

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



**ECOLE DOCTORALE, PHYSIQUE, CHIMIE, SCIENCES DE
LA TERRE, DE L'UNIVERS ET DE L'INGENIEUR**

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
Département de Chimie

LABORATOIRE DE CHIMIE DE COORDINATION ORGANIQUE

Thèse de Doctorat de Chimie

Spécialité : Chimie Moléculaire

Présentée par: Cheikh Hamidou KANE

TITRE

**SYNTHESE DES LIGANDS ORGANIQUES AYANT DES MOTIFS
AMINO, IMINO ET HYDRAZINO. ÉTUDE DE LEURS
COMPORTEMENTS VIS-A-VIS DES METAUX DE TRANSITION PAR
SPECTROSCOPIES (IR, RMN), MESURES MAGNETIQUES,
CONDUCTIMETRIQUES ET PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.**

Soutenue le 03 Novembre 2017 devant le jury composé de :

Président :	M. Samba	DIENG	Maître de Conférences (UCAD)
Rapporteurs :	M. Farba Bouyagui	TAMBOURA	Maître de Conférences (UADB)
	M. Aliou Hamady	BARRY	Professeur Titulaire Université de Nouakchott
Examineurs :	M. Mayoro	DIOP	Maître de Conférences (UCAD)
	M. Ousmane	DIOUF	Professeur titulaire (UCAD)
Directeur de thèse :	M. Mohamed Lamine	GAYE	Professeur titulaire (UCAD)

Dédicace

Je dédie ce travail :

A feu mon père, ma mère et toute ma famille qui m'ont toujours soutenu;

*A feu mon oncle Cheikh Hamidou Kane (Mathiara) et son épouse qui m'ont affectueusement élevé ainsi
que toute sa famille ;*

*A mon épouse qui m'a toujours soutenu et mes enfants: Mamadou Cheikh, Hindou, Fatimata Binta
Rassoul, et Oumou Kelsoum*

Matel ;

A toute la famille de Mame Abdourahmane Agne

A tous mes amis, aux parents et à tous mes collègues pour leur encouragement.

A tous ceux qui m'ont aidé ou soutenu.

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie de Coordination Organique du Département de Chimie de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar sous la direction du Professeur Mohamed Lamine Gaye à qui j'exprime toute ma profonde gratitude pour m'avoir accepté dans son équipe. Sa disponibilité légendaire, sa générosité d'esprit et de cœur, sa patience d'ange émeuvent tous ceux qui le côtoient. Que DIEU lui réserve une longévité et qu'Il accorde à sa famille et à lui-même un bonheur complet sous toutes ses formes.

Je remercie encore Pr. Mohamed Lamine Gaye de m'avoir mis en relation avec Monsieur Farba Bouyagui Tamboura, maître de conférences à l'université Alioune Diop de Bambey, qui est un exemple par sa disponibilité et sa générosité dans le partage de la connaissance. Je peux dire sans risque de me tromper qu'il a toujours fait siennes toutes mes préoccupations. Il s'est toujours investi et à beaucoup investi depuis le début jusqu'à la fin de cette thèse et à tous les niveaux. Que Dieu l'Assiste, tout le temps, ainsi que sa famille entière. Je remercie Sita (Madame Tamboura) pour son hospitalité et sa compréhension.

Je remercie le Professeur Samba DIENG d'avoir bien accepté de présider ce jury. Merci pour sa disponibilité et ses conseils.

Je remercie également le Professeur Aliou Hamady BARRY d'avoir bien accepté de juger ce travail et d'accomplir la minutieuse tâche de rapporteur.

Je tiens également à remercier le Pr. Ousmane Diouf pour sa générosité totale, pour son accessibilité et pour son humanisme. Il s'est beaucoup investi dans ce travail. Que Dieu exauce ses souhaits. Ce sérère est vraiment extraordinaire, il anticipe sur tout pour que tout aille pour le mieux, toujours disponible et constant. Merci Pr. Ousmane DIOUF.

Mes remerciements vont aussi à l'endroit de Monsieur Mayoro Diop, maître de conférences à l'Université Cheikh Anta de Dakar pour avoir accepté de juger ce travail.

Notre reconnaissance va aussi à l'endroit :

- De toute l'équipe du Laboratoire de Chimie de Coordination Organique (LCCO) et le Laboratoire de Chimie Organique du Fluor (LCOF). Je me permets de les citer tous :

- Moussa Dieng, Alioune Fall, Ibrahima Thiam, Adama Sy, Mouhamadou M. Sow, Daniel Tinguiano, Massène Sène, Alioune Diouf, Papa Aly Gaye, Abdoulaye Dramé, Oumar Sy, Madina Diallo Ba et Abdi Ould Kaihil. Et Issa Samb.
- Madame Guèye Mbossé Ndiaye, Amar Diop, Modou Lo, Djiby Lo, Djibril Diouf, Thierno Moussa Seck, Cheikh Ndoye, Ousseynou Mbaye, Mme Yague Yaye Seybatou Sylla, Ousmane Sall, Mamour Sarr, Ndiouga Fall, Amadou Guèye, Hamala Sangharé, Mouhamadou Moustapha Kamal Touré, Mohamet Diop, Omar Thiam et Oumar Sané,
- Du corps professoral du département de chimie :
 - Professeurs Bocar Galédou, Ibrahima Ndiaye, Moussoukhoye Cissokho Diop Mamadou Sidibé et Cheikh Abdou Khadir Diop ainsi que les Docteurs Abdoulaye Fofana, Abdoulaye Dramé, Ndiack Ndiaye, Diéne Diégane Thiaré, Mouhamadou Sembène Boye, Fatou Dieng Faye.
- Et du Personnel Administratif Technique et de Service « PATS » de la faculté des sciences et techniques parmi lesquels je ne peux m’empêcher de citer nommément les secrétaires Anna Badji et Diabel Diaw, mention spéciale à Fatimata Antoinette Diouf pour leur soutien et leur disponibilité.

Je remercie également mes amis Mamadou Fadel Kane, Abdoulaye Dème, Aboubakry Coulibaly, Amadou Hamidou Diallo, Mahmoud Déhibou Kane, Boubou Diaby, Ousmane Aly Pam et Pape Ablaye Mbodj.

A mes oncles Cheikh Fadel Dia, feu Mohamed Er Rassoul Kane, Ibrahima Sall et Amadou Ali Diaw (ISESCO) je dis infiniment merci et je vous serai toujours reconnaissant. A tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à ma formation et à l’élaboration de ce travail.

A ces remerciements, j’y joins ceux de tous mes collègues.

GLOSSAIRE ou LISTE DES ABREVIATIONS

IR : infrarouge

UV-visible : ultraviolet visible

RMN : résonance magnétique nucléaire

Ar : Aryle

F : Forte

f : faible

m : moyen

l : large

v : Vibration de valence (stretching)

δ : Déplacement chimique

s : singulet

d : doublet

t : triplet

m : multiplet

P. F. : point de fusion

M : masse molaire (g.mol^{-1})

OAc : acétate

DEPT : Augmentation sans déformation par transfert de polarisation (Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer).

EtOH : Ethanol

MeOH : Méthanol

T : Température

TD: Température de décomposition

R : Rendement

DMF : Diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

χ : susceptibilité magnétique

μ : moment magnétique

Table de matières

I. INTRODUCTION GENERALE	1
REFERENCES UTILISEES DANS L'INTRODUCTION	7
PARTIE EXPERIMENTALE	10
II. SYNTHESE DES LIGANDS	12
1. Synthèse du ligand H_4L^0	12
2. Synthèse du ligand H_4L^1	13
3. Synthèse du ligand H_6L^2	13
4. Synthèse du ligand H_4L^3	14
5. Synthèse du ligand H_4L^4	15
6. Synthèse du ligand H_3L^5	16
7. Synthèse du ligand H_4L^6	17
8. Synthèse du ligand H_2L^7	18
9. Synthèse du ligand H_3L^8	19
10. Synthèse du ligand H_4L^9	20
11. Synthèse du ligand HL^{11}	21
III. SYNTHESE DES COMPLEXES	23
1. Préparation des complexes de métaux de transition à partir du ligand H_4L^0	23
2. Préparation des complexes de métaux de transition à partir du ligand H_4L^1	24
3. Préparation des complexes de métaux de transition à partir du ligand H_6L^2	25
4. Préparation des complexes de métaux de transition à partir du ligand H_4L^4	31
7. Préparation des complexes de métaux de transition à partir du ligand H_4L^6	38
8. Préparation des complexes de métaux de transition à partir du ligand H_2L^7	40
9. Préparation des complexes de métaux de transition à partir du ligand H_3L^8	44
10. Préparation des complexes de métaux de transition à partir du ligand H_4L^9	46
12. Préparation des complexes de métaux de transition à partir du ligand H_2L^{11}	49
RESULTATS ET INTERPRETATIONS DES DONNEES SPECTROSCOPIQUES DES LIGANDS	51
IV INTERPRETATION DES RESULTATS DES LIGANDS	52
1. Interprétation des résultats du ligand H_4L^0	52
2. Interprétation des résultats du ligand H_4L^1	56
3. Interprétation des résultats du ligand H_6L^2	58

4. Interprétation des résultats du ligand H_4L^3	62
5. Interprétation des résultats du ligand H_4L^4	65
6. Interprétation des résultats du ligand H_3L^5	68
7. Interprétation des résultats du ligand H_4L^6	71
8. Interprétation des résultats du ligand H_2L^7	74
9. Interprétation des résultats du ligand H_3L^8	77
10. Interprétation des résultats du ligand H_4L^9	81
11. Interprétation des résultats du ligand H_2L^{11}	85
RESULTATS ET INTERPRETATIONS DES DONNEES OBIENUES SUR LES COMPLEXES	89
V. INTERPRETATION DES RESULTATS DES COMPLEXES	90
1. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H_4L^0	90
2. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H_4L^1	96
3. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H_6L^2	97
4. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H_4L^3	105
5. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H_4L^4	111
6. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H_3L^5	116
7. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H_4L^6	130
8. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H_2L^7	136
9. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H_3L^8	149
10. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H_4L^9	165
11. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand HL^{10}	170
VI. CONCLUSION	176
VII. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	178

Liste des figures

Figure 1 : Spectre infrarouge du ligand H_4L^0	52
Figure 2 : Spectre RMN 1H du ligand H_4L^0	54
Figure 3 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_4L^0	54
Figure 4 : Spectre RMN ^{13}C {DEPT 135} du ligand H_4L^0	55
Figure 5 : Spectre infrarouge du ligand H_4L^1	56
Figure 6 : Spectre RMN 1H du ligand H_4L^1	57
Figure 7 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_4L^1	57
Figure 8 : Spectre infrarouge du ligand H_6L^2	59
Figure 9 : Spectre RMN 1H du ligand H_6L^2	60
Figure 10 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_6L^2	60
Figure 11 : Spectre RMN ^{13}C (DEPT 135) du ligand H_6L^2	61
Figure 12 : Spectre infrarouge du ligand H_4L^3	63
Figure 13 : Spectre RMN 1H du ligand H_4L^3	64
Figure 14 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_4L^3	64
Figure 15 : Spectre infrarouge du ligand H_4L^4	65
Figure 16 : Spectre RMN 1H du ligand H_4L^4	66
Figure 17 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_4L^4	67
Figure 18 : Spectre RMN ^{13}C (DEPT 135) du ligand H_4L^4	67
Figure 19 : Spectre RMN 1H du ligand H_3L^5	69
Figure 20 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_3L^5	70
Figure 21 : Spectre RMN ^{13}C (DEPT 135) du ligand H_3L^5	70
Figure 22 : Spectre infrarouge du ligand H_4L^6	71
Figure 23 : Spectre RMN 1H du ligand H_4L^6	72
Figure 24 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_4L^6	72
Figure 25 : Spectre RMN ^{13}C (DEPT 135) du ligand H_4L^6	73
Figure 26 : Spectre infra rouge du ligand H_3L^7	75
Figure 27: Spectre RMN 1H du ligand H_2L^7	76
Figure 28: Spectre RMN ^{13}C du ligand H_2L^7	76
Figure 29: Spectre RMN ^{13}C (DEPT 135) du ligand H_2L^7	76
Figure 30: Spectre infra rouge du ligand H_3L^8	79
Figure 31: Spectre RMN 1H du ligand H_3L^8	80
Figure 32: Spectre RMN ^{13}C du ligand H_3L^8	80
Figure 33: Spectre RMN ^{13}C (DPT 135) du ligand H_3L^8	81
Figure 34: Spectre infra rouge du ligand H_4L^9	82
Figure 35: Spectre RMN 1H du ligand H_4L^9	83
Figure 36: Spectre RMN ^{13}C (DEPT 135) du ligand H_4L^9	84
Figure 37: Spectre RMN ^{13}C du ligand H_4L^9	84
Figure 38: Spectre infra rouge du ligand H_2L^{11}	86
Figure 39: Spectre RMN 1H du ligand H_2L^{11}	86
Figure 40: Spectre RMN ^{13}C du ligand H_2L^{11}	87
Figure 41: Spectre RMN ^{13}C (DEPT 135) du ligand H_2L^{11}	88
Figure 42 : Spectre UV-visible du complexe $\{[Ni_2(H_2L^0)(OAc)_2]\}_n$ (C0-1).....	92
Figure 43: Spectre UV-visible du complexe $\{[Cu_2(H_2L^0)(OAc)_2]\}_n$ (C0-4)	92
Figure 44: Spectre UV-visible du complexe $\{[Mn_2(H_2L^0)(Cl^-)_2]\}_n$ (C0-8).....	95
Figure 45: Spectre UV-visible du complexe $\{[Co_2(H_2L^0)(Cl^-)_2]\}_n$ (C0-7).....	95
Figure 46: Spectre infra rouge du complexe C2-1	98
Figure 47: Spectre UV-visible du complexe $\{Co [C_{13}H_{13}N_7O_4]\}$ (C2-1)	99
Figure 48: Spectre infra rouge du complexe C2-2	100
Figure 49: Spectre UV-visible du complexe $[Ni(H_3L^2)(H_2O)]Cl$ (C2-2).....	100
Figure 50: Spectre UV-visible du complexe $\{Ni [C_{13}H_{13}N_7O_4]\}$ (C2-2)	101
Figure 51: Spectre infra rouge du complexe C2-3	101
Figure 52: Spectre UV-visible du complexe $[Cu(H_4L^2)(H_2O)]$ (C2-3).....	102
Figure 53: Spectre infra rouge du complexe C2-2	103
Figure 54: Spectre infra rouge du complexe C2-4	104
Figure 55: Spectre UV-visible du complexe $[Ni_2(HL^3)(OAc)(H_2O)_4]$ (C3-2).....	108
Figure 56: Spectre UV-visible du complexe $[Cu_2(HL^3)(OAc)(H_2O)_4]$ (C3-4).....	108
Figure 57: Spectre UV-visible du complexe $[Cu_4(HL^3)_2(C_2O_4)(H_2O)_8]$ (C3-7).....	109
Figure 58: Spectre UV-visible du complexe $\{[Cu_2(H_3L^4)_2(\mu-NO_3)]NO_3\}$ (C4-1).....	112

Figure 59: Spectre infra rouge du complexe C4-1	113
Figure 60: Spectre UV-visible du complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{L}^4)_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ C4-4.....	114
Figure 61: Spectre infrarouge du complexe C4-5	115
Figure 62 : Structure cristallographique du ligand Bis (iminophénol)	115
Figure 63 : Spectre UV-visible du complexe $\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^5)_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C5-1)	117
Figure 64: Spectre infrarouge du complexe $\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^5)_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ C5-1	117
Figure 65 : Spectre UV-visible du complexe $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^5)_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C5-3)	119
Figure 66: Spectre infrarouge du complexe $\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^5)_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ C5-4	119
Figure 67: Spectre infrarouge du complexe $\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^5)_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ C5-2.....	120
Figure 68 : Structure cristallographique du complexe de Ni(II)	123
Figure 69 : Structure en réseau tridimensionnel.....	123
Figure 70: Spectre infrarouge du complexe $\{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^5)(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)\}$ C5-6.....	124
Figure 71: Spectre UV-visible du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^5)(\text{SO}_4)]$ (C5-6).....	125
Figure 72: Spectre infrarouge du complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^5)_2(\text{SO}_4)]$ C5-7	126
Figure 73: Spectre infrarouge du complexe $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L}^5)_2(\mu\text{-SO}_4)]$: C5-8.....	127
Figure 74: Spectre infrarouge du complexe $[\text{Fe}_2(\text{L}^6)(\text{H}_2\text{O})_4]$	131
Figure 75 : Spectre infrarouge du complexe $[\text{Cu}_2(\text{L}^6)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C6-4.....	133
Figure 76 : Infrarouge du complexe $[\text{Zn}_2(\text{L}^6)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ C6-5	134
Figure 77: Spectre UV du complexe $[\text{Zn}_2(\text{L}^6)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ C6-5	134
Figure 78: Spectre UV-visible du complexe C7-4	141
Figure 79 : Structures cristallines du complexe C7-4	145
Figure 80: Spectre infra rouge du complexe C7-1	146
Figure 81: Spectre infra rouge du complexe C7-2	146
Figure 82: Spectre infra rouge du complexe C7-3	147
Figure 83: Spectre infra rouge du complexe C7-4	147
Figure 84: Spectre infra rouge du complexe C7-5	148
Figure 85: Spectre infra rouge du complexe C7-6	148
Figure 86 : Spectre infra rouge du complexe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^8)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	150
Figure 87: Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^8)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$	150
Figure 88 : Structure cristallographique du complexe C8-1.....	157
Figure 89 : Représentation de la géométrie octaédrique autour du Manganèse(II).....	158
Figure 90 : Structure cristallographique du complexe C8-2.....	159
Figure 91 : Représentation de l'axe d'ordre 2 dans la molécule de DMF	161
Figure 92: Structure cristallographique du complexe avec liaisons hydrogène	161
Figure 93 : Structure cristallographique du complexe C8-3.....	163
Figure 94 : Structure cristallographique du complexe C8-4.....	164
Figure 95 : Spectre UV-visible du complexe $\{[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^9)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ (C9-3)	167
Figure 96: Spectre infra rouge du complexe $\{[\text{MnL}^{11}(\text{OAc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}\}_2$ (C10-1)	171
Figure 97: Spectre UV-Visible du complexe $\{[\text{MnL}^{11}(\text{OAc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}\}_2$ (C10-1)	171
Figure 98 : Spectres UV-visible du complexe $\{[\text{MnL}^{11}(\text{OAc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}\}_2$ (C10-1).....	172
Figure 99 : Spectre infra rouge du complexe $[\text{Ni}(\text{L}^{10})_2(\mu\text{-OAc})_2]$ C10-2.....	174
Figure 100 : Spectre infra rouge du complexe $\{[\text{ZnL}^{11}(\mu\text{-OAc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_2$ C10-3	175

Liste des schémas

Schéma 1: Structure de la Chlorine.....	2
Schéma 2: Structure de la Cobalamine	3
Schéma 3: Structure du ligand H_4L^0 en équilibre tautomère	53
Schéma 4 : Structure du ligand H_4L^1	56
Schéma 5 : Structure du ligand H_6L^2 en équilibre tautomère	58
Schéma 6 : Structure du ligand H_4L^3	62
Schéma 7 : Structure du ligand H_4L^0	65
Schéma 8: Equilibre tautomère du ligand en solution.....	67
Schéma 9 : Structure du ligand H_3L^5 en équilibre tautomère en solution.....	68
Schéma 10 : Structure du ligand H_4L^6	71
Schéma 11 : Structure du ligand H_4L^6	73
Schéma 12 : Structure du ligand H_2L^7 en équilibre tautomère en solution.....	74
Schéma 13 : Structure du ligand H_3L^8.	77
Schéma 14 : Structure du ligand H_4L^9	81
Schéma 15 : Structure du ligand H_4L^9 en équilibre tautomère en solution.....	82
Schéma 16 : Structure du ligand H_2L^{11} en équilibre tautomère en solution.	85
Schéma 17 : structure de $[Cu_2(H_2L^0)(OAc)_2(H_2O)_2]$ Schéma 18 : structure de $[M_2(H_2L^0)(Cl)_2(H_2O)_4]$	93
Schéma 19: structure de $[Cu_2(H_2L^0)(OAc)_2(H_2O)_2]$	94
Schéma 20: structure de $[M_2(H_2L^0)(Cl)_2(H_2O)_2]$	94
Schéma 21: structure des complexes de Co : (C1-1), de Ni : (C1-2) et de Cu : (C1-3).	97
Schéma 22: structure du complexe $[Co(H_3L^2)(Cl)]$: C2-1	104
Schéma 23: structure de $[Ni(H_3L^2)(H_2O)]Cl$	104
Schéma 24: structure de $[Cu(H_4L^2)(H_2O)]$ et de $[Mn(H_4L^2)(H_2O)]$.	105
Schéma 25: Structure de $[Cu_2(HL^3)(OAc)(H_2O)_2]$: C3-1.....	106
Schéma 26: Structure de $[Ni_2(HL^3)(OAc)(H_2O)_4]$: C3-2.	106
Schéma 27: Structure de $[Cu_2(HL^3)(OAc)(H_2O)_4]$	107
Schéma 28 : Structure de complexe de Cu(II) : C3-7.	111
Schéma 29: Structure du complexe C4-1	112
Schéma 30 : Structure de $[Zn_2(H_3L^4)_2(\mu-SO_4)(H_2O)_2]$: C4-2.....	113
Schéma 31.: Structure du complexe C4-4	114
Schéma 32: de la transformation complexe – ligand.....	115
Schéma 33: Structure des complexes $[M(H_2L^5)]$	121
Schéma 34 : Structure de $[M_2(H_2L^5)_2(\mu-SO_4)]$	128
Schéma 35: Structure de $\{[Fe(H_3L^5)(H_2O)_3](SO_4)\}$ C5-6.....	128
Schéma 36 : Structure de $[M(H_2L^5)Cl(H_2O)]_2$	129
Schéma 37: Dissociation d'un complexe dimère en monomère dans le DMF	129
Schéma 38: Structure proposée pour le complexe binucléaire de Mn(II)	130
Schéma 39 : Structure d'un complexe binucléaire de Cu(II) C6-4.....	133
Schéma 40 : Structure des complexes monon- Schéma 41 : Structure du binucléaire $[Zn_2(L^6)]$	135
Schéma 42 : Structure proposée pour les complexes Mn, Fe et Co du ligand H_4L^6 d'après l'UV	136
Schéma 43: Structures des complexes de Co(II), Schéma 44 : Structures des complexes de Fe(II), de Zn(II) et de Ni(II) de Mn(II) et de Cu(II)	140
Schéma 45 : Réaction de complexation	143
Schéma 46: Structure proposée pour les complexes C9 du ligand H_4L^9	168
Schéma 47 : Structures de $\{[ML^{10}(\mu-OAc)] \cdot 2H_2O\}_2$.	173
Schéma 48 : Structure de $[Mn(HL^{10})(OAc)(H_2O)_3]$	174

Liste des tableaux

Tableau 1: Produits chimiques utilisés et leurs origines	11
Tableau 2 : Récapitulatif Microanalyses, rendements et point de fusion	22
Tableau 3 : Point de fusion et couleur des complexes du ligand H_4L^2	24
Tableau 4: Données conductimétriques des complexes du ligand H_3L^1	25
Tableau 5 : Rendement, point de fusion et couleur des complexes du ligand H_4L^2	25
Tableau 6: Rendement, point de fusion et couleur des complexes du ligand H_4L^2	26
Tableau 7: Analyse élémentaire des complexes du ligand H_4L^2	27
Tableau 8: Point de fusion et couleur des complexes d'acétate du ligand H_4L^3	29
Tableau 9: Point de fusion et couleur des complexes d'oxalate du ligand H_4L^3	31
Tableau 10 : Microanalyse des complexes du ligand H_4L^3	31
Tableau 11 : Point de fusion et couleur des complexes du ligand H_4L^4	32
Tableau 12: Résultats des mesures micro analytiques des complexes du ligand H_3L^5	34
Tableau 13 : Point de fusion et couleur des complexes de sulfates du ligand H_3L^5	35
Tableau 14 : Résultats des mesures micro analytiques des complexes préparés à partir de sels de sulfates et du ligand H_3L^5	37
Tableau 15 : Point de fusion et couleur des complexes de sulfates du ligand H_3L^5	37
Tableau 16 : Point de fusion et couleur des complexes de chlorures du ligand H_3L^5	38
Tableau 17 : Point de fusion et couleur des complexes du ligand H_4L^6	40
Tableau 18 : Rendement, point de fusion et couleur des complexes du ligand H_2L^7	43
Tableau 19 : Récapitulation des données microanalyse, point de fusion, conductimétrie et magnétisme	43
Tableau 20: Données micro analytiques des complexes C_8	45
Tableau 21 : Point de fusion et couleur des complexes du ligand H_3L^8	46
Tableau 22: Données de la microanalyse, conductimétrie et magnétisme à température constante	48
Tableau 23 : Point de fusion et couleur des complexes du ligand H_4L^9	49
Tableau 24 : Point de fusion et couleur des complexes du ligand H_2L^{11}	50
Tableau 25 : Analyse élémentaire des complexes du ligand H_2L^{10}	50
Tableau 26 : Données RMN du ligand H_4L^0	53
Tableau 27 : Données RMN 1H et ^{13}C du ligand H_4L^1	58
Tableau 28 : Données RMN 1H et ^{13}C du ligand H_6L^2	61
Tableau 29 : Données RMN 1H et ^{13}C du ligand H_4L^3	64
Tableau 30 : Données RMN 1H et ^{13}C du ligand H_4L^4	68
Tableau 31 : Données RMN 1H et ^{13}C du ligand H_3L^5	70
Tableau 32 : Données RMN 1H et ^{13}C du ligand H_4L^6	73
Tableau 33: Données RMN 1H et ^{13}C du ligand H_2L^7	77
Tableau 34: Données RMN 1H et ^{13}C du ligand H_3L^8	79
Tableau 35: Données RMN 1H et ^{13}C du ligand H_4L^9	85
Tableau 36: Données RMN 1H et ^{13}C du ligand H_2L^{11}	88
Tableau 37 : Données IR des complexes et du ligand H_4L^0	90
Tableau 38 : Données conductimétriques des complexes du ligand H_4L^0	92
Tableau 39: Données micro analytiques des complexes C_1	96
Tableau 40: Données conductimétriques des complexes du ligand H_4L^1	97
Tableau 41: Résultats des mesures conductimétriques des complexes du ligand H_6L^2	103
Tableau 42 : Données IR des complexes et du ligand H_4L^4	105
Tableau 43 : Données conductimétriques des complexes du ligand H_4L^3	108
Tableau 44: Données conductimétriques des complexes C_3-7 et C_3-8	110
Tableau 45 : Données IR des complexes et du ligand H_4L^4 et point de fusion	113
Tableau 46 : Résultats des analyses par spectroscopie infrarouge des complexes du ligand H_3L^8	120
Tableau 47 : Résultats des mesures conductimétriques des complexes du ligand H_3L^5	120
Tableau 48 : Données magnétiques des complexes du ligand H_3L^5	120
Tableau 49: Données cristallographiques	122
Tableau 50 : Distances et angles autour du métal central	122
Tableau 51 : Les liaisons hydrogène	123
Tableau 52 : Résultats des mesures magnétiques et spectrophométriques des complexes préparés à partir de sels de métaux de transition et du ligand H_3L^5	127
Tableau 53 : Résultats des mesures conductimétriques des complexes préparés à partir de sels de sulfates et du ligand H_3L^5	127
Tableau 54 : Données infra rouges des complexes du ligand H_4L^6	135
Tableau 55: Résultats des mesures conductimétriques des complexes du ligand H_4L^6	135

Tableau 56: Données magnétiques des complexes du ligand H ₄ L ⁶	135
Tableau 57 : Résultats des mesures spectrophométriques des complexes du ligand H ₄ L ⁶	136
Tableau 58: Les différentes bandes infrarouge des différents complexes et du Ligand.	139
Tableau 59: Résultats des mesures conductimétriques des complexes du ligand H ₂ L ⁷	140
Tableau 60 : Données Cristallographiques et affinement des paramètres du complexe C7-4.....	144
Tableau 61 : Distances et angles autour du métal central	144
Tableau 62 : Données magnétiques des complexes du ligand H ₃ L ⁸	151
Tableau 63: Données IR (cm ⁻¹) des complexes du ligand H ₃ L ⁸	152
Tableau 64 : Résultats des mesures conductimétriques des complexes du ligand H ₃ L ⁸	153
Tableau 65 : Données UV-visible à l'état solide des complexes du ligand H ₃ L ⁸	154
Tableau 66 : Données cristallographiques et affinement des paramètres pour les complexes (1), (2), (3) et (4).	155
Tableau 67: Distances et angles autour du métal central	160
Tableau 68 : Distances (Å) et angles (°) autour du métal central.....	160
Tableau 69 : Liaison hydrogène interatomique au sein du réseau du cristal C8-2.	161
Tableau 70 : Distances et angles autour du métal central	163
Tableau 71 : Distances et angles autour du métal central	165
Tableau 72 : Résultats des mesures conductimétriques des complexes du ligand H ₄ L ⁹	166
Tableau 73: Données de la microanalyse, conductimétrie et magnétisme à température constante.....	169
Tableau 74: Données conductimétriques des complexes C10.....	173

I. INTRODUCTION GENERALE

La chimie inorganique s'oriente vers deux axes importants : la chimie organométallique (ou chimie des composés possédant au moins une liaison $M - C$) et la chimie de coordination (ou chimie des composés ayant des liaisons $M - X$ avec X donneur de paire d'électrons). La chimie de coordination occupe actuellement une grande place dans la chimie moderne à cause de la variété de ses produits et de leur vaste champ d'application.

On rencontre dans cette chimie des composés bien connus dans lesquels des cations sont entourés d'anions ou de molécules possédant des doublets libres (bases de Lewis) appelées ligands. Cette dernière s'est remarquablement modernisée au début du XX^{ème} siècle.

Le concept de chimie de coordination est apparu avec les travaux de Alfred Werner (prix Nobel Chimie 1913) [1] sur des composés à base de cobalt et d'amines. La chimie inorganique s'est révélée être un domaine de recherche très actif et très fructueux.

Cette chimie des complexes métalliques qui résultent de la fixation de ligands sur des cations métalliques et particulièrement des métaux de transition a principalement fasciné et inspiré bon nombre de chimistes.

Ces ligands sont souvent des molécules organiques possédant des atomes donateurs au sens de Lewis. Ils sont mono ou polydentates et disposent d'un ou plusieurs sites de coordination pouvant se lier à un ou plusieurs cations métalliques. On dit qu'ils sont mono ou polynucléants et la proximité de leurs centres métalliques leur confère des propriétés exceptionnelles [2]. Depuis les années soixante, l'existence de la chélation métallique dans beaucoup de processus biologiques a été prouvée, notamment par les travaux de Dwyer et Shulman [3]. Les premières applications en biologie ont conduit à l'heureuse découverte des métallo-biomolécules [4-9] c'est-à-dire des composés métalliques ou organométalliques biologiquement actifs.

Beaucoup de substances naturelles se présentent sous forme de complexes métalliques, on peut citer par exemple, l'hémoglobine du sang qui est un complexe de fer (II), la chlorophylle qui est un complexe de magnésium (II) et la vitamine B12 qui est un complexe du cobalt. Ils sont l'un des objets d'étude de la chimie bioinorganique [10-11]. L'hémoglobine a pour rôle d'assurer le transport et le stockage de l'oxygène pour les organismes vivants. Elle est composée de quatre chaînes polypeptidiques formant une structure appelée tétramère. Chaque molécule d'hémoglobine est formée de la globine et

de l'hème qui sont respectivement la partie protéique et la partie non protéique. Un ion ferreux (Fe^{2+}) est logé au centre de l'hème dont la fonction essentielle est d'assurer la fixation de l'oxygène moléculaire pendant la respiration.

La chlorophylle, pigment naturel présent dans toutes les plantes vertes, est responsable de la photosynthèse [12]. On estime que sur toute la surface de la terre, près d'un milliard de tonnes de chlorophylle sont synthétisées par les plantes chaque année [13]. Ce que l'on nomme chlorophylle est en réalité, un mélange de plusieurs molécules de structures chimiques proches dont le squelette de base est celui d'un noyau de chlorine (un dérivé de la famille des porphyrines). Les chlorophylles sont des chlorines qui chélatent un cation de magnésium Mg^{2+} au centre du macrocycle grâce aux doublets non-liants des atomes d'azote. Les chlorines constituent la principale classe de pigments photosynthétiques dans les chloroplastes. En raison de leur photosensibilité, les chlorines sont utilisées comme photosensibilisants en photochimiothérapie.

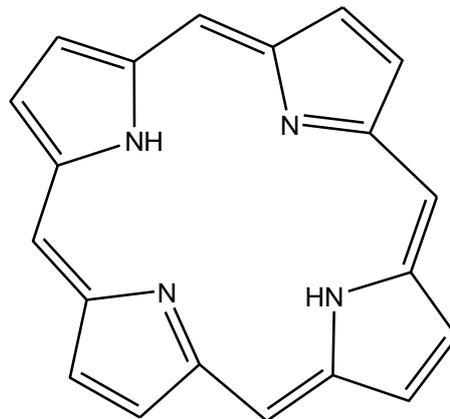


Schéma 1: Structure de la Chlorine

La vitamine B_{12} , également appelée cobalamine, est une molécule hydrosoluble capitale au bon fonctionnement normal du cerveau. La vitamine B_{12} a été isolée en 1948 par Karl Folker du laboratoire Merck et par Lester Smith du laboratoire Glaxo. La configuration tridimensionnelle fut identifiée par Dorothy Hodgkin (prix Nobel de chimie en 1964).

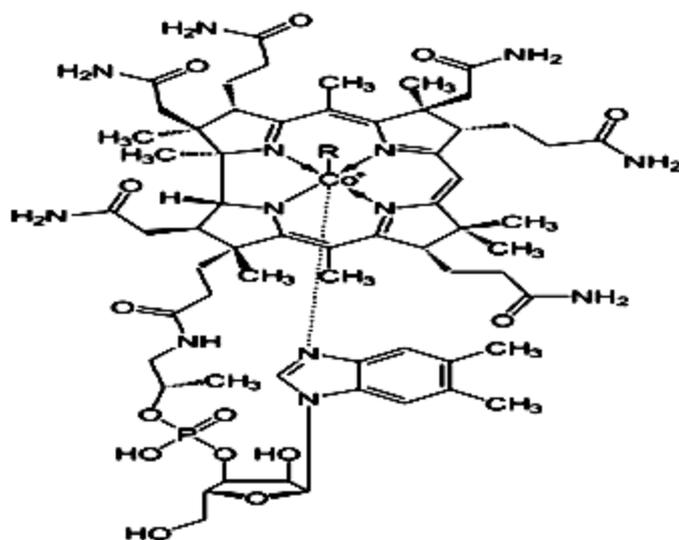


Schéma 2: Structure de la Cobalamine

Par la synthèse de ligands acycliques et symétriques ou non symétriques et par leur analyse quantitative et qualitative avec des techniques de plus en plus précises, beaucoup de complexes mononucléaires et polynucléaires ont été obtenus. Leur caractérisation pousse à accorder une singulière attention qui se justifie par leur utilisation en agriculture, en cosmétique, en peinture mais aussi en synthèse organique [14-16], en catalyse [17-20] et en optoélectronique [21-23] notamment en biologie [24-26] et en technologie [27-30].

Une base de Schiff, nommée d'après Hugo Schiff, est un composé comportant une double liaison C=N avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle, et n'ayant pas un hydrogène. Ce sont donc les imines secondaires. Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type $R_1R_2C=NR_3$, où R_3 est une chaîne organique. Dans cette définition, la base de Schiff est synonyme d'azométhine. Certains restreignent la définition aux aldimines secondaires (azométhines où le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène), et ont donc pour formule générale $RCH=NR'$.

Les bases de Schiff dérivant d'aldéhydes aliphatiques sont relativement instables et facilement polymérisables [31], tandis que ceux des aldéhydes aromatiques sont plus stables du fait de l'effet de conjugaison. La capacité des ligands à former certaines géométries autour de l'ion métallique dépend de la nature des atomes, de leur électronégativité et des facteurs stériques. Ceci est illustré par le fait que la présence du doublet libre sur l'atome d'azote et la faible électronégativité de l'azote du groupe azométhine font que ces bases de Schiff ont de bons sites donneurs.

Elles ont été largement étudiées comme une classe de ligands [32-34] chélatants dans la chimie de coordination [35], dans la catalyse, à cause de leur activité anti-oxydante, et / ou antibactérienne, en médecine comme les antibiotiques et les agents anti-inflammatoires. Les complexes métalliques de bases de Schiff sont également des systèmes de modèles très utiles en chimie de coordination et dans l'industrie pour les propriétés anti-corrosion [36]. A l'échelle industrielle, ils constituent une large gamme d'applications telles que les colorants et les pigments [37].

La chimie des hydrazones et de leurs composés métalliques s'est très rapidement développée, pendant ces dernières années, surtout à cause de l'intérêt qui est accordé à leur précieuse activité anti cancérogène, anti tumorale [38- 43], antifongicide et antibactérienne [44- 49]. L'augmentation de leur activité par complexation et inversement la diminution de leur toxicité ont été clairement montrées [50]. L'activité biologique du ligand et de ses complexes résultant [51-53] croit avec la présence des groupements fonctionnels, comme: - Cl, -OH, -SO₂, -NH₂, OCH₃, (CH₃)₂N-. On peut aussi obtenir une large variété de complexes monomères ou dimères grâce à l'interaction hydrazone-métal. Parmi ces complexes dimères, ceux du Cu(II) sont particulièrement considérés car ils présentent des propriétés magnétiques et électrochimiques très utiles: couplage ferromagnétique et valence mixte [54-56]. Ces hydrazones formés à partir de salicylaldéhyde ou de 2-formylpyridine ou bien d'acétylpyridine possèdent fréquemment un troisième site de coordination. L'avantage de leurs hétéroatomes (O du groupe hydroxyle phénolique, N de la pyridine, N de l'imine et O de l'amide) est de participer plus facilement dans la coordination en formant des cycles à 5 ou à 6. Il faut noter aussi qu'ils ont une variété d'activités biologiques [57-60]. Ceci s'explique simplement par le fait que les propriétés biologiques des hydrazones sont le plus souvent liées à la coordination aux ions métalliques. C'est le cas par exemple de la lipophilie qui commande le taux d'entrée dans la cellule et qui est modifiée par la coordination [61-62]. Le mécanisme d'action peut être expliqué par la formation d'une liaison avec un ion métallique in vivo ou par le rôle moteur du complexe métallique comme mobile d'activation du ligand en tant qu'agent d'introduction générale 3 cytotoxique. Autre fait important c'est l'établissement des liaisons hydrogènes qui confèrent la structure « double hélice » à la molécule d'acide désoxyribonucléique(ADN) [63]. Or le pouvoir anesthésiant est lié à la rupture ou à la perturbation de la liaison hydrogène. C'est ainsi que P. Hobza et coll.[64] ont montré que le chloroforme, qui favorise la dissociation des liaisons hydrogène du genre N-H...O=C essentielles dans la structure des protéines, constitue un excellent anesthésique.

La configuration de ces ligands tridentates peut donner des géométries de type plan carré, tétraédrique, pyramidale, octaédrique, ou octaédrique déformé autour des ions métalliques centraux.

Par la condensation d'un hydrazide et d'un aldéhyde ou d'une cétone on forme aisément des hydrazones de formule générale : $R_1-CO-NH-N=CR_2R_3$. Les hydrazones dérivés d'hydrazides d'acides aromatiques et d'aldéhydes hétérocycliques ont une large variété d'applications dans des domaines tels que la biologie, la biotechnologie incluant la chimie minérale et analytique [65,66]. Les complexes d'hydrazone sont utilisés comme catalyseurs [67], sondes luminescentes [68], capteurs moléculaires [69].

Dans ce travail, nous avons étudiés principalement les complexes des métaux de transition formés à partir de ligands à noyaux pyridiniques et phénoliques. Par leur capacité à loger un ou deux ions métalliques au sein de leurs cavités, les ligands étudiés forment, avec ces métaux, des complexes mononucléaires, homodinucléaires des métaux de transition (II).

Deux méthodes de synthèse ont été utilisées mais la plus utilisée consiste à isoler d'abord le ligand, le caractériser par les méthodes analytiques pour confirmer sa structure. La seconde étape de cette méthode consiste à préparer des complexes de métaux de transition avec le ligand déjà caractérisé. L'autre méthode appelée in situ « semi template », se résume en une utilisation des réactifs en one pot. Elle a un avantage si le ligand organique seul n'est pas stable.

