
<b>H22C</b>	0.57850	0.17640	0.65880	0.0390
<b>N1B</b>	0.1491(3)	0.1332(3)	-0.08565(15)	0.0361(7)
<b>N2B</b>	0.3388(3)	-0.1573(3)	0.07106(12)	0.0307(6)
<b>C1B</b>	0.2790(3)	-0.0599(3)	0.02121(14)	0.0253(7)
<b>H1B</b>	0.10820	0.19310	-0.11870	0.0430
<b>C2B</b>	0.2197(3)	0.1032(3)	0.05018(16)	0.0332(7)
<b>H2B</b>	0.22480	0.14860	0.10650	0.0400
<b>C3B</b>	0.1556(3)	0.1930(3)	-0.00427(19)	0.0382(8)
<b>H3B</b>	0.11530	0.29870	0.01560	0.0460
<b>C4B</b>	0.2052(3)	-0.0182(3)	-0.11617(16)	0.0337(8)
<b>H4B</b>	0.20010	-0.05740	-0.17300	0.0400
<b>C5B</b>	0.2699(3)	-0.1162(3)	-0.06567(14)	0.0273(7)
<b>H5B</b>	0.30860	-0.22130	-0.08830	0.0330
<b>C6B</b>	0.3865(3)	-0.3300(3)	0.03787(17)	0.0355(8)
<b>H21D</b>	0.29310	-0.39820	0	0.0530
<b>H21E</b>	0.41050	-0.38770	0.08220	0.0530
<b>H21F</b>	0.48730	-0.31760	0.00960	0.0530

<b>C7B</b>	0.3600(4)	-0.0947(4)	0.16037(16)	0.0454(9)
<b>H22D</b>	0.42330	0.02060	0.17430	0.0680
<b>H22E</b>	0.42210	-0.17220	0.18550	0.0680
<b>H22F</b>	0.24880	-0.09120	0.18010	0.0680
<b>Mn1</b>	0.17617(4)	0.42952(4)	0.74765(2)	0.0238(1)
<b>Cl1</b>	0.17391(8)	0.12564(7)	0.70091(3)	0.0303(2)
<b>Cl2</b>	0.00104(7)	0.45534(7)	0.85838(3)	0.0292(2)
<b>Cl3</b>	0.06078(7)	0.56241(8)	0.64430(4)	0.0310(2)
<b>Cl4</b>	0.46195(7)	0.55945(8)	0.79344(3)	0.0320(2)

**Table 2**

Les paramètres d'agitation thermique dans l'expression de calcul de Ueq :

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	<b>U11</b>	<b>U22</b>	<b>U33</b>	<b>U12</b>	<b>U13</b>	<b>U23</b>
<b>N1A</b>	0.0215(9)	0.0248(10)	0.0443(12)	0.0142(9)	-0.0073(8)	-0.0004(8)
<b>N2A</b>	0.0178(8)	0.0196(8)	0.0198(9)	0.0020(7)	0.0037(7)	0.0030(7)
<b>C1A</b>	0.0173(10)	0.0114(9)	0.0233(10)	0.0035(8)	0.0032(8)	-0.0022(7)
<b>C2A</b>	0.0198(10)	0.0182(10)	0.0289(11)	0.0046(8)	0.0072(9)	-0.0007(8)
<b>C3A</b>	0.0185(10)	0.0196(11)	0.0461(14)	0.0100(10)	0.0052(10)	0.0011(8)
<b>C4A</b>	0.0326(12)	0.0253(11)	0.0266(12)	0.0071(9)	-0.0033(9)	-0.0050(10)
<b>C5A</b>	0.0235(11)	0.0180(10)	0.0231(11)	0.0018(8)	0.0039(8)	-0.0014(8)
<b>C6A</b>	0.0187(10)	0.0242(11)	0.0288(11)	0.0002(9)	0.0021(9)	0.0063(9)
<b>C7A</b>	0.0292(12)	0.0290(12)	0.0196(11)	0.0049(9)	0.0027(9)	0.0013(9)
<b>N1B</b>	0.0253(10)	0.0356(12)	0.0541(14)	0.0239(10)	0.0093(9)	0.0026(9)
<b>N2B</b>	0.0278(10)	0.0366(11)	0.0267(10)	0.0105(8)	0.0011(8)	-0.0057(8)
<b>C1B</b>	0.0174(10)	0.0279(12)	0.0301(12)	0.0089(9)	0.0062(9)	-0.0069(9)
<b>C2B</b>	0.0250(12)	0.0322(13)	0.0380(13)	0.0002(10)	0.0113(10)	-0.0073(10)
<b>C3B</b>	0.0209(12)	0.0242(12)	0.0703(19)	0.0111(12)	0.0133(12)	-0.0020(9)
<b>C4B</b>	0.0268(12)	0.0433(14)	0.0366(13)	0.0202(11)	0.0096(10)	0.0022(11)
<b>C5B</b>	0.0248(11)	0.0287(12)	0.0304(12)	0.0098(10)	0.0093(9)	0.0014(9)
<b>C6B</b>	0.0295(12)	0.0373(14)	0.0430(14)	0.0199(11)	0.0007(11)	0.0004(11)
<b>C7B</b>	0.0398(15)	0.0669(19)	0.0262(13)	0.0124(13)	0.0003(11)	-0.0096(14)
<b>Mn1</b>	0.0261(2)	0.0258(2)	0.0190(2)	0.0025(1)	-0.0018(1)	0.0080(1)
<b>Cl1</b>	0.0465(3)	0.0267(3)	0.0188(3)	0.0035(2)	0.0030(2)	0.0127(2)
<b>Cl2</b>	0.0255(3)	0.0303(3)	0.0299(3)	-0.0010(2)	0.0062(2)	0.0074(2)
<b>Cl3</b>	0.0222(3)	0.0344(3)	0.0399(3)	0.0192(2)	-0.0035(2)	0.0032(2)
<b>Cl4</b>	0.0221(3)	0.0473(4)	0.0245(3)	0.0032(2)	-0.0018(2)	0.0080(2)

**Table 3**

Les distances interatomiques (Å)

<b>Mn1–Cl2</b>	2.3818(7)	<b>C4A–H4A</b>	0.9300
<b>Mn1–Cl3</b>	2.3613(8)	<b>C5A–H5A</b>	0.9300
<b>Mn1–Cl1</b>	2.3584(7)	<b>C6A–H21C</b>	0.9600
<b>Mn1–Cl4</b>	2.3571(7)	<b>C6A–H21B</b>	0.9600

<b>N1A–C3A</b>	1.341(3)	<b>C6A–H21A</b>	0.9600
<b>N1A–C4A</b>	1.346(3)	<b>C7A–H22A</b>	0.9600
<b>N2A–C1A</b>	1.333(3)	<b>C7A–H22B</b>	0.9600
<b>N2A–C6A</b>	1.466(3)	<b>C7A–H22C</b>	0.9600
<b>N2A–C7A</b>	1.461(3)	<b>C1B–C2B</b>	1.419(3)
<b>N1A–H1A</b>	0.8600	<b>C1B–C5B</b>	1.419(3)
<b>N1B–C4B</b>	1.333(3)	<b>C2B–C3B</b>	1.358(4)
<b>N1B–C3B</b>	1.337(4)	<b>C4B–C5B</b>	1.358(3)
<b>N2B–C1B</b>	1.333(3)	<b>C2B–H2B</b>	0.9300
<b>N2B–C6B</b>	1.461(3)	<b>C3B–H3B</b>	0.9300
<b>N2B–C7B</b>	1.459(3)	<b>C4B–H4B</b>	0.9300
<b>N1B–H1B</b>	0.8600	<b>C5B–H5B</b>	0.9300
<b>C1A–C2A</b>	1.420(3)	<b>C6B–H21D</b>	0.9600
<b>C1A–C5A</b>	1.420(3)	<b>C6B–H21E</b>	0.9600
<b>C2A–C3A</b>	1.356(3)	<b>C6B–H21F</b>	0.9600
<b>C4A–C5A</b>	1.360(3)	<b>C7B–H22E</b>	0.9600
<b>C2A–H2A</b>	0.9300	<b>C7B–H22F</b>	0.9600
<b>C3A–H3A</b>	0.9300	<b>C7B–H22D</b>	0.9600

**Table 4**

Les angles de liaisons (°)

<b>Cl2–Mn1–Cl4</b>	111.32(2)	<b>N1A–C3A–H3A</b>	119.00
<b>Cl3–Mn1–Cl4</b>	109.42(3)	<b>C5A–C4A–H4A</b>	119.00
<b>Cl1–Mn1–Cl4</b>	109.05(3)	<b>N1A–C4A–H4A</b>	119.00
<b>Cl1–Mn1–Cl2</b>	104.47(2)	<b>C4A–C5A–H5A</b>	120.00
<b>Cl1–Mn1–Cl3</b>	112.42(2)	<b>C1A–C5A–H5A</b>	120.00
<b>Cl2–Mn1–Cl3</b>	110.11(2)	<b>H21A–C6A–H21B</b>	109.00
<b>C3A–N1A–C4A</b>	120.95(19)	<b>N2A–C6A–H21C</b>	109.00
<b>C1A–N2A–C7A</b>	121.18(17)	<b>N2A–C6A–H21B</b>	109.00
<b>C1A–N2A–C6A</b>	120.32(17)	<b>H21B–C6A–H21C</b>	109.00
<b>C6A–N2A–C7A</b>	118.49(17)	<b>H21A–C6A–H21C</b>	109.00
<b>C4A–N1A–H1A</b>	120.00	<b>N2A–C6A–H21A</b>	109.00
<b>C3A–N1A–H1A</b>	119.00	<b>H22B–C7A–H22C</b>	110.00
<b>C3B–N1B–C4B</b>	120.8(2)	<b>N2A–C7A–H22A</b>	110.00
<b>C1B–N2B–C6B</b>	121.0(2)	<b>N2A–C7A–H22B</b>	109.00
<b>C6B–N2B–C7B</b>	117.8(2)	<b>H22A–C7A–H22C</b>	109.00
<b>C1B–N2B–C7B</b>	121.2(2)	<b>H22A–C7A–H22B</b>	109.00
<b>C3B–N1B–H1B</b>	120.00	<b>N2A–C7A–H22C</b>	109.00
<b>C4B–N1B–H1B</b>	120.00	<b>C2B–C1B–C5B</b>	115.8(2)
<b>N2A–C1A–C2A</b>	121.84(18)	<b>N2B–C1B–C2B</b>	123.3(2)
<b>N2A–C1A–C5A</b>	121.6(2)	<b>N2B–C1B–C5B</b>	120.9(2)
<b>C2A–C1A–C5A</b>	116.5(2)	<b>C1B–C2B–C3B</b>	120.1(2)
<b>C1A–C2A–C3A</b>	120.3(2)	<b>N1B–C3B–C2B</b>	121.6(2)
<b>N1A–C3A–C2A</b>	121.1(2)	<b>N1B–C4B–C5B</b>	121.1(2)
<b>N1A–C4A–C5A</b>	121.2(2)	<b>C1B–C5B–C4B</b>	120.7(2)
<b>C1A–C5A–C4A</b>	119.9(2)	<b>C1B–C2B–H2B</b>	120.00

<b>C1A–C2A–H2A</b>	120.00	<b>C3B–C2B–H2B</b>	120.00
<b>C3A –C2A–H2A</b>	120.00	<b>C2B–C3B–H3B</b>	119.00
<b>C2A–C3A–H3A</b>	119.00	<b>N1B–C3B–H3B</b>	119.00
<b>N1B–C4B–H4B</b>	120.00	<b>N2B–C6B–H21F</b>	109.00
<b>C5B–C4B–H4B</b>	119.00	<b>H21E–C6B–H21F</b>	109.00
<b>C1B–C5B–H5B</b>	120.00	<b>H22E–C7B–H22F</b>	109.00
<b>C4B–C5B–H5B</b>	120.00	<b>N2B–C7B–H22D</b>	109.00
<b>H21D–C6B–H21E</b>	110.00	<b>N2B–C7B–H22E</b>	109.00
<b>H21D–C6B–H21F</b>	109.00	<b>N2B–C7B–H22F</b>	109.00
<b>N2B–C6B–H21D</b>	109.00	<b>H22D–C7B–H22E</b>	109.00
<b>N2B–C6B–H21E</b>	109.00	<b>H22D–C7B–H22F</b>	109.00

**Table 5**

Les angles de torsion (°)

<b>C4A–N1A–C3A–C2A</b>	-1.0(3)
<b>C3A–N1A–C4A–C5A</b>	1.1(3)
<b>C6A–N2A–C1A–C2A</b>	-176.28(19)
<b>C6A–N2A–C1A–C5A</b>	2.7(3)
<b>C7A–N2A–C1A–C2A</b>	2.3(3)
<b>C7A–N2A–C1A–C5A</b>	-178.73(19)
<b>C3B–N1B–C4B–C5B</b>	0.2(4)
<b>C4B–N1B–C3B–C2B</b>	0.3(4)
<b>C6B–N2B–C1B–C2B</b>	175.5(2)
<b>C6B–N2B–C1B–C5B</b>	-4.0(4)
<b>C7B–N2B–C1B–C5B</b>	175.6(2)
<b>C7B–N2B–C1B–C2B</b>	-4.9(4)
<b>C5A–C1A–C2A–C3A</b>	0.6(3)
<b>N2A–C1A–C2A–C3A</b>	179.6(2)
<b>N2A–C1A–C5A–C4A</b>	-179.5(2)
<b>C2A–C1A–C5A–C4A</b>	-0.5(3)
<b>C1A–C2A–C3A–N1A</b>	0.1(4)
<b>N1A–C4A–C5A–C1A</b>	-0.4(4)
<b>N2B–C1B–C2B–C3B</b>	-178.0(2)
<b>C5B–C1B–C2B–C3B</b>	1.5(3)
<b>N2B–C1B–C5B–C4B</b>	178.5(2)
<b>C2B–C1B–C5B–C4B</b>	-1.0(3)
<b>C1B–C2B–C3B–N1B</b>	-1.2(4)
<b>N1B–C4B–C5B–C1B</b>	0.2(4)

**Tableau 6**

Les paramètres géométriques optimisés du complexe.