Nous avons synthétisé de nouveaux ligands :

N,N'-bis(2-hydroxybenzylidène)oxalohydrazide H_4L^0

N'-(4-hydroxybenzylidène)-2-amino-2-oxoacétohydrazide H_4L^1

2,2'-bis((éthylidène)benzohydrazide)pyridine H_6L^2

1,5-bis(2-hydroxybenzylidène)carbonohydrazide H_4L^3

N'-(2-hydroxybenzylidène)-2-amino-2-oxoacétohydrazide H_4L^4

2-amino-2-oxo-N'-(1-(pyridin-2-yl)éthylidène)acétohydrazide H_3L^5

2,3-dihydroxybenzylidèneamino)phénylimino)méthyl)benzène-1,2-diol H_4L^6

N^1, N^4 -bis(1-(pyridin-2-yl)éthylidène)succinohydrazide H_2L^7

2-amino-N'-(1-(pyridin-2-yl)éthylidène)benzohydrazide H_3L^8

N^1, N^4 -bis(2-hydroxybenzylidène)succinohydrazide H_4L^9

N'-cyclopentylidène-2-hydroxybenzohydrazide HL^{10}

Par leurs structures très favorables à la formation de complexes métalliques, ces ligands munis d'atomes électro-donneurs (N et O) arrangés de sorte à former des cages où des ions métalliques peuvent s'y loger et offrent une large gamme de complexes. Ce qui a permis

d'obtenir une variété de complexes mononucléaires et homopolynucléaires des métaux de transition(II). L'ensemble des techniques utilisées lors de l'étude et la caractérisation de nos produits, sont des méthodes physico-chimiques et spectroscopiques. Il s'agit de la détermination des points de fusion, de la spectroscopie infrarouge, de la spectrophotométrie UV-visible, de la Résonance Magnétique Nucléaire du proton, du carbone 13 et du DEPT 135°, des mesures de susceptibilité magnétique à température constante, la mesure de la conductivité molaire et de la diffraction des rayons X sur monocristaux.

REFERENCES UTILISEES DANS L'INTRODUCTION

- [1] O. Khan, « La vie des sciences » *CRAS*, **1988**, tome 5, n° 3, 188.
- [2] C. J. McKenzie, R. J. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1988**, 112.
- [3] A. Shulman, F. P. Dwyer, D. P. Meuer, Eds. -Chelating agents and metals chelates, Academic press; New York, **1964**, 383.
- [4] A. J. A. Ibers, R. H. Holm, *Science*, **1980**, 209, 223.
- [5] S. Ryan, H. Adams, D. E. Fenton, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 2134.
- [6] A. Bacchi, A. Bonini, M. Carcelli, F. Ferraro, E. Leporati, C. Pelizzi, G. Pelizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 2699.
- [7] W. Radecka-Paryzek, V. Patroniak, *Polyhedron*, **1994**, 13, 2125.
- [8] S. Karunakaran, M. Kands-Wamy, *J. Chem., Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 1595.
- [9] D. H. Brown, W. E. Smith, -Enzyme Chemistry-impact and Application; Chapman and Hall, London, **1990**.
- [10] B. Sambuddh, M. Susmita, C. Writachit, S. Soma, G. Ratan, J. B. Ray, M. Z. Alexandra, Slawin, M. Chitra, M. Samiran, *Polyhedron*, **2009**, 28, 2785.
- [11] S. Deepak, K. Lokesh, C. Sulekh, *Spectrochim. Acta*, **2008**, 71A, 746.
- [12] H. Frydendahl, H. T. J. Bêcher, J. C. Duthon, K. S. Murray, L. F. Taylor, O. P. Anderson, E. R. Teikind, *Inorg. Chem.*, **1995**, 4467.
- [13] S. B. Brown, J. D. Houghton, G. A. F. Hendry, CRC Press, **1991**, 465.
- [14] F. R. Hartley, C. J. Burgess, R. M. Alcock, -In Solution Equilibrium, New York, **1980**.
- [15] D. N. Dhar and C. L. Taploo, *J. Sci. Indust Res.*, **1982**, 41, 501.
- [16] H. Singh, S. N. Shukla and R. S. Srivastava, *Bull. Soc. Chim. Fri.*, **1991**, 128, 530.
- [17] S. Resanovic, R. S. Wylie, J. W. Quail, D. A. Foucher, R. A. Gossage, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 9930.
- [18] Q. Shi, L. Chen, D. Liu, J. Wu, L. Wu, R. Lu, D. Fan, X. Lü, *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**, 29, 22.
- [19] M. El-ajailya, R. E. Ferjanía, A. Mailhub, *Jord. J. Chem.*, **2007**, 2, 287.
- [20] U. Casellato, P. A. Vigato, D. E. Fenton and M. Vidali, *Chem. Soc. Rev.*, **1979**, 8, 199.
- [21] X. Zhao, X. P. Ye, L. M. Chang, C-J. Chen, J-Y. Gao, S-T. Yue, *Inorg. Chem. Commun*, **2012**, 25, 96.
- [22] J. Xu, Z. Su, M-S. Chen, S.-S. Chen, W.-Y. Sun, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 4002.
- [23] R. J. Wang, L. J. Deng, M. Fu, J. Cheng, J. Li, *J. Mater Chem.*, **2012**, 22, 23454.
- [24] B. N. Sivasankar, S. Gavindaragam, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **1995**, 25, 127.
- [25] V. A. Madalina, F. B. Stefania, D. Constantin, L. A. Gabriela, *Eur. J. Med. Chem.*, **2010**, 45, 2055.
- [26] E. Z. Vinuelas, M. A. Maldonado, F. G. Luna, F. J. Barros, *Polyhedron*, **2008**, 27, 4991.
- [27] H. Golchoubain, O. Nazari, B. Kariuki, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 2673.

- [28] S. Lin, M-Xing Yang, S-Xiong Liu, *Polyhedron*, **2007**, 26, 4793.
- [29] Q. Cheng, Z. Pan, H. Zhou, Jingzhong Chen, *Inorg. Chem. Commun.*, 14, **2011**, 929.
- [30] D. W. Knoepfel, J. Liu, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Inorg. Chem.*, **1988**, 37, 4828.
- [31] J. Hine, C. Y. Yeh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 2669.
- [32] K. Richa, S. Brajraj, *J. Chem. & Chem. Sci.*, **2011**, 1 (3), 158.
- [33] P. A. Vigato, S. Tamburini, *Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1717.
- [34] T. D. Thangadurai, M. Gowri, K. Natarajan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **2002**, 32, 329.
- [35] Y. Inada, K. Mochizuki, T. Tsuchiya, H. Tsuji, S. Funahashi, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 3009.
- [36] M. Arora, J. Saravanan, M. S. Bhattacharjee, *Int J Pharm Pharm. Sci.*, **2013**, 5, 315.
- [37] D. N. Dhar, C. L. Taploo, *J. Sci. and Industrial Research*, **1982**, 41(8), 501.
- [38] E. M. Hodnett, C. H. Moore, *J. Med. Chem.*, **1971**, 14, 1121.
- [39] S. E. Livingstone, M. Arkbarall, *Coord. Chem. Rev.*, **1974**, 13, 101.
- [40] M. K. Hassan, M. I. Ismail, *Curr. Sci.*, **1990**, 89, 935.
- [41] N. R. Sengupta, *J. Indian, Appl. Chem.*, **1966**, 29, 33.
- [42] M. Katyal and Y. Dutt, Analytical applications of hydrazones. *Talanta*, **1975**, 22, 151.
- [43] T. Jeewoth, W. H. Li Kam, M. G. Bhowon, D. Ghoorhoo and K. Babooram, *Synt. and React. in Inorg. and Metal Organic Chem.*, **2000**, 30, 1023.
- [44] M. S. Mayadeo, R. L. Ganti, T. L. Rao, *J. Indian Chem. Soc.*, **1981**, 58, 79.
- [45] C. K. Bhaskare, P. G. More, *J. Indian. Chem.*, **1986**, 25A, 166.
- [46] K. Dwivedi, B. V. Agarwala, A. K. Dey, *J. Indian Chem. Soc.*, **1988**, 65, 461.
- [47] S. Dagaonkar, B.H. Mehto, *Asian J. Chem.*, **1995**, 7(3), 611.
- [48] A. Kumar, P. D. Sethi, C. J. Jain, *J. Indian Chem.*, **1990**, Soc. 67, 796-9.
- [49] A. Gursoy, N. Terzioglu, G. Otuk, *J. Med. Chem.*, **1997**, 32, 753.
- [50] D. Z. Obadovic, D. M. Petrovic, V. M. Leovac, S. Caric, *J. Therm. Anal.*, **1990**, 36, 99.
- [51] M. M. Abou Sekkina, M. G. Abou El-Azm, *Thermochim. Acta*, **1984**, 79, 47.
- [52] S. K. Talwar, V. K. Rastogi, R. C. Saxena, *J. indian Chem. Soc.*, **1991**, 68, 402.
- [53] M. Mohan, A. Kumar, M. Kumar, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 36, 65.
- [54] M. Mohan, N. K. Gupta, M. Kumar, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 197, 39.
- [55] R. R. Gagné, C. L. Spirac, T. J. Smith, C. A. Hamann, W. R. Thies, A. K. Shiemke, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 4073.
- [56] R. R. Gagné, C. A. Koval, T. J. Smith, M. C. Cimolino, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 4571.
- [57] D. Kovala-Demertzi, C. Papadopoulou, C. Dodorou, G. Filousis, *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, 86, 555.
- [58] H. Cerecetto, M. González, *Curr. Topic. Med. Chem.*, **2002**, 2, 1185.
- [59] S.K Sridhar, S.N Pandeya, J.P Stables, A. Ramesh, *Eur. J. Med. Chem.*, **2002**, 129.

- [60] A. Kolocouris, K. Dimas, C. Pannecouque, M. Witvrouw, G.B Boscolos, G. Stamatiou, G. Fytas, G. Zoidis, N. Kolocouros, G. Andrei, R. Snoeck, E. DeClerq, *Bioorg. Med. Chem. Letters*, **2002**, 12, 723.
- [61] N. Farrell, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 10, 232.
- [62] M^{me} Benmansour, Thèse de doctorat 3^{ème} cycle, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2008, 2.
- [63] R. Buchet, C. Sandorfy, *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 275.
- [64] P. Hobza, F. Mulder, C. Sandorfy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 925.
- [65] Z. Cimerman, S. Miljanic, N. Galic, *Croat. Chem. Acta*, **2000**, 73, 81.
- [66] A. Elmali, M. Kabak, Y. Eleman, *J. Mol. Struct.*, **2000**, 477, 151.
- [67] O. Pouralimardan, A.C. Chamayou, C. Janiak, H. Hosseini-Monfared, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 1599.
- [68] C. Basu, S. Chowdhury, R. Banerjee, H.S. Evans, S. Mukherjee, *Polyhedron*, **2007**, 26, 3617.
- [69] M. Bakir, O. Green, W.H. Mulder, *J. Mol. Struct.* **2008**, 1, 873.

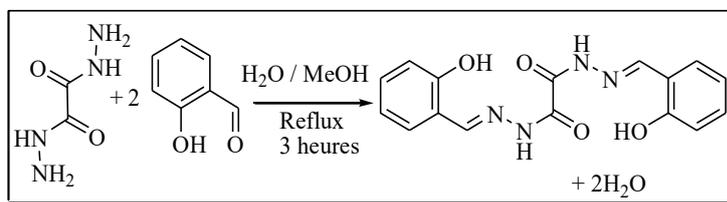
PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau 1: Produits chimiques utilisés et leurs origines

Numéro	Nom du Produit	Origine
1	Oxalyldihydrazine	ALDRICH
2	2-amino-2-oxoacétohydrazide	ALDRICH
3	Carbonohydrazide	ALDRICH
4	2-hydroxybenzaldéhyde	ALDRICH
5	2-amino-2-oxoacétohydrazide	ALDRICH
6	1,2- diaminobenzène	ALDRICH
7	2,3-dihydroxybenzaldéhyde	ALDRICH
8	Succinohydrazide	ALDRICH
9	Méthylanthranilate	ALDRICH
10	2- aminobenzohydrazide	ALDRICH
11	Benzolyhydrazide	ACROS
12	Cyclopentanone	ALDRICH
13	Ethanol absolu	PROLABO
14	Ethanol 96%	PROLABO
15	Méthanol	ALDRICH
16	Salicylaldéhyde	LABOSI
17	Hydroxyde de Lithium hydraté	ALDRICH
18	Diméthylformamide	ALDRICH
19	Diméthylsulfoxide	ALDRICH
20	2-acétylpyridine	ALDRICH
21	Chlorure de cuivre(II) dihydraté	RIEDEL
22	Sulfate de cuivre (II) pentahydraté	LABOSI
23	Sulfate de fer(II) heptahydraté	ALDRICH
24	Nitrate de cuivre(II) trihydraté	PROLABO
25	Acétate de cuivre(II) monohydraté	PROLABO
26	Acétat de nickel(II) tétrahydraté	ALDRICH
27	Acétate de manganèse(II) tétrahydraté	JANSSEN
28	Acétate de zinc(II) dihydraté	PROLABO
29	Chlorure de manganèse(II) tétrahydraté	PROLABO
30	Chlorure de cobalt(II) hexahydraté	JANSSEN
31	Nitrate de cobalt(II) hexahydraté	ALDRICH
32	hexa-aqua trinitrate d'yttrium	ALDRICH
33	Chlorure de zinc(II) anhydre	ALDRICH
34	Chlorure de fer (III) anhydre	LABOS
35	Chlorure de nickel(II) hexahydraté	ALDRICH
36	Ether diéthylique	PANREAC
37	Acide acétique glacial	PANREAC

II. SYNTHÈSE DES LIGANDS

1. Synthèse du ligand H_4L^0



Mode opératoire :

Dans un ballon contenant 100 mL d'un mélange d'eau et de méthanol (25/75), on introduit 5 g (42,34 mmol) d'oxalylhydrazide. On y ajoute une solution contenant 10,33 g (84,68 mmol) de salicylaldéhyde. Il apparaît un précipité blanc. On chauffe à reflux pendant trois heures. Le solide obtenu est récupéré par filtration, lavé avec de l'eau distillée (2 x 50 mL) et de l'éther diéthylique (2 x 50 mL). Le produit obtenu est recristallisé dans 100 mL d'un mélange $CHCl_3/MeOH$ (50/50) et est ensuite séché sous P_4O_{10} . On obtient un rendement de 89 % et la température de fusion est supérieure à 300 °C. Aspect : solide blanc. L'analyse élémentaire a donné : % Calculé (% trouvé) pour $C_{16}H_{14}N_4O_4$ (H_4L^0): C : 58,89 (59,02); H : 4,32 (4,37); N : 17,17 (17,24) %. Masse : 12,3g soit un rendement de 89% Masse molaire : 236,31 g/mol

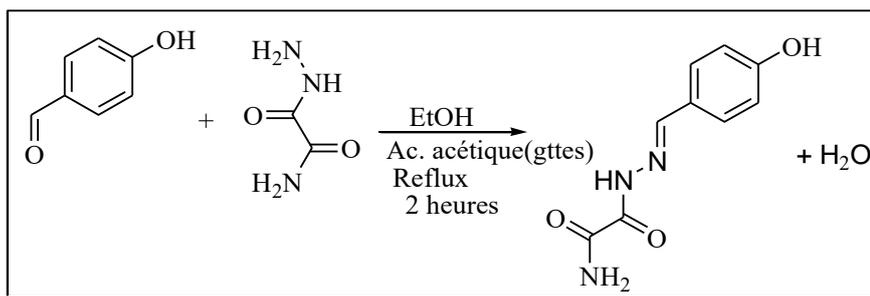
Solubilité : Le produit est soluble dans du DMSO.

RMN¹H (DMSO- D_6 , δ/ppm) δ 6,93-6,95 (m, 4H, = CH_{Ar}); 7,31-7,34 (m, 2H, = CH_{Ar}); 7,55-7,57 (m, 2H, = CH_{Ar}); 8,82 (s, 2H, $HC=N$); 11,01 (s, 2H, HN); 12,66 (s, 2H, -OH).

RMN¹³C (DMSO- D_6 , δ/ppm) 166,88(-C=O); 157,55(C_{Ar} -OH); 155,82(C-CH=N); 150,94(HC=N); 132,00(CH_{Ar}); 131,63(CH_{Ar}); 131,46(CH_{Ar}); 129,28(CH_{Ar}); 128,61(CH_{Ar}); 119,44 (CH_{Ar}); 118,59 (CH_{Ar}); 116,44 (CH_{Ar}).

RMN¹³C {DEPT135} (DMSO- D_6 , δ/ppm) δ 150,94(HC=N); 131,75(CH_{Ar}); 131,21(CH_{Ar}); 129,03(CH_{Ar}); 128,37(CH_{Ar}); 119,19 (CH_{Ar}); 116,18 (CH_{Ar}).

2. Synthèse du ligand H_4L^1



Mode opératoire :

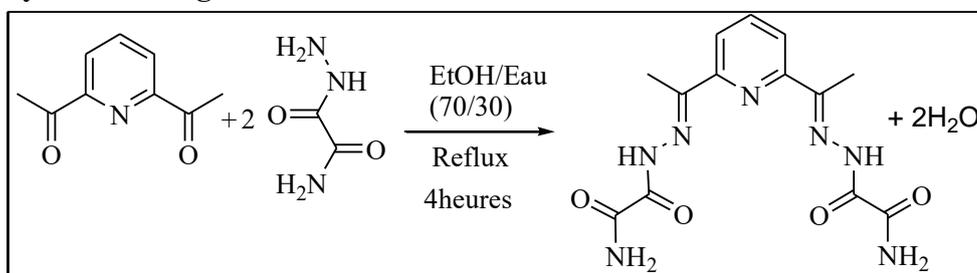
Dans un ballon de 250 mL, introduire 2 g (19,4 mmol) de 2-amino-2-oxoacétohydrazide puis ajouter 30 mL d'éthanol. Le produit est insoluble dans l'éthanol. On y ajoute 2,36 g (19,3 mmol) du 4-hydroxybenzaldéhyde. Le mélange est porté à reflux pendant deux heures. On obtient une solution limpide qui donne après refroidissement, un précipité jaune qui est récupéré par filtration. L'analyse élémentaire a donné : % Calculé (% trouvé) pour $C_9H_9N_3O_3$ (H_4L^1): C : 52,17 (52,20); H : 4,38 (4,37); N : 20,28 (20,34) %. Aspect : solide blanc, T^f est supérieure à 300°C Masse : 3,524 g soit un rendement de 87%, Masse molaire : 207,19 g/mol. Solubilité : Le produit est soluble dans du DMSO.

IR (cm⁻¹) : 3392 (m, $\bar{\nu}_{N-H}$) ; 3245(m, $\bar{\nu}_{O-H}$) ; 1666(F, $\bar{\nu}_{C=O}$ et $\bar{\nu}_{C=N}$) ; 1610 (m, $C\equiv O$) ; 1591(m, $C\equiv N$) ; 1542(m, $\bar{\nu}_{C-CAr}$) ; 1286 (m, $\bar{\nu}_{C-O}$) ; 1056.

RMN¹H (DMF-D₆, δ /ppm) δ 3,67(s, large, 4H, NH_2) ; 8,050-8,28 (m, 4H, =CHAr) ; ; 8,578 (s, 1H, HN) ; 8,959 (s, 1H, HC=N) ; 12,40 (s, 1H, OH).

RMN¹³C (DMF-D₆, δ /ppm) δ 127,61 (CHar) ; 130,125 (CHar) ; 132,77 (Car) ; 138,672 (Car) ; 149,70 (C=N) ; 157,33(C=O) ; 167,17 (C=O).

3. Synthèse du ligand H_6L^2



Mode opératoire :

Dans un ballon de 250 mL, introduire 2 g (12,3 mmol) de 2,6-diacétylpyridine puis ajouter 30 mL de méthanol et agiter pendant une heure. Le 2,6-diacétylpyridine est soluble

dans le méthanol. On y ajoute 2,78 g (27 mmol) du 2-amino-2-oxoacétohydrazide. Après quatre heures d'agitation sous reflux, le mélange est ramené à température ambiante puis filtré. Le précipité obtenu est lavé à l'éther puis séché à l'air libre.

L'analyse élémentaire a donné : % Calculé (% trouvé) pour $C_{13}H_{15}N_7O_4$ (H_6L^2):

C : 46,85 (46,91); H : 4,54 (4,57); N : 29,42 (29,47) %.

Aspect : solide blanc, $T^{\circ}f$ est supérieure à 260°C

Masse : 2,88 g soit un rendement de 71%; Masse molaire : 333,3g/mol.

La solubilité : Le produit est soluble dans du DMSO

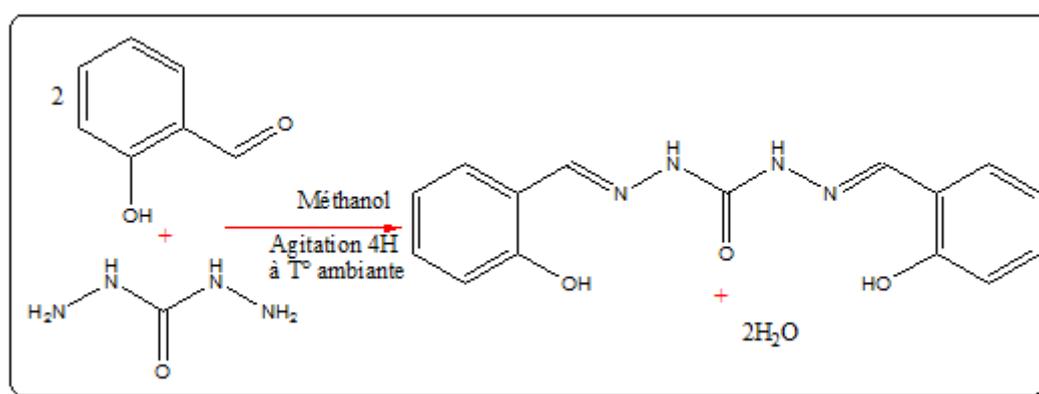
IR (fente en diamant, cm^{-1}) : 3613 (m, $\bar{\nu}_{N-H}$) ; 3508 (m, $\bar{\nu}_{O-H}$) ; 3322 (m, $\bar{\nu}_{NH}$) ; 1674 (F, $\bar{\nu}_{C=O}$) ; 1622 (m, $\bar{\nu}_{C=N}$) ; 1537 (F, $\bar{\nu}_{CHAr}$) ; 1454 (f, $\bar{\nu}_{CHAr}$) ; 1404 (m, $\bar{\nu}_{CHAr}$) ; 1068 (m, N-N) ; 821 (F).

RMN¹H (DMSO- D_6 , δ/ppm) δ 2,49(s, 6H, CH_3) ; 7,94-7,97 (m, 1H, CH_{py}) ; 8,08 (m, 2H, CH_{py}) ; 8,12 (s, 1H, **HN**) ; 8,13 (s, 1H, **HN**) ; 8,43 (s, 2H, **HNH**) ; 10,84 (s, 3H, **HNH**).

RMN¹³C (DMSO- D_6 , δ/ppm) δ 11,96 (CH_3) ; 121,26 (CH_{Ar}) ; 137,54 (CH_{Ar}) ; 153,52($CH_3C=N$) ; 156,57(C_{Ar}) ; 156,87 ($C=O$) ; 161,83 ($C=O$).

RMN¹³C {DEPT135} (DMSO- D_6 , δ/ppm) 11,96 (CH_3) ; 121,26 (CH_{py}) ; 137,54 ($=CH_{py}$).

4. Synthèse du ligand H_4L^3



Mode opératoire :

Dans un ballon de 250 mL, introduire 3,6 g (40 mmol) du carbonohydrazide puis ajouter 30 mL de méthanol et agiter pendant une heure. Le carbonohydrazide est insoluble dans le méthanol. On y ajoute 9,76 g (80 mmol) du 2-hydroxybenzaldéhyde. On constate une disparition progressive du carbonohydrazide et l'apparition d'un solide jaunâtre. Après quatre heures d'agitation, à la température ambiante, le mélange est filtré. Le solide obtenu

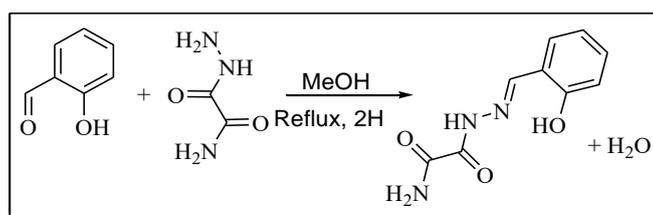
est lavé à l'éther puis séché à l'air libre. L'analyse élémentaire a donné : % Calculé (% trouvé) pour $C_{15}H_{14}N_4O_3$ (H_4L^3): C : 60,40 (60,35); H : 4,73 (4,74); N : 18,78 (18,82) %. Aspect : T°f est égale à 236°C, masse : 9,84 g soit un rendement de 82,5%, Masse molaire : 298,3g/mol. Solubilité : Le produit est soluble dans du DMF et du DMSO.

Données IR (fente en diamant, cm^{-1}) Les fréquences recensées à partir du spectre infrarouge : 3267,32 ; 3056,29 ; 2987,06 ; 1715,83 ; 1684,26 ; 1622,68 ; 1608,56 ; 584,30 ; 1401,25 ; 1464 ; 1407 ; 1361 ; 1273,37 ; 1213,08

RMN 1H (DMF, δ/ppm) 11,18-11,19 (2H, OH) ; 8,73 (2H, CH=N) ; 7,81-7,79 (2H, NH) ; 7,48-7,47 (2H, CHAr) ; 7,45-7,44 (2H, CHAr) ; 7,40-7,02 (4H, CHAr).

RMN ^{13}C (DMF, δ/ppm) 116,462 (CH_{AR}) ; 119,383(C_{AR}) ; 120,029 (CH_{AR}) ; 128,729 (CH_{AR}) ; 128,795 (CH_{AR}) ; 130,864(=COH) ; 152,350 (CH = N) ; 157,568 (C=O).

5. Synthèse du ligand H_4L^4



Mode opératoire :

Dans un ballon de 250 mL contenant 50 mL de méthanol, introduire 2 g (19,4 mmol) de 2-amino-2-oxoacétohydrazide et y ajouter 2,35 g (19,3 mmol) de salicylaldéhyde puis porter l'ensemble à reflux pendant deux heures. Après refroidissement le mélange est filtré et le précipité obtenu est lavé à l'éther puis séché à l'air libre. Le rendement est de 85 %. L'analyse élémentaire a donné : % Calculé (% trouvé) pour $C_9H_9N_3O_3$ (H_4L^4): C : 52,17 (52,25); H : 4,38 (4,34); N : 20,28 (20,37) %. Aspect blanc: T°f = 256°C, Masse : 3,17 g soit un rendement de 85%, Masse molaire : 194,17g/mol. Solubilité : Le produit est soluble dans du Diméthylsulfoxyde.

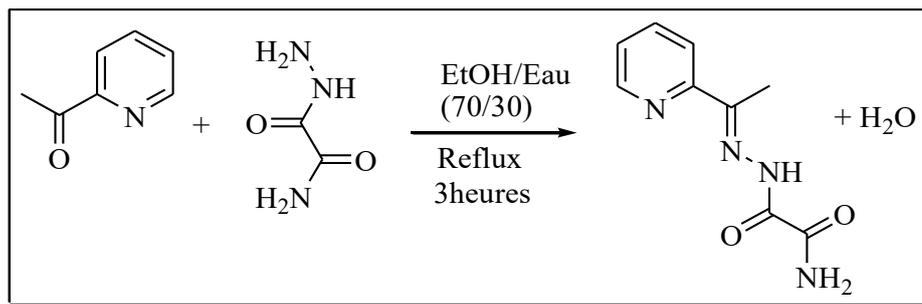
IR (fente en diamant, cm^{-1}) : 3384(m, $\bar{\nu}_{N-H}$) ; 3245(m, $\bar{\nu}_{O-H}$) ; 1658(F, $\bar{\nu}_{C=O}$) ; 1619 (m, $C\cdots O$) ; 1607(m, C=N) ; 1586(F, $\bar{\nu}_{CHAr}$) ; 1573(f, $\bar{\nu}_{CHAr}$) ; 1530(m, $\bar{\nu}_{CHAr}$) ; 1490(m) ; 1468 (m) ; 1405 (m) ; 1351 (m) ; 1264 (m, $\bar{\nu}_{C-O}$) ; 1084 (m, $\bar{\nu}_{N-N}$).

RMN 1H (DMSO- D_6 , δ/ppm) δ 6,88-6,93 (m, 2H, H_{Ar}) ; 7,29-7,32 (m, 1H, H_{Ar}) ; 7,49-7,50 (m, 1H, H_{Ar}) ; 8,00 (s, 1H, HCN) ; 8,34 (s, 1H, HN) ; 8,75 (s, 1H, HNH) ; 11,08 (s, 1H, -HNH) ; 12,42 (s, 1H, -OH).

RMN¹³C (DMSO-D₆, δ /ppm) 161,55 (-C=O); 157,57(=C-OH); 156,61 (C_{Ar}-OH); 150,78 (HCN_r); 131,85 (CH_{Ar}); 129,56 (CH_{Ar}); 119,42 (CH_{Ar}); 118,53(C_{Ar}); 116,46 (CH_{Ar}).

RMN¹³C {DEPT135} (DMSO-D₆, δ /ppm) 150,78 (HCN); 131,85 (CH_{Ar}); 129,56 (CH_{Ar}); 119,42 (CH_{Ar}); 116,46 (CH_{Ar}).

6. Synthèse du ligand H₃L⁵



Mode opératoire :

Dans un ballon de 250 mL, on met en suspension 5 g (48 mmol) le 2-amino-2-oxoacétohydrazide dans 100 mL d'éthanol. Puis on y ajoute 4,65 g (38 mmol) du 2-acétylpyridine. Le mélange est maintenu sous agitation à reflux pendant trois heures. Après refroidissement, le solide est récupéré par filtration puis lavé à l'éthanol froid et séché à l'air libre. Le produit pèse 6 g (29 mmol), soit un rendement obtenu de 60%.

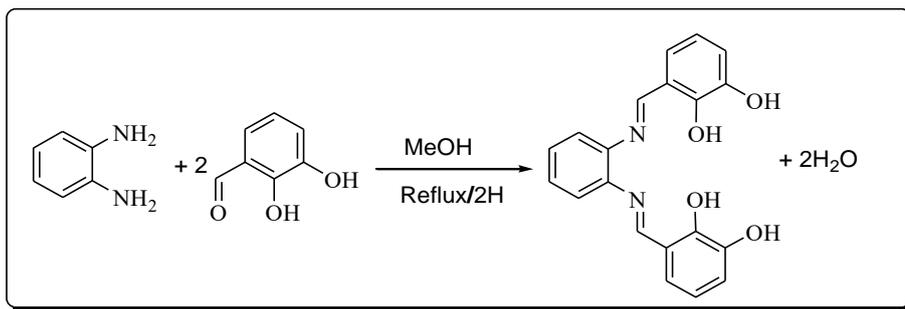
L'analyse élémentaire a donné : % Calculé (% trouvé) pour C₉H₁₀N₄O₂ (H₃L⁵): C : 52,42 (52,45); H : 4,89 (4,84); N : 27,17 (27,01) %. Aspect : T^of est comprise entre 252 et 254°C, la masse pesée est de 6,65 g soit un rendement de 67,2% ; la masse molaire est de 206,2g/mol. Le produit est soluble dans du Diméthylsulfoxyde.

IR (fente en diamant, cm⁻¹) : 3342 (m, $\bar{\nu}_{N-H}$) ; 3143 (m, $\bar{\nu}_{O-H}$) ; 1696 (F, $\bar{\nu}_{C=O}$) ; 1579 (m, C=O) ; 1607 (m, C=N) ; 1514(F, δ_{CHAr}) ; 1473(f, δ_{CHAr}) ; 1428(m, $\bar{\delta}_{CHAr}$) ; 1433(m) ; 1400 (m) ; 1359 (m) ; 1351 (m) ; 1264(m, $\bar{\nu}_{C-O}$) ; 1047 (m, $\bar{\nu}_{N-N}$).

RMN ¹H (DMSO-D₆, δ /ppm) δ 2,42 (s, 3H, -CH₃) ; 7,44-7,47 (m, 1H, CH) ; 7,89-7,85 (m, 1H, CH) ; 8,09-8,07 (m, 2H, CH) ; 8,41(s, 1H, NH) ; 8,63-8,62 (m, 1H, NH) ; 10,81 (s, 1H, OH).

RMN ¹³C (DMSO-D₆, δ /ppm) : 12,12 (CH₃) ; 121,12 (CH_{Ar}) ; 124,78 (CH_{Ar}) ; 136,91 (CH_{Ar}) ; 148,85 (CH_{Ar}) ; 154,42 (CH₃C=N) ; 156,64 (C=Npy) ; 157,45 (HOC=N) et 161,94 (C=O).

7. Synthèse du ligand H₄L⁶



Mode opératoire :

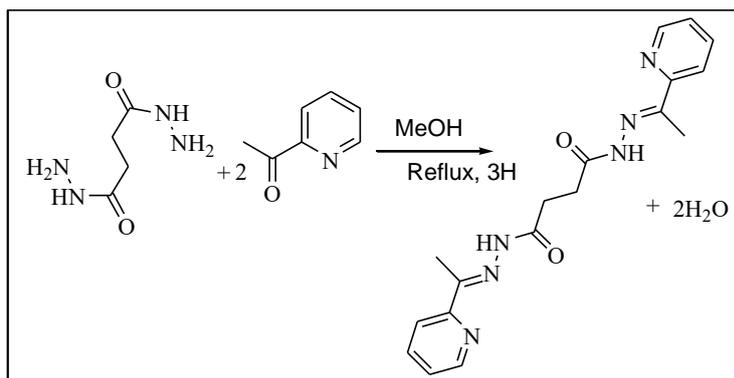
On dissout dans un ballon de 250 mL 2 g (18,5 mmol) de 1,2- diaminobenzène puis on y ajoute 100 mL de méthanol. Le solide se solubilise complètement dans le méthanol. Ensuite on ajoute à cette solution deux équivalents du 2,3-dihydroxybenzaldéhyde. L'ensemble est agité à reflux pendant deux heures. Au refroidissement, le mélange jaunâtre est évaporé à sec. Le solide obtenu est récupéré puis lavé à l'éther froid puis séché. On obtient un rendement de 80%. L'analyse élémentaire a donné : % Calculé (% trouvé) pour C₂₀H₁₆N₂O₄ (H₄L⁶): C : 68,96 (69,05); H : 4,63 (4,54); N : 8,04 (8,01) %. Aspect : solide jaune T^of est comprise entre 251 et 252°C. La masse pesée est de 5,15g soit un rendement de 80%. La masse molaire est de 348,35g/mol. Le produit est soluble dans du méthanol et dans de l'acétonitrile.

IR (fente en diamant, cm⁻¹) : 3383(f, $\bar{\nu}_{\text{O-H}}$) ; 3310 (f, $\bar{\nu}_{\text{O-H}}$) ; 3204(f, $\bar{\nu}_{\text{O-H}}$) ; 3055(f, $\bar{\nu}_{\text{C-H}}$) ; 1621(F, $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$) ; 1590(F, $\bar{\nu}_{\text{C}\cdots\text{C}_{\text{Ar}}}$) ; 1548(F, $\bar{\nu}_{\text{C}\cdots\text{C}_{\text{Ar}}}$) ; 1478(F, $\bar{\nu}_{\text{C}\cdots\text{C}_{\text{Ar}}}$) ; 1455(m) ; 1340(m) ($\bar{\nu}_{\text{C-N}}$) azomethine; 1275 (m) ($\bar{\nu}_{\text{C-OH}}$) ; 757 (F) ; 669(F).

RMN¹H (DMSO-D₆, δ /ppm) : δ 6,36-6,38 (m, 1H, CH_{Ar}), 6,49-6,51 (m, 1H, CH_{Ar}), 7,56-7,57 (m, 2H, CH_{Ar}), 7,87-7,90 (m, 2H, CH_{Ar}), 8,02-8,06 (m, 2H, CH_{Ar}), 8,12-8,16 (m, 2H, CH_A), 8,50-8,52(s, 2H, OH), 8,79-8,80(s, 2H, HC=N), 9,86 (s, 2H, OH).

RMN¹³C (DMSO-D₆, δ /ppm) : 153,95 (-C-O); 150,01 (C=N); 144,02 (-C_{Ar}); 142,38 (C_{Ar}) ; 141,41 (C_{Ar}) ; 138,19 (C_{Ar}) ; 135,39 (C_{Ar}) ; 131,21 (C_{Ar}) ; 131,04 (C_{Ar}) ; 129,81 (C_{Ar}) ; 129,42 (C_{Ar}) ; 125,73 (C_{Ar}) ; 122,11 (C_{Ar}) ; 117,71 (C_{Ar}) ; 114,95 (C_{Ar}). (CH_{Ar}) ; 131,24 (CH_{Ar}) ; 131,07 (CH_{Ar}) ; 129,83 (CH_{Ar}) ; 129,45 (CH_{Ar}) ; 125,76 (CH_{Ar}) ; 122,13 (CH_{Ar}) ; 117,73 (CH_{Ar}) ; 114,97 (CH_{Ar}).

8. Synthèse du ligand H₂L⁷



Mode opératoire :

Dans un ballon de 250 mL contenant 30 mL de méthanol, introduire 2 g (13,7mmol) de succinohydrazide et laisser sous agitation pendant 30 mn puis y ajouter 3,31 g (27,4mmol) du 2-acétylpyridine. Le mélange est porté à reflux pendant trois heures. Après refroidissement, le précipité est récupéré par filtration et lavé à l'éther puis séché à l'air libre. L'analyse élémentaire a donné : % Calculé (% trouvé) pour C₁₈H₂₀N₆O₂ (H₂L⁷): C : 61,35 (61,25); H : 5,72 (5,84); N : 23,85 (23,72) %. Aspect : solide blanc T^of est comprise entre 252 et 254°C. La masse pesée est de 4,30 g soit un rendement de 89%. La masse molaire est de 352,39g/mol. Le produit est soluble dans du DMSO et peu soluble dans du chloroforme.

IR (fente en diamant, cm⁻¹) : 3183(m, $\bar{\nu}_{\text{N-H}}$) ; 1677(F, $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$) ; 1609(F, $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$) ; 1579(f, $\bar{\nu}_{\text{C=N}_{\text{py}}}$) ; 1460(f, $\bar{\nu}_{\text{C=C}}$) ; 1430(m, $\bar{\nu}_{\text{CH}_2}$) ; 1385(m, $\bar{\nu}_{\text{CH}_3}$).

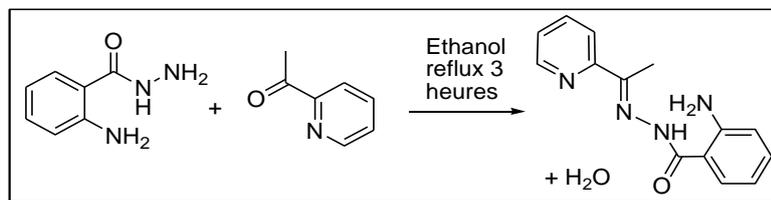
RMN¹H (DMSO-D₆, δ /ppm) δ 2,32 (s, 6H, -CH₃), 3,05 (s, 4H, CH₂), 7,39 (m, 2H, H_{Ar}), 7,79-7,85 (m, 2H, H_{Py}), 8,02-8,06 (m, 2H, H_{Py}), 8,58 (m, 2H, -NH).

RMN¹³C (DMSO-D₆, δ /ppm) 175,02 (-C=O); 155,64(C=N); 149,02 (C_{Ar}); 148,037 (C=N_{py}); 137,063(C_{Ar}); 124,24(C_{Ar}); 120,23(C_{Ar}); 27,57(CH₂); 12,25 (-CH₃).

RMN¹³C{DEPT135} (DMSO-D₆, δ /ppm) 149,03; 137,06(C_{Ar}); 124,24(C_{Ar}); 120,23(C_{Ar}); 27,71(CH₂); 12,25 (-CH₃).

9. Synthèse du ligand H_3L^8

Synthèse du ligand 2-amino- N' -(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)benzohydrazide : H_3L^8



Mode opératoire :

Dans un ballon de 250 cm³, on introduit du méthylantranilate 3 g (20 mmol) et un excès d'hydrazine hydratée 8ml (160 mmol). Le mélange est chauffé à reflux pendant trois heures puis laissé revenir à la température ambiante avant d'être gardé pendant une nuit dans un réfrigérateur. Par filtration, on récupère un solide blanc qui est ensuite recristallisé dans de l'éthanol pour donner le 2-aminobenzohydrazide 2,37 g (15,69 mmol). Le solide obtenu est ensuite dissous dans 40 ml d'éthanol et on y ajoute du 2-acétylpyridine 1,90 g (15,69 mmol). Le mélange est chauffé à reflux pendant trois heures pour donner une suspension jaunâtre. Son évaporation à sec donne un solide jaune qui est récupéré et lavé avec de l'éther puis séché à l'air. Le rendement de la réaction est de 34,10%. La masse molaire du ligand est de 254 g/mol, sa température de fusion est de 170°C.

L'analyse élémentaire a donné : % Calculé (% trouvé) pour $C_{14}H_{14}N_4O$ (H_3L^8): C : 66,13 (66,15); H : 5,55 (5,54); N : 22,03 (22,01) %.

Aspect : T^of est comprise entre 168 et 170°C. La masse pesée est de 1,36 g soit un rendement de 34,10% avec une masse molaire de 254,12g/mol. Le produit est soluble dans du chloroforme.

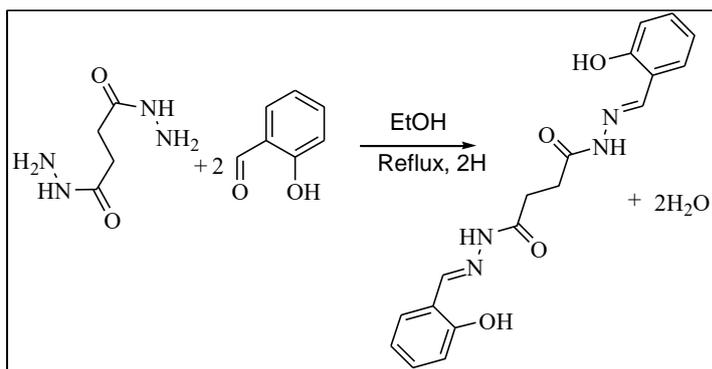
IR (KBr, cm⁻¹) : 3434(m, $\nu_{\text{sym}}(\text{NH}_2)$) et 3317(m, $\bar{\nu}_{\text{asym}}(\text{NH}_2)$) ; 3284 (m, $\bar{\nu}_{\text{N-H}}$) ; 1651(F, $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$) ; 1615(F, $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$) ; 1583(F, $\bar{\nu}_{(\text{C=N})_{\text{py}}}$) ; 1465(m, $\bar{\nu}_{(\text{C=C})_{\text{Ar}}}$).

RMN¹H (CDCl₃, δ/ppm) 2,40 (s, 3H, -CH₃) ; 5,54 (s, 2H, NH₂) ; 6,73-7,27 (m, 4H, **H_{Ar}**) ; 7,77-8,60 (m, 4H, **H_{Py}**) ; 9,09 (s (large), 1H, -NH).

Spectre DEPT du ligand H_3L^8 **RMN¹³C** : (CDCl₃, δ/ppm) 148,68 ; 136,86 ; 133,14 ; 124,02 ; 121,23 ; 117,70 ; 116,70 ; 10,95 (-CH₃).

RMN¹³C : (CDCl₃, δ/ppm) 154,98 (-C=O), 149,40 (-C=N-), 148,68 ; 136,86 ; 136,36 ; 133,14 ; 124,02 ; 121,23 ; 119,31 ; 117,70 ; 116,70 ; 114,39 (C_{Ar}), 10,95 (-CH₃).

10. Synthèse du ligand H₄L⁹



Mode opératoire :

Dans un ballon de 250 mL contenant 30 mL d'éthanol, on introduit 2 g (13,7 mmol) de succinohydrazide. La suspension est laissée en agitation pendant 30 mn avant d'y ajouter 3,34 g (27,37 mmol) du 2-hydroxybenzaldéhyde. Le mélange est porté à reflux pendant trois heures. Après refroidissement, le précipité est récupéré par filtration et lavé à l'éther puis séché à l'air libre. L'analyse élémentaire a donné : % Calculé (% **trouvé**) pour C₁₈H₁₈N₄O₄ (H₄L⁹): C : 61,01 (**60,91**); H : 5,12 (**5,08**); N : 15,81 (**15,90**) %.

Aspect : solide blanc T[°]f est de 247°C. La masse pesée est égale à 3,98 g soit un rendement de 82% avec une masse molaire de 354,36g/mol. Le produit est soluble dans du DMSO.

IR (fente en diamant, cm⁻¹) : 3197 cm⁻¹ (NH) ; 3054 cm⁻¹ (CH) ; 2981cm⁻¹ (CH_{aliphatique}) ; 1657 cm⁻¹ (C=O) ; 1608 cm⁻¹ (C=N) ; 1566 cm⁻¹ (C=C) ; 1487 cm⁻¹ ; 1403 cm⁻¹ δ(CH₂) 1275 cm⁻¹ (C-Ophénol) ; 1072 cm⁻¹ (N-N).

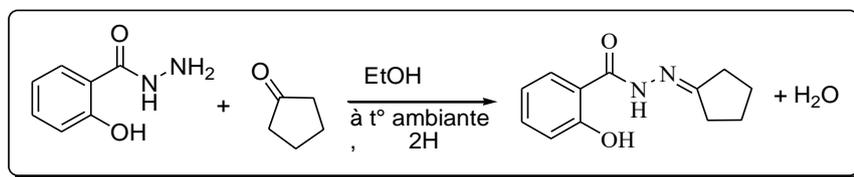
RMN¹H (DMSO-D₆, δ/ppm) δ 2,58 (s, 4H, -CH₂), 6,87-6,90 (m, 11H, H_{Ar}), 7,21-7,28 (m, 6H, H_{Ar}), 7,49-7,50 (m, 3H, H_{Ar}), 7,62-7,66 (m, 4H, H_{Ar}); 7,71-7,73 (m, 2H, HCN); 8,27-8,28(m, 2H,); 8,35 (s, 3H, -HCN); 10,15 (s, 2H, OH); 11,18(s, 2H, -NH); 11,74 (s, 2H, NC-OH).

RMN¹³C {DEPT135} (DMSO-D₆, δ/ppm) 146,30(CH) ; 146,18(CH); 140,87(CH_{Ar}); 140,77(CH_{Ar}) ; 131,46(CH_{Ar}) ; 131,13(CH_{Ar}) ; 130,89(CH_{Ar}) ; 129,38 (CH_{Ar}) ; 128,61(CH_{Ar}) ; 126,65(CH_{Ar}) ; 119,38(CH_{Ar}) ; 119,23(CH_{Ar}) ; 116,27(CH_{Ar}) ; 116,06(CH_{Ar}) ; 61,30 (CH₂).

RMN¹³C (DMSO-D₆, δ/ppm): 173,05 (C=O); 172,83 (C=O); 166,87(N=C-OH) ; 167,56 (C=N); 157,23 (C-Ophénol); 156,3 (COphénol); 146,30(CH); 146,18(CH); 140,87(CH_{Ar}); 140,77(CH_{Ar}); 131,46(CH_{Ar}); 131,13(CH_{Ar}); 130,89(CH_{Ar}); 129,38(CH_{Ar});

128,61(CH_{Ar}) ; 126,65(CH_{Ar}) ; 119,97 (C_{Ar}) ; 119,38(CH_{Ar}) ; 119,23(CH_{Ar}) ; 118,56(C_{Ar}) ; 116,27(CH_{Ar}) ; 116,06(CH_{Ar}) ; 61,30 (CH₂ éthanol) ; 34,3 (CH₂).

11. Synthèse du ligand HL¹¹



Mode opératoire :

Dans un ballon, on introduit 2 g (13,15mmol) de 2-hydroxybenzohydrazide dans 50 mL d'éthanol. On y ajoute 1,105g (13,15mmol) de cyclopentanone. L'ensemble est agité pendant deux heures puis le solvant est évaporé à sec et le solide est recristallisé dans du diméthylformamide. L'analyse élémentaire a donné : % Calculé (% trouvé) pour C₁₂H₁₄N₂O (HL¹¹): C : 71,26 (71,31); H : 6,98 (7,08); N : 13,85 (13,90) %. Aspect : solide blanc T_f = 230°C et une masse pesée équivalente à 2,7g. La masse molaire est de 218g/mol. Le rendement est de 94%.

IR (fente en diamant, cm⁻¹): 3271 ; 3072 ; 2963 ; 2876 ; 2741 ; 2588 ; 1629 ; 1604 ; 1538 ; 1493 ; 1451 ; 1380 ; 1309 ; 1249 ; 1213 ; 1141 ; 1097 ; 1054 ; 927 ; 787 ; 751 ; 659 cm⁻¹.

RMN¹H (DMF, δ/ppm) 1,18 (t, 2H, -CH₂) ; 1,17 (t, 2H, -CH₂) ; 2,3 (t, 2H, -CH₂) ; 2,4 (t, 2H, -CH₂) ; 7,94-6,94 (m, 4H, H_{Ar}) ; 10,79 (s, 2H, OH_{phénol}) ; 11,70 (s, 2H, NC-OH).

RMN¹³C {DEPT135} (DMF, δ/ppm) 167,55(N=C-OH) ; 161,62 (C=N) ; 155,55 (C-Ophénol) ; 133,10 (CH_{Ar}) ; 130,30(CH_{Ar}) ; 119,46(CH_{Ar}) ; 117,54(C_{Ar}) ; 116,76(CH_{Ar}) ; 32,69-28,04 (CH₂) ; 24,39-24,27(CH₂).

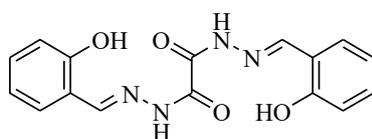
RMN¹³C(DMSO-D₆, δ/ppm) 133,10 (CH_{Ar}) ; 130,30(CH_{Ar}) ; 119,46 (CH_{Ar}) ; 116,76(CH_{Ar}) ; 32,69-28,04 (CH₂) ; 24,39-24,27(CH₂).

Tableau 2 : Récapitulatif Microanalyses, rendements et point de fusion

Ligands	%C Cal (Trouvé)	%H Cal(Trouvé)	%N Cal (Trouvé)	R%	Point de fusion en °C
C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₄ (H ₄ L ⁰)	58,89 (59,02)	4,32 (4,37)	17,17 (17,24)	89	>260
C ₉ H ₉ N ₃ O ₃ (H ₄ L ¹)	52,17 (52,20)	4,38 (4,37)	20,28 (20,34)	87	>300
C ₁₃ H ₁₅ N ₇ O ₄ (H ₆ L ²)	46,85 (46,91)	4,54 (4,57)	29,42 (29,47)	71	>260
C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₃ (H ₄ L ³)	60,40 (60,35)	4,73 (4,74)	18,78 (18,82)	83	236
C ₉ H ₉ N ₃ O ₃ (H ₄ L ⁴)	52,17 (52,25)	4,38 (4,34)	20,28 (20,37)	85	256
C ₉ H ₁₀ N ₄ O ₂ (H ₃ L ⁵)	52,42 (52,45)	4,89 (4,84)	27,17 (27,01)	67	252-254
C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₄ (H ₄ L ⁶)	68,96 (69,05)	4,63 (4,54)	8,04 (8,01)	80	251-252
C ₁₈ H ₂₀ N ₆ O ₂ (H ₂ L ⁷)	61,35(61,25)	5,72 (5,84)	23,85 (23,72)	89	252-254
C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O (H ₃ L ⁸)	66,13 (66,15)	5,55 (5,54)	22,03 (22,01)	34	168-170
C ₁₅ H ₁₆ N ₆ O (H ₂ L ⁹)	60,80 (60,91)	5,44 (5,38)	28,36 (28,40)	65	192-196
C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₄ (H ₄ L ⁹)	61,01 (60,91)	5,12 (5,08)	15,81 (15,90)	82	247
C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O (HL ¹¹)	71,26 (71,31)	6,98 (7,08)	13,85 (13,90)	----	230

III. SYNTHÈSE DES COMPLEXES

1. Préparation des complexes de métaux de transition à partir du ligand H_4L^0



Mode opératoire général:

La préparation des complexes des métaux de transition à partir du ligand H_4L^0 consiste à mettre en suspension dans de l'éthanol, une millimole de ce ligand puis on y ajoute successivement deux millimoles de $LiOH \cdot H_2O$ et trois millimoles du sel de métal de transition. Nous utilisons deux types de sels : les acétates et les chlorures des métaux de transition. Le mélange est agité à température ambiante pendant au moins deux heures puis le solide est récupéré par filtration et lavé avec de l'éthanol froid.

Pour les complexes obtenus à partir des sels d'acétates de métaux de transition $M(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Mn, Co, Ni$ et Cu), on obtient des solides de différentes colorations : vert clair pour le complexe de Cuivre(II), brun pour le complexe de Nickel(II), rouge pour celui du cobalt(II), et rouge-orange pour le Manganèse (II).

C0-1 $\{[Ni_2(H_2L^0)(OAc)_2]\}_n$ **IR (cm⁻¹)** : 3456 ; 3016 ; 2970 ; 1747 ; 1605 ; 1539 ; 1435 ; 1367 ; 1228 ; 1216 ; 1110 ; 1092 ; 899.

Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) : solution fraîche : 13 ; Quinze jours après : 14

C0-2 $\{[Mn_2(H_2L^0)(OAc)_2]\}_n$ **IR (cm⁻¹)** : 3332 ; 2364 ; 1743 ; 1605 ; 1537 ; 1469 ; 1439 ; 1417 ; 1380 ; 1285 ; 1200 ; 1153 ; 1129 ; 975 ; 874.

Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) : solution fraîche : 43 ; Quinze jours après : 69

UV : 215, 240, 278, 320, 380 et 580 nm.

C0-4 $\{[Cu_2(H_2L^0)(OAc)_2]\}_n$ **IR (cm⁻¹)** : 3533 ; 3374 ; 1716 ; 1605 ; 1532 ; 1467 ; 1434 ; 1382 ; 1311 ; 1200 ; 1154 ; 1074 ; 895 ; 753.

Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) : solution fraîche : 43 ; Quinze jours après : 69

UV : 440 et 700 nm. **$\mu_{eff} = 1,5 \mu B$** .

C0-7 $\{[Co_2(H_2L^0)(Cl)_2]\}_n$ **IR (cm⁻¹)** : 3456 ; 3016 ; 2970 ; 2947 ; 1739 ; 1580 ; 1538 ; 1436 ; 1366 ; 1228 ; 1216 ; 1110 ; 1092 ; 900 ; 771.

Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) : solution fraîche : 84 ; Quinze jours après : 90

UV : 270, 335, 470, 670, 905, 1055 nm. $\mu_{\text{eff}} = 6,68 \mu\text{B}$.

C0-8 $\{[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^0)(\text{Cl}^-)_2]\}_n$ IR (cm^{-1}) : 3460 ; 3020 ; 2970 ; 2947 ; 1749 ; 1440 ; 1370 ; 1228 ; 1214 ; 1120 ; 1092 ; 900 ; 771.

Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 80 ; Quinze jours après : 65

UV : 275, 300, 325, 455 à 580 nm. $\mu_{\text{eff}} = 8,88 \mu\text{B}$.

C0-9 $\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^0)(\text{Cl}^-)_2]\}_n$ IR (cm^{-1}) : 3456 ; 3016 ; 2970 ; 1740 ; 1454 ; 1366 ; 1229 ; 1217 ; 1092 ; 897 ; 770.

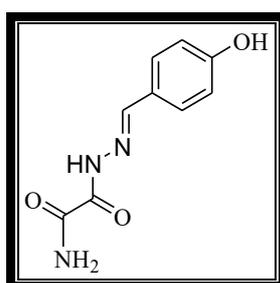
Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 24 ; Quinze jours après : 20

$\mu_{\text{eff}} = 1,53 \mu\text{B}$

Tableau 3 : Point de fusion et couleur des complexes du ligand H_4L^2

Sel métallique	Complexe	PF(°C)	Couleur
Acétate de nickel (II)	(C0-1)	---	Verte
Acétate de manganese (II)	(C0-2)	>260	Rouge-orange
Acétate de cuivre (II)	(C0-4)	>260	Verte
Chlorure de Cobalt (II)	(C0-7)	>260	Marron
Chlorure de manganese (II)	(C0-8)	>260	Marron

2. Préparation des complexes de métaux de transition à partir du ligand H_4L^1



Mode opératoire général:

Dans un ballon de 100 mL, on introduit 0,2 g (0,965 mmol) du ligand dans 10 mL d'éthanol. On y ajoute 0,081 g (1,93 mmol) de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ puis le mélange est agité pendant une heure avant d'y ajouter une solution de dichlorure ou d'acétate de métal de transition $\text{MCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{M}(\text{OAc})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,4825 mmol), avec $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ et Cu . On obtient des précipités qui sont récupérés par filtration puis lavés à l'éthanol. On obtient des rendements de plus de 80 %. Les complexes de $\text{Cu}(\text{II})$ et de $\text{Ni}(\text{II})$ sont très hydrosolubles.

Ces deux complexes ont respectivement une température de décomposition entre 238 et 240°C et de fusion qui est supérieure à 260°C.

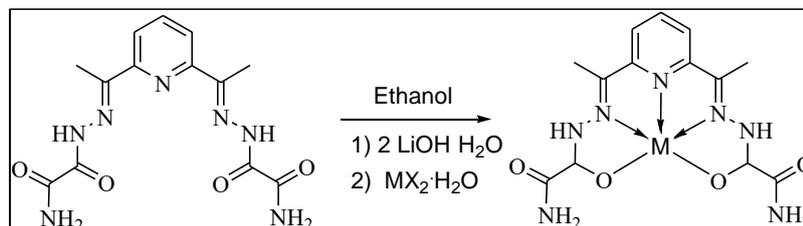
Tableau 4: Données conductimétriques des complexes du ligand H₃L¹

Composés	Solutions fraîches		15 jours après		Electrolyte
	T°C	$\Lambda(\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1})$	T°C	$\Lambda(\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1})$	
[Co(H ₃ L ¹) ₂ (H ₂ O)] C1-1	26	23	26	25	Neutre
[Ni(H ₃ L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂] C1-2	26	18	26	20	Neutre
[Cu(H ₃ L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂ (C ₂ H ₆ O) _{0,5}]C1-3	26	16	27	14	Neutre

Tableau 5 : Rendement, point de fusion et couleur des complexes du ligand H₄L²

Sel métallique	Complexe	R%	PF (°C)	Couleur
Co (OAc) ₂ . 4H ₂ O	[Co(H ₃ L ¹) ₂ (H ₂ O)] C1-1	> 80%	> 260	Brun
Ni (OAc) ₂ . 4H ₂ O	[Ni(H ₃ L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂] C1-2	> 80%	> 260	Jaune
Cu Cl ₂ . 7H ₂ O	[Cu(H ₃ L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂ (C ₂ H ₆ O) _{0,5}]C1-3	80%	TD=238 à 240	Verte

3. Préparation des complexes de métaux de transition à partir du ligand H₆L²



Mode opératoire général:

Dans un ballon de 100 mL, on introduit 0,2 g (0,6 mmol) du ligand dans 10 mL d'éthanol. On y ajoute 0,05 g (0,12 mmol) de LiOH·H₂O puis le mélange est agité pendant dix minutes avant d'y ajouter une solution de dichlorure de métal de transition MCl₂·xH₂O (0,9 mmol), avec M = Mn, Co et Cu. On obtient des précipités qui sont récupérés par filtration puis lavé à l'éthanol. On obtient des rendements de plus de 70 %. Les températures de fusion de ces différents complexes sont supérieures à 260 °C.

Tableau 6: Rendement, point de fusion et couleur des complexes du ligand H₄L²

Sel métallique	Complexe	Rendement%	PF(°C)	Couleur
Chlorure de cobalt (II)	C2-1	>70	> 260	Rouge-brun
Chlorure de nickel (II)	C2-2	>70	> 260	Verte
Chlorure de cuivre (II)	C2-3	>70	> 260	Marron
Chlorure de manganèse(II)	C2-4	>70	> 302	Jaune-orange

C2-1[Co(H₄L²): **IR (cm⁻¹)** : 3362 ; 3322 ; 3132 ; 1676 ; 1655 ; 1637 ; 1589 ; 1517 ; 1433 ; 1389 ; 1270 ; 1233 ; 1215 ; 1207 ; 1177 ; 1076 ; 1017 ; 825 ; 741

Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) : solution fraîche : 46 ; Quinze jours après : 125

UV- vis (DMSO, nm) : 420, 500 et 600

Anal. El. [Trouvé (calculé)] C: 39,80(40,01); H: 3,26(3,36); N: 25,46(25,13).

C2-2 [Ni(H₄L²): **IR (cm⁻¹)** :3262 ; 2976 ; 1676 (f) ; 1578 (forte) ; 1560 ; 1546 ; 1535 ; 1406 ; 1375 ; 1263 ; 1202 ; 1058 ; 808.

Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) : solution fraîche : 63 ; Quinze jours après : 73

UV- vis (DMSO, nm) : 420,280, 310, 500, 590 et 990

Anal. El. [Trouvé (calculé)]: C: 40,21 (40,04); H: 3,32(3,36); N: 25,24(25,14).

μ_{eff} = 2,74 μB.

C2-3 [Cu(H₄L²): **IR (cm⁻¹)** : 3307 ; 1678 ; 1650 ; 1621 ; 1546 ; 1456 ; 1408 ; 1363 ; 1339 ; 1291 ; 1106 ; 1088 ; 1066 ; 994; 674 ; 621 ; 750.

Anal. El. [Trouvé (calculé)]: C: 37,79 (37,82); H: 3,56 (3,66); N: 24,05% (23,75%).

Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) : solution fraîche : 43 ; Quinze jours après : 46

UV- vis (DMSO, nm) : 227, 282,310, 385, 560, 650, 716, 741 ,893

μ_{eff} = 1,72 μB.

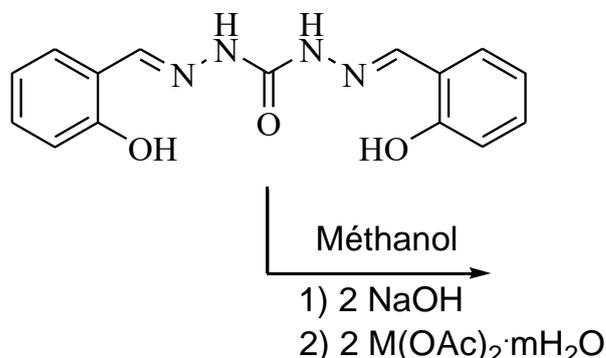
C2-4 Mn (H₄L²): **IR (cm⁻¹)** : 3457 ; 3282 ; 1686 ; 1661 ; 1545 ; 1515 ; 1427 ; 1378 ; 1311 ; 1283 ; 1196 ; 1143 ; 1061 ; 812 ; 741.

Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) : solution fraîche : 31 ; Quinze jours après : 39

Tableau 7: Analyse élémentaire des complexes du ligand H₄L²

Composé	% calculé			% trouvé		
	C	H	N	C	H	N
{Co[C₁₃H₁₃N₇O₄]} C2-1	40,01	3,36	25,13	39,80	3,26	25,46
{Ni[C₁₃H₁₃N₇O₄]} C2-2	40,04	3,36	25,14	40,21	3,32	25,24
{Cu[C₁₃H₁₃N₇O₄]·H₂O} C2-3	37,82	3,66	23,75	37,79	3,56	24,05

4.1 Préparation des complexes $\{M_2HL^3(OAc)\}$ de métaux de transition



Mode opératoire général:

Dans un ballon de 100 mL, on introduit 0,5 g (1,67 mmol) du ligand dans 20 mL de méthanol. On y ajoute 0,13 g (3,35 mmol) de NaOH puis le mélange est agité pendant dix minutes. On obtient une solution jaune. A cette solution jaune est ajoutée une solution de sels d'acétate $M(OAc)_2 \cdot mH_2O$ (3,35 mmol), avec $M = Ni$ et Cu . On obtient des précipités récupérés par filtration puis lavés au méthanol. On note que ces complexes ont des points de fusion qui dépassent $260^\circ C$. Tous ces deux complexes $\{Cu_2(HL^3)(OAc)\}_n$ et $[Ni_2(HL^3)(OAc)(H_2O)_4]$ sont de couleur verte.

C3-1 $[Cu_2(HL^3)(OAc)(H_2O)_2]$: IR (cm^{-1}) : 3203 ; 3051 ; 2970 ; 1599 ; 1542 ; 1497 ; 1469 ; 1442 ; 1413 ; 1359 ; 1335 ; 1289 ; 1251 ; 1200 ; 1149 ; 1114 ; 1035 ; 956 ; 914 ; 850 ; 823 ; 751 ; 675.

Λ ($\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 20 ; Quinze jours après : 32

$\mu_{eff} = 1,80 \mu B$.

C3-2 : $[Ni_2(HL^3)(OAc)(H_2O)_4]$ IR (cm^{-1}) : 3232 ; 2974 ; 1579 ; 1541 ; 1469 ; 1438 ; 1391 ; 1327 ; 1293 ; 1252 ; 1194 ; 1152 ; 1109 ; 1039 ; 950 ; 914 ; 816 ; 749.

UV : 206, 244, 720, 807 et 1050 nm.

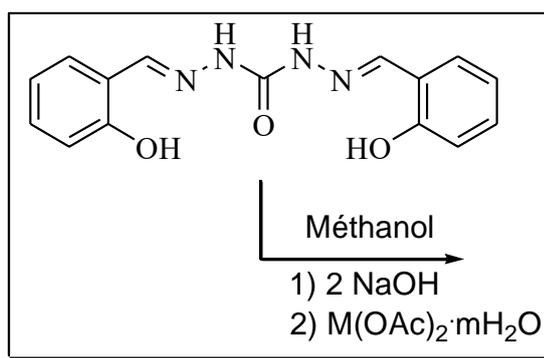
Λ ($\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 13 ; Quinze jours après : 15

C3-4 $[Cu_2(HL^3)(OAc)(H_2O)_4]$, IR (cm^{-1}): 3234 ; 1610 ; 1598 ; 1545 ; 1494 ; 1472 ; 1411 ; 1332 ; 1287 ; 1202 ; 1147 ; 1117 ; 1034 ; 914 ; 825 ; 760 ; 730 ; 677.

Λ ($\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 10 ; Quinze jours après : 15

$\mu_{eff} = 2,6 \mu B$.

4.2 Préparation des complexes $\{M(HL^3)(OAc)_2\}$ de métaux de transition



Mode opératoire général:

Ces complexes sont préparés après neutralisation du ligand avec deux équivalents de NaOH (3,35 mmol) puis on y ajoute 1,675 mmol de $M(OAc)_2 \cdot mH_2O$ avec $M = Cu$. On obtient des solides verts solubles dans le DMF.

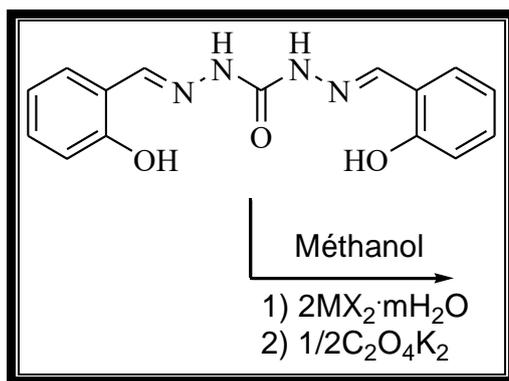
C3-4 $[Cu_2(HL^3)(OAc)(H_2O)_4]$: 3234 ; 1610 ; 1598 ; 1545 ; 1494 ; 1472 ; 1411 ; 1332 ; 1287 ; 1202 ; 1147 ; 1117 ; 1034 ; 914 ; 825 ; 760 ; 730 ; 677.

$\mu_{eff} = 2,6 \mu B$.

Tableau 8: Point de fusion et couleur des complexes d'acétate du ligand $H4L^3$

Sel métallique	Complexe	PF(°C)	Couleur
$Cu(OAc)_2 \cdot 4H_2O$	C3-1 $[Cu_2(HL^3)(OAc)(H_2O)_2]$	> 260	Verte
$Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$	C3-2 $[Ni_2(HL^3)(OAc)(H_2O)_4]$	> 260	Verte
$Cu(OAc)_2 \cdot 4H_2O$	C3-4 $[Cu_2(HL^3)(OAc)(H_2O)_4]$	> 260	Verte

4.3 Préparation des complexes $\{M_4(HL^3)(C_2O_4)\}$ de métaux de transition



Mode opératoire général:

Les complexes sont préparés à partir du ligand et des chlorures de métaux de transition. L'objectif est de créer un pont inter complexe binucléaire à travers un ion oxalate tétradentate. Cette méthode nous conduit à l'obtention de complexes tétranucléaires de métaux de transition. La méthode consiste à utiliser une mole de ligand pour deux moles de chlorures de métaux transition. Après formation du complexe binucléaire, on ajoute dans le milieu une demi-mole d'oxalate de potassium. Le mélange est agité sous reflux pendant deux heures. Au refroidissement, le précipité est recueilli par filtration puis lavé au méthanol à froid et séché à l'air libre.

C3-7 $[Cu_4(HL^3)_2(C_2O_4)(H_2O)_8]$ **IR (cm^{-1})** : 3375 $\bar{\nu}_{H_2O}$; 3118 ; 2973 ; 1633 $\bar{\nu}_{C=O}$; 1597 $\bar{\nu}_{C=N}$; 1497 $\bar{\nu}_{C=C}$; 1484 ; 1281 $\bar{\nu}_{C-O}$; 1254 ; 1053 $\bar{\nu}_{N-N}$; 856 δ_{C-C} ; 798 ; 752 ; 730 cm^{-1} .

Microanalyses : Calculés (trouvés) C 35,69 (**35,80**) H : 3,58 (**3,18**) N : 10,41 (**11,04**)

Λ ($\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 80; Quinze jours après : 140

$\mu_{eff} = 3,64 \mu B$

Uv-Visible : 290, 330, 400, 435, 486, 632, 650, 680 et 700 nm.

C3-8 $[Co_4(HL^3)_2(C_2O_4)(H_2O)_8]$ **IR (cm^{-1})** : 3238 ; 1644 ; 1614 ; 1573 ; 1538 ; 1488 ; 1462 ; 1398 ; 1361 ; 1350 ; 1312 ; 1271 ; 1216 ; 1200 ; 1165 ; 1153 ; 1080 ; 1032 ; 951 ; 864 ; 816 ; 751 ; 729 cm^{-1} .

Microanalyses : Calculés (trouvés) C 36,31 (**36,40**) H : 3,62 (**3,52**) N : 10,59 (**10,34**)

Λ ($\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 49 ; Quinze jours après : 77

$\mu_{eff} = 10,80 \mu B$

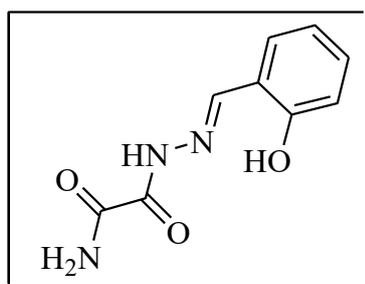
Tableau 9: Point de fusion et couleur des complexes d'oxalate du ligand H4L3

Sel métallique	Complexe	PF(°C)	Couleur
CuCl ₂ .7H ₂ O	C3-7 [Cu ₄ (HL ³) ₂ (C ₂ O ₄)(H ₂ O) ₈]	> 260	Verte
CoCl ₂ .6H ₂ O	C3-8 [Co ₄ (HL ³) ₂ (C ₂ O ₄)(H ₂ O) ₈]	> 260	Brune

Tableau 10 : Microanalyse des complexes du ligand H4L³

Composé	% calculé			% trouvé		
	C	H	N	C	H	N
[Cu ₂ (HL ³)(OAc)(H ₂ O) ₂] C3-1	39,46	3,51	10,83	39,24	3,43	10,69
[Ni ₂ (HL ³)(OAc)(H ₂ O) ₄] C3-2	38,76	4,34	10,04	38,56	4,18	9,89
[Cu ₂ (HL ³)(OAc)(H ₂ O) ₄] C3-4	36,89	4,01	10,12	36,95	3,98	10,28
[Cu ₄ (H ₂ L ³) ₂ (C ₂ O ₄)(H ₂ O) ₈] C3-7	35,69	3,58	10,41	35,80	3,18	11,04
[Co ₄ (H ₂ L ³) ₂ (C ₂ O ₄)(H ₂ O) ₈] C3-8	36,31	3,62	10,59	36,40	3,52	10,34

4. Préparation des complexes de métaux de transition à partir du ligand H₄L⁴



5.1 Préparation des complexes {M(H₃LX)} de métaux de transition

Mode opératoire général:

A une suspension de H₂L⁴ 0,2 g (0,964 mmol) est ajoutée une solution d'éthanol contenant 1 mmole de MCl₂·nH₂O avec M = Mn, Fe, Ni et Cu. Le mélange est porté à reflux pendant deux heures puis laissé revenir à température ambiante. Il est ensuite filtré et le précipité est lavé avec de l'éthanol à froid puis séché à l'air libre.

La même série de complexes des sels métalliques $MCl_2 \cdot nH_2O$ avec $M = Mn, Fe, Ni$ et Cu a fait l'objet d'une autre préparation par neutralisation d'abord du ligand H_2L^4 par deux équivalents KOH . On note une différence entre ces deux séries de complexes ; les complexes préparés sous reflux et sans neutralisation préalable du ligand, ont donné pour certains des précipités blancs, tels que $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ et $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. On note, par ailleurs suite à la réaction de ces sels métalliques sur le ligand neutralisé par KOH , l'apparition de nouvelles colorations selon le type de métal utilisé.

Différentes expériences ont été tentées pour l'analyse des filtrats. Il a été constaté que le produit organique (ligand) se décompose et se transforme en un ligand azinodiméthylphénol. Il est obtenu à partir du filtrat du ligand en réaction avec $FeCl_3$ anhydre. Température de fusion $210^\circ C$.

5.2 Préparation des complexes $\{M_2(H_3L^4)\}$ de métaux de transition

Mode opératoire général:

La préparation de ces complexes consiste à introduire dans un ballon contenant 20 mL de méthanol, 0,5 mmol du ligand H_4L^4 . On ajoute à la suspension 0,5 mmol de $LiOH \cdot H_2O$, on observe l'apparition d'une coloration jaune au sein du ballon. Cette couleur correspond à celle de la solution du ligand déprotonné par la base $LiOH$. Quelques minutes plus tard, on y ajoute 1 mmole de sel de métal de transition $MX_2 \cdot nH_2O$ avec $X = NO_3, Cl$ et SO_4 et avec $M = Cu, Zn$ et Fe . L'ensemble est porté à reflux pendant deux heures. Au refroidissement, le solide est récupéré par filtration puis lavé avec du méthanol et séché sous dessiccateur. Le filtrat est mis en évaporation lente. On obtient respectivement des masses de 0,145 ; 0,120 ; 0,16 g pour les complexes avec $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$ et $FeCl_3$. On constate que pour, les complexes des métaux Cu et Zn , les températures de fusion sont supérieures à $260^\circ C$ alors que le complexe de $Fe(III)$ a un point de fusion à $210^\circ C$.

Tableau 11 : Point de fusion et couleur des complexes du ligand H_4L^4

Sel métallique	Complexe	PF($^\circ C$)	Couleur
Nitrate de cuivre (II)	C4-1	> 260	Verte
Sulfate de zinc (II)	C4-2	> 260	Jaune
Chlorure de cuivre (II)	C4-4	> 302	Jaune-orange
Chlorure de Fer (III)	C4-5	110	Marron

C4-1 $\{[Cu_2(H_3L^4)_2(\mu-NO_3)] NO_3\}$: Le complexe vert PF > 260 $^\circ C$.

IR (cm⁻¹): 3375; 1688; 1634; 1577; 1477 ; 1440; 1384; 1262; 1254; 1216;1159;1049; 981.

UV-Vis (λ, nm) :295, 400, 695.

$\mu_{\text{eff}} = 3,52 \mu\text{B}$.

C4-2 [Zn₂(H₃L⁴)₂(μ-SO₄)(H₂O)₂]: Le complexe jaune PF>260°C.

IR (cm⁻¹): 3462 ; 3283; 1699; 1640 ; 1574; 1474 ; 1260; 1245; 1170;1072; 920.

UV-Vis (λ, nm) :254, 307, 387. $\mu_{\text{eff}} = 0 \mu\text{B}$.

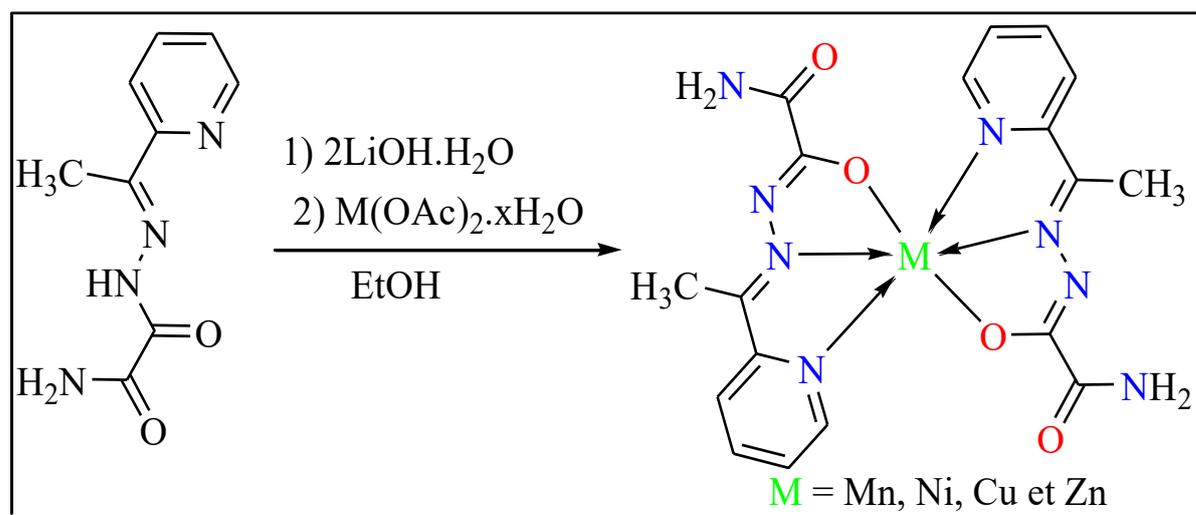
C4-4 [Cu₂(H₃L⁴)₂(μ-Cl)₂(H₂O)₂]: Le complexe vert clair PF>260°C.

IR (cm⁻¹): 3150; 1698; 1635; 1577; 1383;1199; 1025; 980.

UV-Vis (λ, nm) :253, 367, 533, 706 et 790. $\mu_{\text{eff}} = 3,5\mu\text{B}$.

6. Préparation des complexes de métaux de transition à partir du ligand H₃L⁵

6.1 Préparation des complexes {M(H₂L⁵)₂} à partir d'acétates de métaux de transition.



Mode opératoire général:

La méthode générale de préparation des complexes mononucléaires des métaux de transition consiste à mettre en solution dans de l'éthanol 0,206 g (1 mmol) de 2-Amino-2-oxo-N-(1-(pyridin-2-yl) éthylidène) acétohydrazide puis on y ajoute un excès de LiOH.H₂O 0,042 g (2 mmol). Le mélange est agité pendant quinze minutes puis on y introduit (1 mmol) de M(OAc)₂.xH₂O. Immédiatement, la solution jaunâtre change de coloration et le mélange est agité à température ambiante pendant deux heures. Après

filtration puis concentration du filtrat, on obtient des cristaux bruns. Les rendements obtenus varient de 73 à 80%.

C5-1 $[Mn(H_2L^5)_2] \cdot H_2O$: Le complexe jaune orange PF>260°C.

IR (cm⁻¹): 3422 $\bar{\nu}_{H_2O}$; 1653 $\bar{\nu}_{C=O}$; 1398 $\bar{\nu}_{C=C}$; 1024 $\bar{\nu}_{N-N}$; 857 δ_{C-C} ; 791 cm⁻¹ δ_{CH_3} .

Anal. El. [Trouvé (calculé)] : C: 44,18 (44,73); H: 4,26 (4,17); N: 22,90% (23,18 %).

$C_{18}H_{20}N_8O_5Mn$. $\mu_{eff} = 4,16 \mu B$.

C5-2 $[Ni(H_2L^5)_2] \cdot H_2O$: Le complexe brun de Ni(II) PF> 260°C.

IR (cm⁻¹): 3366 $\bar{\nu}_{NH_{libre}}$; 3180 $\bar{\nu}_{NH_{lié}}$; 1698 $\bar{\nu}_{C=O}$; 1612 $\bar{\nu}_{C=N}$, 1546 $\bar{\nu}_{C=C}$; 1048 $\bar{\nu}_{N-N}$; 857 δ_{C-C} ; 754 cm⁻¹ δ_{CH_3} . **Uv-Visible:** 284, 348, 377, 500; 857 et 894 nm. **Anal. El.**

[Trouvé (calculé)] : C: 44,42 (44,38); H: 4,06 (4,14); N: 22,87% (23,00 %.)

$C_{18}H_{20}N_8O_5Ni$; $\mu_{eff} = 2,53 \mu B$

C5-3 $\{Cu(H_2L^5)_2\} \cdot H_2O$: Le complexe vert PF> 260°C.

IR (cm⁻¹): 3422 $\bar{\nu}_{H_2O}$; 1698 $\bar{\nu}_{C=O}$; 1628 $\bar{\nu}_{C=N}$, 1570 $\bar{\nu}_{C=C}$; 1024 $\bar{\nu}_{N-N}$; 857 δ_{C-C} ; 791 cm⁻¹ δ_{CH_3} . **Uv-Visible:** 280; 366, 450, 675 nm. **Anal. El. [Trouvé (calculé)] :** C: 44,29

(44,33); H: 4,08 (4,13); N: 22,87% (22,98 %). $C_{18}H_{20}N_8O_5Cu$. $\mu_{eff} = 1,79 \mu B$

C5-4 $\{Zn(H_2L^5)_2\} \cdot H_2O$: Le complexe jaune PF> 260°C.

IR (cm⁻¹): 3381 $\bar{\nu}_{H_2O}$; 3267 $\bar{\nu}_{N-H}$; 1675 $\bar{\nu}_{C=O}$; 1625 $\bar{\nu}_{C=N}$, 1591 $\bar{\nu}_{C=N}$; 1568 $\bar{\nu}_{C=C}$; 1538 $\bar{\nu}_{C=C}$; 1505 $\bar{\nu}_{C=C}$; 1469; 1427; 1373; 1279; 1067 $\bar{\nu}_{N-N}$; 862 δ_{C-C} ; 778 cm⁻¹ δ_{CH_3} .

Anal. El. [Trouvé (calculé)] : C: 43,45(43,78); H: 4,25(4,08); N: 22,52% (22,69 %).