<b>Longueur de liaison (Å)</b>		<b>Angle de liaison (°)</b>	
R(1-3)	1.359	A(3-1-8)	120.1
R(1-8)	1.461	A(3-1-9)	120.2
R(1-9)	1.461	A(1-3-4)	121.6

R(2-5)	1.348	A(1-3-7)	121.7
R(2-6)	1.348	A(8-1-9)	119.3
R(2-11)	1.045	A(1-8-16)	111.6
R(3-4)	1.423	A(1-8-18)	109
R(3-7)	1.424	A(1-8-20)	111.1
R(4-5)	1.373	A(1-9-10)	111.1
R(4-13)	1.081	A(1-9-12)	109
R(5-15)	1.083	A(1-9-14)	111.7
R(6-7)	1.374	A(5-2-6)	121.3
R(6-17)	1.084	A(5-2-11)	117.9
R(7-19)	1.081	A(2-5-4)	121
R(8-16)	1.097	A(2-5-15)	115.8
R(8-18)	1.09	A(6-2-11)	120.4
R(8-20)	1.096	A(2-6-7)	120.8
R(9-10)	1.096	A(2-6-17)	115.9
R(9-12)	1.09	A(4-3-7)	116.8
R(9-14)	1.098	A(3-4-5)	120
R(21-23)	1.359	A(3-4-13)	121.6
R(21-28)	1.461	A(3-7-6)	120.2
R(21-29)	1.461	A(3-7-19)	121.5
R(22-25)	1.348	A(5-4-13)	118.4
R(22-26)	1.348	A(4-5-15)	123.2
R(22-30)	1.045	A(7-6-17)	123.3
R(23-24)	1.424	A(6-7-19)	118.3
R(23-27)	1.423	A(16-8-18)	108.3
R(24-25)	1.374	A(16-8-20)	108.7
R(24-37)	1.081	A(18-8-20)	108
R(25-31)	1.083	A(10-9-12)	107.9
R(26-27)	1.373	A(10-9-14)	108.7
R(26-32)	1.082	A(12-9-14)	108.3
R(27-33)	1.081	A(23-21-28)	120.2
R(28-38)	1.096	A(23-21-29)	120.1
R(28-39)	1.09	A(21-23-24)	121.6
R(28-40)	1.098	A(21-23-27)	121.6
R(29-34)	1.098	A(28-21-29)	119.2
R(29-35)	1.09	A(21-28-38)	111.1
R(29-36)	1.096	A(21-28-39)	109
R(41-42)	2.36	A(21-28-40)	111.7
R(41-45)	2.358	A(21-29-34)	111.7
		A(21-29-35)	109
		A(21-29-36)	111
		A(25-22-26)	121.2
		A(25-22-30)	120.3
		A(22-25-24)	120.8
		A(22-25-31)	115.9
		A(26-22-30)	118
		A(22-26-27)	121
		A(22-26-32)	115.8

		A(24-23-27)	116.8
		A(23-24-25)	120.1
		A(23-24-37)	121.5
		A(23-27-26)	120
		A(23-27-33)	121.6
		A(25-24-37)	118.3
		A(24-25-31)	123.2
		A(27-26-32)	123.1
		A(26-27-33)	118.4
		A(38-28-39)	107.9
		A(38-28-40)	108.7
		A(39-28-40)	108.3
		A(34-29-35)	108.4
		A(34-29-36)	108.7
		A(35-29-36)	107.9
		A(42-41-45)	124.2

**Table 7**

Fréquence calculées résultant des vibrations du complexe.

	Mode	Assignements	$\nu^a$	$I_{IR}$	$I_R$
		PED ( $\geq 10\%$ )			
1	$\nu_1$	vCH(96)	3278	1.07	18.19
2	$\nu_2$	vCH(98)	3275	1.00	19.12
3	$\nu_3$	vCH(94)	3269	6.23	16.46
4	$\nu_4$	vCH(99)	3268	6.16	15.55
5	$\nu_5$	vCH(96)	3265	1.53	8.10
6	$\nu_6$	vCH(99)	3263	1.44	7.25
7	$\nu_7$	vCH(95)	3257	10.19	12.75
8	$\nu_8$	vCH(99)	3254	16.98	17.25
9	$\nu_9$	vCH(91)	3177	18.01	42.29
10	$\nu_{10}$	vCH(91)	3177	27.02	27.90
11	$\nu_{11}$	vCH(90)	3164	1.32	0.44
12	$\nu_{12}$	vCH(91)	3164	1.33	0.45
13	$\nu_{13}$	vCH(89)	3100	30.98	8.02
14	$\nu_{14}$	vCH(96)	3099	39.46	4.37
15	$\nu_{15}$	vCH(95)	3097	1.75	19.91
16	$\nu_{16}$	vCH(89)	3097	10.19	16.24
17	$\nu_{17}$		s1	64.43	
18	$\nu_{18}$	vNH(66) + vCH(28)	3050	123.40	91.34
19	$\nu_{19}$	vNH(11) + vCH(67)	3044	848.92	37.20
20	$\nu_{20}$	vNH(26) + vCH(55)	3044	321.55	167.97
21	$\nu_{21}$	vCH(83)	3040	57.00	5.79
22	$\nu_{22}$	vCH(85)	3040	43.73	9.46
23	$\nu_{23}$	vCC(52) + $\delta$ HCN(22)	1710	9.34	22.25
24	$\nu_{24}$	vCC(62) + $\delta$ HCN(21)	1709	679.18	2.71
25	$\nu_{25}$	vNC(18) + $\delta$ HNC(41)	1657	66.55	3.96
26	$\nu_{26}$	vNC(15) + $\delta$ HNC(47)	1655	36.49	3.26

27	v <sub>27</sub>	vNC(34) + δHCC(12) + δHCH(27)	1593	4.71	9.86
28	v <sub>28</sub>	vNC(32) + δHCC(17) + δHCH(19)	1592	745.03	1.92
29	v <sub>29</sub>	vCC(14) + vNC(13) + δHCC(14)	1574	1.34	0.74
30	v <sub>30</sub>	vCC(18) + vNC(24) + δHCC(15)	1574	10.55	0.11
31	v <sub>31</sub>	δHCH(78)	1555	4.80	9.11
32	v <sub>32</sub>	δHCC(75) + δHCN(11)	1555	4.72	9.08
33	v <sub>33</sub>	δHCH(76) + γCHNH(11)	1536	1.47	0.10
34	v <sub>34</sub>	δHCH(81)	1535	1.53	0.10
35	v <sub>35</sub>	δHCH(81) + γCHNH(15)	1525	14.98	23.52
36	v <sub>36</sub>	δHCH(85)	1525	15.16	23.76
37	v <sub>37</sub>	δHCH(80) + γCHNH(15)	1515	0.39	5.27
38	v <sub>38</sub>	δHCH(84)	1514	0.39	5.33
39	v <sub>39</sub>	δHCH(82)	1509	23.22	11.57
40	v <sub>40</sub>	δHCH(82)	1509	118.29	7.33
41	v <sub>41</sub>	γCHHH(84)	1477	0.45	10.84
42	v <sub>42</sub>	δHCH(78)	1476	0.56	10.89
43	v <sub>43</sub>	vCC(27) + δHNC(15) + δHCC(12)	1446	0.57	20.78
44	v <sub>44</sub>	vCC(24) + δHCC(13) + δHNC(16)	1446	8.69	7.69
45	v <sub>45</sub>	vNC(35) + δHCH(29)	1433	28.18	1.24
46	v <sub>46</sub>	vNC(40) + δHCC(30)	1432	228.78	0.43
47	v <sub>47</sub>	vNC(26) + δHCC(38) + δCNC(15)	1383	5.01	1.27
48	v <sub>48</sub>	vNC(29) + δHCC(36) + δCNC(14)	1382	5.04	1.32
49	v <sub>49</sub>	vNC(39) + δHCC(34) + δHNC(15)	1325	2.75	0.45
50	v <sub>50</sub>	vNC(39) + δHCC(32) + δHNC(17)	1324	0.28	6.09
51	v <sub>51</sub>	vNC(59) + δHCC(18) + γCHNH(11)	1276	21.33	0.34
52	v <sub>52</sub>	vNC(49) + δHCC(19) + δHCN(17)	1276	19.18	0.42
53	v <sub>53</sub>	vCC(16) + δHCN(71)	1252	4.56	9.24
54	v <sub>54</sub>	vCC(21) + δHCN(70)	1251	206.43	3.66
55	v <sub>55</sub>	δHCC(10) + δHCN(61)	1218	1.54	7.88
56	v <sub>56</sub>	γCHNH(64)	1218	1.14	8.20
57	v <sub>57</sub>	δHCN(89)	1155	5.59	0.83
58	v <sub>58</sub>	δHCH(16) + γCHNH(81)	1155	8.81	0.72
59	v <sub>59</sub>	δHCN(89)	1151	0.17	3.76
60	v <sub>60</sub>	δHCH(15) + γCHNH(79)	1150	0.15	3.59
61	v <sub>61</sub>	vCC(19) + δHCC(45)	1147	1.63	0.41
62	v <sub>62</sub>	vCC(20) + vNC(11) + δHCC(43)	1147	1.54	0.46
63	v <sub>63</sub>	vNC(67) + δCCN(11)	1092	0.20	28.09
64	v <sub>64</sub>	vCC(80)	1091	0.18	35.77
65	v <sub>65</sub>	vNC(23) + δHCN(60)	1089	26.77	0.51

66	$\nu_{66}$	$\nu_{\text{NC}}(18) + \gamma_{\text{CHNH}}(60)$	1089	26.15	0.51
67	$\nu_{67}$	$\delta_{\text{CNC}}(12) + \tau_{\text{HNCH}}(47)$	1043	20.64	5.15
68	$\nu_{68}$	$\delta_{\text{CCN}}(16) + \tau_{\text{HNCH}}(48)$	1041	20.74	4.68
69	$\nu_{69}$	$\nu_{\text{NC}}(10) + \delta_{\text{CCN}}(10) + \delta_{\text{CNC}}(34) + \tau_{\text{HNCH}}(10)$	1011	15.43	7.30
70	$\nu_{70}$	$\delta_{\text{CCN}}(37) + \delta_{\text{CNC}}(11) + \tau_{\text{HNCH}}(11)$	1010	15.96	44.02
71	$\nu_{71}$	$\nu_{\text{NC}}(21) + \tau_{\text{HCCH}}(68)$	971	2.75	3.36
72	$\nu_{72}$	$\nu_{\text{NC}}(69) + \delta_{\text{HCN}}(11)$	970	7.57	23.47
73	$\nu_{73}$	$\nu_{\text{NC}}(56) + \tau_{\text{HCCH}}(24)$	969	25.33	24.77
74	$\nu_{74}$	$\tau_{\text{HNCH}}(78)$	965	13.27	15.84
75	$\nu_{75}$	$\tau_{\text{HCCH}}(81)$	939	15.33	2.10
76	$\nu_{76}$	$\tau_{\text{HCCH}}(71)$	936	12.95	3.12
77	$\nu_{77}$	$\tau_{\text{HCCC}}(81)$	827	82.26	1.55
78	$\nu_{78}$	$\tau_{\text{HCCC}}(69)$	823	74.59	3.76
79	$\nu_{79}$	$\tau_{\text{HCCN}}(78)$	823	39.01	4.18
80	$\nu_{80}$	$\tau_{\text{HCCH}}(81)$	820	4.66	6.21
81	$\nu_{81}$	$\nu_{\text{NC}}(58) + \delta_{\text{CNC}}(14)$	766	5.00	6.85
82	$\nu_{82}$	$\nu_{\text{NC}}(65)$	765	0.70	40.41
83	$\nu_{83}$	$\tau_{\text{CCCN}}(84)$	729	0.34	9.00
84	$\nu_{84}$	$\tau_{\text{CCCN}}(77) + \tau_{\text{CCCC}}(17)$	728	0.46	12.06
85	$\nu_{85}$	$\delta_{\text{CCN}}(81)$	662	0.15	15.86
86	$\nu_{86}$	$\delta_{\text{CCC}}(80)$	662	1.33	5.06
87	$\nu_{87}$	$\delta_{\text{CNC}}(65)$	557	9.13	2.56
88	$\nu_{88}$	$\delta_{\text{HNC}}(75)$	556	3.35	6.61
89	$\nu_{89}$	$\tau_{\text{CCCN}}(88)$	521	20.03	11.70
90	$\nu_{90}$	$\tau_{\text{CCCN}}(80)$	520	20.76	13.52
91	$\nu_{91}$	$\nu_{\text{NC}}(17) + \delta_{\text{CNC}}(70)$	485	2.86	8.33
92	$\nu_{92}$	$\nu_{\text{NC}}(18) + \delta_{\text{CNC}}(72)$	485	3.54	6.20
93	$\nu_{93}$	$\tau_{\text{HNCC}}(86)$	430	0.36	3.49
94	$\nu_{94}$	$\tau_{\text{CCCN}}(85)$	429	0.39	4.34
95	$\nu_{95}$	$\delta_{\text{CNC}}(71)$	399	12.77	35.33
96	$\nu_{96}$	$\delta_{\text{CNC}}(72)$	398	9.89	45.86
97	$\nu_{97}$	$\nu_{\text{MnCl}}(95)$	321	121.31	0.74
98	$\nu_{98}$	$\tau_{\text{CCCC}}(71)$	290	4.91	1.66
99	$\nu_{99}$	$\gamma_{\text{CCCN}}(84)$	288	3.52	1.52
100	$\nu_{100}$	$\nu_{\text{MnCl}}(88)$	270	41.05	8.41
101	$\nu_{101}$	$\delta_{\text{CNC}}(83)$	260	0.71	0.32
102	$\nu_{102}$	$\delta_{\text{CNC}}(86)$	257	0.88	0.32
103	$\nu_{103}$	$\nu_{\text{MnCl}}(84)$	222	16.83	21.75
104	$\nu_{104}$	$\nu_{\text{MnCl}}(77)$	211	52.91	6.26
105	$\nu_{105}$	$\tau_{\text{HCNC}}(73)$	189	0.10	2.01
106	$\nu_{106}$	$\tau_{\text{HCNC}}(67) + \tau_{\text{CCNC}}(23)$	186	0.32	1.20
107	$\nu_{107}$	$\nu_{\text{ClH}}(26) + \delta_{\text{HClMn}}(10)$	171	84.42	78.14
108	$\nu_{108}$	$\nu_{\text{ClH}}(27) + \delta_{\text{MnClH}}(11) + \gamma_{\text{ClClClMn}}(10)$	167	29.24	36.64
109	$\nu_{109}$	$\nu_{\text{ClH}}(16) + \tau_{\text{CCCC}}(15)$	152	18.24	9.92
110	$\nu_{110}$	$\nu_{\text{ClH}}(39)$	147	4.60	5.69
111	$\nu_{111}$	$\delta_{\text{ClMnCl}}(11) + \tau_{\text{HCNC}}(58)$	117	9.64	42.37