Tableau 12: Résultats des mesures micro analytiques des complexes du ligand H_3L^5

Complexes	% Calculées			% Trouvées		
	C	H	N	C	H	N
$[Mn(H_2L^5)_2]$ C5-1	44,18	4,26	22,90	44,73	4,17	23,18
$[Ni(H_2L^5)_2]$ C5-2	44,42	4,06	22,87	44,38	4,14	23,00
$[Cu(H_2L^5)_2]$ C5-3	44,29	4,08	22,87	44,33	4,13	22,98
$[Zn(H_2L^5)_2]$ C5-4	43,45	4,25	22,52	43,78	4,08	22,69

Tableau 13 : Point de fusion et couleur des complexes de sulfates du ligand H₃L⁵.

Sel métallique	Complexe	PF(°C)	Couleur
Acétate de manganèse (II)	[Mn(H ₂ L ⁵) ₂] C5-1	> 260	Orange
Acétate de nickel (II)	[Ni(H ₂ L ⁵) ₂] C5-2	> 260	Verte
Acétate de cuivre(II)	[Cu(H ₂ L ⁵) ₂] C5-3	> 260	Verte
Acétate de zinc (II)	[Zn(H ₂ L ⁵) ₂] C5-4	> 260	Jaune

6.2 Préparation des complexes $\{M(H_2L^5)_2\}$ à partir de sulfates de métaux de transition

Mode opératoire général:

On met en solution dans de l'éthanol (0,206 g ; 1 mmole) de 2-Amino-2-oxo-N-(1-(pyridin-2-yl) éthylidène) acétohydrasidé puis on y ajoute un excès de LiOH·H₂O (0,042 g ; 2 mmoles). Le mélange est agité pendant quinze minutes puis on y introduit (1 mmole) de M(SO₄). xH₂O. Immédiatement, la solution jaunâtre change de coloration on agite le mélange à température ambiante pendant deux heures. Après filtration puis concentration du filtrat, on obtient des cristaux bruns.

C5-6 $\{[Fe_2(H_2L^5)_2(SO_4)]\}$ **C5-6:** Le complexe de Fe(II) vert.

Anal. El. [Trouvé (calculé)] : C: 26,23 (26,65); H: 3,91(3,93); N: 13,59 (13, 08%)

IR (cm⁻¹) : 3296 $\bar{\nu}_{N-H}$ 1659 $\bar{\nu}_{C=O}$; 1614 $\bar{\nu}_{C=N}$; 1503 $\bar{\nu}_{C=N}$; 1460 ; 1404 ; 1353 ; 1291 ; 1253 ; 1100 ; 1049 $\bar{\nu}_{N-N}$; 1011 ; 779 ; 683 cm⁻¹.

Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 67 ; Quinze jours après : 72

μ_{eff} = 5,62 μB .

Uv-Visible: 212 ; 223 ; 276 ; 296 ; 328 ; 372 ; 436 ; 660

C5-7 $[Cu_2(H_2L^5)_2(SO_4)]$ Le complexe de Cu(II) est un solide verdâtre.

IR (cm⁻¹) : 3461 ; 3396 ; 1677 ; 1566 $\bar{\nu}$; 1514 ; 1468 ; 1372 ; 1330 ; 1278 ; 1166 ; 1145 ; 1103 ; 1069 ; 1047 ; 1020 ; 936 ; 866 ; 778 ; 745 cm⁻¹.

Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 6 ; Quinze jours après : 12

Anal. El. [Trouvé (calculé)] C: 34,12(34,65); H: 2,86(3,16); N: 17,69 (17, 08%)

μ_{eff} = 2,51 μB .

C5-8 $\{[Zn_2(H_2L^5)_2(SO_4)] \cdot H_2O\}$: Le complexe de Zn(II) jaune.

IR (cm⁻¹): 3308 $\bar{\nu}_{H_2O}$; 1676 $\bar{\nu}_{C=O}$; 1625 $\bar{\nu}_{C=N}$; 1590 $\bar{\nu}_{C=N}$; 1570 $\bar{\nu}_{C=C}$; 1469 ; 1542

$\bar{\nu}_{O=C=N}$; 1436 ; 1373 ; 1324 ; 1279 ; 1161 ; 1104 ; 1102 ; 778 ; 679 cm⁻¹.

Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 16 ; Quinze jours après : 51

Anal. El. [Trouvé (calculé)] : C: 33,93(33,78); H: 2,85(3,08); N: 17,58(17,69 %).

Tableau 14 : Résultats des mesures micro analytiques des complexes préparés à partir de sels de sulfates et du ligand H₃L⁵

Complexes	% Calculées			% Trouvées		
	C	H	N	C	H	N
{[Fe ₂ (H ₂ L ⁵) ₂]SO ₄ } C5-6	26,23	3,91	13,59	26,61	3,93	13,08
[Cu ₂ (H ₂ L ⁵) ₂ (SO ₄)] C5-7	34,65	3,16	17,08	34,12	2,86	17,69
{[Zn ₂ (H ₂ L ⁵) ₂ (SO ₄)]·H ₂ O} C5-8	33,93	2,85	17,58	33,78	3,08	17,69

Tableau 15 : Point de fusion et couleur des complexes de sulfates du ligand H₃L⁵

Sel métallique	Complexe	PF(°C)	Couleur
FeSO ₄ , 7H ₂ O	{[Fe ₂ (H ₂ L ⁵) ₂]SO ₄ } C5-6	>260	précipité vert
CuSO ₄ , 5H ₂ O	[Cu ₂ (H ₂ L ⁵) ₂ (SO ₄)] C5-7	>260	précipité verdâtre
ZnSO ₄ , 7H ₂ O	{[Zn ₂ (H ₂ L ⁵) ₂ (SO ₄)]·H ₂ O} C5-8	>260	précipité jaune

6.3 Préparation des complexes {M(H₂L⁵)₂} à partir de chlorures de métaux de transition

Mode opératoire général:

On met en solution dans de l'éthanol (0,206 g ; 1 mmole) de 2-Amino-2-oxo-N-(1-(pyridin-2-yl) éthylidène) acétohydrasid puis on y ajoute un excès de LiOH·H₂O (0,042 g ; 2 mmoles). Le mélange est agité pendant quinze minutes puis on y introduit (1 mmole) de MCl₂·xH₂O. Immédiatement, la solution jaunâtre change de coloration on agite le mélange à température ambiante pendant deux heures. Après filtration puis concentration du filtrat, on obtient des composés solides. La nature, la couleur et la température de fusion de chaque complexe sont consignées au (tableau 13).

C5-9 {[Cu₂(H₃L⁵)₂(Cl)₂(H₂O)₂].(Cl⁻)₂} : Le complexe de Cu(II) vert.

IR (cm⁻¹): 3452 $\bar{\nu}$ H₂O; 3302 $\bar{\nu}$ NH; 1681 $\bar{\nu}$ C=O; 1636 $\bar{\nu}$ C=N; 1533 $\bar{\nu}$ O=C-N; 1297 cm⁻¹.

$\mu_{\text{eff}} = 2,29 \mu\text{B}$.

$\Lambda (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}, \text{DMF})$: solution fraîche : 70 ; Quinze jours après : 70

C5-10 {[Co₂(H₃L⁵)₂(Cl)₂(H₂O)] .(Cl⁻)₂} : Le complexe de Co (II) marron. **IR (cm⁻¹):** 3381

$\bar{\nu}$ NH; 1609 $\bar{\nu}$ C=N; 1511 $\bar{\nu}$ O=C-N; 1444 ; 1294 ; 773 cm⁻¹. $\mu_{\text{eff}} = 6,6 \mu\text{B}$.

$\Lambda (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}, \text{DMF})$: solution fraîche : 85 ; Quinze jours après : 84

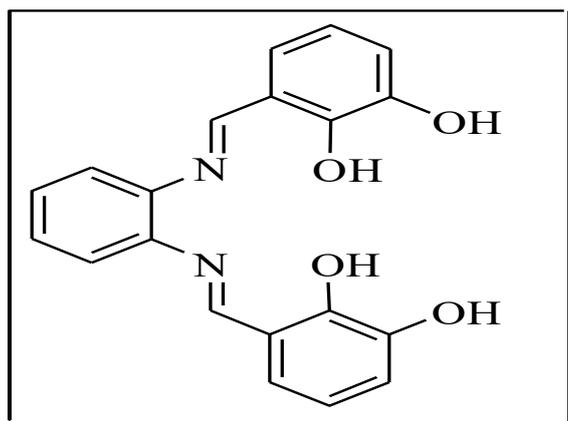
C5-11 {[Mn(H₂L⁵)₂]}: Le complexe de Mn(II) marron.

IR (cm⁻¹): 3377 $\bar{\nu}$ NH; 1676 $\bar{\nu}$ C=O; 1643 $\bar{\nu}$ C=N; 1590 $\bar{\nu}$ C=N; 1566 $\bar{\nu}$ C=C; 1470; 1434 ; 1384 ; 1322 ; 1280; 1161; 1095; 1014; 850 cm⁻¹.

Tableau 16 : Point de fusion et couleur des complexes de chlorures du ligand H₃L⁵

Sel métallique	Complexe	PF(°C)	Couleur
CuCl ₂ , 7H ₂ O	{[Cu ₂ (H ₃ L ⁵) ₂ (Cl) ₂ (H ₂ O) ₂].(Cl ⁻) ₂ } C5-9	> 260	précipité vert
CoCl ₂ , 5H ₂ O	{[Co ₂ (H ₃ L ⁵) ₂ (Cl) ₂ (H ₂ O)] .(Cl ⁻) ₂ } C5-10	> 260	précipité marron
MnCl ₂ , 4H ₂ O	{[Mn(H ₂ L ⁵) ₂]} C5-11	> 260	Marron

7. Préparation des complexes de métaux de transition à partir du ligand H₄L⁶



Mode opératoire général:

Les complexes issus du ligand H₄L⁶ sont préparés en mélangeant ce dernier avec un sel métallique dans 20 mL de l'éthanol. La méthode est décrite comme suit : On met en suspension dans de l'éthanol une millimole du ligand H₄L⁶. Le mélange est agité pendant quinze minutes puis on y ajoute deux millimoles de MCl₂·xH₂O. Immédiatement, un changement de coloration apparaît selon le sel métallique. Après filtration, le solide est récupéré, lavé à l'éthanol puis séché. Les rendements obtenus varient de 73 à 80%.

IR (Ligand): 3383(f) ($\bar{\nu}_{\text{O-H}}$) ; 3310 (f) ($\bar{\nu}_{\text{O-H}}$) ; 3204(f) ($\bar{\nu}_{\text{O-H}}$) ; 3055(f) ($\bar{\nu}_{\text{C-H}}$) ; 1621(F) ($\bar{\nu}_{\text{C=N}}$); 1590(F) ($\bar{\nu}_{\text{C=N}}$); 1548(f) ($\bar{\nu}_{\text{C=C}}$) ; 1478(f) ($\bar{\nu}_{\text{C=C}}$) ; 1455(m) ; 1275 (m) ($\bar{\nu}_{\text{C-OH}}$) ; 820 ; 757 (F) ; 669(F).

C6-1 $\text{Mn}_2(\text{L}^6)$: solide brun. Pf=205-210°C

IR(cm^{-1}): 3400 (H_2O) ; 3192 ; 1588 (C=N) ; 1502 (C=C) ; 1363 ; 1060 ; 820 ; 688 cm^{-1} .

Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 54 ; Quinze jours après : 88

C6-2 $\text{Fe}_2(\text{L}^6)$: solide rouge orange PF > 260°C

IR (cm^{-1}) : 3348 ; 1650 ; 1644 ; 1580 ; 1522 ; 1283 ; 1217 ; 965 ; 820 ; 781.

Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 48 ; Quinze jours après : 66

C6-3 $\text{Co}_2(\text{L}^6)$: solide violet PF > 260°C

IR (cm^{-1}): 3421(H_2O); 1595 (C=N); 1477 ; 1213 ; 778 cm^{-1} .

Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 37 ; Quinze jours après : 67

C6-4 $\text{Cu}_2(\text{L}^6)$: précipité vert R = 69%. PF > 260°C

IR(cm^{-1}): 3420 ; 3342 ; 1724 ; 1640 1598 ; 1520 ; 1474 ; 1360 ; 1280 ; 1211 ; 767

Anal. El. [Trouvé (calculé)] : C : 44,20 (44,26) ; H : 3,71 (3,80) ; N : 5,15% (5,45%).

C6-5 $\text{Zn}_2(\text{L}^6)$: Solide jaune orange Pf> 260°C.

IR/ 3435(H_2O) ; 3057 ; 1598(C=N) ; 1481 ; 1348 ; 1109 ; 781 cm^{-1} .

Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 12 ; Quinze jours après : 93

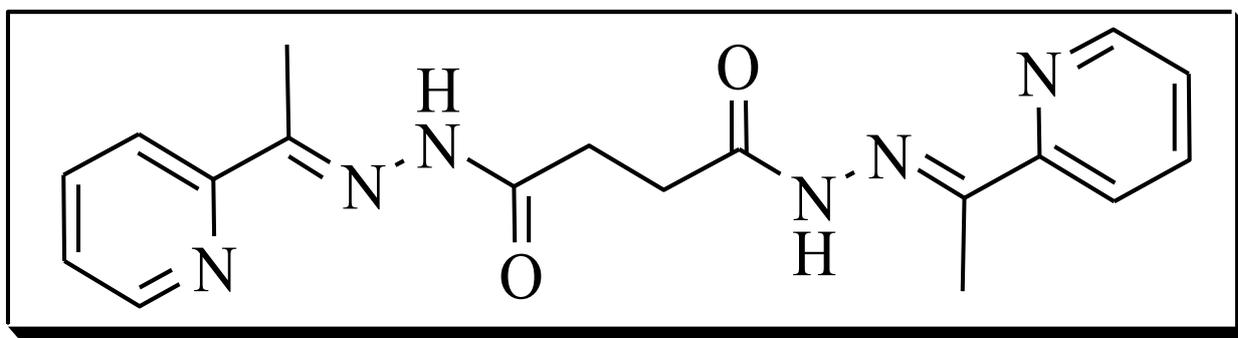
Anal. El. [Trouvé (calculé)]: C: 46,96 (47,00); H: 3,28 (3,16); N: 5,59% (5,48%).

Formule $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn}_2$.

Tableau 17 : Point de fusion et couleur des complexes du ligand H₄L⁶

Sel métallique	Complexe	PF(°C)	Couleur
Chlorure de manganèse (II)	Mn ₂ (L ⁶) C6-1	210	Rouge-brun
Chlorure de fer (II)	Fe ₂ (L ⁶) C6-2	> 260	Rouge
Chlorure de cobalt (II)	Co ₂ (L ⁶) C6-3	> 260	Marron
Chlorure de cobalt (II)	Cu ₂ (L ⁶) C6-4	> 260	Vert
Chlorure de zinc (II)	Zn ₂ (L ⁶) C6-5	> 260	Jaune – orange

8. Préparation des complexes de métaux de transition à partir du ligand H₂L⁷



Synthèse des complexes à partir du ligand H₂L⁷

Mode opératoire général:

On introduit dans un ballon 0,106 g (0,3 mmol) du ligand, on y ajoute 25 mL d'éthanol et 0,0252g (0,6 mmol) de LiOH·H₂O. On ajoute au mélange, une solution d'éthanol contenant 0,6 mmol de sel d'acétate de métal de transition (M(OAc)₂·XH₂O, M = Ni, Zn). L'ensemble est porté à reflux pendant trois heures. Après refroidissement, le précipité est récupéré par filtration puis lavé au méthanol à froid. Les températures de fusion de ces complexes sont supérieures à 260°C.

Le complexe à base de Ni(OAc)₂·4H₂O est de couleur brune et donne une masse de 0,1 g alors que celui du Zn(OAc)₂·4H₂O est blanchâtre et a aussi une masse de 0,1 g.

D'autres sels métalliques ont été utilisés dans les mêmes proportions, il s'agit des chlorures des métaux de transition tels que FeCl₃ anhydre, CuCl₂·2H₂O, MnCl₂·4H₂O, CoCl₂·3H₂O et

Le mode opératoire est décrit ci-dessous :

On introduit dans un ballon 0,3 mmol du ligand, on y ajoute 25 mL d'éthanol. Après une agitation de courte durée, on y ajoute une solution d'éthanol contenant 0,6 mmol de chlorure de métal de transition (MX_2 avec $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Co}$) puis l'ensemble est porté à reflux pendant trois heures. Après refroidissement, le précipité est récupéré par filtration puis lavé au méthanol à froid. Nous signalons que les complexes de chlorure de manganèse et de cuivre sont préparés à froid. Les températures de fusion de ces complexes sont supérieures à 260°C .

C7-1 [$\text{Mn}_2(\text{HL}^7)(\text{L}^7)_2\text{Cl}$]: précipité vert R= 50%

IR(cm^{-1}) : 3412 (H_2O) ; 3250; 1686; 1631($\text{C}=\text{O}$); 1595($\text{C}=\text{N}$); 1564; 1520; 1471; 1374; 1340; 1259; 1183; 1139; 1107; 1070; 1017; 997; 798; 786; 747; 666; 636 cm^{-1} .

Λ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 55 ; Quinze jours après : 63 **Anal. El.** [Trouvé (calculé)] : C : 42,87 (42,79) ; H : 4,61 (4,59) ; N : 16,73% (16,63%). Formule $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Mn}_2\text{N}_{12}\text{O}_7$. $\mu_{\text{eff}} = 8,64\ \mu\text{B}$.

C7-2 [$\text{Fe}_2(\text{HL}^7)(\text{L}^7)_2\text{Cl}$]: précipité rouge R= 41%.

Anal. El. [Trouvé (calculé)] : C : 40,59 (39,92) ; H : 4,16 (4,28) ; N : 15,78% (15,52%). Formule $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Cl}_6\text{Fe}_2\text{N}_{12}\text{O}_7$. **IR**(cm^{-1}) : 3429 (H_2O) ; 1624 ($\text{C}=\text{O}$) ; 1611 ($\text{C}=\text{N}$) ; 1597 ($\text{C}=\text{N}$)pyridine; 1518 ; 1469 ; 1446 ; 1417 ; 1376 ; 1340 ; 1162 ; 1105 ; 1021 ; 795.

Λ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 27 ; Quinze jours après : 54 $\mu_{\text{eff}} = 8,16\ \mu\text{B}$.

C7-3 $\{[\text{Co}_2(\text{L}^7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$: précipité vert R= 52%.

IR(cm^{-1}) : 3550 ; 3446 (H_2O) ; 1662($\text{C}=\text{O}$) ; 1620($\text{C}=\text{N}$) ; 1620($\text{C}=\text{N}$)pyridine ; 1497 ; 1419 ; 1383 ; 1292 ; 1154 ; 1103 ; 1076 ; 1034 ; 972 ; 936 ; 771.

Anal. El. [Trouvé (calculé)] : C : 47,85 (48,27) ; H : 5,22 (5,16) ; N : 15,12% (15,35%). Formule $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{Co}_2\text{N}_{12}\text{O}_{14}$. $\mu_{\text{eff}} = 7,75\ \mu\text{B}$.

C7-4 $\{[\text{Ni}_2(\text{L}^7)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$: précipité jaune R= 49%.

IR(cm^{-1}) : 3430 (H_2O) ; 1750 (f) ; 1650 ($\text{C}=\text{O}$) ; 1600 ($\text{C}=\text{N}$) ; 1550; 1500; 1400; 1360; 1280; 1190; 1120; 1030; 952; 780; 650. Λ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, DMF) : solution fraîche :

5 ; Quinze jours après : 6 **Anal. El.** [Trouvé (calculé)] : C : 47,51 (46,75) ; H : 5,26 (5,36) ; N : 15,11 % (14,88%). Formule brute $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{N}_{12}\text{Ni}_2\text{O}_{15}$. $\mu_{\text{eff}} = 6,88\ \mu\text{B}$.

C7-5 $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$: précipité vert R= 36%.

Anal. El. [Trouvé (calculé)] : C : 43,02 (42,82) ; H : 4,29 (4,39) ; N : 16,85 % (16,65%). Formule brute $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{N}_{12}\text{O}_6$. **IR** (cm^{-1}) : 3436 (H_2O) ; 1668($\text{C}=\text{O}$) ; 1613 ($\text{C}=\text{N}$);

1596 (C=N)pyridine; 1495 ; 1442 ; 1420 ; 1385 ; 1366 ; 1320 ; 1215 ; 1165 ; 1115 ; 1106 ; 774 ; 706 cm^{-1} . Λ ($\Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 70 ; Quinze jours après : 70.

$\mu_{\text{eff}} = 3,62 \mu\text{B}$.

C7-6 $\{[\text{Zn}_2(\text{L}^7)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$: précipité blanc R= 40%.

IR (cm^{-1}) : 3401(H_2O) ; 1616 (C=O); 1593 (C=N); 1565 (C=N) pyridine; 1509 ; 1458 ; 1374 ; 1312 ; 1255 ; 1228 ; 1160 ; 1144 ; 1102 ; 1074 ; 1021; 965 ; 786 ; 752 ; 686, 635 cm^{-1} .

Λ ($\Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 5 ; Quinze jours après : 5 **Anal. El. [Trouvé (calculé)]** : C : 46,52 (46,20) ; H : 5,17 (5,29) ; N : 14,93 % (14,69%). Formule brute : $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{Zn}_2\text{N}_{12}\text{O}_{16}$

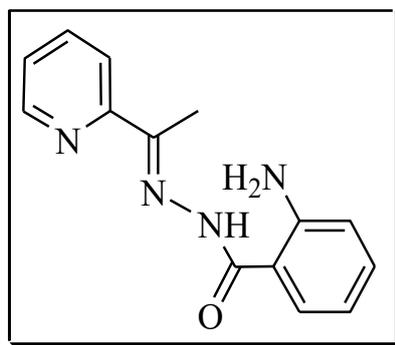
Tableau 18 : Rendement, point de fusion et couleur des complexes du ligand H₂L⁷

Sel métallique	Complexe	R (%)	PF(°C)	Couleur
Chlorure de Mn(II)	$[Mn_2(HL^7)(L^7)_2Cl]$: C7-1	50	210	Brune
Chlorure de Fe(III)	$[Fe_2(HL^7)(L^7)_2Cl]$: C7-2	41	> 260	Rouge
Chlorure de Co (II)	$\{[Co_2(L^7)_2].2H_2O\}$: C7-3	52	> 260	Verte
Acétate de Ni(II)	$\{[Ni_2(L^7)_2].3H_2O\}$: C7-4	49	> 260	Verte
Chlorure de Cu(II)	$\{[Cu_2(L^7)_2].2H_2O\}$: C7-5	36	> 260	Verte
Acétate de Zn(II)	$\{[Zn_2(L^7)_2].4H_2O\}$: C7-6	40	> 260	Blanche

Tableau 19 : Récapitulation des données microanalyse, point de fusion, conductimétrie et magnétisme

Complexes	Données de la microanalyse					
	%C Calc. (Trouv.)	%H Calc. (Trouv.)	%N calc. (Trouv.)	Point de fusion	Conduc- timétrie	μ_{eff} (μB)
$\{[Mn_2(L^7)_2].3H_2O\}$: C7-1 $C_{36}H_{36}Mn_2N_{12}O_4.3H_2O$	42,79 (42,87)	4,59 (4,61)	16,63 (16,73)	>260	Neutre	11,84
$\{[Fe_2(L^7)_2].3H_2O\}$: C7-2 $C_{36}H_{36}Cl_2Fe_2N_{12}O_4.3H_2O$	39,92 (40,59)	4,28 (4,16)	15,52 (15,78)	>260	Neutre	11,82
$\{[Co_2(L^7)_2].2H_2O\}$: C7-3 $C_{36}H_{36}Co_2N_{12}O_4.2H_2O$	48,27 (47,85)	5,28 (5,22)	15,35 (15,12)	>260	Neutre	15,87
$\{[Ni_2(L^7)_2].3H_2O\}$: C7-4 $C_{36}H_{36}Ni_2N_{12}O_4.3H_2O$	46,75 (47,51)	5,36 (5,26)	14,88 (15,11)	>260	Neutre	6,98
$\{[Cu_2(L^7)_2].2H_2O\}$: C7-5 $C_{36}H_{36}Cu_2N_{12}O_4.2H_2O$	42,82 (43,02)	4,39 (4,29)	16,65 (16,85)	>260	Neutre	3,62
$\{[Zn_2(L^7)_2].4H_2O\}$: C7-6 $C_{36}H_{36}Zn_2N_{12}O_4.3H_2O$	46,20 (46,52)	5,29 (5,17)	14,69 (14,93)	>260	Neutre	0

9. Préparation des complexes de métaux de transition à partir du ligand H_3L^8



Mode opératoire général:

Dans un ballon de 50 mL contenant 10 mL d'éthanol dissoudre sous reflux 254,3 mg (1,0 mmol) du ligand H_3L^8 . On obtient une solution jaune. Introduire lentement sous agitation, une solution de 10 mL d'éthanol contenant du $MCl_2 \cdot xH_2O$ (1 mmol) avec $M = Mn, Ni, Cu$ ou Zn . Le mélange résultant est porté à reflux pendant environ deux heures et la suspension est refroidie à température ambiante avant d'être filtrée. Le précipité est lavé avec de l'éthanol à froid puis de l'acétone avant d'être séché à l'air. Le solide obtenu est dissous dans du Diméthylformamide (DMF), la solution obtenue est laissée en évaporation lente. Des monocristaux de complexes $\{[Mn(H_2L^8)_2] \cdot H_2O\}$ avec ($M = Mn$ et $M = Zn$), de $\{[Ni(H_2L^8)_2] \cdot DMF \cdot H_2O\}$, et de $\{[Cu_2(H_2L^8)_2(\mu-Cl)_2] \cdot DMF \cdot H_2O\}$ sont obtenus et sont analysés par diffraction aux rayons-X.

C8-1 $\{[Mn(H_2L^8)_2] \cdot H_2O\}$: Couleur jaune. $R = 86 \%$

IR (KBr, cm^{-1}): 3342 [$\bar{\nu}_{NH_2}$]; 1626 [$\bar{\nu}_{C=O}$]; 1595 [$\bar{\nu}_{C=N}$], 1463 [$\bar{\nu}_{(C=N)_{py}}$ et $\bar{\nu}_{(C=C)_{Ar}}$], 1248 [$\bar{\nu}_{(C-O)}$]. **UV-Vis (λ , nm) (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$):** 345(0,77), 415(0,016). **Anal. El. [Trouvé (calculé)] :** C : 59,87 (59,89) ; H : 4,65 (4,67) ; N : 19,93 % (19,96 %). **Formule brute :** $C_{28}H_{26}N_8MnO_2$ μ_{eff} (μ_B) = 5,88. **Λ ($\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$, DMF) :** solution fraîche : 30 ; Quinze jours après : 35

C8-2 $[Ni(H_2L^8)_2] \cdot DMF \cdot 0.42H_2O$: précipité vert. $R = 52 \%$. **IR (KBr, cm^{-1}):** 3296 $\bar{\nu}_{NH_2}$; 1622 $\bar{\nu}_{C=O}$; 1595 $\bar{\nu}_{C=N}$, 1467 $\bar{\nu}_{(C=N)_{py}}$ et $(C=C)_{Ar}$, 1256 $\bar{\nu}_{(C-O)}$. **UV-Vis (λ , nm) (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$):** 401(3), 555(0,301), 729(0,554), 935(0,745). **Anal. El. [Trouvé (calculé)] :** C : 57,72

(57,65) ; H : 5,25 (5,28) ; N : 19,49 % (19,52%). Formule brute : $C_{31}H_{33,84}N_9NiO_{3,42}$. μ_{eff} (μ_B) = 2,81. Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 27 ; Quinze jours après : 29

C8-3 $\{[CuCl(H_2L^{\delta})]_2 \cdot (DMF) \cdot H_2O\}$: précipité vert R = 92 %.

IR (KBr, cm^{-1}): 3284 $\bar{\nu}_{\text{NH}_2}$; 1620 $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{C}-\text{O}}$; 1592 $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{N}}$, 1461 $\bar{\nu}_{(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}}$ et $(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$, 1244 $\bar{\nu}_{(\text{C}-\text{O})}$.

UV-Vis (λ , nm) (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 293(3), 358(3), 461(3), 615(0,19).

Anal. El. [Trouvé (calculé)] : C : 47,72 (47,88) ; H : 4,37 (4,28) ; N : 16,33 % (16,21%).

Formule brute : $C_{31}H_{33}N_9Cu_2Cl_2O_3$.

μ_{eff} (μ_B) = 1,74.

Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 30 ; Quinze jours après : 33

C8-4 $[Zn(H_2L^{\delta})_2]$: précipité jaune R = 83 %..

IR (KBr, cm^{-1}): 3342 $\bar{\nu}_{\text{NH}_2}$; 1620 $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{C}-\text{O}}$; 1591 $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{N}}$, 1460 $\bar{\nu}_{(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}}$ et $\bar{\nu}_{(\text{C}=\text{C})_{\text{Ar}}}$, 1248 $\bar{\nu}_{(\text{C}-\text{O})}$.

Anal. El. [Trouvé (calculé)] : C : 58,78 (58,80) ; H : 4,57 (4,58) ; N : 19,54 % (19,59%).

Formule brute : $C_{28}H_{26}N_8ZnO_2$. Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, DMF) : solution fraîche : 31 ; Quinze jours après : 32

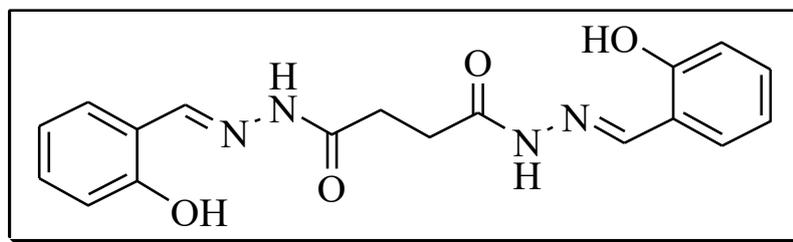
Tableau 20: Données micro analytiques des complexes C8

Complexes	Données de la microanalyse			P. fusion °C
	%C Calc.(Trouv.)	%H Calc.(Trouv.)	%N Calc.(Trouv.)	
$\{[Mn(H_2L^{\delta})_2] \cdot H_2O\}$ C8-1	59,89(59,87)	4,67(4,65)	19,96(19,93)	>260
$\{[Ni(H_2L^{\delta})_2] \cdot DMF \cdot 0,42H_2O\}$ C8-2	57,65(57,72)	5,28(5,25)	19,52(19,49)	>260
$\{[CuCl(H_2L^{\delta})]_2 \cdot (DMF) \cdot H_2O\}$ C8-3	47,88(47,72)	4,28(4,37)	16,21(16,33)	>260
$[Zn(H_2L^{\delta})_2]$ C8-4	58,80(58,78)	4,58(4,57)	19,59(19,54)	>260

Tableau 21 : Point de fusion et couleur des complexes du ligand H₃L⁸

Sel métallique utilisé	Complexe formé	R(%)	Couleur
Acétate de Manganèse (II)	{[Mn(H ₂ L ⁸) ₂]·H ₂ O} C8-1	86	Jaune
Acétate de nickel (II)	{[Ni(H ₂ L ⁸) ₂]·DMF·0,42H ₂ O} C8-2	52	Vert
Chlorure de cuivre (II)	{[CuCl(H ₂ L ⁸)] ₂ ·(DMF)·H ₂ O} C8-3	92	Vert
Acétate de zinc (II)	[Zn(H ₂ L ⁸) ₂] C8-4	83	Jaune

10. Préparation des complexes de métaux de transition à partir du ligand H₄L⁹



Mode opératoire général:

La préparation des complexes à partir du ligand H₄L⁹ consiste à mettre en suspension 0,5 mmole du ligand dans 20 mL d'éthanol, on y ajoute 1mmol de LiOH·H₂O et une 1 mmole de MX₂·nH₂O (avec M = Mn, Co, Ni, Cu et Zn et X= Cl ou OAc). Le mélange est agité sous reflux et instantanément il change de couleur. L'agitation est maintenue pendant deux heures et la couleur de la suspension reste inchangée. Au refroidissement, un précipité est récupéré par filtration. Les filtrats des différents précipités sont mis en évaporation lente. Les précipités sont lavés avec de l'éther diéthylique (2 x 5 mL) puis sont séchés à l'air libre. On obtient un rendement de plus de 50 %.

C9-1{[Mn₂(H₂L⁹)₂]·2H₂O}: précipité rose R= 60%. **IR (KBr, cm⁻¹):** 3427, 1716, 1602, 1391, 1245, 1152, 889, 756 cm⁻¹. **Anal. El. [Trouvé (calculé)] :** C : 50,62 (50,58) ; H : 8,52 (8,49) ; N : 13,02 % (13,11%). Formule brute : C₃₆H₇₂Mn₂N₈O₈. **μ_{eff} (μ_B) = 8,87.**

C9-2{[Co₂(H₂L⁹)₂]·2H₂O}: précipité rouge R= 61% après purification. **IR (KBr, cm⁻¹):** 3429 ; 2360 ; 1627 ; 1599 ; 1531, 1444 ; 1363 ; 1285 ; 1198 ; 902, 861 cm⁻¹. **Anal. El. [Trouvé (calculé)] :** C : 52,52 (52,57) ; H : 4,13 (3,92) ; N : 13,56 % (13,62%). Formule brute : C₃₆H₇₂Co₂N₈O₈. **μ_{eff} (μ_B) = 4,7.**

C9-3 $\{[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^9)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$: précipité vert R=72%. **IR (KBr, cm^{-1}):** 3576 ; 3429 ; 2360 ; 2342 ; 1725 ; 1540 ; 1463 ; 1443 ; 1391 ; 1369, 1290 ; 1205, 1130 ; 1073 ; 1040 ; 747 cm^{-1} . **IR/** 3421 ; 1720 ; 1602. **Anal. El. [Trouvé (calculé)] :** C : 50,20 (50,14) ; H : 8,47 (8,42) ; N : 13,08 % (12,99%). Formule brute : $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_8$. $\mu_{\text{eff}}(\mu_{\text{B}}) = 6,78$.

C9-4 $\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^9)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$: précipité vert R= 69%. **IR (KBr, cm^{-1}):** 3445 ; 3354 ; 2360, 2342 ; 1722 ; 1620 ; 1590 ; 1577 ; 1533 ; 1470 ; 1443 ; 1295 ; 1276 ; 1251 ; 1215 ; 1203 ; 1163 ; 1043 ; 1002 ; 970 ; 902 ; 768. **Anal. El. [Trouvé (calculé)] :** C : 59,87 (49,58) ; H : 8,40 (8,32) ; N : 13,02 % (12,85%). Formule brute : $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_8$. $\mu_{\text{eff}}(\mu_{\text{B}}) = 3,6$.

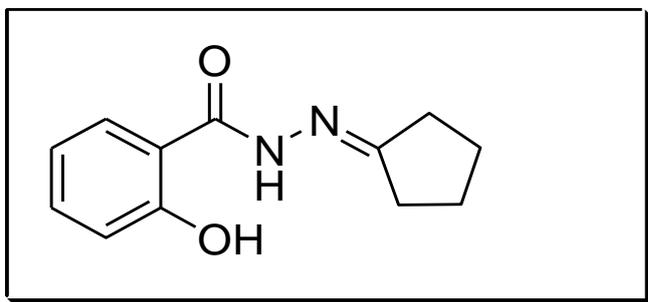
$\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^9)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ **C9-4 bis-** : précipité vert R=72%. **IR (KBr, cm^{-1}):** 3430; 3201; 1716; 1654; 1605; 1506; 1470; 1445, 1423; 1361; 1297; 1200; 1153; 1128; 1072; 1034; 1002; 957; 905; 854; 800; 754. **Anal. El. [Trouvé (calculé)] :** C : 49,60 (49,58) ; H : 8,37 (8,32) ; N : 12,89 % (12,85%). Formule brute : $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_8$. $\mu_{\text{eff}}(\mu_{\text{B}}) = 3,40$.

C9-5 $\{[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L}^9)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$: précipité vert R= 76%. **IR (KBr, cm^{-1}):** 3429; 3205; 3041; 1725; 1644; 1614; 1541; 1468; 1442; 1393; 1334; 1307; 1195; 1153; 1103; 1073, 1039; 995; 894; 853; 788; 755. **Anal. El. [Trouvé (calculé)] :** C : 49,42 (49,37) ; H : 8,30 (8,29) ; N : 12,85 % (12,79%). Formule brute : $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Zn}_2\text{N}_8\text{O}_8$

Tableau 22: Données de la microanalyse, conductimétrie et magnétisme à température constante

Complexes du ligand (H_4L^9)	R%	Données de la microanalyse			Point de fusion(°C)	Conductimétrie ($\Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$)	$\mu_{eff}(\mu B)$
		%C Calc.(Trouv.)	%H Calc.(Trouv.)	%N Calc.(Trouv.)			
$C_{18}H_{18}N_4O_4$ H_4L^9	82	60,91 (61,01)	5,08 (5,12)	15,90 (15,81)	247	-----	-----
$\{[Mn_2(H_2L^9)_2].2H_2O\}$ C9-1	92	50,58 (50,62)	8,49 (8,52)	13,11 (13,02)	>260	-----	8,87
$\{[Co_2(H_2L^9)_2].2H_2O\}$ C9-2	92	52,57 (52,52)	3,92 (4,13)	13,62 (13,56)	>260	-----	9,4
$\{[Ni_2(H_2L^9)_2].2H_2O\}$ C9-3	52	50,14 (50,20)	8,42 (8,47)	12,99 (13,08)	>260	36,24(15j après)	6,78
$\{[Cu_2(H_2L^9)_2].2H_2O\}$ C9-4	86	49,58 (49,48)	8,32 (8,40)	12,85 (13,02)	>260	-----	3,4
$\{[Cu_2(H_2L^9)_2].2H_2O\}$ C9-4bis	92	49,58 (49,60)	8,32 (8,37)	12,85 (12,89)	>260	-----	3,60
$\{[Zn_2(H_2L^9)_2].2H_2O\}$ C9-5	92	49,37 (49,42)	8,29 (8,30)	12,79 (12,85)	>260	-----	0

12. Préparation des complexes de métaux de transition à partir du ligand H₂L¹¹



Mode opératoire général:

Dans un ballon de 250 mL contenant 20 mL d'éthanol, on introduit 0,15 g (0,687 mol) du ligand H₂L¹¹. A cette suspension on y ajoute 0,6877 mmol de M(OAc)₂.xH₂O (avec M = Ni, Mn, Zn). L'ensemble est agité à température ambiante pendant deux heures puis le solide est récupéré par filtration puis lavé avec de l'éther diéthylique avant de le sécher dans un dessiccateur. Les températures de fusion de ces complexes sont supérieures à 260°C.

Tableau 23 : Point de fusion et couleur des complexes du ligand H₄L⁹

Sel métallique utilisé	Complexe formé	R(%)	PF(°C)	Couleur
Chlorure de manganèse (II)	{[Mn ₂ (H ₂ L ⁹) ₂]} C9-1	60	> 260	Rose
Chlorure de cobalt (II)	{[Co ₂ (H ₂ L ⁹) ₂]} C9-2	61	> 260	Rouge
Chlorure de cobalt (II)	{[Ni ₂ (H ₂ L ⁹) ₂]} C9-3	72	> 260	Vert
Chlorure de cuivre (II)	{[Cu ₂ (H ₂ L ⁹) ₂]} C9-4	69	> 260	Vert
Acétate de cuivre (II)	{[Cu ₂ (H ₂ L ⁹) ₂]} C9-4 bis	72	> 260	Vert
Acétate de zinc (II)	{[Zn ₂ (H ₂ L ⁹) ₂]} C9-5	70	> 260	Jaune-orange

Tableau 24 : Point de fusion et couleur des complexes du ligand H₂L¹¹

Sel métallique	Complexe	R (%)	PF(°C)	Couleur
Acétate de Mn (II)	{[MnL ¹¹ (OAc)]·2H ₂ O·C ₂ H ₆ O} ₂ C10-1	76	> 260	Verte
Acétate de Ni(II)	{[NiL ¹¹ (OAc)]·2H ₂ O} ₂ C10-2	76	> 260	Verte
Acétate de Zn(II)	{[ZnL ¹¹ (OAc)]·2H ₂ O} ₂ C10-3	76	> 260	Verte

C10-1 {[MnL¹¹(OAc)]·2H₂O·C₂H₆O}₂: **IR (fente en diamant, cm⁻¹)** : 3140 ; 2977 ; 1650 ; 1604 ; 1582 ; 1524 ; 1451 ; 1410 ; 1334 ; 1297 ; 1255 ; 1185 ; 1149 ; 1040 ; 761 cm⁻¹. **μ_{eff} (μ_B) = 4,59**

C10-2 {[NiL¹¹(OAc)]·2H₂O}₂: **IR (fente en diamant, cm⁻¹)** : 3166 ; 2954 ; 2922 ; 2887 ; 1650 ; 1611 ; 1584 ; 1520 ; 1461 ; 1412 ; 1335 ; 1296 ; 1149. Le spectre Uv-visible indique des bandes à 315, 367, 680, 775 nm. **μ_{eff} (μ_B) = 4,24**

C10-3 {[ZnL¹¹(OAc)]·2H₂O}₂: **IR (fente en diamant, cm⁻¹)** : 3153 ; 3060 ; 2955 ; 2920 ; 1650 ; 1613 ; 1586 ; 1524 ; 1460 ; 1413 ; 1335 ; 1297 ; 1257 ; 1150 ; 761 cm⁻¹.