112	v <sub>112</sub>	$\delta\text{ClMnCl}(47) + \tau\text{HCNC}(19)$	116	3.28	43.43
113	v <sub>113</sub>	$\tau\text{HCNC}(84)$	113	3.20	4.13
114	v <sub>114</sub>	$\gamma\text{MnClClCl}(71)$	106	10.28	39.06
115	v <sub>115</sub>	$\delta\text{ClMnCl}(59)$	99	3.37	26.01
116	v <sub>116</sub>	$\delta\text{HCIMn}(18) + \delta\text{MnClH}(11) + \gamma\text{CCCN}(16) + \tau\text{CCCC}(10)$	89	0.45	119.29
117	v <sub>117</sub>	$\delta\text{MnClH}(12) + \gamma\text{CCCN}(11) + \gamma\text{ClClClMn}(37)$	87	0.63	12.79
118	v <sub>118</sub>	$\delta\text{HCIMn}(14) + \gamma\text{CCCN}(24) + \tau\text{CCNC}(15) + \gamma\text{ClClClMn}(11)$	84	2.07	191.26
119	v <sub>119</sub>	$\delta\text{MnClH}(12) + \tau\text{CCNC}(50)$	79	0.08	108.84
120	v <sub>120</sub>	$\tau\text{HCNC}(21) + \tau\text{CCNC}(51)$	74	0.05	137.93
121	v <sub>121</sub>	$\delta\text{NHCl}(10) + \tau\text{HCIMnCl}(34)$	55	1.71	26.99
122	v <sub>122</sub>	$\delta\text{ClMnCl}(68)$	47	0.30	157.76
123	v <sub>123</sub>	$\delta\text{NHCl}(10) + \tau\text{HCIMnCl}(61)$	38	0.88	461.02
124	v <sub>124</sub>	$\nu\text{NH}(31.57) + \delta\text{NHCl}(21) + \tau\text{CNHCl}(10) + \tau\text{HCIMnCl}(11)$	31	3.53	277.26
125	v <sub>125</sub>	$\delta\text{NHCl}(21) + \tau\text{CNHCl}(33)$	27	1.90	1241.03
126	v <sub>126</sub>	$\tau\text{CNHCl}(50)$	20	1.30	1454.91
127	v <sub>127</sub>	$\delta\text{MnClH}(11) + \tau\text{CNHCl}(39) + \tau\text{HCIMnCl}(10)$	20	1.33	2714.20
128	v <sub>128</sub>	$\nu\text{NH}(10.82) + \delta\text{NHCl}(51)$	11	5.05	1668.94
129	v <sub>129</sub>	$\nu\text{NH}(0) + \delta\text{NHCl}(0) + \tau\text{CNHCl}(0)$	7	4.66	10669.25

## Annexes 5

Du composé Le bis[4-(Diméthylamino)pyridinium] tétraaquadichloronickelate(III)  
tétrachlorure tétrahydrate

**Table 1**

Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ )

	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b>U</b>
<b>N1</b>	0.1721(12)	0.4038(11)	-0.7439(7)	0.055(3)
<b>H2</b>	0.14890	0.37670	-0.82060	0.0660
<b>N2</b>	0.2891(11)	0.5312(9)	-0.3779(6)	0.043(2)
<b>C1</b>	0.2496(11)	0.4908(9)	-0.4970(7)	0.034(2)
<b>C2</b>	0.2593(14)	0.5907(11)	-0.5826(8)	0.045(3)
<b>H7</b>	0.29140	0.68810	-0.55690	0.0540
<b>C3</b>	0.2207(14)	0.5419(14)	-0.7040(9)	0.055(4)
<b>H6</b>	0.22880	0.60760	-0.76020	0.0660
<b>C4</b>	0.1591(15)	0.3067(12)	-0.6657(9)	0.054(3)
<b>H5</b>	0.12460	0.21040	-0.69530	0.0650
<b>C5</b>	0.1948(13)	0.3449(10)	-0.5450(8)	0.045(3)
<b>H4</b>	0.18350	0.27500	-0.49250	0.0540
<b>C6</b>	0.3412(16)	0.6824(12)	-0.3298(10)	0.058(3)
<b>H2A</b>	0.45690	0.72460	-0.35750	0.0870
<b>H2B</b>	0.36070	0.69130	-0.24280	0.0870
<b>H2C</b>	0.24030	0.73040	-0.35770	0.0870
<b>C7</b>	0.2805(18)	0.4279(15)	-0.2901(9)	0.064(4)
<b>H1A</b>	0.15020	0.38120	-0.29230	0.0960
<b>H1B</b>	0.32950	0.47620	-0.21020	0.0960
<b>H1C</b>	0.35600	0.35830	-0.30980	0.0960
<b>Ni1</b>	0	0	0	0.0251(4)
<b>Cl1</b>	-0.0009(5)	0.1393(4)	-0.1593(4)	0.0819(13)
<b>O1W</b>	0.2546(7)	0.1220(6)	0.0940(5)	0.0334(17)
<b>H1W1</b>	0.352(14)	0.062(14)	0.136(12)	0.0960
<b>H1W2</b>	0.337(14)	0.172(14)	0.042(12)	0.0960
<b>O2W</b>	-0.1513(8)	0.1267(6)	0.0962(5)	0.0347(17)
<b>H2W1</b>	-0.21(2)	0.067(18)	0.143(15)	0.0960
<b>H2W2</b>	-0.20(2)	0.159(19)	0.048(16)	0.0960
<b>Cl2</b>	0.4353(3)	0.6986(2)	0.0332(2)	0.0421(6)
<b>Cl3</b>	1/2	0	-1/2	0.131(3)
<b>O3W</b>	0.1304(10)	0.4104(7)	0.0025(6)	0.0464(19)
<b>H3W1</b>	0.068(16)	0.471(11)	0.005(17)	0.0960
<b>H3W2</b>	0.249(8)	0.454(14)	-0.003(14)	0.0960
<b>O4W</b>	0.5369(11)	0.9871(7)	0.2085(7)	0.050(2)
<b>H4W1</b>	0.54(2)	0.988(13)	0.281(4)	0.0960
<b>H4W2</b>	0.52(2)	0.888(5)	0.174(11)	0.0960

**Table 2**Les paramètres d'agitation thermique dans l'expression de calcul de  $U_{eq}$  :

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	<b>U11</b>	<b>U22</b>	<b>U33</b>	<b>U12</b>	<b>U13</b>	<b>U23</b>
<b>N1</b>	0.049(4)	0.083(6)	0.031(4)	-0.008(4)	0.004(3)	0.014(4)
<b>N2</b>	0.044(4)	0.055(4)	0.027(3)	0.000(3)	0.006(3)	0.006(3)
<b>C1</b>	0.029(3)	0.043(4)	0.030(4)	0.001(3)	0.007(3)	0.007(3)
<b>C2</b>	0.047(5)	0.049(5)	0.042(5)	0.010(4)	0.009(4)	0.011(4)
<b>C3</b>	0.048(5)	0.085(8)	0.039(5)	0.025(5)	0.011(4)	0.019(5)
<b>C4</b>	0.050(5)	0.056(6)	0.050(5)	-0.015(5)	0.006(4)	0.008(4)
<b>C5</b>	0.047(5)	0.044(5)	0.043(5)	0.002(4)	0.008(4)	0.008(4)
<b>C6</b>	0.054(6)	0.063(6)	0.048(5)	-0.021(5)	0.006(4)	0.004(5)
<b>C7</b>	0.067(7)	0.089(8)	0.035(5)	0.019(5)	0.009(4)	0.008(6)
<b>Ni1</b>	0.0241(7)	0.0227(7)	0.0275(7)	0.0002(5)	0.0042(5)	0.0027(5)
<b>Cl1</b>	0.078(2)	0.0586(18)	0.108(3)	0.0121(17)	0.0169(19)	0.0066(15)
<b>O1W</b>	0.028(3)	0.033(3)	0.036(3)	0.001(2)	0.002(2)	0.001(2)
<b>O2W</b>	0.034(3)	0.035(3)	0.036(3)	0.000(2)	0.007(2)	0.010(2)
<b>Cl2</b>	0.0419(11)	0.0340(10)	0.0499(12)	0.0112(8)	0.0065(9)	0.0030(8)
<b>Cl3</b>	0.215(9)	0.099(4)	0.056(3)	0.021(3)	-0.005(4)	-0.022(5)
<b>O3W</b>	0.052(4)	0.040(3)	0.044(3)	0.007(3)	0.007(3)	-0.001(3)
<b>O4W</b>	0.055(4)	0.040(3)	0.054(4)	0.006(3)	0.005(3)	0.006(3)

**Table 3**

Les distances interatomiques (Å)

<b>Ni1–O2W</b>	2.087(6)	<b>N1–H2</b>	0.8600
<b>Ni1–Cl1a</b>	2.323(4)	<b>O4W–H4W1</b>	0.81(4)
<b>Ni1–O1Wa</b>	2.083(5)	<b>O4W–H4W2</b>	0.97(7)
<b>Ni1–O2Wa</b>	2.087(6)	<b>C1–C2</b>	1.415(13)
<b>Ni1–Cl1</b>	2.323(4)	<b>C1–C5</b>	1.419(13)
<b>Ni1–O1W</b>	2.083(5)	<b>C2–C3</b>	1.372(13)
<b>O1W–H1W2</b>	0.98(13)	<b>C4–C5</b>	1.346(13)
<b>O1W–H1W1</b>	1.07(12)	<b>C2–H7</b>	0.9300
<b>O2W–H2W2</b>	0.73(17)	<b>C3–H6</b>	0.9300
<b>O2W–H2W1</b>	0.90(16)	<b>C4–H5</b>	0.9300
<b>O3W–H3W2</b>	0.89(9)	<b>C5–H4</b>	0.9300
<b>O3W–H3W1</b>	0.80(11)	<b>C6–H2A</b>	0.9600
<b>N1–C3</b>	1.328(16)	<b>C6–H2B</b>	0.9600
<b>N1–C4</b>	1.334(14)	<b>C6–H2C</b>	0.9600
<b>N2–C6</b>	1.465(14)	<b>C7–H1C</b>	0.9600
<b>N2–C7</b>	1.457(15)	<b>C7–H1A</b>	0.9600
<b>N2–C1</b>	1.332(10)	<b>C7–H1B</b>	0.9600

**Table 4**

Les angles de liaisons (°)

<b>Cl1a-Ni1-O2Wa</b>	92.57(18)	<b>H4W2-O4W-H4W1</b>	108(11)
<b>O1Wa-Ni1-O2Wa</b>	89.3(2)	<b>N2-C1-C5</b>	121.8(8)
<b>Cl1-Ni1-O1W</b>	93.16(18)	<b>C2-C1-C5</b>	116.3(7)
<b>Cl1-Ni1-O2W</b>	92.57(18)	<b>N2-C1-C2</b>	122.0(8)
<b>Cl1-Ni1-Cl1a</b>	180.00	<b>C1-C2-C3</b>	119.1(10)
<b>Cl1-Ni1-O1Wa</b>	86.84(18)	<b>N1-C3-C2</b>	122.1(10)
<b>Cl1-Ni1-O2Wa</b>	87.43(18)	<b>N1-C4-C5</b>	121.5(10)
<b>O1W-Ni1-O2W</b>	89.3(2)	<b>C1-C5-C4</b>	120.6(9)
<b>Cl1a-Ni1-O1W</b>	86.84(18)	<b>C1-C2-H7</b>	120.00
<b>O1W-Ni1-O1Wa</b>	180.00	<b>C3-C2-H7</b>	120.00
<b>O1W-Ni1-O2Wa</b>	90.7(2)	<b>N1-C3-H6</b>	119.00
<b>Cl1a-Ni1-O2W</b>	87.43(18)	<b>C2-C3-H6</b>	119.00
<b>O1Wa-Ni1-O2W</b>	90.7(2)	<b>N1-C4-H5</b>	119.00
<b>O2W-Ni1-O2Wa</b>	180.00	<b>C5-C4-H5</b>	119.00
<b>Cl1a-Ni1-O1Wa</b>	93.16(18)	<b>C1-C5-H4</b>	120.00
<b>Ni1-O1W-H1W1</b>	115(7)	<b>C4-C5-H4</b>	120.00
<b>H1W2-O1W-H1W1</b>	99(9)	<b>H2A-C6-H2C</b>	109.00
<b>Ni1-O1W-H1W2</b>	114(8)	<b>N2-C6-H2A</b>	109.00
<b>H2W1-O2W-H2W2</b>	125(16)	<b>N2-C6-H2B</b>	109.00
<b>Ni1-O2W-H2W1</b>	104(11)	<b>N2-C6-H2C</b>	109.00
<b>Ni1-O2W-H2W2</b>	102(15)	<b>H2B-C6-H2C</b>	109.00
<b>H3W2-O3W-H3W1</b>	106(11)	<b>H2A-C6-H2B</b>	109.00
<b>C3-N1-C4</b>	120.4(9)	<b>N2-C7-H1B</b>	109.00
<b>C1-N2-C6</b>	121.1(8)	<b>N2-C7-H1C</b>	110.00
<b>C6-N2-C7</b>	117.2(8)	<b>N2-C7-H1A</b>	109.00
<b>C1-N2-C7</b>	121.8(8)	<b>H1A-C7-H1C</b>	110.00
<b>C4-N1-H2</b>	120.00	<b>H1B-C7-H1C</b>	109.00
<b>C3-N1-H2</b>	120.00	<b>H1A-C7-H1B</b>	109.00

**Table 5**

Les angles de torsion (°)