Tableau 25 : Analyse élémentaire des complexes du ligand H₂L¹⁰

Composé	% calculé			% trouvé		
	C	H	N	C	H	N
C10-1	50,57	5,94	7,86	50,60	5,97	7,89
C10-2	49,90	5,34	8,31	49,71	5,46	8,28
C10-3	48,93	5,28	8,15	49,73	5,25	8,30

**RESULTATS ET INTERPRETATIONS DES DONNEES
SPECTROSCOPIQUES DES LIGANDS**

IV INTERPRETATION DES RESULTATS DES LIGANDS

1. Interprétation des résultats du ligand H_4L^0

Sur le spectre IR, Il apparaît une bande intense à 1663 cm^{-1} qui est caractéristique de la fonction C=O. L'apparition d'une nouvelle et unique bande à 1619 cm^{-1} correspondant à la vibration $\bar{\nu}(C=N)$ [1] montre que la réaction de condensation a eu bien lieu et que la fonction amide ne s'est pas iminolisée à l'état solide. La bande à 1262 cm^{-1} est attribuée à la vibration $\bar{\nu}(C-O)$ phénolique tandis que celle qui sort à 1536 cm^{-1} est attribuée à la vibration $\bar{\nu}(C=C)$ du noyau aromatique. Nous observons également des bandes larges entre 3277 et 3149 cm^{-1} que nous attribuons aux vibrations $\bar{\nu}(OH)$ et $\bar{\nu}(NH)$ du ligand [2]. (**figure 1**).

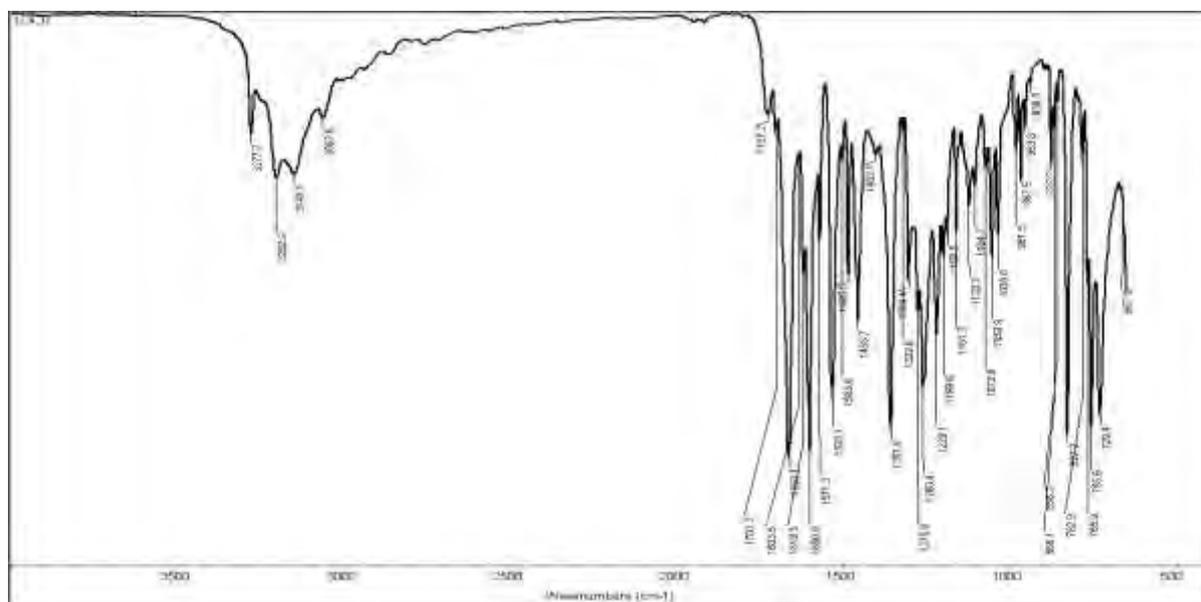


Figure 1 : Spectre infrarouge du ligand H_4L^0

La structure du ligand est représentée sur le **schéma 3**. Le spectre RMN du 1H (**figure 2**), révèle un signal sous forme de singulet à 12,6 ppm qui est attribué au proton phénolique $-OH$ (2H). Le signal à 11,01 ppm est attribué au proton de $H-O-C=N$ qui est issu de l'iminoisation de la fonction $H-N-C=O$ (2H). Le signal à 8,82 ppm sous forme de singulet est attribué au proton $HC=N$ (2H), tandis que les signaux qui apparaissent entre (6,93-6,94), (7,34-7,31) et (7,55-7,57) ppm sous forme de multiplet sont attribués aux protons des noyaux aromatiques. Le spectre RMN du carbone ^{13}C (**figure 3**) révèle un signal à 166,88 ppm que l'on attribue au carbone du groupement (CO). Le signal à 157,55 ppm est attribué à l'atome de carbone C4 du noyau phénol. Les signaux à 155,82 et 150,94

ppm sont respectivement attribués aux carbones quaternaire C3 et iminique C2. Les signaux à 132,00 et 131,63 ppm sont attribués respectivement aux atomes de carbone C5 et C8. A 129,28 et 128,61 ppm apparaissent respectivement les signaux caractéristiques des atomes de carbone C6 et C7. Sur le spectre on note plus de signaux que d'atomes de carbone ; ceci s'explique par l'équilibre amide-iminol qui influe sur certains atomes de carbone. [3-5]. La RMN ^{13}C {DEPT 135} (**Figure 4**) permet de différencier les carbones primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires.

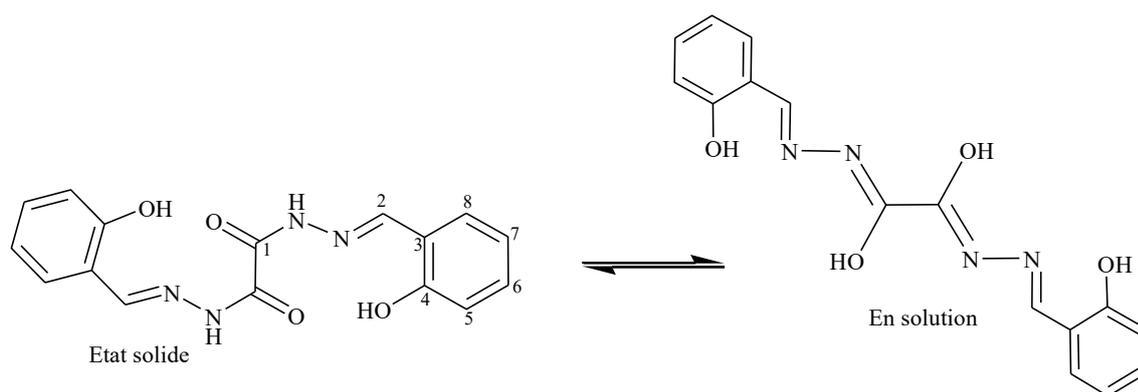


Schéma 3: Structure du ligand H_4L^0 en équilibre tautomère

Tableau 26 : Données RMN du ligand H_4L^0

^1H (DMSO)				^{13}C (DMSO)	
δ (ppm)	Multiplicité	Intégrale	Attribution	δ (ppm)	Attribution
12,6	S	2	-OH (phénol)	166,88	C1
11,01	S	2	HO-C=N	157,55	C4
8,82	S	2	HC=N	155,82	----
7,55-7,57	D	2	H-Ar	150,94	C2
7,34-7,31	T	2	H-Ar	132,00	C6
6,93-6,94	M	4	H-Ar	131,63	C8
				129,28	-----
				128,61	-----
				119,44	C7
				118,60	C3
				116,44	C5

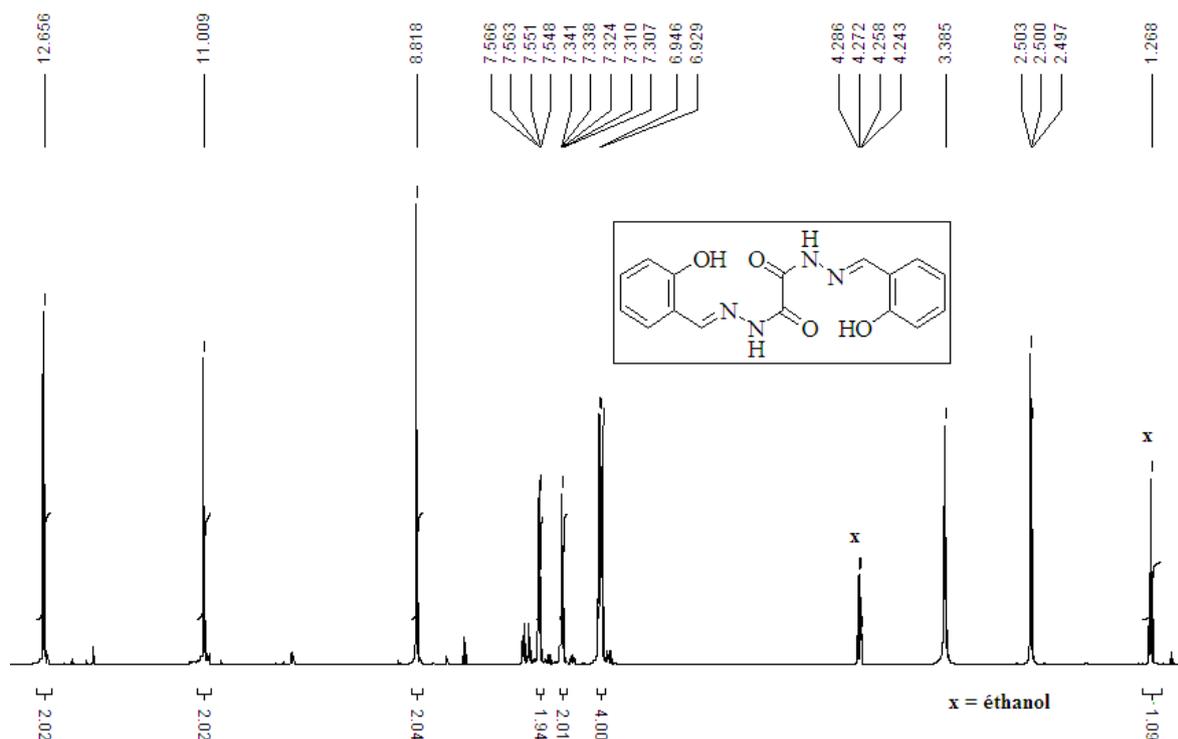


Figure 2 : Spectre RMN 1H du ligand H_4L^0 .

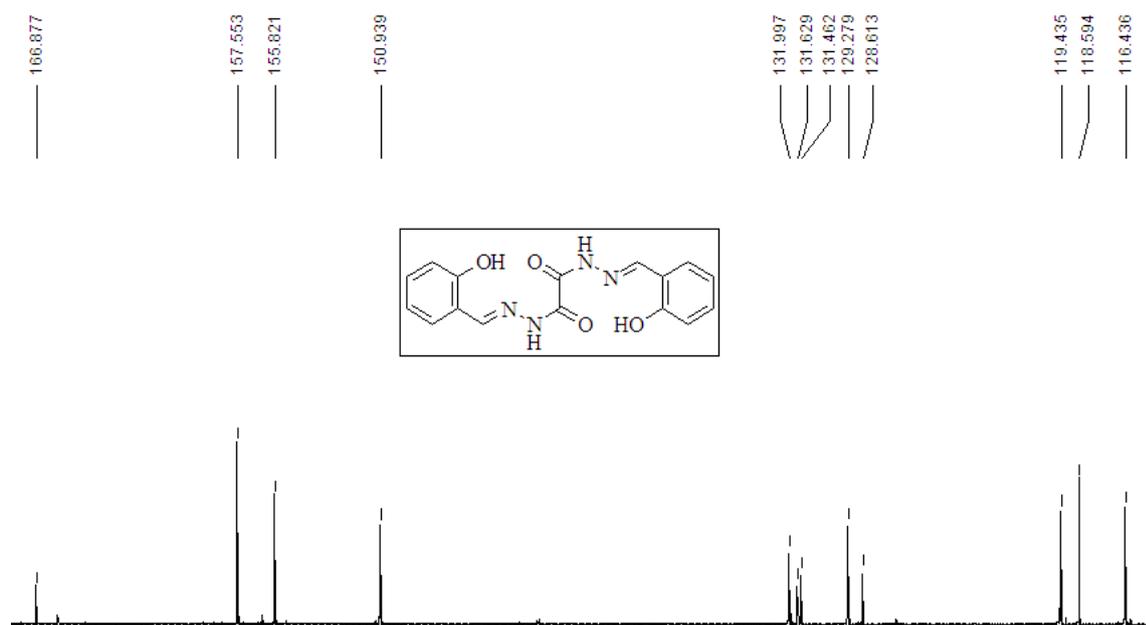


Figure 3 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_4L^0 .

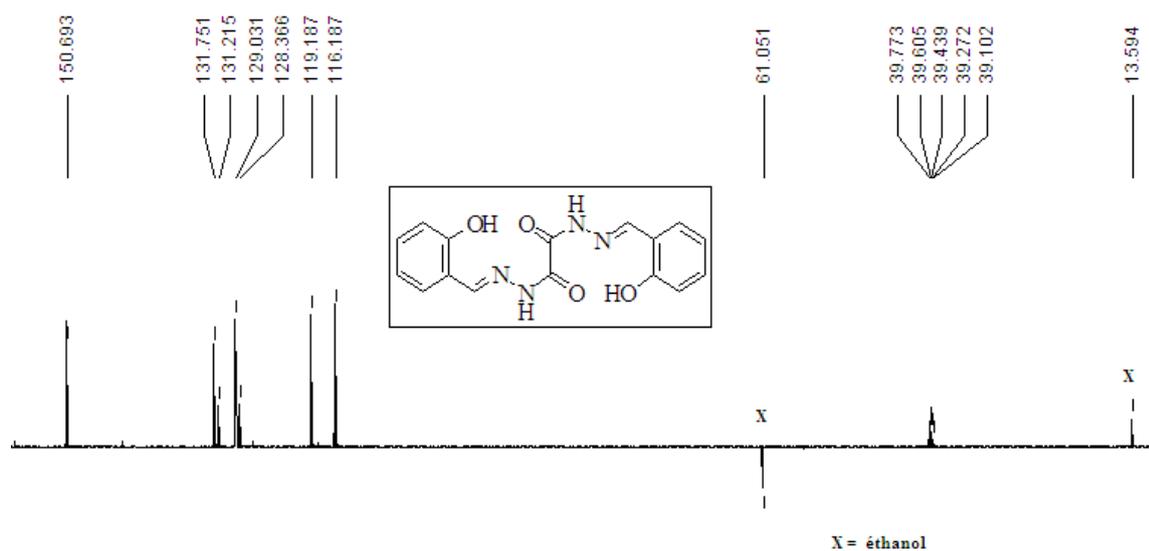


Figure 4 : Spectre RMN ^{13}C {DEPT 135} du ligand H_4L^0 .

2. Interprétation des résultats du ligand H₄L¹

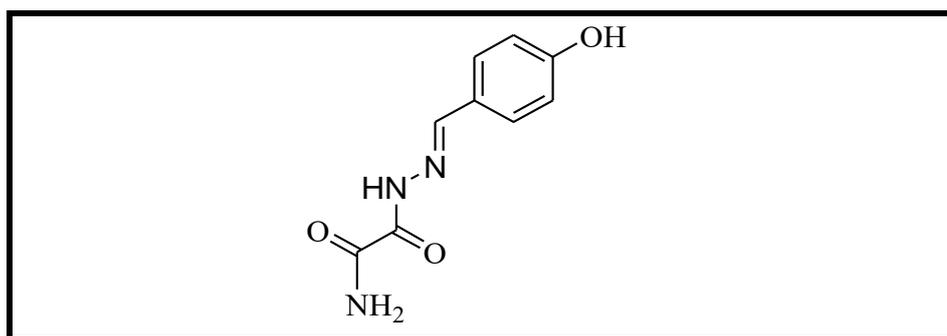


Schéma 4 : Structure du ligand H₄L¹

Le spectre infrarouge (**figure 5**) de ce ligand montre une bande forte à 1666 cm⁻¹ correspondant à la vibration $\bar{\nu}_{C=O}$ et à celle de la fonction imine résultant de la réaction de condensation entre l'hydrazide et le para hydroxybenzaldéhyde. On note la présence d'autres bandes à 1610 ; 1591 et 1542 cm⁻¹ qui sont respectivement attribuées aux vibrations $\bar{\nu}_{C-O}$, $\bar{\nu}_{C-N}$ et $\bar{\nu}_{C=C_{ar}}$. La bande à 1286 cm⁻¹ est attribuable à la vibration $\bar{\nu}_{C-O}$ de la fonction phénol. Vers les nombres d'ondes les plus élevés, on note deux bandes moyennes à 3392 cm⁻¹ et à 3245 cm⁻¹ qui sont attribuées aux vibrations du ligand $\bar{\nu}(N-H)$ des groupes (NH₂) et NH ainsi que $\bar{\nu}(O-H)$ du phénol.

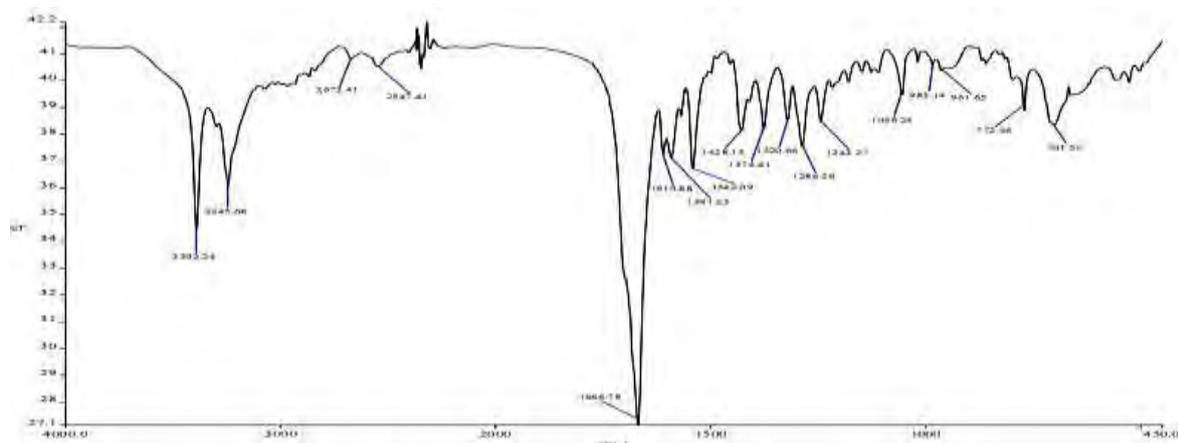


Figure 5 : Spectre infrarouge du ligand H₄L¹

Le spectre RMN ¹H (**figure 6**) de ce ligand révèle une série de signaux dont le plus large est à 3,672 ppm, il correspond au signal des groupes (NH₂). Sur ce ligand, il existe deux types de protons acides. L'un des signaux est à 12,40 ppm, il s'agit de celui de la fonction (OH) et l'autre à 8,58 ppm que l'on attribue au (NH). Le singulet apparaît à 8,96 ppm est attribué à (CH=N). Entre 8,050 et 8,29 ppm, on note la présence des signaux des CH aromatiques.

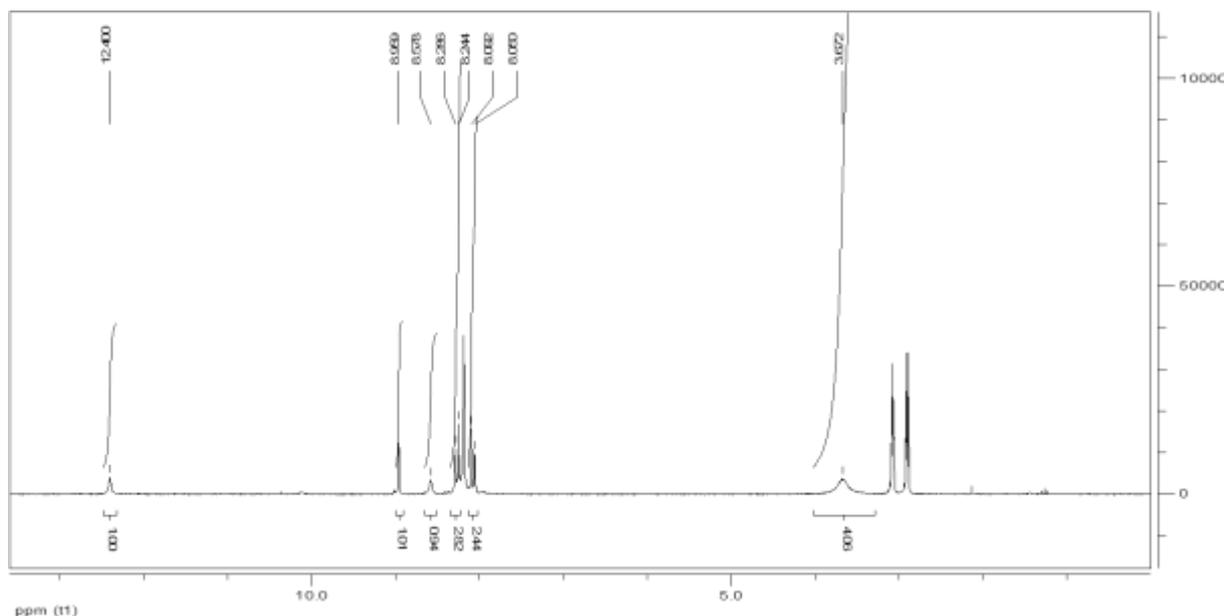


Figure 6 : Spectre RMN ^1H du ligand H_4L^1

En RMN ^{13}C (**figure 7**), on note des signaux qui correspondent à la molécule de ce ligand. Ainsi à 127,61 et 130,125 ppm nous avons deux signaux qui correspondent aux carbones CH du noyau aromatique. Pour les carbones quaternaires du noyau aromatique, on note leurs signaux à 132,77 et 138, 672 ppm. Les signaux des carbones des fonctions imines et carbonyles sont repérés respectivement à 149,70 ; 157,33 et 167,17 ppm.

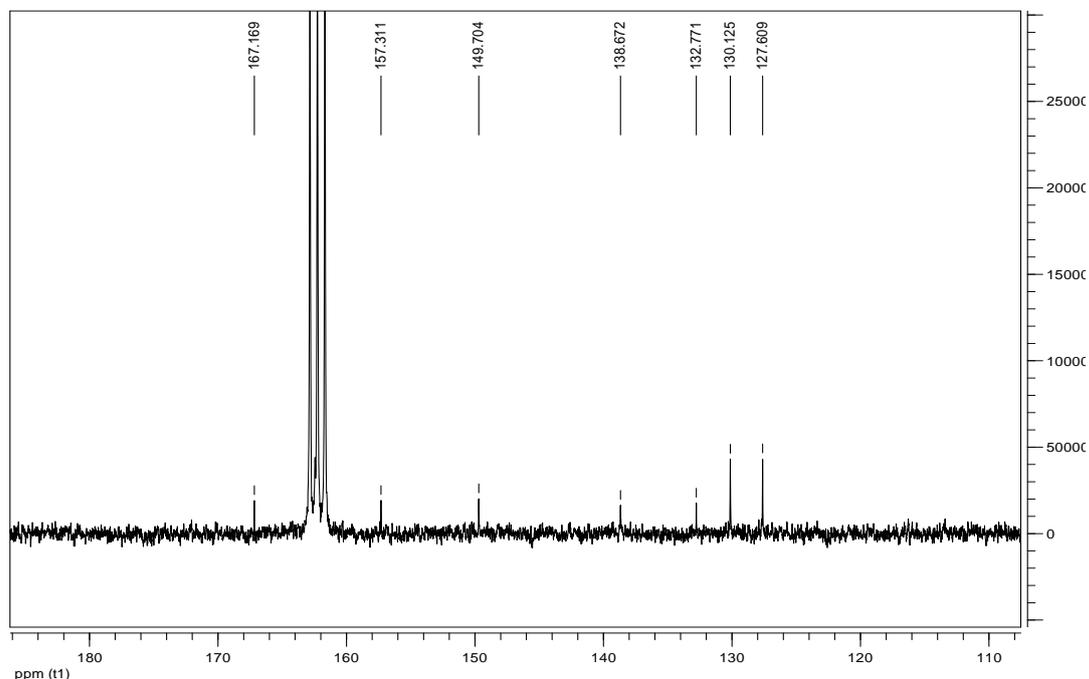


Figure 7 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_4L^1

Tableau 27 : Données RMN ^1H et ^{13}C du ligand H_4L^1 .

^1H (DMSO)				^{13}C (DMSO)	
δ (ppm)	Multiplicité	Intégrale	Attribution	δ (ppm)	Attribution
12,40	s	1	-OH (phénol)	167,17	C=O
8,96	s	1	HC=N	157,33	C=O
8,59	s	1	H-N	149,70	C=N
8,05-8,28	m	4	=CHAr	138,67	C _{Ar}
3,67	s	4	NH ₂	132,77	C _{Ar}
				130,13	CH _{Ar}
				127,61	CH _{Ar}

3. Interprétation des résultats du ligand H_6L^2

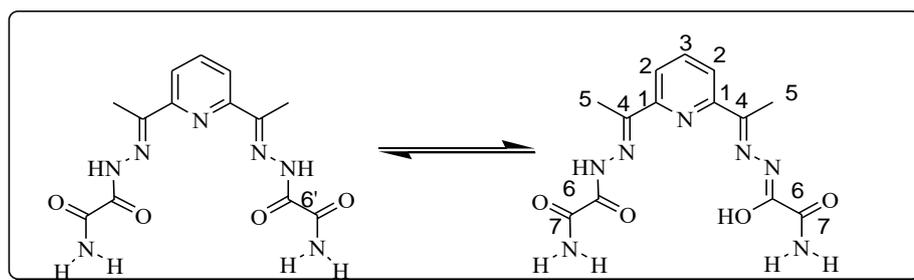


Schéma 5 : Structure du ligand H_6L^2 en équilibre tautomère

Le spectre IR enregistré (**figure 8**) dans le DMF montre dans la zone des hautes fréquences entre 3507 et 3257cm^{-1} deux bandes faibles attribuées à $\bar{\nu}_s$ et $\bar{\nu}_{as}$ de NH_2 . Une bande à 3612cm^{-1} attribuée à $\bar{\nu}(\text{O-H})$ des molécules d'eau libres [6]. Nous observons à 3257cm^{-1} une bande que l'on attribue à la fréquence $\bar{\nu}(\text{N-H})$ et à 1675cm^{-1} une bande intense attribuée à la vibration de $\bar{\nu}(\text{C=O})$ de l'amide. Les bandes entre 1537 et 1404cm^{-1} sont attribuées aux vibrations $\text{C}=\text{C}$ du squelette aromatique [5, 7, 8]. L'absorption assez intense à 1622cm^{-1} est attribuée à la vibration $\bar{\nu}(\text{C=N})$ imine [9-11].

Ce spectre présente également deux bandes moyennes à 992cm^{-1} [12-13] et à 1363cm^{-1} relatives respectivement à $\bar{\nu}(\text{N-N})$ azométhine et à la vibration de $\bar{\nu}(\text{C-N})$ du groupement amide. La disparition de la bande intense à 1705cm^{-1} qui correspond à la $\bar{\nu}(\text{C=O})$ du 2,6-diacétylpyridine et des bandes faibles vers 3200cm^{-1} correspondant aux vibrations $\bar{\nu}(\text{N-H})$ de l'hydrazine, corrélée à l'apparition d'une bande à 1622cm^{-1} attribuable à $\bar{\nu}(\text{C=N})$ confirment bien que la réaction de condensation a eu lieu.

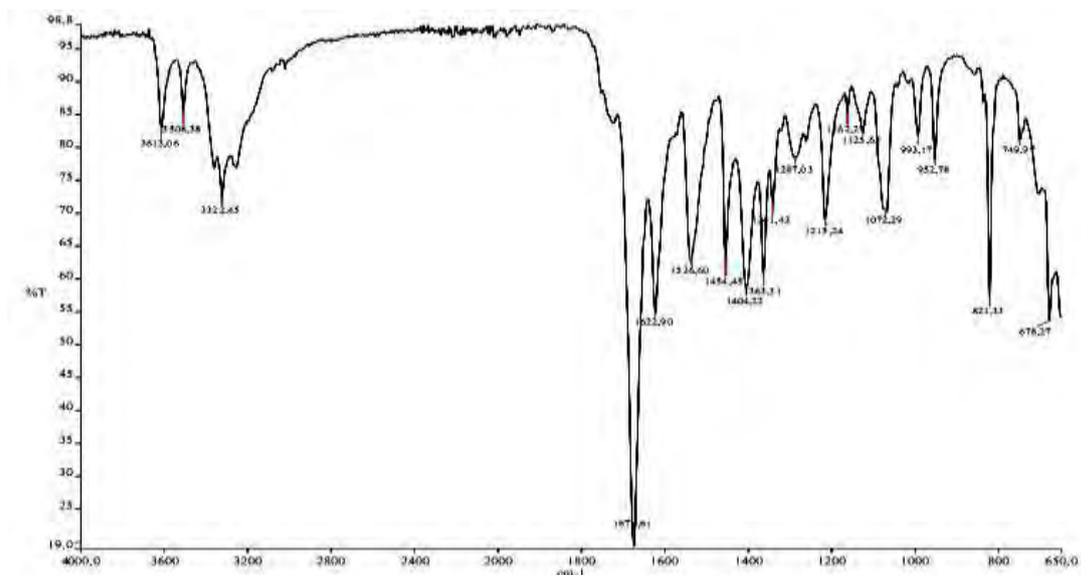


Figure 8 : Spectre infrarouge du ligand H_6L^2

Dans cet ensemble le nombre de protons obtenus à partir du spectre RMN 1H est supérieur d'une unité au nombre de proton de la molécule. Ceci s'explique par la présence d'un mélange de deux formes tautomériques du ligand en équilibre dans la solution. L'analyse du spectre RMN 1H (**figure 9**) enregistré dans le DMSO, révèle la présence de cinq singulets et de deux multiplets. Ces derniers sont repérés entre 7,94 et 8,08 ppm et sont attribués aux trois protons du noyau pyridine (m, 1H, CH_{py}) et (m, 2H, CH_{py}). A 2,49 ppm nous avons les signaux attribués aux protons méthyliques (s, 6H, CH_3)[14-15].

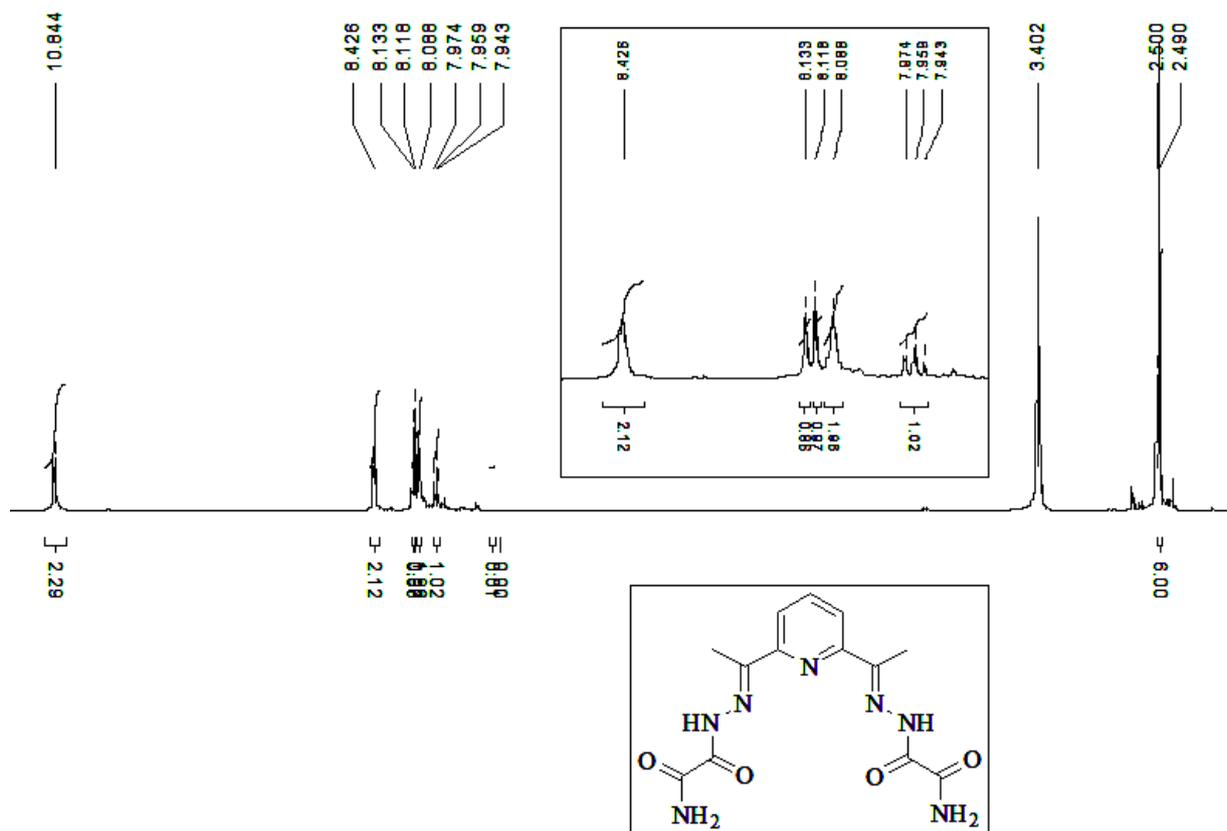


Figure 9 : Spectre RMN ^1H du ligand H_6L^2

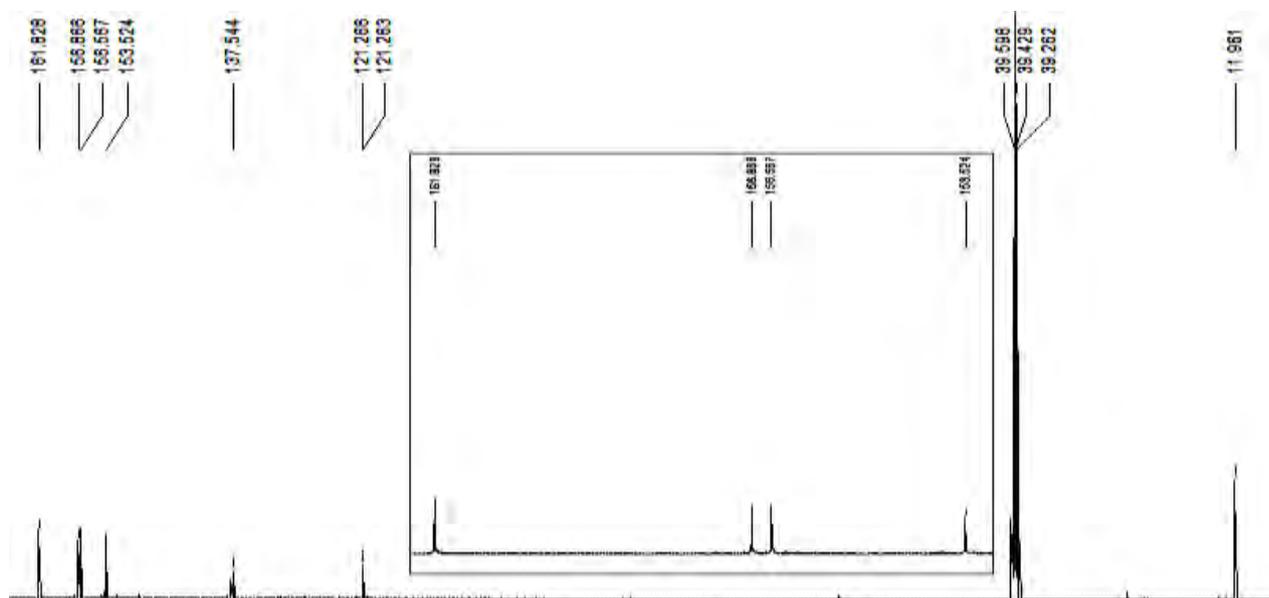


Figure 10 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_6L^2

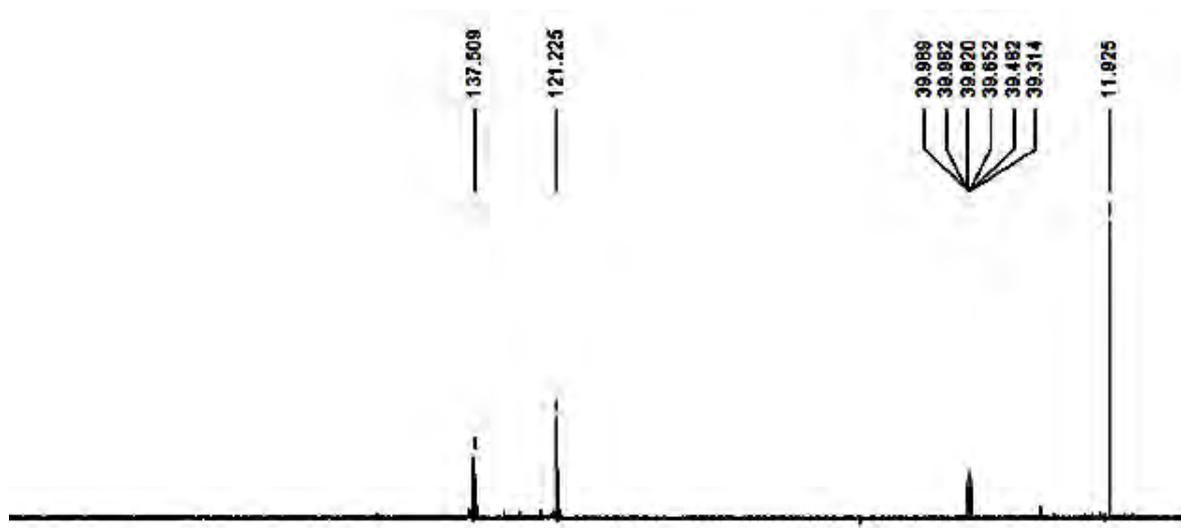


Figure 11 : Spectre RMN ^{13}C (DEPT 135) du ligand H_6L^2

RMN ^{13}C {DEPT135} (DMSO- D_6 , δ/ppm) : 11,96 (CH_3); 121,26 (CH_{py}); 137,54 (CH_{py}).

La comparaison des spectres (RMN ^{13}C , dms $-\text{d}_6$) (Figure 10) et DEPT 135° (Figure 11) nous a permis de confirmer que ce composé comporte quatre atomes de carbone quaternaire (ce sont les atomes présents sur le spectre RMN ^{13}C et absents sur le DEPT 135°) et trois atomes de carbone portant un nombre impair de proton dont deux sont tertiaires et le troisième est primaire. En effet dans la zone des champs faibles les quatre signaux sortent à 161,83, 156,87, 156,57 et 153,52 ppm et sont respectivement attribués aux atomes de carbone C6, C7, C1 et C4. L'atome du carbone méthylique et les deux autres atomes du noyau aromatique apparaissent à 11,3 et à 121, 26 puis à 137,54 ppm.

Tableau 28 : Données RMN ^1H et ^{13}C du ligand H_6L^2

^1H (DMSO)	^{13}C (DMSO)				
δ (ppm)	Multiplicité	Intégrale	Attribution	δ (ppm)	Attribution
10,84	s	2	HNH	161,83	C6
8,43	s	2	HNH	156,87	C7
8,13	s	1	HN	156,57	C1
8,12	s	1	HN	153,52	C4
8,08	m	2	= CH_{py}	137,54	C3
7, 94-7,97	m	1	= CH_{py}	121,26	C2
2,49	s	6	CH_3	11,96	C5

4. Interprétation des résultats du ligand H_4L^3

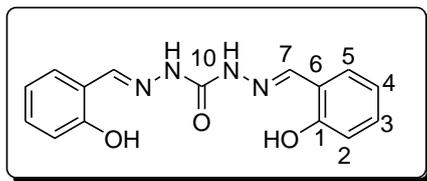
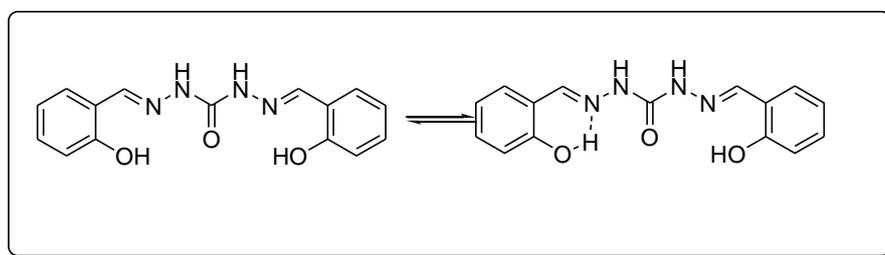


Schéma 6 : Structure du ligand H_4L^3 .

Le spectre infrarouge du ligand H_4L^3 (**figure 12**) présente plusieurs bandes d'absorption entre 3300 et 784 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées aux vibrations des fonctions présentes sur le squelette du ligand. Ainsi, à 3267 cm^{-1} , la bande est attribuée à la vibration $\bar{\nu}_{NH} + \bar{\nu}_{OH}$ de l'hydrazide. Une bande moyenne à 3056 cm^{-1} est attribuée aux vibrations C-H des noyaux aromatiques. A 2987 cm^{-1} nous avons une bande due à la fonction C-H de l'imine. La bande d'intensité moyenne située à 3267 cm^{-1} sur le spectre du ligand est attribuée à la vibration de valence du groupement OH phénolique associé par des liaisons hydrogène [16]. Deux bandes fortes à 1715 et 1684 cm^{-1} sont attribuées à la vibration C=O du carbonodihydrazide. Ces deux bandes indiquent que la molécule contient deux formes de C=O dues aux effets des interactions intramoléculaires. A 1622 cm^{-1} , on note la présence d'une bande forte que l'on attribue à l'absorption due au groupement C=N [17 – 19].