<b>C4-N1-C3-C2</b>	0.0(16)
<b>C3-N1-C4-C5</b>	-0.2(16)
<b>C6-N2-C1-C2</b>	1.2(14)
<b>C6-N2-C1-C5</b>	-178.6(9)
<b>C7-N2-C1-C2</b>	-179.5(10)
<b>C7-N2-C1-C5</b>	0.7(14)
<b>N2-C1-C2-C3</b>	178.7(9)
<b>C5-C1-C2-C3</b>	-1.5(13)
<b>N2-C1-C5-C4</b>	-178.8(9)
<b>C2-C1-C5-C4</b>	1.4(14)
<b>C1-C2-C3-N1</b>	0.9(16)
<b>N1-C4-C5-C1</b>	-0.6(16)

## Annexes 6

Du composé La 4-(Diméthylamino)pyridinium aquapentafluorosilicate(IV) monohydrate

**Table 1**

Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement anisotropiques et isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ )

	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b>U</b>
<b>N1</b>	0.4820(3)	0.67298(12)	0.5999(4)	0.0413(7)
<b>H2</b>	0.55780	0.64340	0.61560	0.0500
<b>N2</b>	0.1184(2)	0.81465(9)	0.5170(3)	0.0237(5)
<b>C1</b>	0.2367(2)	0.76840(9)	0.5454(3)	0.0181(5)
<b>C2</b>	0.4026(3)	0.78678(11)	0.5771(3)	0.0257(6)
<b>H7</b>	0.43140	0.83190	0.58160	0.0310
<b>C3</b>	0.5192(3)	0.73858(14)	0.6011(4)	0.0344(7)
<b>H6</b>	0.62680	0.75120	0.61870	0.0410
<b>C4</b>	0.3266(3)	0.65304(11)	0.5742(4)	0.0351(7)
<b>H5</b>	0.30370	0.60750	0.57550	0.0420
<b>C5</b>	0.2033(3)	0.69847(10)	0.5466(3)	0.0234(6)
<b>H4</b>	0.09700	0.68380	0.52860	0.0280
<b>C6</b>	0.1560(4)	0.88646(11)	0.5228(4)	0.0384(8)
<b>H1A</b>	0.24000	0.89710	0.64640	0.0580
<b>H1B</b>	0.05880	0.91190	0.51100	0.0580
<b>H1C</b>	0.19400	0.89750	0.41500	0.0580
<b>C7</b>	-0.0534(3)	0.79775(15)	0.4784(5)	0.0392(8)
<b>H2A</b>	-0.07160	0.75160	0.43880	0.0590
<b>H2B</b>	-0.12160	0.82590	0.37420	0.0590
<b>H2C</b>	-0.08030	0.80470	0.59660	0.0590
<b>Si</b>	0.76449(7)	0.92617(3)	0.85705(8)	0.0171(2)
<b>F1</b>	0.57079(16)	0.93041(6)	0.8603(2)	0.0272(4)
<b>F2</b>	0.96341(17)	0.92678(7)	0.8723(2)	0.0306(4)
<b>F3</b>	0.7385(2)	0.99937(8)	0.7383(3)	0.0465(6)
<b>F4</b>	0.7049(2)	0.88519(10)	0.6434(2)	0.0481(6)
<b>F5</b>	0.79242(18)	0.85662(7)	0.9902(3)	0.0428(5)
<b>O1W</b>	0.8324(3)	0.97242(13)	1.0942(3)	0.0551(8)
<b>H11W</b>	0.771(4)	0.972(2)	1.159(6)	0.0830
<b>H21W</b>	0.889(4)	1.0053(15)	1.108(6)	0.0830
<b>O2W</b>	0.6343(2)	0.96138(8)	0.2915(2)	0.0255(5)
<b>H1W</b>	0.658(4)	0.9531(16)	0.408(3)	0.0380
<b>H2W</b>	0.562(3)	0.9890(13)	0.259(5)	0.0380

**Table 2**

Les paramètres d'agitation thermique dans l'expression de calcul de  $U_{eq}$  :

$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	<b>U11</b>	<b>U22</b>	<b>U33</b>	<b>U12</b>	<b>U13</b>	<b>U23</b>
<b>N1</b>	0.0333(12)	0.0366(11)	0.0473(14)	-0.0129(10)	0.0047(10)	0.0161(9)
<b>N2</b>	0.0217(9)	0.0179(7)	0.0309(10)	0.0018(7)	0.0082(7)	0.0022(6)
<b>C1</b>	0.0196(9)	0.0178(8)	0.0171(8)	-0.0014(6)	0.0063(7)	-0.0006(7)
<b>C2</b>	0.0224(10)	0.0250(10)	0.0295(11)	-0.0037(8)	0.0086(9)	-0.0046(8)
<b>C3</b>	0.0213(11)	0.0452(14)	0.0355(13)	-0.0107(11)	0.0080(10)	0.0017(10)
<b>C4</b>	0.0421(14)	0.0188(10)	0.0363(13)	-0.0080(9)	0.0027(11)	0.0042(9)
<b>C5</b>	0.0269(11)	0.0163(8)	0.0241(10)	-0.0037(7)	0.0047(8)	-0.0038(7)
<b>C6</b>	0.0481(16)	0.0174(10)	0.0492(16)	0.0030(10)	0.0158(13)	0.0058(10)
<b>C7</b>	0.0214(11)	0.0462(15)	0.0505(17)	0.0005(12)	0.0126(11)	0.0052(10)
<b>Si</b>	0.0180(3)	0.0147(2)	0.0203(3)	-0.0001(2)	0.0086(2)	-0.0015(2)
<b>F1</b>	0.0190(6)	0.0267(6)	0.0382(8)	0.0040(5)	0.0127(6)	0.0005(5)
<b>F2</b>	0.0212(6)	0.0254(6)	0.0494(9)	-0.0036(6)	0.0176(6)	-0.0036(5)
<b>F3</b>	0.0400(9)	0.0374(8)	0.0642(12)	0.0318(8)	0.0204(8)	0.0037(7)
<b>F4</b>	0.0468(10)	0.0662(12)	0.0414(9)	-0.0327(8)	0.0281(8)	-0.0316(9)
<b>F5</b>	0.0284(8)	0.0295(7)	0.0673(12)	0.0280(7)	0.0119(8)	0.0015(6)
<b>O1W</b>	0.0616(14)	0.0720(15)	0.0509(12)	-0.0425(11)	0.0443(11)	-0.0515(12)
<b>O2W</b>	0.0275(8)	0.0280(8)	0.0242(8)	0.0019(6)	0.0130(7)	0.0040(6)

**Table 3**

Les distances interatomiques (Å)

<b>Si-F3</b>	1.665(2)	<b>N1-H2</b>	0.8600
<b>Si-F4</b>	1.6554(19)	<b>C1-C5</b>	1.423(3)
<b>Si-F5</b>	1.6526(19)	<b>C1-C2</b>	1.422(3)
<b>Si-O1W</b>	1.845(2)	<b>C2-C3</b>	1.360(4)
<b>Si-F1</b>	1.6838(19)	<b>C4-C5</b>	1.361(4)
<b>Si-F2</b>	1.6854(19)	<b>C2-H7</b>	0.9300
<b>O1W-H11W</b>	0.81(4)	<b>C3-H6</b>	0.9300
<b>O1W-H21W</b>	0.80(3)	<b>C4-H5</b>	0.9300
<b>O2W-H2W</b>	0.81(3)	<b>C5-H4</b>	0.9300
<b>O2W-H1W</b>	0.81(2)	<b>C6-H1C</b>	0.9600
<b>N1-C4</b>	1.352(4)	<b>C6-H1B</b>	0.9600
<b>N1-C3</b>	1.345(4)	<b>C6-H1A</b>	0.9600
<b>N2-C1</b>	1.340(3)	<b>C7-H2A</b>	0.9600
<b>N2-C6</b>	1.464(3)	<b>C7-H2B</b>	0.9600
<b>N2-C7</b>	1.455(4)	<b>C7-H2C</b>	0.9600