Les bandes d'absorption à 1584 , 1464 et 1401 cm^{-1} sont attribuées aux $\bar{\nu}_{C...C}$ des noyaux aromatiques alors que celles à 1273 et 1213 cm^{-1} sont dues aux liaisons C-O des phénols. A 1073 cm^{-1} , on note une bande moyenne qui peut être attribuée à la liaison N-N du dihydrazide.



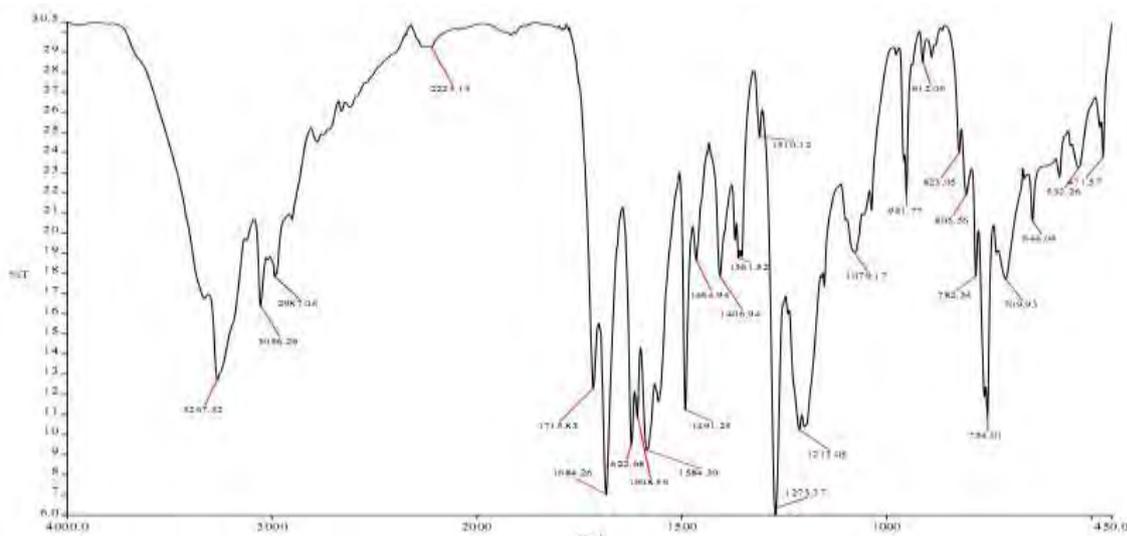


Figure 12 : Spectre infrarouge du ligand H_4L^3

Le spectre de la résonance magnétique nucléaire du proton 1H du ligand H_4L^3 (figure 13) enregistré dans du N, N-diméthylformamide indique à 11,18-11,19 ppm un signal assigné au proton OH. L'existence des protons NH dans cette structure indique que le ligand se présente sous sa forme amide [20, 21]. Les signaux 7,8 ppm et 8,73 ppm sous forme de singulets sont respectivement attribués aux deux protons NH et aux deux protons de l'imine [22, 23]. Les signaux sous forme de multiplets entre 7,02 et 7,5 ppm sont attribués aux huit protons des deux noyaux aromatiques.

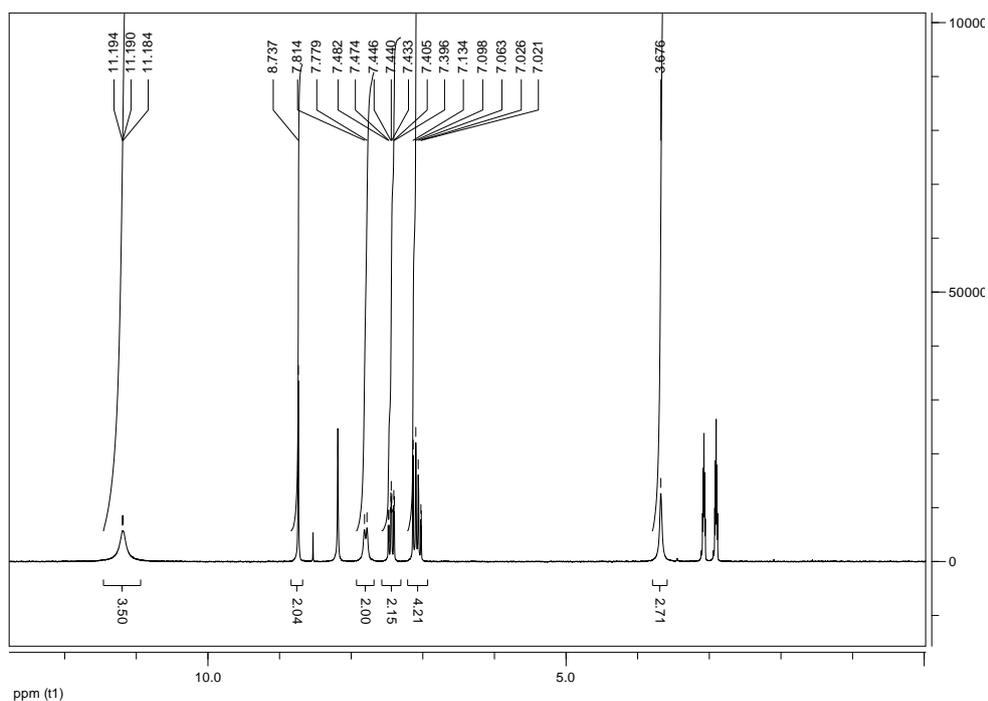


Figure 13 : Spectre RMN ^1H du ligand H_4L^3

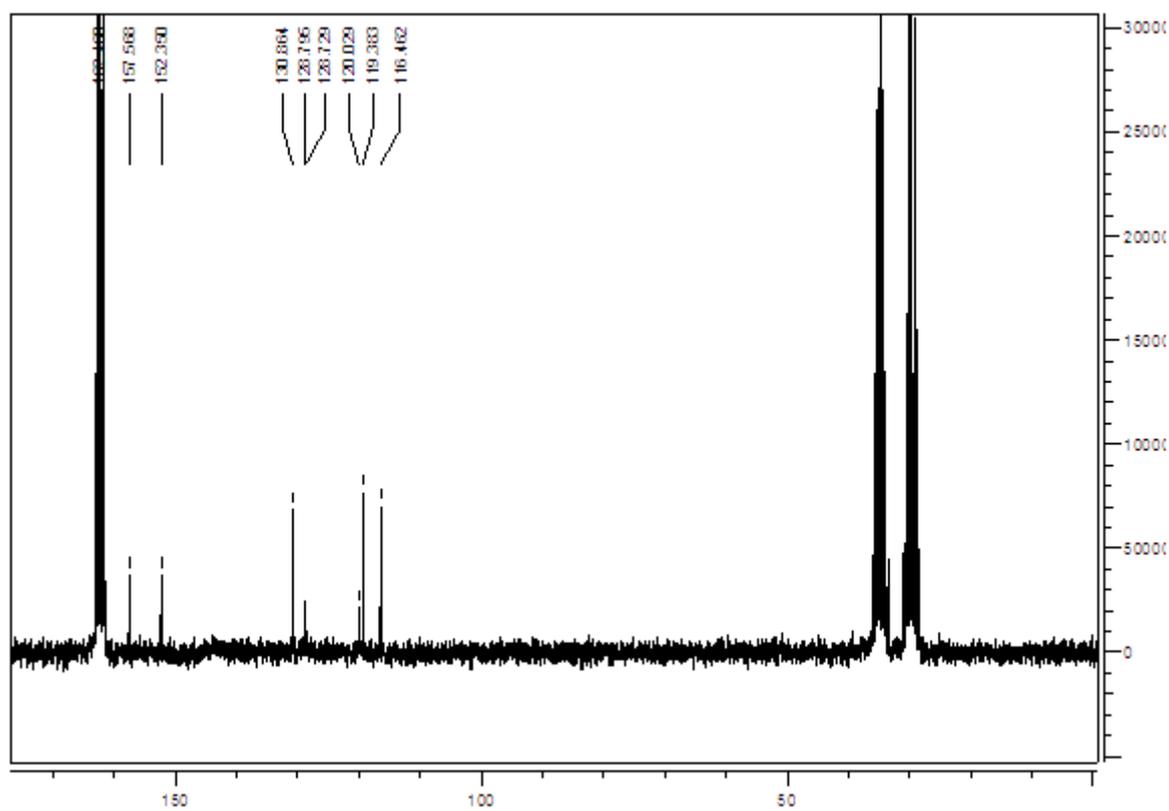


Figure 14 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_4L^3

Tableau 29 : Données RMN ^1H et ^{13}C du ligand H_4L^3

^1H (DMF)				^{13}C (DMF)	
δ (ppm)	Multiplicité	Intégrale	Attribution	δ (ppm)	Attribution
11,18-11,19	s	2	OH	157,568	C10
8,73	s	2	HC=N	152,350	C7
7,81 -7,79	s	2	NH	130,864	C1
7,48-7,47	m	2	CH_{Ar}	128,795	C3
7,45-7,44	m	2	CH_{Ar}	128,729	C5
7,40-7,02	m	4	CH_{Ar}	120,029	C4
				119,383	C6

5. Interprétation des résultats du ligand H_4L^4

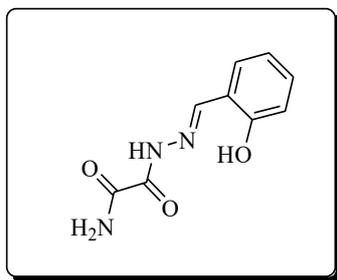


Schéma 7 : Structure du ligand H_4L^0

La caractérisation de ce ligand par la spectroscopie infrarouge (**figure 15**) nous a permis de situer les principales bandes d'absorption. Ainsi, il a été constaté que dans les nombres d'ondes élevés, les vibrations de groupes NH_2 et OH apparaissent distinctement. L'absorption due au groupe NH_2 sort à 3385 cm^{-1} alors que celle du groupe OH est notée à 3245 cm^{-1} . Elles correspondent aux vibrations de valences symétriques et antisymétriques pour le groupement NH_2 et aux vibrations du groupe OH . A 1658 cm^{-1} et 1619 cm^{-1} , on repère deux bandes fortes qui correspondent respectivement aux fréquences de vibration des groupes $C=O$ et délocalisé ($C\cdots O$). La vibration de la fonction imine qui est issue de la réaction de condensation entre la fonction aldéhyde du groupe salicylaldéhyde et l'hydrazone, est pointée à 1607 cm^{-1} . D'autres bandes de vibrations telles que celles des liaisons $C-H$ des groupes aromatiques, sont repérées vers 3000 cm^{-1} . Les vibrations à 1586 et 1351 cm^{-1} sont les vibrations du squelette aromatique. La fonction $C-O$ du groupe phénol a un nombre d'onde de 1264 cm^{-1} alors que celle de la $N-N$ est à 1044 cm^{-1} .

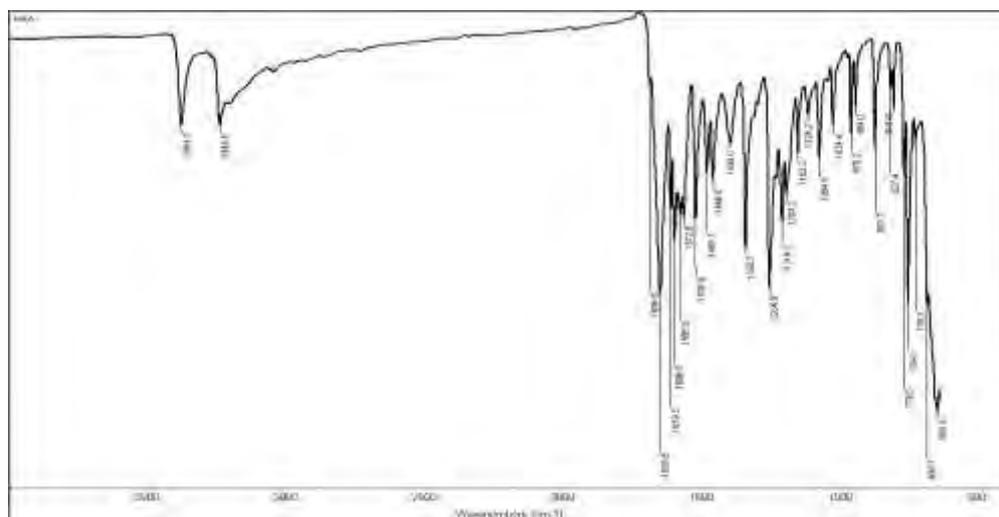


Figure 15 : Spectre infrarouge du ligand H_4L^4

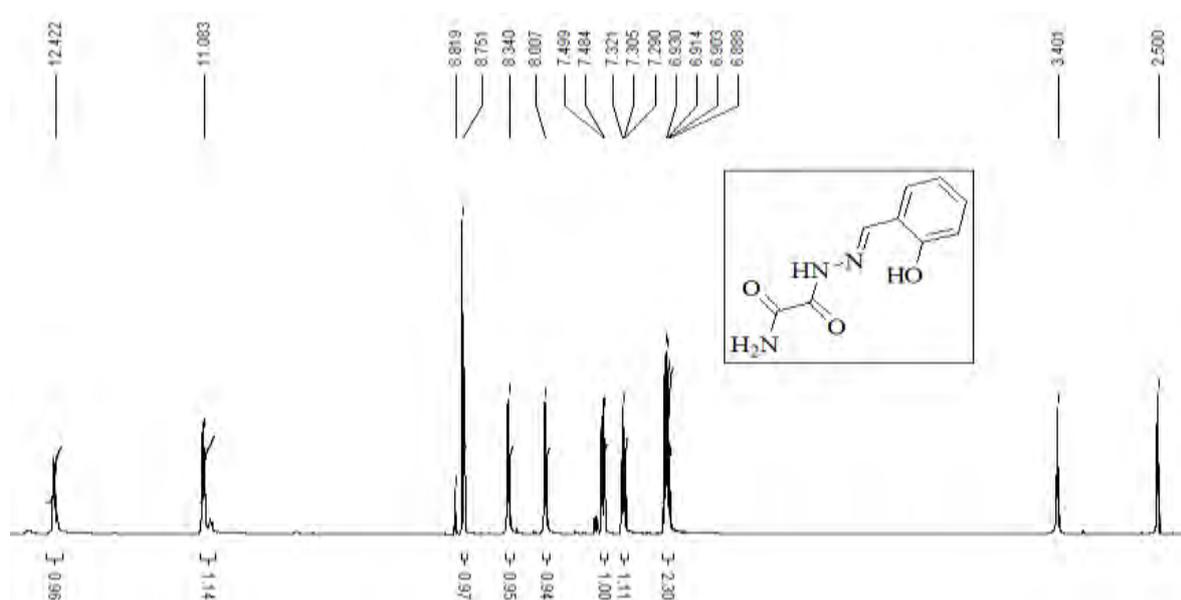


Figure 16 : Spectre RMN ¹H du ligand H₄L⁴

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone¹³ (figures 16, 17 et 18) sont enregistrés dans du diméthylsulfoxyde. Les différents signaux de ces spectres indiquent la formation du ligand H₄L⁴. Ainsi le spectre RMN ¹H révèle un ensemble de signaux entre 6,88 et 7,50 ppm, intégrant pour quatre protons du noyau aromatique. Les protons de la fonction imine ainsi que ceux des groupes NH, (NH₂) et OH ont été identifiés sur le spectre. Le proton de la fonction imine (HC=N) est repéré à 8,00 et à 8,34 ppm alors que celui du groupe NH de l'hydrazone est à 8,82 ppm. Le singulet à 11,08 ppm est attribué au proton iminol (N=C-OH). La présence sur le même spectre du proton iminol et celui de l'hydrazone montre l'existence des deux formes justifiant une iminolisation partielle de notre ligand. Le proton phénolique apparaît à 12,42 ppm alors que les protons du NH₂ de l'amide sont observés à 3,40 ppm.

Ces données de la RMN ¹H sont confirmées par celles obtenues du ¹³C. On note la présence de la fonction carbonyle avec son signal à 161,55 ppm. L'autre fonction carbonyle est sous forme d'iminole (=C-OH) est noté à 157,57 ppm. A 156,61 ppm, nous avons un signal correspondant à un carbone quaternaire, attribué au carbone portant la fonction (OH) du phénol. On note aussi la présence d'un signal à 150,78 ppm qui correspond à celui de la fonction imine (C=N). Tous les autres signaux apparus entre 131,85 et 116,46 ppm sont attribués aux carbones du cycle aromatique. A l'aide de la DEPT 135, nous avons identifié les carbones porteurs d'hydrogène et les carbones quaternaires. Ainsi, 131,85(s, CH_{Ar}) ; 129,56(s, CH_{Ar}) ; 119,42(s, CH_{Ar}) et 116,46(s,

CH_{Ar}) sont des carbones de type =CH alors que celui à 118,53(s, C_{Ar}) est un carbone quaternaire.

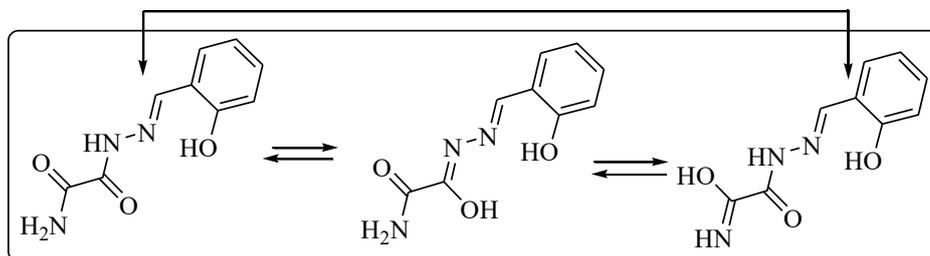


Schéma 8: Equilibre tautomère du ligand en solution

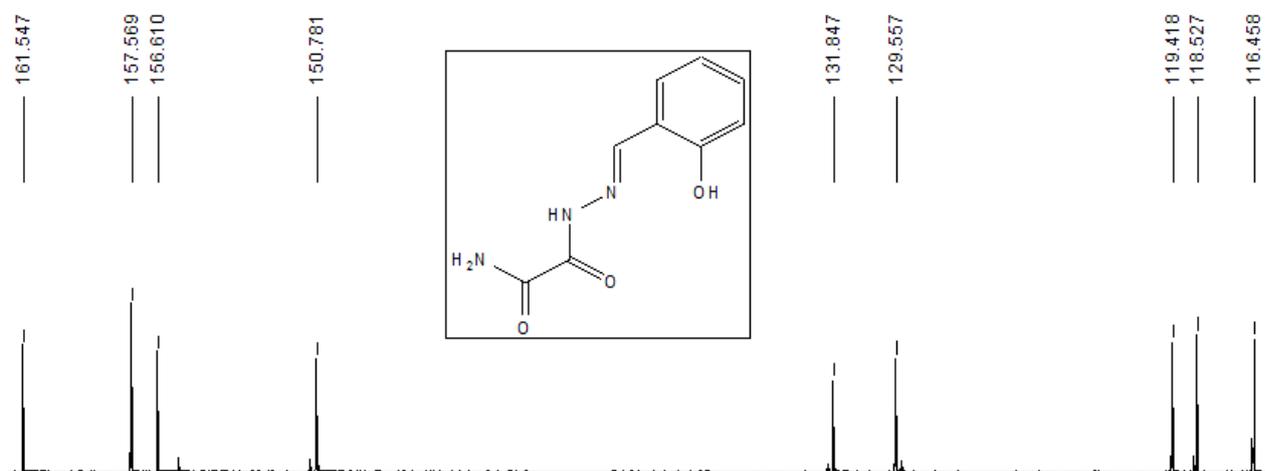


Figure 17 : Spectre RMN ¹³C du ligand H₄L⁴



Figure 18 : Spectre RMN ¹³C (DEPT 135) du ligand H₄L⁴

Tableau 30 : Données RMN ^1H et ^{13}C du ligand H_4L^4

^1H (DMSO)				^{13}C (DMSO)	
δ (ppm)	Multiplicité	Intégrale	Attribution	δ (ppm)	Attribution
12,42	s	1	OH	161,55	C8
11,08	s	1	N=C-OH	157,57	C9'
8,75	s	1	HN(Hydrazone)	156,61	C1
8,34	s	1	HC=N	150,78	C7
8,00	s	1	HC=N	131,85	C3
7,49-7,50	m	1	CHpy	129,56	C5
7,29-7,32	m	1	CHpy	119,42	C4
6,88 et 6,93	m	2	CHpy	118,53	C6
				116,46	C2

6. Interprétation des résultats du ligand H_3L^5

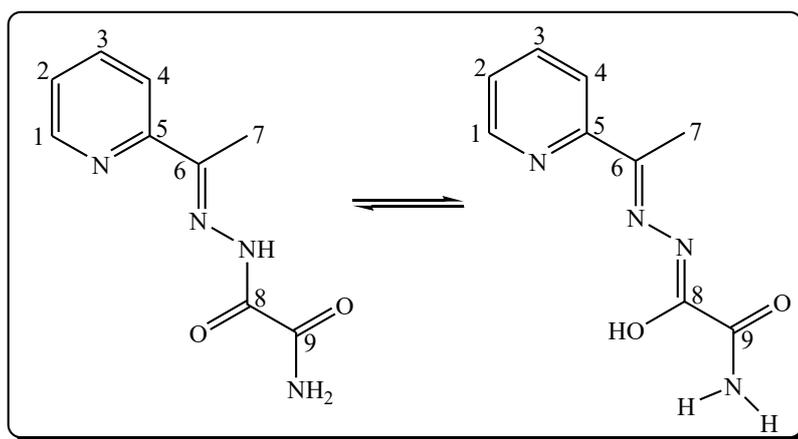


Schéma 9 : Structure du ligand H_3L^5 en équilibre tautomère en solution

Le spectre infrarouge de ce ligand montre différentes bandes, allant de 3342 cm^{-1} à 800 cm^{-1} . Les vibrations de valence dont les nombres d'onde sont à 3342 cm^{-1} et à 3143 cm^{-1} sont attribuées. On repère deux bandes fortes à 1696 et 1579 cm^{-1} que l'on attribue respectivement aux nombres d'onde de la fonction $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}\cdots\text{O}$. On note la présence de bandes dues au noyau aromatique entre 1514 et 1400 cm^{-1} . Les vibrations dues aux groupes $\text{C}-\text{O}$ de l'iminol et $\text{N}-\text{N}$ de l'hydrazine sont pointées respectivement à 1264 et 1047 cm^{-1} .

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (**figure 19**), est enregistré dans un solvant deutéré (dmso-d₆). A 2,42 ppm nous avons un signal singulet correspondant aux trois protons du groupement méthyle (CH₃). Entre 7,44-7,47 nous avons un signal sous forme de multiplet à un proton aromatique. D'autres signaux attribués aux protons aromatiques sont pointés entre 7,89-7,85 et 8,09-8,07 ppm sous forme de multiplets intégrant respectivement un proton et deux protons. Sur ce spectre, nous repérons deux types de N-H ; l'un est repéré à 8,41 ppm alors que l'autre est pointé entre 8,63-8,62 ppm. Dans les champs faibles, nous avons un signal singulet à un proton que l'on attribue au proton du groupe hydroxyl de l'iminol.

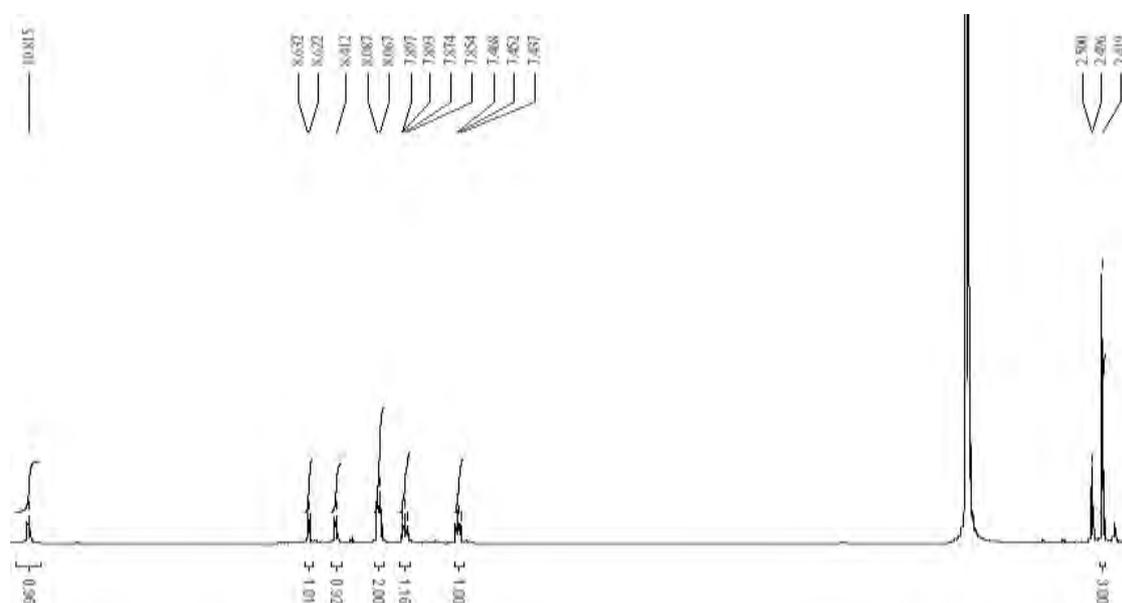


Figure 19 : Spectre RMN ¹H du ligand H₃L⁵

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du carbone ¹³C (**figure 20 et 21**) confirme la structure du ligand. Le pic du groupe méthyle apparaît à 12,13 ppm. Les carbones des noyaux aromatiques ont des pics entre 120,70 et 156,64 ppm. Le signal du carbone de la fonction imine est pointé à 154,42 ppm tandis que ceux du cycle de la pyridine sont positionnés à 156,64 ; 148,85 ; 136,91 ; 124,78 et 120,70 et sont respectivement attribués aux atomes de carbone C5, C1, C3, C4 et C2. On constate la présence de deux signaux à 157,45 et 161,94 ppm que l'on attribue respectivement aux carbones de la fonction iminole et du carbonyle (C=O).

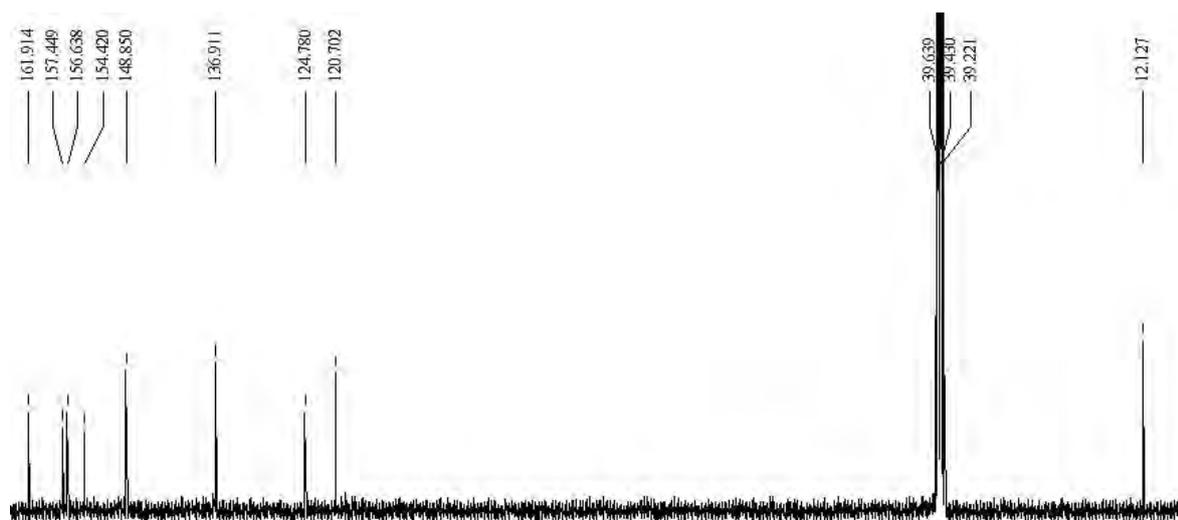


Figure 20 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_3L^5



Figure 21 : Spectre RMN ^{13}C (DEPT 135) du ligand H_3L^5

Tableau 31 : Données RMN ^1H et ^{13}C du ligand H_3L^5

^1H (DMSO)				^{13}C (DMSO)	
δ (ppm)	Multiplicité	Intégrale	Attribution	δ (ppm)	Attribution
2,42	s	3	$-\text{CH}_3$	161,94	C8
7,47-7,44	m	1	HC_{py}	157,45	C9'
7,89-7,85	m	1	HC_{py}	156,64	C5
8,09-8,07	m	2	HC_{py}	154,42	C6
8,41	s	1	NH	148,85	C1
8,63-8,62	m	1	NH	136,91	C3
10,81	s	1	OH	124,78	C4
				120,70	C2
				12,13	C7

7. Interprétation des résultats du ligand H₄L⁶

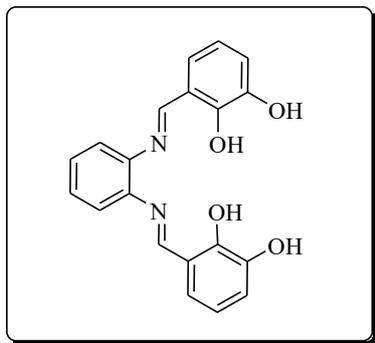


Schéma 10 : Structure du ligand H₄L⁶.

Le spectre infrarouge (**figure 22**) du ligand montre plusieurs bandes fine et faibles dans l'intervalle 3385-3204 cm⁻¹. Ces bandes peuvent être attribuées aux vibrations de valence des groupes hydroxyles impliqués dans des liaisons hydrogènes intramoléculaires [24]. Dans le domaine des vibrations symétriques, on note une bande à 1621 cm⁻¹ qui correspond aux vibrations des liaisons imines. Entre 1590, 1548 et 1455 cm⁻¹ on note les bandes des liaisons C=C des noyaux aromatiques. La bande à 1340 cm⁻¹ est assignée à la vibration de l'azométhine alors que celle à 1275 cm⁻¹ indique l'existence des groupes phénols substitués [25, 26].

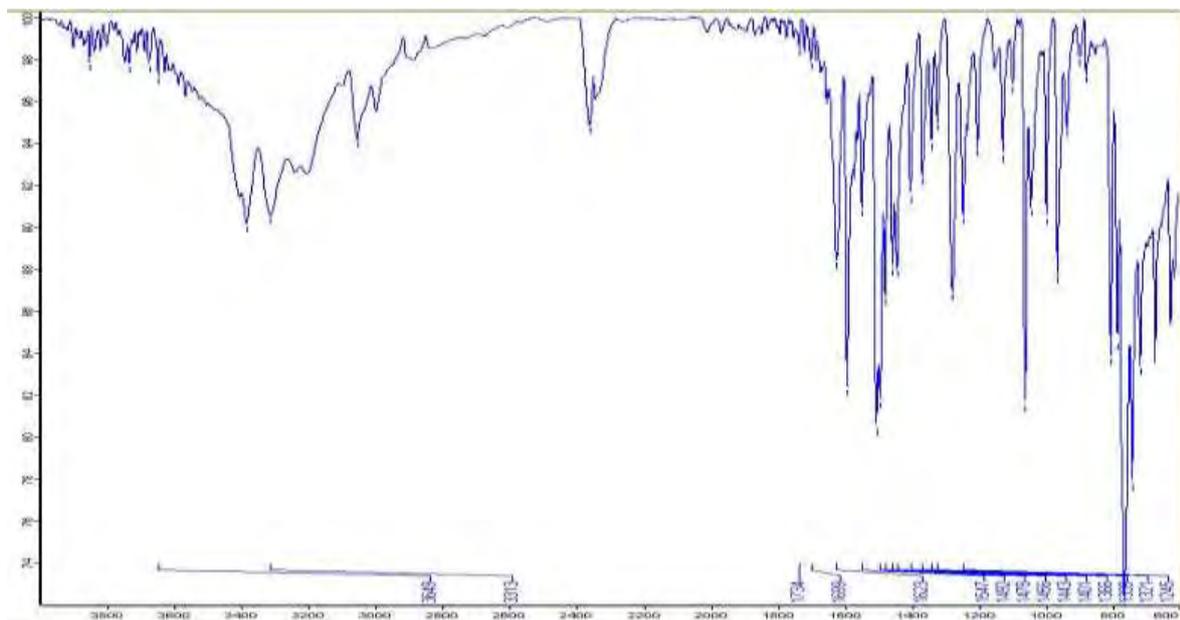


Figure 22 : Spectre infrarouge du ligand H₄L⁶

La Résonance Magnétique Nucléaire (**figure 23**) du proton (RMN ^1H) nous a permis d'identifier les différents types de protons et de carbones.

Le solvant utilisé est le diméthylsulfoxyde (DMSO). Pour la RMN ^1H , les protons des noyaux aromatiques sont repérés entre 6,36-8,16 ppm. On identifie les signaux des protons des deux fonctions (OH) à 9,86 ppm et dans l'intervalle 8,50-8,52 ppm et ceux des imines (HC=N) à 8,79-8,80 ppm. En RMN ^{13}C (**figure 24**), on note la présence d'un signal à 153,95 ppm qui correspond au $\text{C}_{\text{Ar-OH}}$ phénolique. La fonction imine a son signal du carbone à 150,01 ppm. Tous les autres signaux sont ceux relatifs aux différents noyaux aromatiques dont on trouve des carbones (CH) et ($\text{C}_{\text{quaternaires}}$). Pour différencier ces différents carbones, nous avons fait recours à la DEPT 135 (**figure 25**).

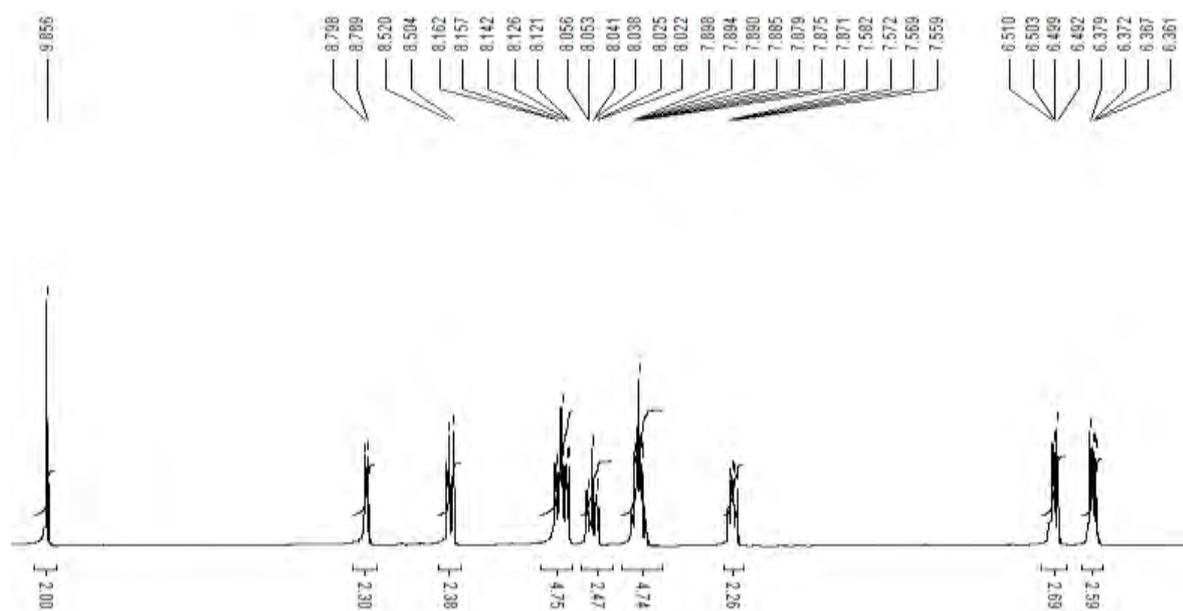


Figure 23 : Spectre RMN ^1H du ligand H_4L^6

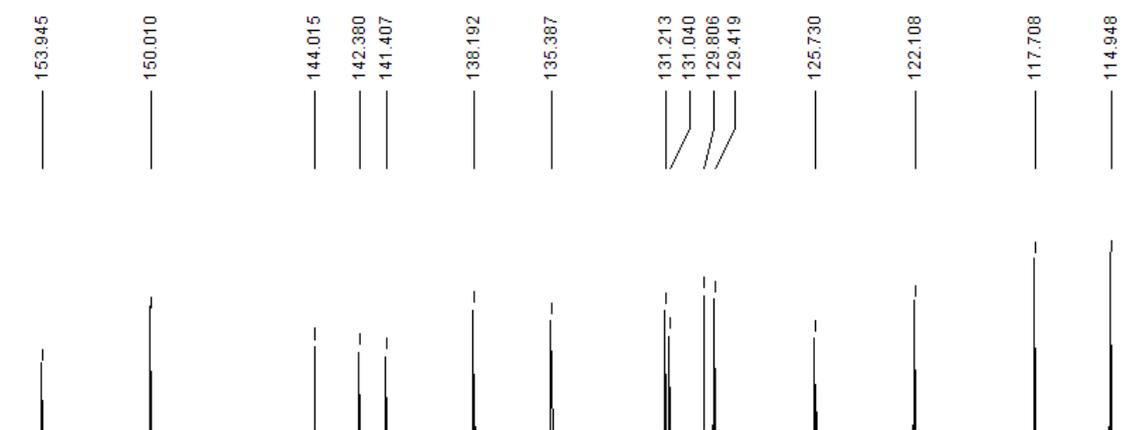


Figure 24 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_4L^6

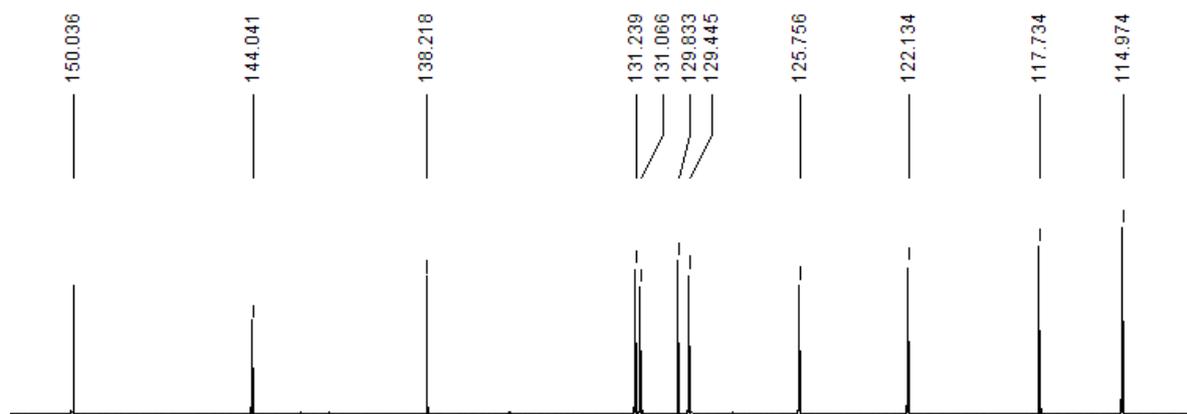


Figure 25 : Spectre RMN ^{13}C (DEPT 135) du ligand H_4L^6

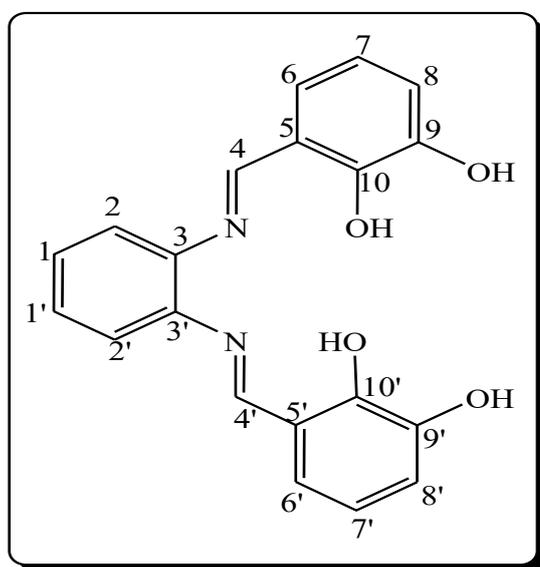


Schéma 11 : Structure du ligand H_4L^6

Tableau 32 : Données RMN ^1H et ^{13}C du ligand H_4L^6

$\delta^1\text{H}$ ppm	Multiplicité	Intégrale	Attributions	$\delta^{13}\text{C}$ ppm	Attributions
6,36-6,38	m	1	HAr	153	C10
6,49-6,51	m	1	HAr	150	C4
7,56-7,57	m	2	HAr	142,38	C9
7,87-7,90	m	2	HAr	141,41	C3
8,02 -8,06	m	2	HAr	144,02	C1
8,12-8,16	m	2	HAr	138,19	C2
8,50-8,52	m	2	OH	135,39	C5
8,79-8,80	m	2	HC=N	131,21 - 114,95	C1, C6, C7 et C8
9,86	s	2	OH		

8. Interprétation des résultats du ligand H₂L⁷

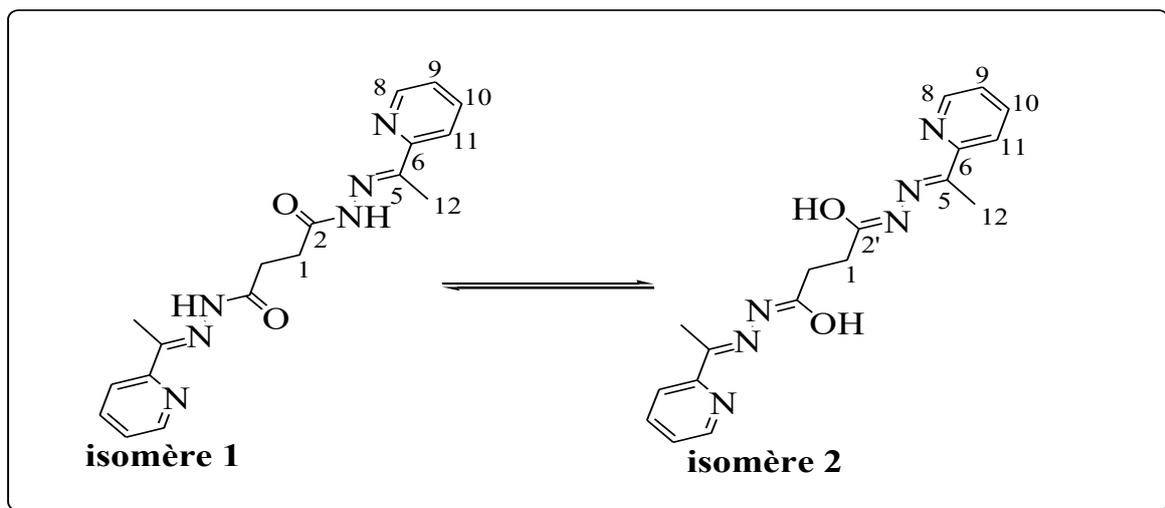


Schéma 12 : Structure du ligand H₂L⁷ en équilibre tautomère en solution

Le spectre infrarouge (**figure 26**) montre dans la zone des hautes fréquences, des bandes faibles entre 3183 cm⁻¹ et 3079 cm⁻¹ qui sont attribuées respectivement à $\bar{\nu}(\text{N-H})$ de l'amide. La bande à 3000 cm⁻¹ est assignée à la vibration $\bar{\nu}(\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H})$ aromatique. Ceci est confirmé par les bandes moyennes comprises entre 1579 et 1410 cm⁻¹ qui sont attribuées aux vibrations $\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$ du noyau aromatique. Nous observons également une bande moyenne et large à 1677 cm⁻¹ attribuée à la fois aux vibrations $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$ et $\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$ [27,28].