**Table 4**

Les angles de liaisons (°)

<b>F4-Si-O1W</b>	179.37(11)	<b>N2-C1-C2</b>	121.60(18)
<b>F5-Si-O1W</b>	87.05(10)	<b>N2-C1-C5</b>	121.87(19)
<b>F1-Si-F2</b>	174.63(8)	<b>C1-C2-C3</b>	120.2(2)
<b>F1-Si-F3</b>	89.94(8)	<b>N1-C3-C2</b>	121.3(3)
<b>F1-Si-F4</b>	92.03(8)	<b>N1-C4-C5</b>	121.2(2)
<b>F1-Si-F5</b>	89.27(8)	<b>C1-C5-C4</b>	120.1(2)
<b>F1-Si-O1W</b>	88.43(10)	<b>C1-C2-H7</b>	120.00
<b>F2-Si-F3</b>	89.22(9)	<b>C3-C2-H7</b>	120.00
<b>F2-Si-F4</b>	93.28(8)	<b>N1-C3-H6</b>	119.00
<b>F2-Si-F5</b>	91.18(8)	<b>C2-C3-H6</b>	119.00
<b>F2-Si-O1W</b>	86.26(10)	<b>C5-C4-H5</b>	119.00
<b>F3-Si-F4</b>	90.78(10)	<b>N1-C4-H5</b>	119.00
<b>F3-Si-F5</b>	175.78(10)	<b>C1-C5-H4</b>	120.00
<b>F3-Si-O1W</b>	88.79(11)	<b>C4-C5-H4</b>	120.00
<b>F4-Si-F5</b>	93.39(10)	<b>N2-C6-H1B</b>	110.00
<b>Si-O1W-H21W</b>	121(3)	<b>N2-C6-H1C</b>	109.00
<b>H11W-O1W-H21W</b>	115(4)	<b>H1A-C6-H1B</b>	109.00
<b>Si-O1W-H11W</b>	117(3)	<b>H1A-C6-H1C</b>	109.00
<b>H1W-O2W-H2W</b>	110(3)	<b>N2-C6-H1A</b>	109.00
<b>C3-N1-C4</b>	120.7(2)	<b>H1B-C6-H1C</b>	109.00
<b>C1-N2-C6</b>	121.1(2)	<b>H2A-C7-H2C</b>	110.00
<b>C6-N2-C7</b>	115.7(2)	<b>H2B-C7-H2C</b>	109.00
<b>C1-N2-C7</b>	123.18(19)	<b>H2A-C7-H2B</b>	109.00
<b>C3-N1-H2</b>	120.00	<b>N2-C7-H2A</b>	109.00
<b>C4-N1-H2</b>	120.00	<b>N2-C7-H2B</b>	109.00
<b>C2-C1-C5</b>	116.53(19)	<b>N2-C7-H2C</b>	109.00

**Table 5**

Les angles de torsion (°)

<b>C4-N1-C3-C2</b>	0.2(4)
<b>C3-N1-C4-C5</b>	0.8(4)
<b>C6-N2-C1-C2</b>	-1.7(3)
<b>C6-N2-C1-C5</b>	178.0(2)
<b>C7-N2-C1-C2</b>	178.2(2)
<b>C7-N2-C1-C5</b>	-2.2(3)
<b>N2-C1-C2-C3</b>	-178.5(2)
<b>C5-C1-C2-C3</b>	1.8(3)
<b>N2-C1-C5-C4</b>	179.4(2)
<b>C2-C1-C5-C4</b>	-0.9(3)
<b>C1-C2-C3-N1</b>	-1.5(4)
<b>N1-C4-C5-C1</b>	-0.3(4)

## ***Résumé***

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'obtenir un diplôme de doctorat en chimie des matériaux inorganiques, elle contient trois parties principales ou la première partie est consacrée à la analyse bibliographique.

La deuxième partie rapporte la synthèse de cinq complexes à base de la 4-DMAP qui ont été caractérisés par différentes méthodes spectroscopiques telle que : l'IR, Raman, UV, l'analyse thermique, l'analyse élémentaire et la diffraction des rayons X sur monocristal. D'autre part, la caractérisation des interactions intermoléculaire des composés étudiés par la surface d'Hirshfeld.

Dans la troisième partie, nous avons réalisé les essais d'adsorption de ces complexes sur le quartz blanc pur, qui ont été caractérisé par différentes techniques d'analyses (FTIR, UV et Raman). Des tests sur l'activité antimicrobienne pour cette famille de composés hybrides à été réalisés.

**Mots clés :** DMAP, Diffraction des rayons X, surface Hirshfeld, Décomposition thermique, adsorption sur quartz.

## ***Abstract***

This thesis was carried out as part of obtaining a doctorate degree in inorganic materials chemistry, it contains three main parts or the first part is dedicated to bibliographic analysis.

The second part reports the synthesis of five 4-DMAP-based complexes that have been characterized by different spectroscopic methods such as: IR, Raman, UV, thermal analysis, elemental analysis and X-ray diffraction on single crystal. On the other hand, the characterization of the intermolecular interactions of the compounds studied by the surface of Hirshfeld.

In the third part, we carried out the adsorption tests of these complexes on pure white quartz, which were characterized by different analysis techniques (FTIR, UV and Raman). Tests on the antimicrobial activity for this family of hybrid compounds have been performed.

**Key words :** DMAP, X-rays diffraction, Hirshfeld surface, Thermal decomposition, adsorption on quartz.

## ملخص:

تحتوي هذه الأطروحة، التي أجريت من أجل الحصول على شهادة الدكتوراه في كيمياء المواد غير العضوية، على ثلاثة أجزاء رئيسية، أين خصص الجزء الأول من العمل الجزء النظري.

الجزء الثاني من العمل خصص لتركيب المعقدات، أدى هذا العمل إلى الحصول على خمسة مركبات معقدة ذات أساس 4-ثنائي ميثيل امينو بيريدين و التي تم تركيبها وتحديدها باستخدام عدة طرق طيفية مثل: الأشعة تحت الحمراء، مطيافية رامان، الأشعة فوق البنفسجية، الدراسة الحرارية، تحليل العناصر وانكسار الأشعة السينية على أحادي البلور. هذه الدراسة أكملت بدراسة الروابط الهيدروجينية و الروابط غير الاصطلاحية عن طريق تقنية Hirshfeld .

في الجزء الثالث، قمنا بإجراء اختبارات امتزاز مركبات معقدة على الكوارتز بيضاء نقية، حيث أعطيت نتائج الاختبار عن طريق (الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية، مطيافية رامان). و في الأخير عرض نتائج الاختبارات البيولوجية.

**الكلمات المفتاحية:** ثنائي ميثيل امينو بيريدين، انكسار الأشعة السينية، مجسمات Hirshfeld ، التفكك الحراري، الامتزاز على الكوارتز.