L'absence de la bande intense autour de 1700cm⁻¹ qui correspond à la vibration $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$ de l'acétylpyridine et la disparition des bandes moyennes vers 3280 cm⁻¹ correspondant aux vibrations $\nu(\text{N-H})$ de l'hydrazine corrélées à l'apparition d'une bande à 1677cm⁻¹, attribuée à la vibration de la liaison C=N, montrent que la réaction de condensation a eu bien lieu[29].

Le spectre de la Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN ¹H) est enregistré dans du diméthylsulfoxyde (DMSO). Plusieurs signaux attestent de la formation du ligand à partir des précurseurs utilisés. Le spectre RMN du proton (**figure 27**), révèle un signal sous forme de singulet à 10,7 ppm C=N-OH (2H) [30] montrant qu'en solution, on obtient une iminisation totale du ligand car on remarque l'absence de signal pour $\delta(\text{N-H})$. D'autres signaux sous forme de multiplets sont notés à 8,6 ppm, 8,0 ppm, 7,8 ppm et 7,4 ppm. Ils sont attribués aux protons du noyau du pyridine respectivement C_{Ar}⁸-H(2H), C_{Ar}¹¹-H(2H), C_{Ar}¹⁰-H(2H), et C_{Ar}⁹-H(2H)[39]. Deux singulets sont également révélés à 2,3 ppm et à 3,0

ppm et sont attribués respectivement au proton du méthyle CH₃ (6H) et au proton méthylénique (4H).

Le spectre de la Résonance Magnétique Nucléaire du carbone ¹³C du ligand (**figure 28**), pris dans le DMF, présente neuf signaux caractérisant les différents types d'atomes de carbone qui constituent le squelette de la molécule.

En comparant le spectre RMN du ¹³C et celui du DEPT135° (**Figure 29**), nous remarquons l'absence de trois signaux sur le spectre DEPT135° alors qu'ils sont présents sur le spectre du ¹³C. Ceci montre que le ligand comporte trois atomes de carbone quaternaires. Ces signaux notés à 175,017 ; 155,637 et 148,037 ppm sont respectivement attribués à C2, C6 et C5. On note à 12,254 ppm et à 27,570 ppm deux signaux qui correspondent respectivement aux deux carbones méthyliques C12(CH₃), C12'(CH₃) et aux deux carbones méthyléniques C1(CH₂), C1'(CH₂). Quatre signaux, correspondant aux atomes de carbone tertiaires de la pyridine, sont relevés à 149,024 ; 137,063 ; 124,241 et 120,232 ppm et sont respectivement attribués à C8, C10, C11 et C9.

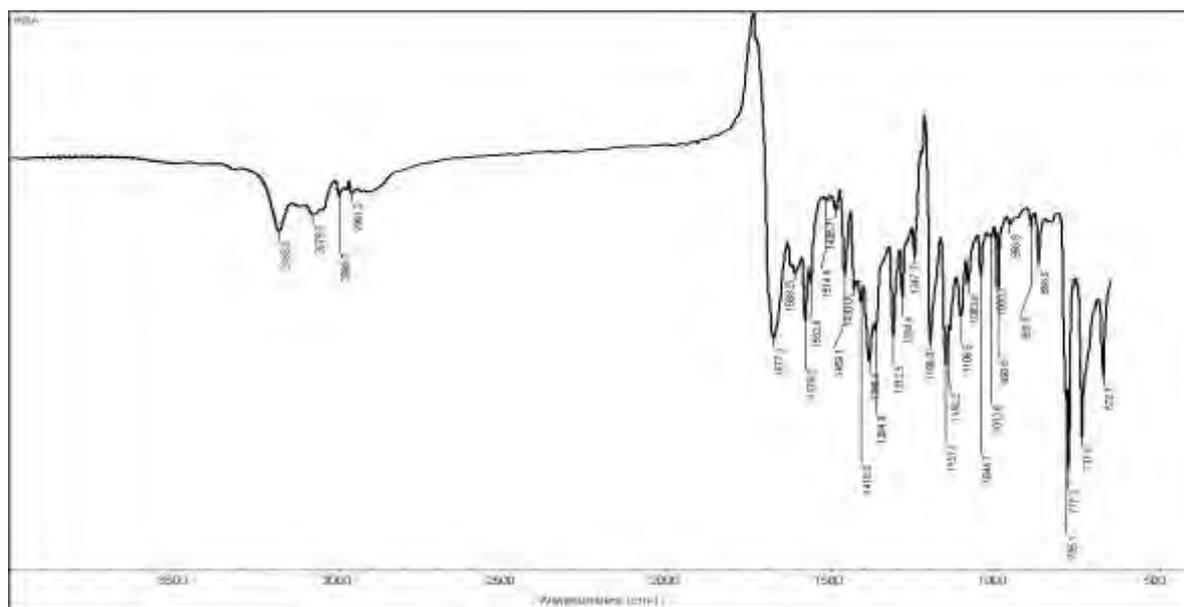


Figure 26 : Spectre infra rouge du ligand H₂L⁷

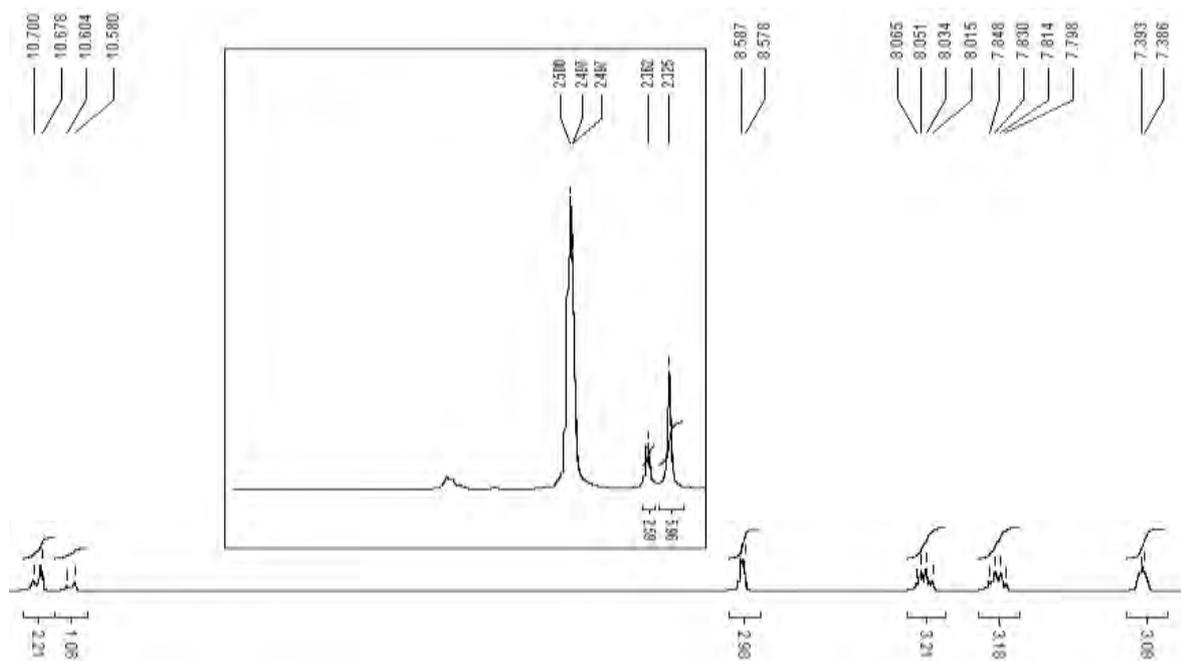


Figure 27: Spectre RMN ^1H du ligand H_2L^7

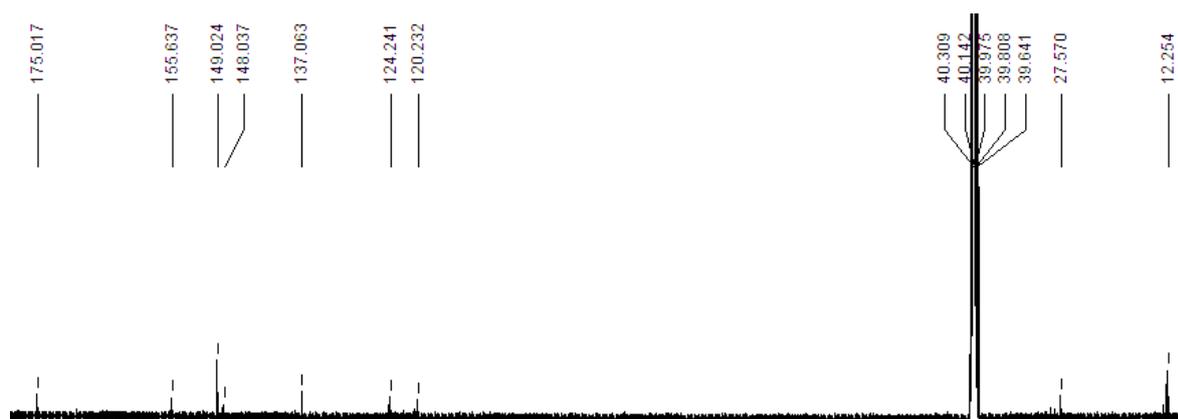


Figure 28: Spectre RMN ^{13}C du ligand H_2L^7



Figure 29: Spectre RMN ^{13}C (DEPT 135) du ligand H_2L^7

Tableau 33: Données RMN ^1H et ^{13}C du ligand H_2L^7

^1H (DMSO)				^{13}C (DMSO)	
δ (ppm)	Multiplicité	Intégrale	Attribution	δ (ppm)	Attribution
10,7	s	2	C=N-OH	175,02	C2
8,6	m	2	$\text{C}^8\text{-H}$	155,64	C6
8,0	m	2	$\text{C}^{11}\text{-H}$	149,02	C8
7,8	m	2	$\text{C}^{10}\text{-H}$	148,037	C5
7,4	m	2	$\text{C}^9\text{-H}$	137,063	C10
3,0	s	4	CH_2 .	124,24	C9
2,3	s	6	CH_3	120,23	C11
				27,57	C1
				12,25	C12

9. Interprétation des résultats du ligand H_3L^8

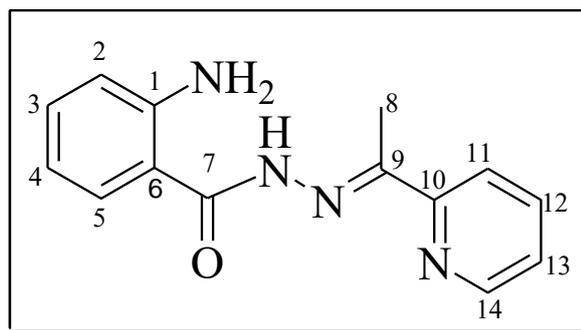


Schéma 13 : Structure du ligand H_3L^8 .

Le spectre infrarouge (**figure 30**) montre dans la zone des hautes fréquences, deux bandes faibles à 3434 cm^{-1} et 3204 cm^{-1} qui sont attribuées respectivement aux vibrations $\bar{\nu}$ (NH_2) de l'amine primaire et $\bar{\nu}_{(\text{N-H})}$ de l'amide. Nous observons de même une bande moyenne à 1651 cm^{-1} attribuée à la vibration $\bar{\nu}_{(\text{C=O})}$. La bande moyenne à 1615 cm^{-1} est attribuée à la vibration $\bar{\nu}_{(\text{C=N})}$ [31] montrant que la réaction de condensation a eu lieu. La bande large à 2993 cm^{-1} est assignée à la vibration $\bar{\nu}_{(\text{C-H})}$ aliphatique [32]. Les bandes également moyennes comprises entre 1615 à 1424 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations $\bar{\nu}_{(\text{C=C})}$ du noyau aromatique. Celle à 1583 cm^{-1} est attribuée aux vibrations $\bar{\nu}_{(\text{C=N})}$ du noyau pyridine. La bande intense à 744 cm^{-1} justifie également la présence d'un noyau aromatique ortho-disubstitué au sein de la molécule du ligand.

L'analyse du spectre par RMN ^1H (**figure 31**) enregistré dans le chloroforme révèle la présence d'un signal sous la forme d'un singulet pour trois protons apparu à 2,40 ppm due aux trois protons du groupement méthyle H8 [33]. Le singulet apparu à 5,54 ppm intégrant deux protons est assigné aux protons amine (s, 2H NH_2). Les signaux dus aux quatre protons H2, H3, H4 et H5 du noyau aromatique qui apparaissent sous forme de multiplet sont localisés dans la région 6,73-7,27 ppm [34]. Ceux localisés dans la région de 7,77-8,60 ppm sous forme de multiplet intégrant quatre protons H11, H12, H13 et H14, sont attribués aux protons du noyau pyridine [39]. Enfin le dernier signal apparu sous forme de singulet à 9,09 ppm intégrant un proton est attribué au proton du -NH- hydrazide. Le spectre RMN ^{13}C du ligand H_3L^8 (**figure 32**) enregistré dans le chloroforme, révèle un signal observé à 10,98 ppm qui est attribué à l'atome de carbone C8 du groupement méthyle. Les signaux enregistrés sur les déplacements chimiques 154,98 ; 149,40 ; 136,36 ; 119,31 et 114,39 ppm sont attribués respectivement aux atomes de carbone C7, C9, C10, C1 et C6. Ce sont des atomes de carbones quaternaires. Ceci est confirmé par le spectre DEPT (**figure 33**) qui se traduit par la disparition de ces cinq signaux et l'apparition dans l'intervalle de déplacement chimique 148,68 à 116,70 ppm, des atomes de carbone du ligand qui sont porteurs d'un atome d'hydrogène appartenant aux deux noyaux aromatiques. **MS (FAB, m/z)** : 254 [H_3L] $^+$.

Tableau 34: Données RMN ^1H et ^{13}C du ligand H_3L^8

δ (ppm)	Multiplicité	Intégrale	Attributions	δ (ppm) ^{13}C	Attributions
2,40	s	3H	CH_3	154,98	C7
5,54	s	2H	H_2N	149,40	C9
6,73-7,27	m	4H	$\text{H}_{\text{(aromatique)}}$	148,68	C14
7,77-8,60	m	4H	H_{py}	136,86	C11
9,09	s	1H	HN	136,36	C10
				133,14	C4, C13
				124,02	C5, C12
				121,23	C3
				119,31	C1
				117,70	C10
				116,70	C2
				114,39	C6
				10,96	C8

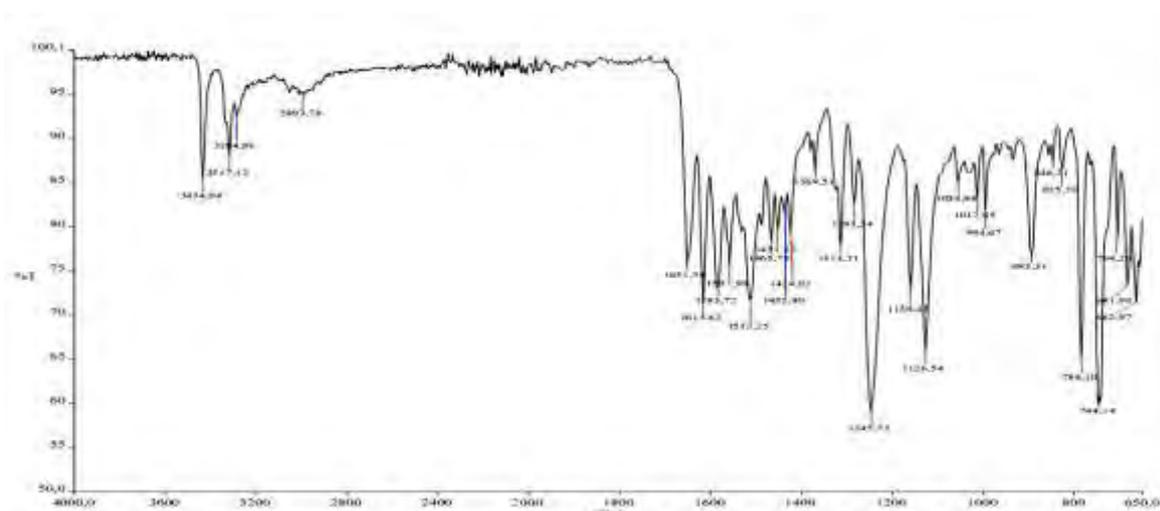


Figure 30: Spectre infra rouge du ligand H_3L^8

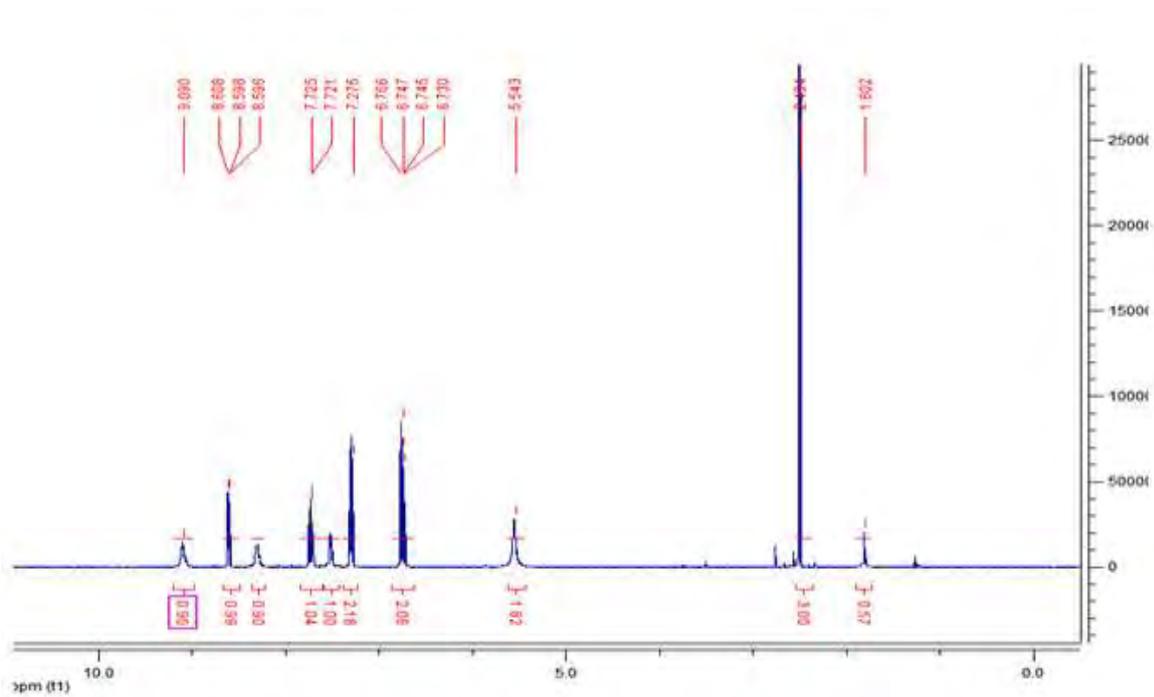


Figure 31: Spectre RMN ^1H du ligand H_3L^8

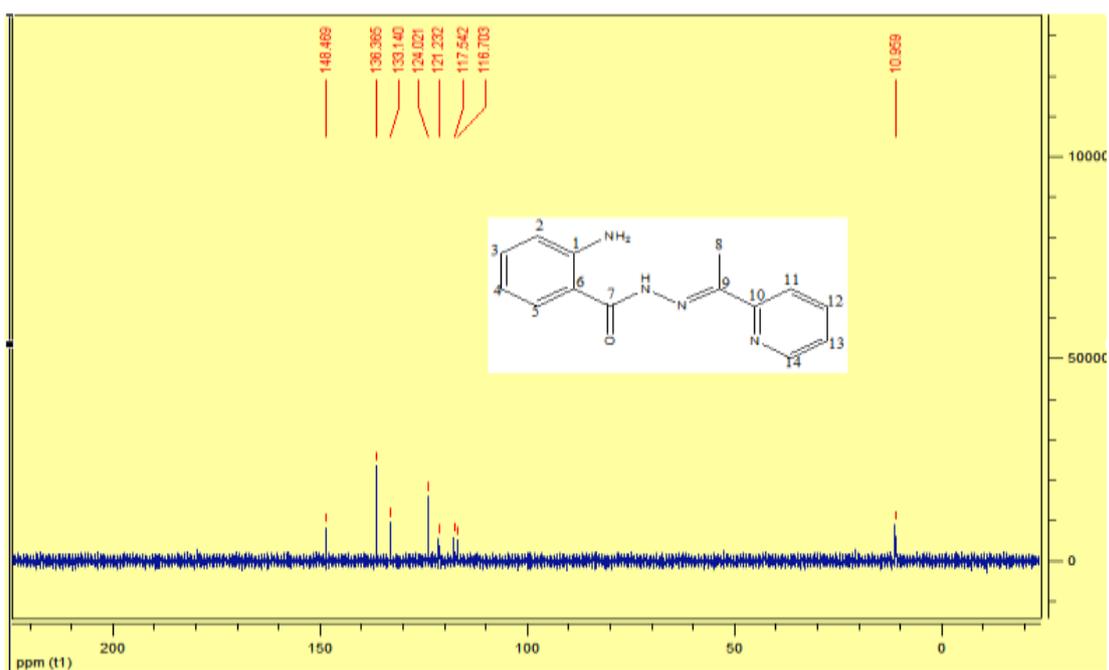


Figure 32: Spectre RMN ^{13}C du ligand H_3L^8

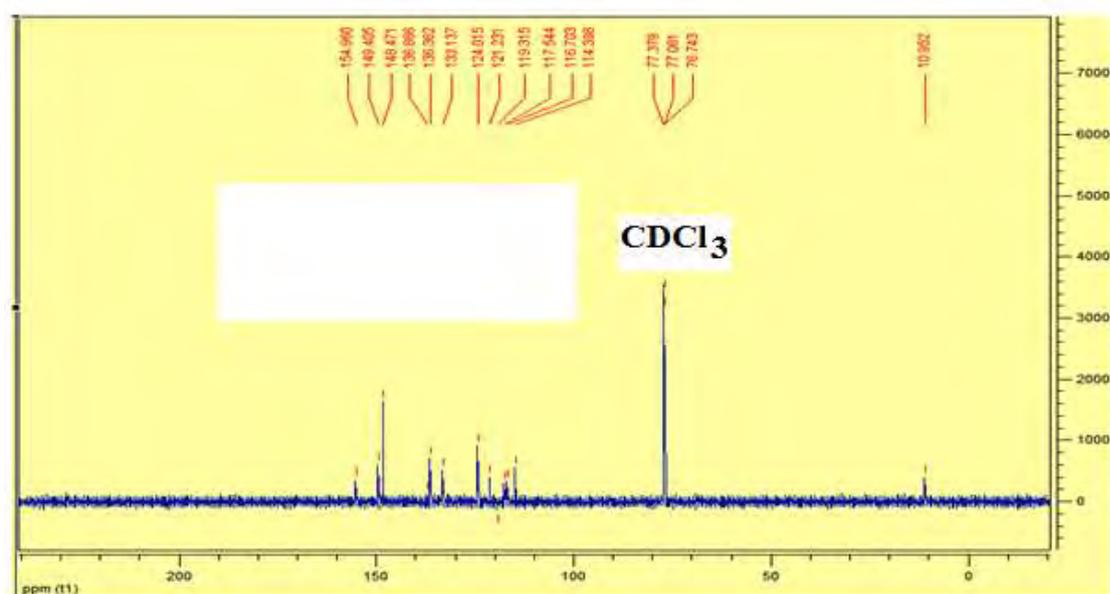


Figure 33: Spectre RMN ^{13}C (DPT 135) du ligand H_3L^8

10. Interprétation des résultats du ligand H_4L^9

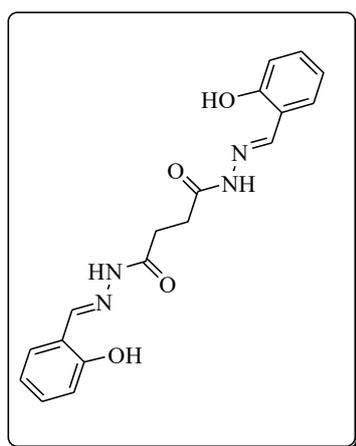


Schéma 14 : Structure du ligand H_4L^9 .

Le spectre infrarouge du ligand (**figure 34**) indique que dans la zone des hautes fréquences, une large bande à 3197 cm^{-1} qui correspond aux vibrations des liaisons NH de l'amide. On note la bande caractéristique de la fonction C=O à 1657 cm^{-1} . Il apparaît une bande à 1622 cm^{-1} correspondant à la vibration $\bar{\nu}_{(\text{C}=\text{N})}$ [41]. Ceci montre que la réaction de condensation a bien eu lieu. La bande à 1566 cm^{-1} est attribuée à la vibration $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ du noyau aromatique [42]. A 1403 cm^{-1} et 1275 cm^{-1} , nous pointons deux bandes que l'on attribue respectivement aux groupes méthylènes (CH_2) et phénol (C-O).

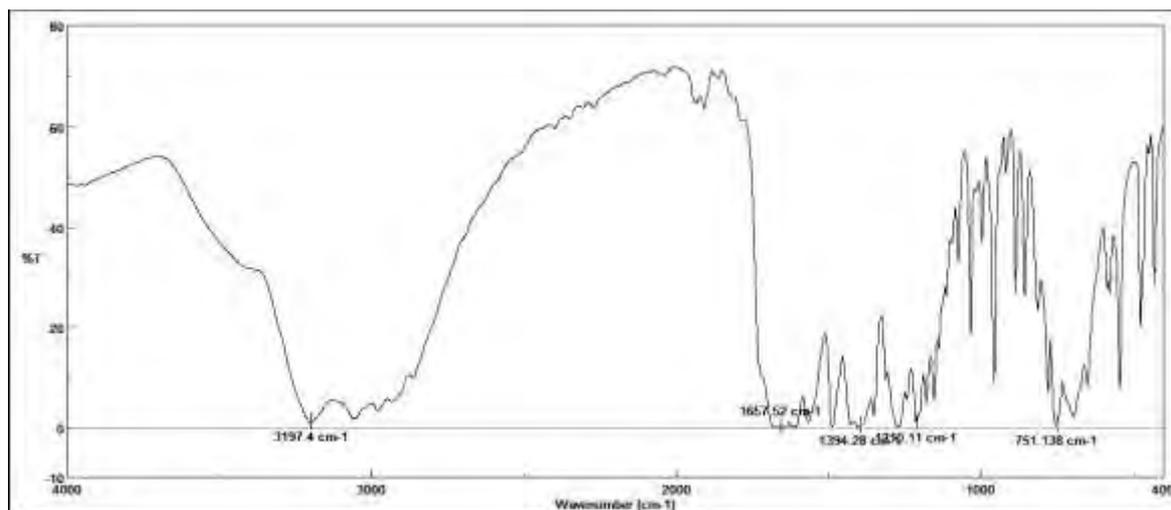


Figure 34: Spectre infra rouge du ligand H_4L^9

Le spectre de la résonance magnétique nucléaire du proton indique un signal à 2,58 ppm qui s'intègre pour deux protons. Il s'agit du signal des protons des groupes méthylènes (CH_2). Entre 7,21 et 7,28 ppm, on observe un multiplet à six protons. Ces signaux sont attribués aux déplacements chimiques des protons des noyaux aromatiques qui s'étendent de 6,8 à 8,00 ppm.

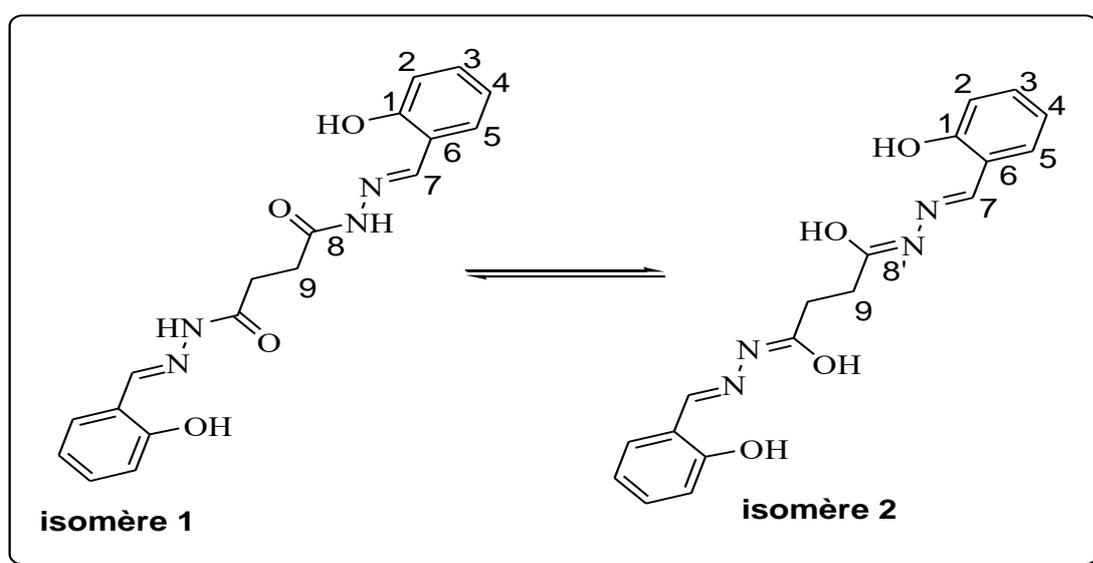


Schéma 15 : Structure du ligand H_4L^9 en équilibre tautomère en solution.

Le spectre RMN 1H (figure 35) montre qu'on a un mélange des deux formes tautomériques du ligand voir schéma ci-dessus. Cette hypothèse est confirmée par l'apparition de quatre signaux sous forme de singulets à 11,7 ppm, 11,3 ppm 11,2 ppm et 10,15 ppm correspondant respectivement aux protons énoliques de l'isomère 2 et aux deux protons phénoliques OH de l'isomère 1. Les deux protons iminiques et les quatre protons

méthyléniques sont repérés sous forme de singulets respectivement à 8,35 ppm et à 2,58 ppm. Le singulet noté à 8,28 ppm est attribué à δNH . Les protons aromatiques sortent entre 7,73 et 6,87 ppm.

En RMN ^{13}C (**figure 36**), Nous repérons le signal des groupes méthylène à 34,3 ppm, Les carbones quaternaires des fonctions C=O et C=N sont repérés à 173,5 et 146 ppm respectivement. On note aussi la présence des carbones liés aux groupes hydroxyles de type phénol à 157,23 ppm. Ces différents renseignements confirment la présence des autres atomes des groupes aromatiques. Comme l'a montré la RMN ^1H , la présence de signaux vers 167 ppm indique que le ligand s'est fortement transformé en ses isomères iminologiques 166,87 (N=C-OH).

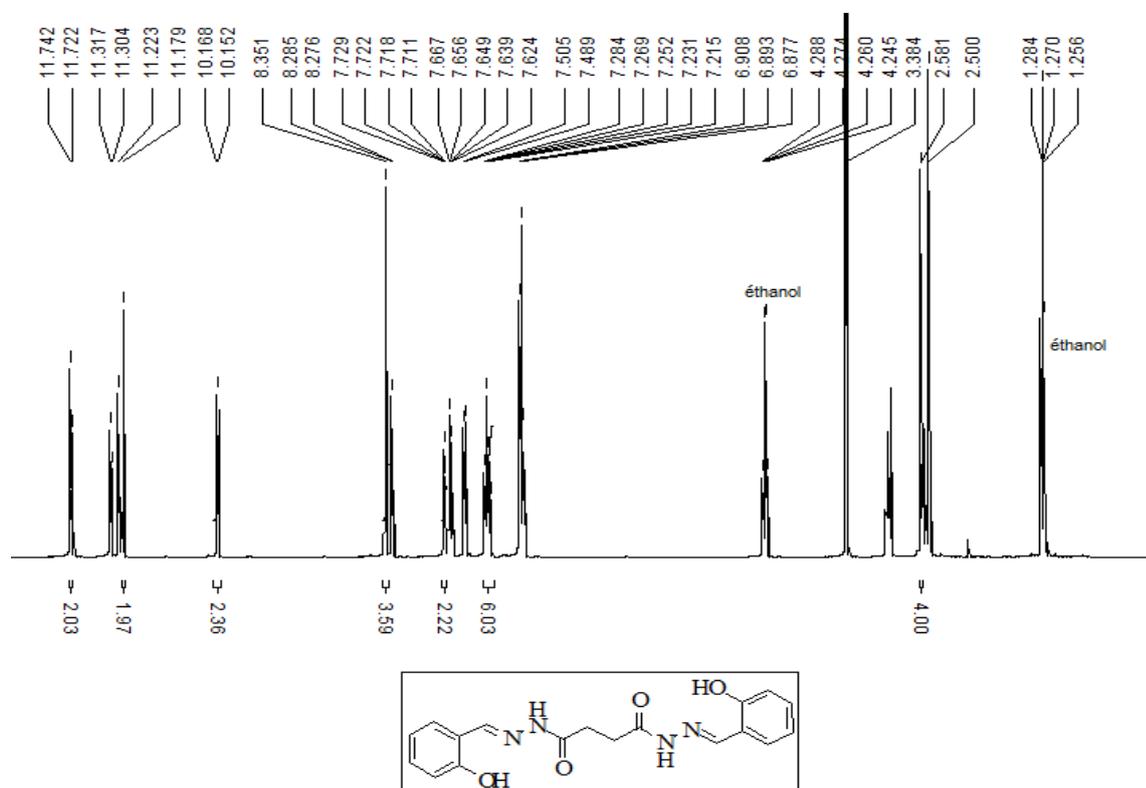


Figure 35: Spectre RMN ^1H du ligand H_4L^9

La confirmation de l'existence d'un mélange des deux formes isomères est apportée par le spectre RMN du carbone 13 (**figure 36**). En effet nous avons les deux signaux du carbone C8 sous la forme carbonyle et sous la forme iminole respectivement à 173 ppm et à 167 ppm. Le signal de l'imine C7 est repéré à 168 ppm. A 157 ppm et à 61 ppm, nous avons les signaux des carbones phénolique C1 et méthylénique C9. Entre 146 ppm et 116 ppm

sortent les signaux des carbones du noyau aromatique. Le spectre DEPT (**figure 37**) vient confirmer les attributions faites.

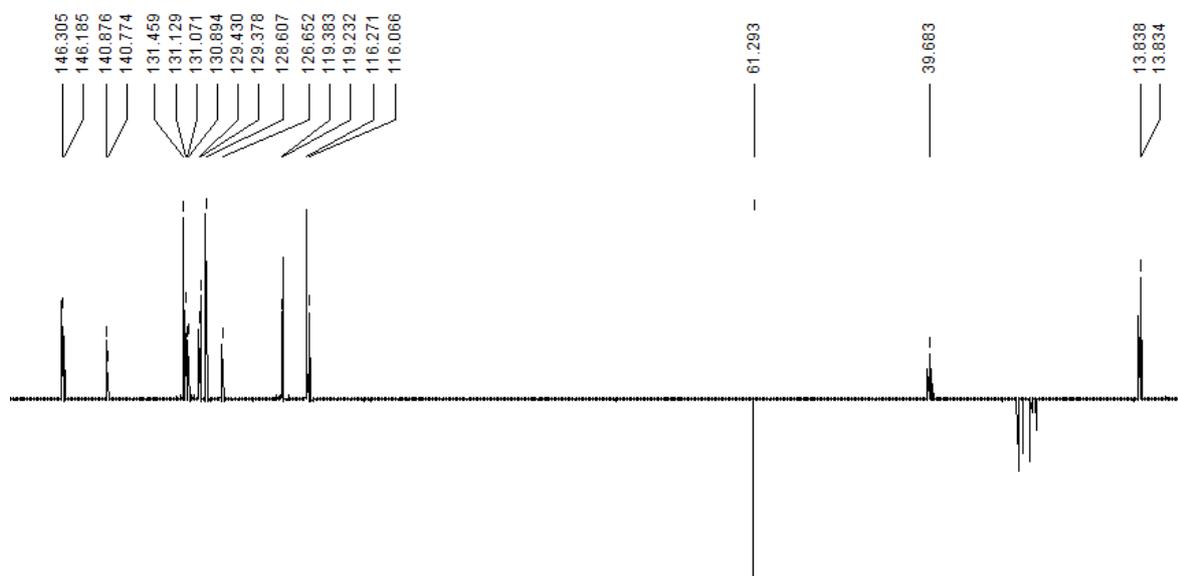


Figure 36: Spectre RMN ^{13}C (DEPT 135) du ligand H_4L^9

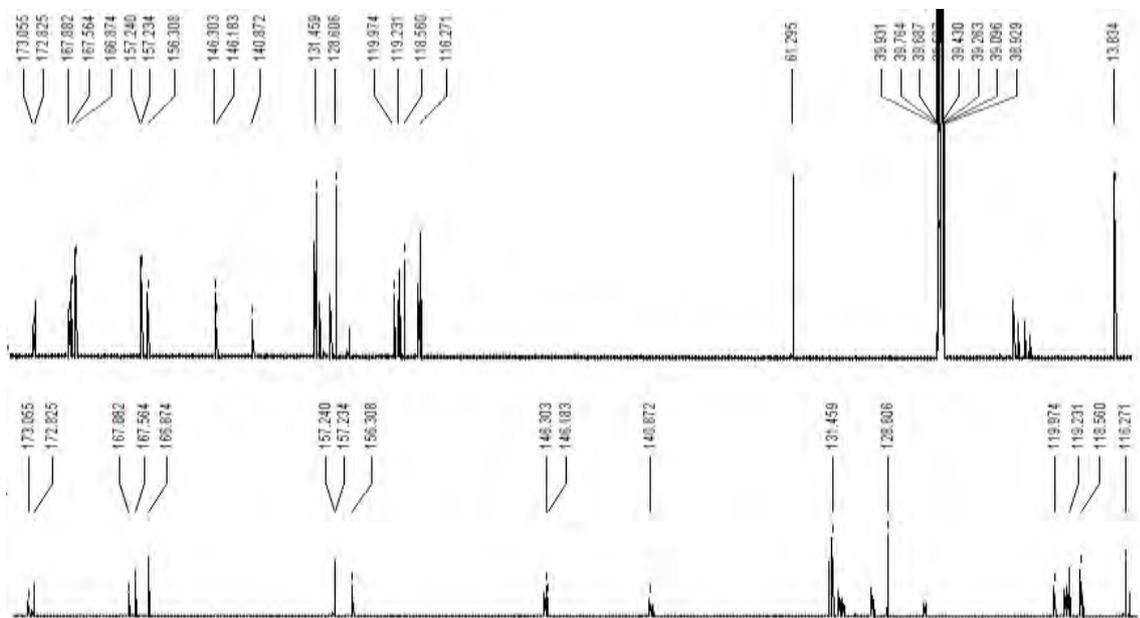


Figure 37: Spectre RMN ^{13}C du ligand H_4L^9

Tableau 35: Données RMN ^1H et ^{13}C du ligand H_4L^9

^1H (DMSO)				^{13}C (DMSO)	
δ (ppm)	Multiplicité	Intégrale	Attribution	δ (ppm)	Attribution
2,58	s	4H	CH_2	173	C8
7,73-6,87	m	8H	$\text{H}_{(\text{aromatique})}$	168	C8'
8,35	s	2H	$-\text{HCN}$	167	C7
8,28	s	2H	HN	157	C1
10,15	s	2H	OH	146	C3
11,18-11,22	s	2H	NC-OH	146	C3
11,30-11,32	s	2H	NC-OH	141	C5
11,72-11,74	s	2H	NC-OH	131	C4
				120	C6
				116	C2

11. Interprétation des résultats du ligand H_2L^{11}

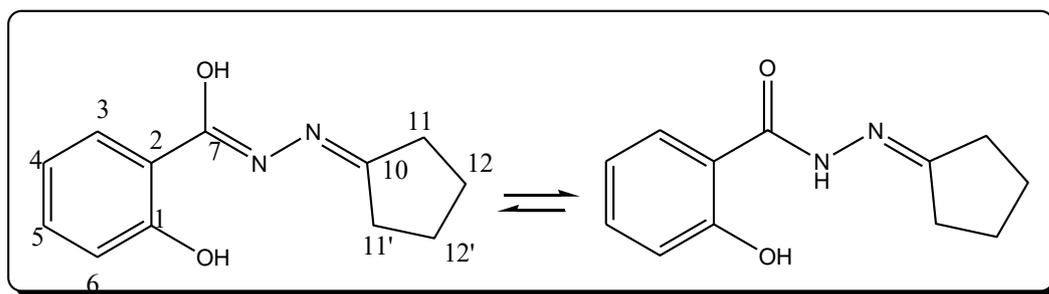


Schéma 16 : Structure du ligand H_2L^{11} en équilibre tautomère en solution.

Le spectre infrarouge du ligand (**figure 38**) présente dans la zone des hautes fréquences, des bandes d'absorption d'intensité moyenne à 3271 cm^{-1} , 3072 cm^{-1} et 2963 cm^{-1} . Ces bandes sont respectivement attribuées aux vibrations $\bar{\nu}(\text{O-H})$ du ligand, $\bar{\nu}(\text{N-H})$ de l'amide secondaire et $\bar{\nu}(\text{C-H})$ [43, 46, 47]. La bande à 1629 cm^{-1} est caractéristique de la fonction C=O . L'apparition d'une nouvelle et unique bande à 1604 cm^{-1} correspondant à la vibration $\bar{\nu}(\text{C=N})$ [48] montre que la réaction de condensation a bien eu lieu et qu'à l'état solide la fonction amide ne s'est pas iminolisée. Les bandes qui sortent à 1536 et 1451 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations $\bar{\nu}(\text{C=C})$ du noyau aromatique [49]. Une autre bande est positionnée à 1249 cm^{-1} et est attribuée à la vibration $\bar{\nu}(\text{C-O})$ phénolique [50]. La présence de la bande forte à 751 cm^{-1} montre la présence d'un noyau aromatique ortho-disubstitué.

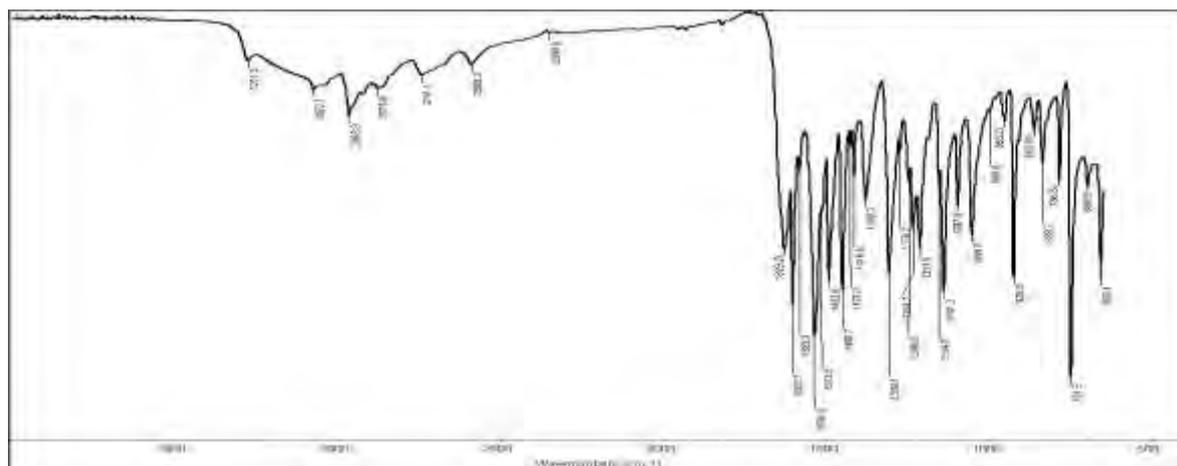


Figure 38: Spectre infra rouge du ligand H₂L¹¹

Etude du spectre RMN ¹H du ligand H₂L¹¹

L'intégrale du spectre (figure 39) de la RMN du proton donne 14 protons. Le spectre montre qu'on a une iminisation complète du ligand car il n'y a pas de dédoublement des signaux. Les signaux sous forme de singulets notés à 11,698 ppm et à 10,786 ppm correspondent respectivement aux protons HO-C⁷=N qui est issu de l'iminoisation de la fonction H-N-C=O (¹H) et phénolique C¹-OH (¹H). Les deux signaux sous forme de triplets intégrant chacun quatre protons sont notés entre 2,4 - 2,3 ppm et à 1,8-1,7 ppm et sont attribués aux protons des méthylènes (t, 2H, C¹¹H₂ – t, 2H, C^{11'}H₂) et (t, 2H, C¹²H₂ – t, 2H, C^{12'}H₂). Les signaux notés entre 7,946 ppm et 6,943 ppm intégrant quatre protons correspondant aux protons aromatiques et apparaissent sous forme d'un multiplet.

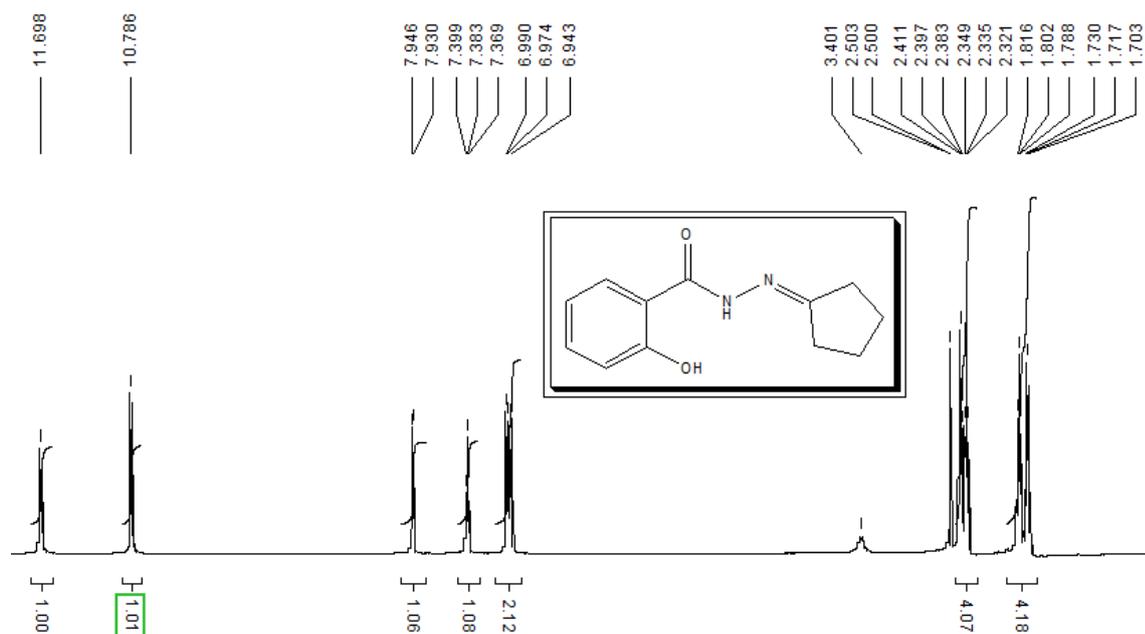


Figure 39: Spectre RMN ¹H du ligand H₂L¹¹

Etude du spectre RMN ^{13}C et DEPT du ligand H_2L^{11}

Le spectre de la Résonance Magnétique Nucléaire du carbone ^{13}C du ligand (**figure 40**), pris dans le DMF, révèle tous les douze signaux attendus caractérisant les douze atomes de carbone qui constituent le squelette de la molécule.

En comparant le spectre RMN du ^{13}C (**figure 40**) et du DEPT135° (**figure 41**), nous remarquons l'absence de quatre signaux sur le spectre DEPT135°. Ils sont présents sur le spectre du ^{13}C . Nous avons également l'inversion de quatre signaux. Ceci montre que le ligand comporte quatre atomes de carbone quaternaires dont les signaux sont notés à 167,556 ; 161,616 ; 156,558 et 117,542 ppm. Ils sont respectivement attribués à C10, C7, C1 et C2. Les signaux qui apparaissent à 133,101 ; 130,297 ; 119,459 et 116,761 ppm. Ils sont respectivement attribués aux atomes de carbone du noyau aromatique C5, C3, C4 et C6. Alors que l'inversion des quatre signaux au niveau du DEPT permet d'attribuer ces derniers aux quatre carbones méthyléniques C^{11} , $\text{C}^{11'}$, C^{12} et $\text{C}^{12'}$.

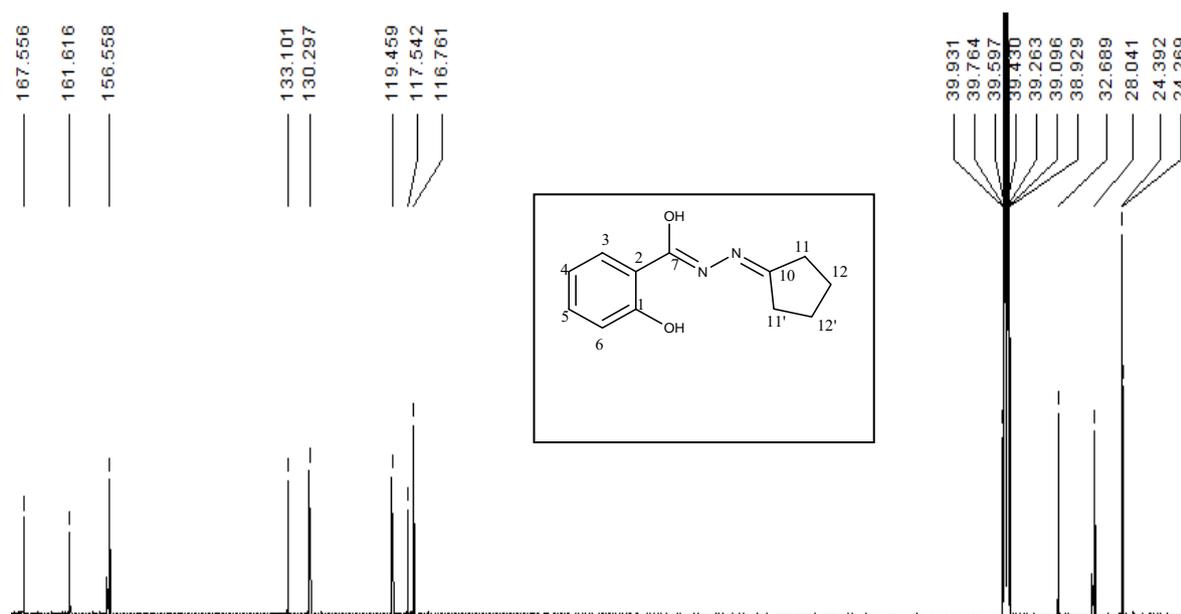


Figure 40: Spectre RMN ^{13}C du ligand H_2L^{11}



Figure 41: Spectre RMN ^{13}C (DEPT 135) du ligand H_2L^{11}

Tableau 36: Données RMN ^1H et ^{13}C du ligand H_2L^{11}

^1H (DMF)				^{13}C (DMF)	
δ (ppm)	Multiplicité	Intégrale	Attribution	δ (ppm)	Attrib.
11,698	s	1H	HO-C ⁷ =N	167,55	C10
10,786	s	1H	HO phénolique	161,62	C7
7,946-6,643	m	4H	H (Ar.) : H ₃ , H ₄ , H ₅ , H ₆	155,55	C1
2,411-2,321	t	4H	2H de C ¹¹	133,10	C5
1,816-1,703	t	4H	2H de C ¹²	130,30	C3
				119,46	C4
				117,54	C2
				116,76	C6
				32,69-28,04	C11
				24,39-24,27	C12

**RESULTATS ET INTERPRETATIONS DES DONNEES
OBTENUES SUR LES COMPLEXES**

V. INTERPRETATION DES RESULTATS DES COMPLEXES

1. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H_4L^0

Les principales bandes IR des complexes et du ligand sont présentées dans le (tableau37)

Tableau 37 : Données IR des complexes et du ligand H_4L^0

Ligand/Complexe	$\bar{\nu}_{(OH)} + \nu_{(NH)}$	$\bar{\nu}_{C=O}$	$\bar{\nu}_{C=N}$	$\bar{\nu}_{(C-O)_{ph}}$	$\bar{\nu}_{(N-N)}$
H_4L^0	3277, 3149, 3062	1663	1619	1262	961
$[Ni_2(H_2L^0)(OAc)_2]$ C0-1	3456	1747	1605	1228	1092
$[Mn_2(H_2L^0)(OAc)_2]$ C0-2	3332	1743	1606	1285	1034
$[Cu_2(H_2L^0)(OAc)_2]$ C0-4	3374	1716	1605	1200	1074
$[Co_2(H_2L^0)(Cl)_2]$ C0-7	3456	1739	1580	1216	1092
$[Mn_2(H_2L^0)(Cl)_2]$ C0-8	3460	1749	1603	1228	1092

Sur le spectre IR du ligand, la bande d'intensité moyenne située à 3062 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence du groupement OH phénolique associé par des liaisons hydrogène [16]. Cette bande disparaît dans les spectres des complexes prouvant ainsi la déprotonation de cette fonction par coordination [50a].

Pour les complexes C_{02} et C_{04} nous avons une bande large centrée à $3332 - 3374\text{ cm}^{-1}$. Elle pourrait correspondre aux vibrations des molécules d'eau libres [35,36]. Cependant, nous notons pour les autres complexes une faible bande autour de 3455 cm^{-1} attribuée à la vibration N-H. Nous notons également $\bar{\nu}_{C=O}$ et $\bar{\nu}_{C=N}$ respectivement à $1716-1747\text{ cm}^{-1}$ et $1580-1606\text{ cm}^{-1}$ [35,37-38]. Les bandes de vibration du noyau aromatiques sont pointées autour de 1537 cm^{-1} .

Les bandes relatives aux ions acétates sont remarquées à 1532 cm^{-1} et 1438 cm^{-1} . Elles correspondent respectivement aux vibrations $\bar{\nu}_{as}(COO^-)$ et $\bar{\nu}_s(COO^-)$. La valeur $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{as}(COO^-) - \bar{\nu}_s(COO^-)$ qui est égale à 94 cm^{-1} indique la présence de groupe acétate bidentate chélatant. [51,52]

Les mesures des conductivités molaires des complexes sont prises dans du DMF et en deux temps. Pour les complexes C0-1 et C0-2, nous avons des conductivités de 13 et $15\text{ }\Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$ pour les solutions fraîchement préparées. Deux semaines plus tard, ces valeurs n'ont pas tellement évoluées. Nous supposons que ces complexes sont stables en solution dans le DMF et correspondent à des électrolytes neutres.

Pour les complexes C07 et C08, les valeurs relevées sont caractéristiques d'électrolytes de type 1 :1. Ils sont également stables en solution.

Les mesures de la conductivité molaire sont réalisées sur des solutions fraîches et après quinze jours. On note que certains complexes sont neutres et stables dans la solution de DMF. Par contre d'autres, même neutres, subissent des changements de conductivité au fur du temps. Il s'agit d'un décrochage d'une partie du ligand ou très souvent le contre ion qui cède sa place aux molécules de DMF.

Les résultats obtenus nous renseignent sur l'état d'ionisation du complexe. On constate que les complexes de chlorures ont des conductivités plus grandes que celles des acétates. Pour les complexes à ion acétate, la valeur de la conductivité molaire reste constante pour certains complexes comme $\{[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^0)(\text{OAc})_2]\}_n$ **C0-1**. Elle est de $13 \Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$ en solution fraîche et $14 \Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$ deux semaines après. Ce complexe est neutre en solution c'est-à-dire n'est pas sous forme de sel. Sa dissolution dans le solvant DMF n'a pas d'effet sur la conductivité car les acétates présents n'ont pas été déplacés par les molécules de DMF. Contrairement au complexe $\{[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^0)(\text{OAc})_2]\}_n$ **C0-2** pour lequel la valeur de la conductivité molaire a augmenté de $26 \Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$ entre la première et la seconde mesure. Dans ce cas le complexe est un électrolyte de type 1 :1 mais non stable dans la solution de DMF. Pour le second complexe de Mn(II) qui est issu du filtrat, la conductivité mesurée est de $15 \Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$ en solution fraîche. Pour les complexes de chlorures de métaux de transition, la conductivité molaire est de l'ordre de $80 \Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$.

Le spectre Uv-visible (**Figure 42**) de ce complexe présente des maxima dus aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ de forte énergie à 215 ; 240 et 278 nm caractéristiques du noyau aromatique. Les transitions d'énergies intermédiaires ayant leurs bandes à 320 et 380 nm sont attribuées à $n \rightarrow \pi^*$. Deux bandes d'énergie très faible sont pointées à 1000 nm que l'on attribue aux transitions d-d. Les bandes à 580 nm et à 970nm sont caractéristiques d'un nickel(II) à géométrie octaédrique.

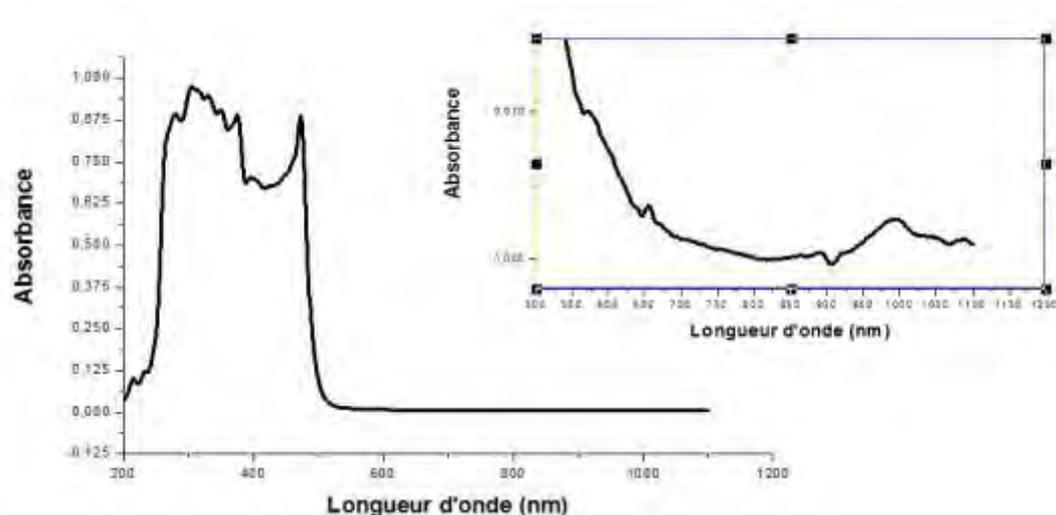


Figure 42 : Spectre UV-visible du complexe $\{[Ni_2(H_2L^0)(OAc)_2]\}_n$ (C0-1)

Tableau 38 : Données conductimétriques des complexes du ligand H_4L^0

Complexes	Solutions fraîches		15 jours après		Electrolyte
	T°C	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹)	T°C	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹)	
$[Ni_2(H_2L^0)(OAc)_2]$ C0-1	30	13	23,7	14	Neutre
$[Mn_2(H_2L^0)(OAc)_2]$ C0-2	26	43	24,8	69	1 :1
$[Mn_2(H_2L^0)(OAc)_2]$ C0-2	27,2	15	25	25	Neutre
$[Co_2(H_2L^0)(Cl)_2]$ C0-7	29	84	29,6	90	1 :1
$[Mn_2(H_2L^0)(Cl)_2]$ C0-8	28,6	80	27,9	65	1 :1

La spectrophotométrie UV-visible (Figure 43) présente une bande à 700 nm qui est celle de la transition ${}^2E_g(D) \rightarrow {}^2T_{2g}(D)$. Cette large bande pourrait être due à l'effet Jahn-Teller. La géométrie autour des ions Cu(II) est octaédrique[43]. Le spectre est représenté sur la (figure 43).

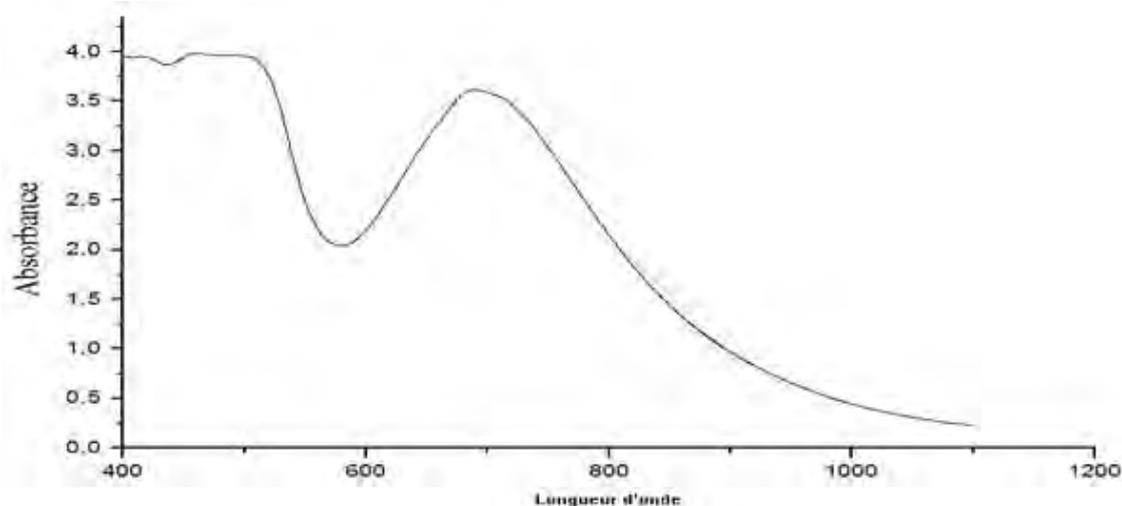


Figure 43: Spectre UV-visible du complexe $\{[Cu_2(H_2L^0)(OAc)_2]\}_n$ (C0-4)

Pour certains complexes la susceptibilité magnétique à température constante a été mesurée. Pour le complexe de $\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^0)(\text{OAc})_2]\}_n$ **C0-4** une valeur de 1,5 μB par atome de cuivre a été obtenue.

Cette valeur est en deçà de celle trouvée par un ion Cu(II) qui est de 1,8 μB . La diminution du moment magnétique de ce complexe peut s'expliquer par la distorsion autour du cuivre(II). Il a été noté que, même en changeant l'actétate de cuivre (II) par le Chlorure de cuivre(II), on trouve approximativement la même valeur (1,53 μB) pour le moment magnétique pour le complexe $\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^0)(\text{Cl})_2]\}_n$ **C0-9**. Pour les complexes de $\{[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^0)(\text{Cl})_2]\}_n$ **C0-8** et de $\{[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^0)(\text{Cl})_2]\}_n$ **C0-7** les valeurs des moments magnétiques sont respectivement de 8,88 μB et de 6,68 μB . Ces valeurs montrent que les complexes sont binucléaires.

Le spectre UV de C0-8 révèle, en plus des bandes du ligand, des maxima d'absorption autour de 455 - 483nm alors qu'habituellement, pour un Manganèse (II) de configuration d^5 , les transitions sont interdites. L'absorption de cette bande pourrait être attribuée à la fois à ${}^6\text{A}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$ et aux transferts de charge. Ces bandes sont en accord avec une géométrie octaédrique de ce complexe de Mn(II) [53, 54]. Pour le spectre électronique de C0-7, nous distinguons trois maxima à 342, 437 et 670nm. Ces absorptions sont dues respectivement aux transitions ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\nu_1)$, ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\nu_2)$ et ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\nu_3)$. Ces bandes suggèrent un complexe de cobalt(II) à environnement octaédrique [44].

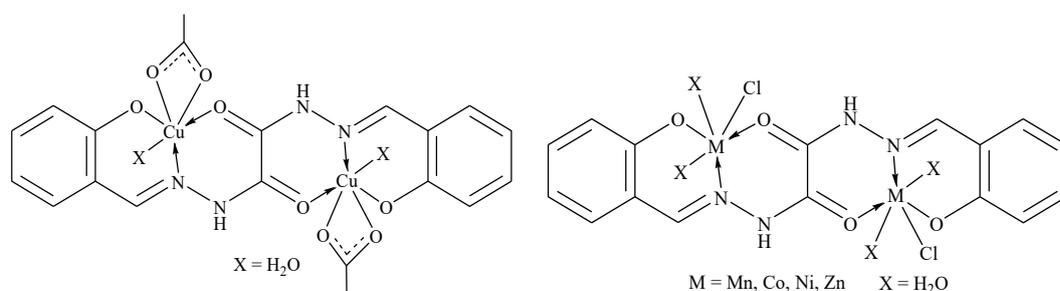


Schéma 17 : structure de $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^0)(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Schéma 18 : structure de $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{L}^0)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

Ces propositions de structures peuvent paraître contraignantes du fait de la restriction de la libre rotation du ligand. Des études bibliographiques ont montré que H. Hosseini-Monfared et al [2] ont obtenu des structures similaires où ils confirment par diffraction des rayons X que les complexes sont binucléaires avec une rotation du ligand au niveau de la liaison $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$. A partir de ces études, nous proposons les deux structures suivantes pour les complexes des métaux de transition que nous avons préparés.

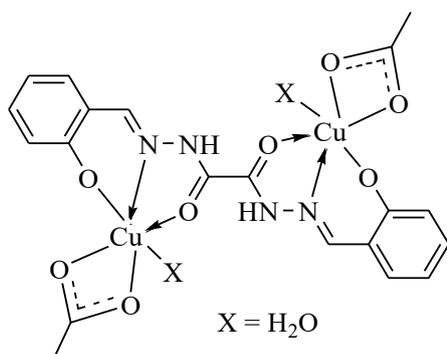


Schéma 19: structure de $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^0)(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

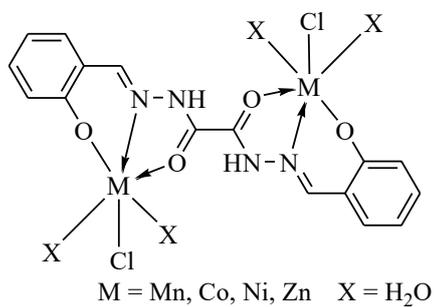
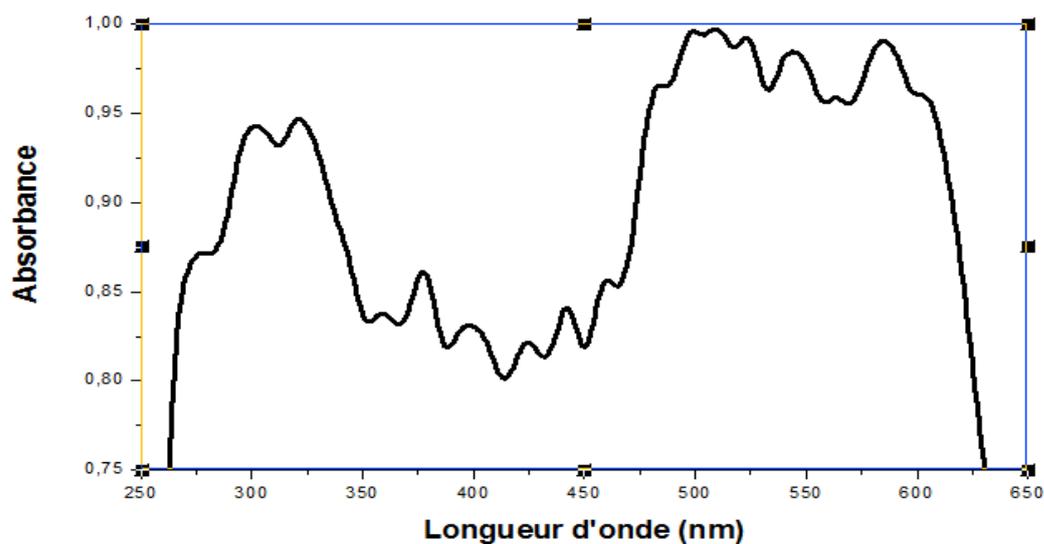


Schéma 20: structure de $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{L}^0)(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Complexe $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^0)(\text{Cl})_2]$ (C0-7) : 270, 335, 470, 670, 905, 1055 nm



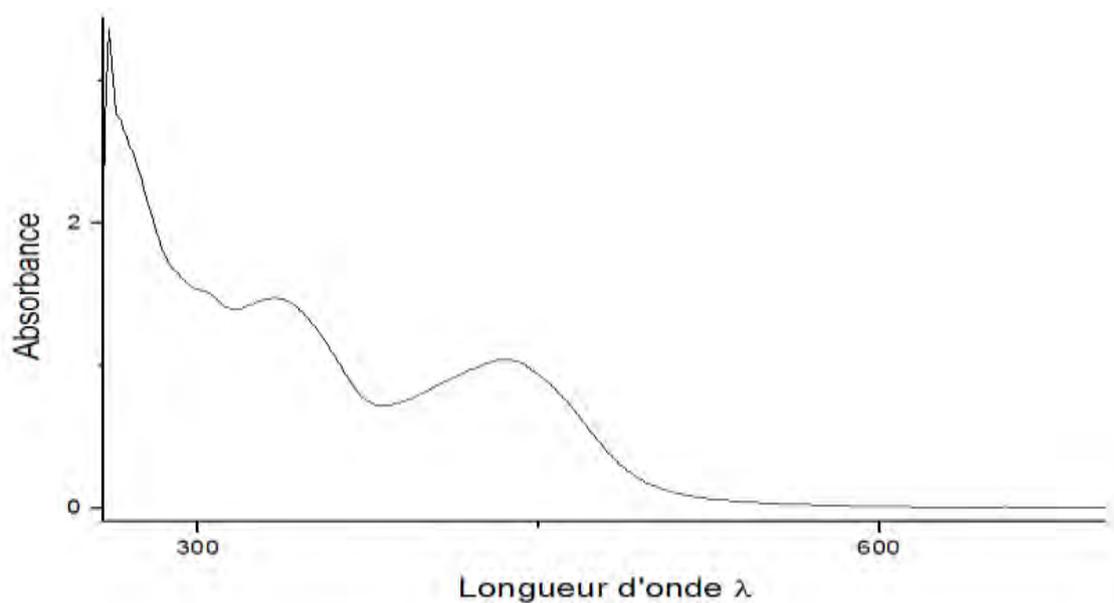


Figure 44: Spectre UV-visible du complexe $\{[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^0)(\text{Cl})_2]\}_n$ (C0-8)

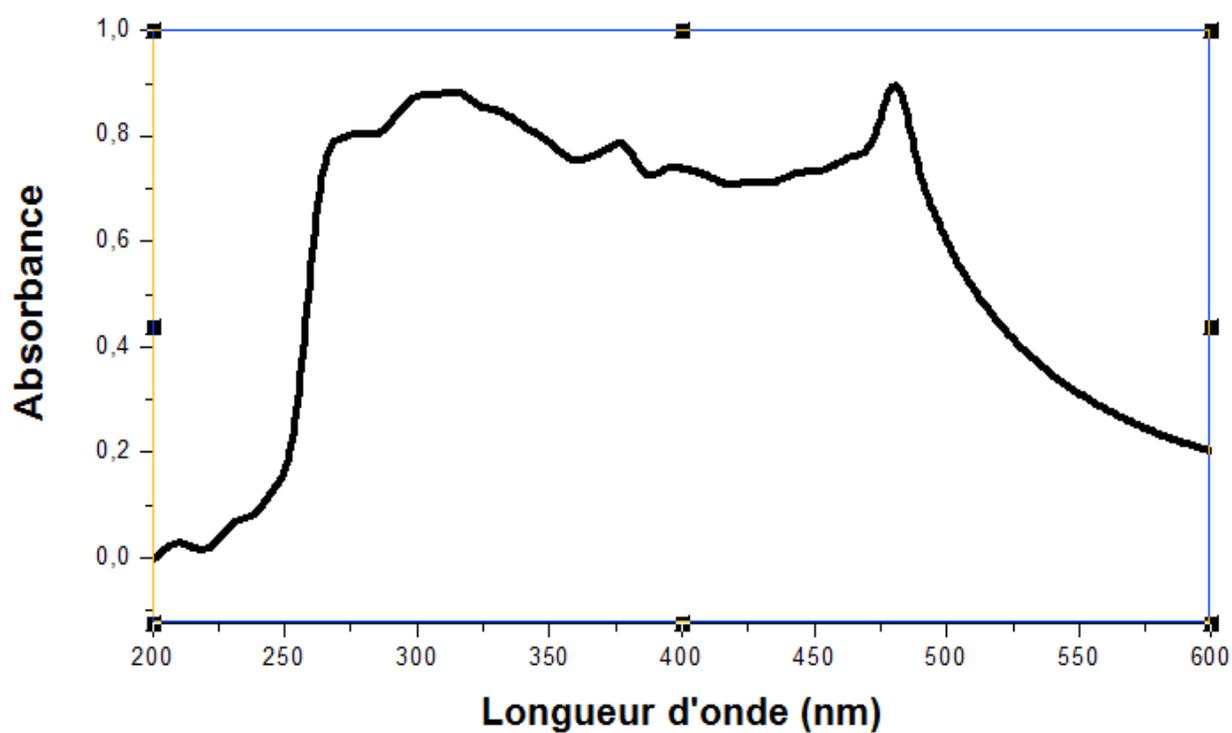
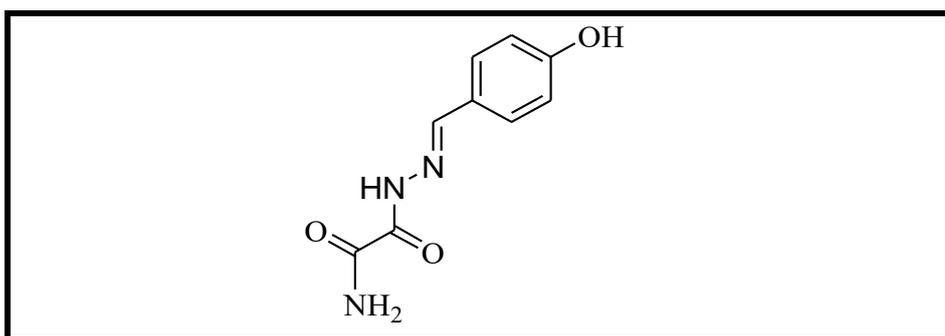


Figure 45: Spectre UV-visible du complexe $\{[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^0)(\text{Cl})_2]\}_n$ (C0-7)

$\{[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}^0)(\text{Cl})_2]\}_n$ (C0-8) 8,88 μB ; 275, 300, 325, 480, 500 nm

2. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H₄L¹



Les spectres infrarouges de ces complexes montrent une similitude pour les principales bandes. En effet pour les complexes de Co(II), Ni(II) et Cu(II), on note que la bande qui était située à 1666 cm⁻¹ sur le spectre du ligand libre s'est déplacée respectivement à 1650 ; 1649 et 1630 cm⁻¹. Sur les spectres infrarouges de ces complexes, nous avons également la présence d'une bande moyenne vers 1615 cm⁻¹ pour tous les complexes de cette série. Cette bande est attribuée à la vibration C=O de l'amide non coordonnée. On note aussi une bande à 3245 cm⁻¹ qui est attribuée aux vibrations des liaisons (OH) des phénols. Les bandes à 1240 et 1230 cm⁻¹ sont attribuées à la liaison C-O des groupes phénols. Les mesures microanalytiques des trois complexes (tableau 39) indiquent que ce sont des complexes mononucléaires de métaux de transition.

Tableau 39: Données micro analytiques des complexes C1

Analyse	Trouvées:			Calculées		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N
{Co(H ₃ L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂ } C1-1	42,50	4,07	16,87	42,61	3,97	16,57
{Ni(H ₃ L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂ } C1-2	40,90	4,42	15,84	41,17	4,22	16,00
{Cu(H ₃ L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂ (C ₂ H ₆ O) _{0,5} } C1-3	42,76	4,33	15,66	42,66	4,33	15,71

En conductimétrie, les valeurs obtenues en solutions fraîches et deux semaines plus tard, indiquent une très faible variation de la conductance. Cette faible variation peut s'expliquer par la stabilité des complexes dans le DMF pris comme solvant.

Tableau 40: Données conductimétriques des complexes du ligand H₄L¹

Composés	Solutions fraîches		15 jours après		Electrolyte
	T°C	$\Lambda(S.cm^2.mol^{-1})$	T°C	$\Lambda(S.cm^2.mol^{-1})$	
[Co(H ₃ L ¹) ₂ (H ₂ O)] C1-1	26	23	26	25	Neutre
[Ni(H ₃ L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂] C1-2	26	18	26	20	Neutre
[Cu(H ₃ L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂ (C ₂ H ₆ O) _{0,5}] C1-3	26	16	27	14	Neutre

Sur la base des résultats spectroscopiques et conductimétriques nous proposons les structures suivantes.

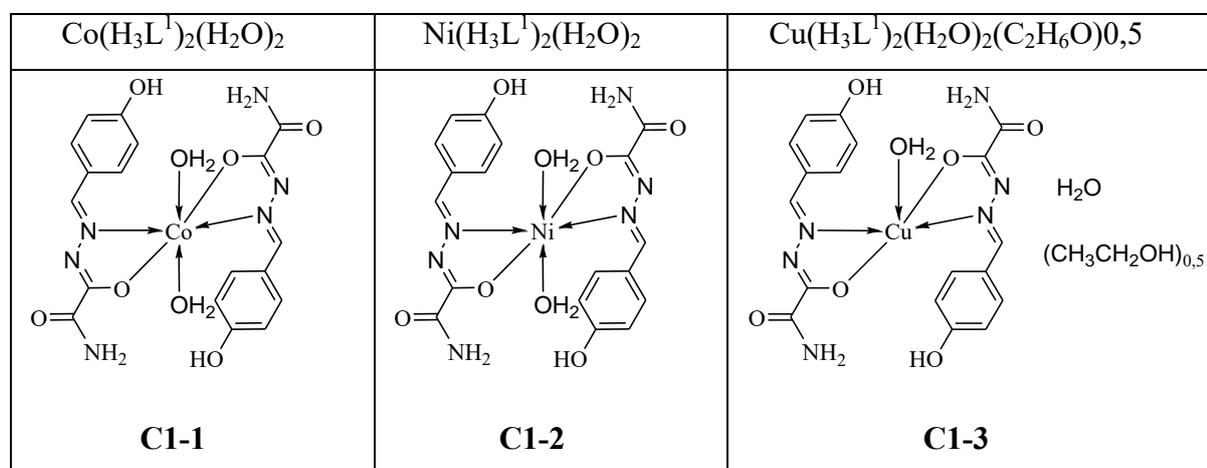
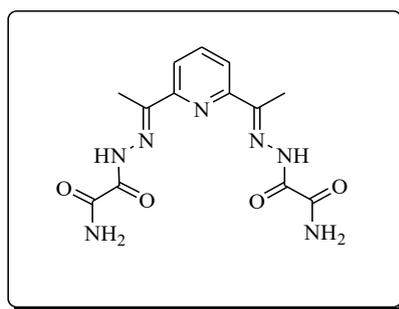


Schéma 21: structure des complexes de Co : (C1-1), de Ni : (C1-2) et de Cu : (C1-3).

3. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H₆L²



Le spectre IR du ligand (**figure 46**) présente deux bandes à 1675 et 1622 cm⁻¹. Ces dernières sont attribuées respectivement à la vibration de valence des groupe C=O et C=N. L'apparition d'une bande pointée sur les spectres IR des complexes entre 1650 cm⁻¹ et 1637 cm⁻¹ attribuée au groupe C=O lié montre l'implication du groupement carbonyle dans la coordination des complexes.

L'abaissement de la fréquence $\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$ qui était de 1622 cm^{-1} dans le spectre du ligand vers $1570 - 1598\text{ cm}^{-1}$ dans les complexes suggère la coordination du ligand par l'atome d'azote azométhinique [45]. Cette conclusion est aussi corroborée par un déplacement de la bande due à la vibration N-N (située à 992 cm^{-1} dans le spectre du ligand), vers les fréquences plus hautes, plus précisément entre 1017 et 1088 cm^{-1} . Le spectre du ligand et celui de ses complexes montrent que le ligand se comporte en pentadentate et la coordination est assurée par : l'atome d'oxygène d'un des carbonyles, l'atome d'azote de l'imine et celui de la pyridine.



Les analyses effectuées sur la poudre indiquent qu'il s'agit d'un complexe mononucléaire. La mesure de la susceptibilité magnétique est effectuée à température ambiante. Elle indique un moment magnétique effectif de $3,89\ \mu\text{B}$ correspondant à un cobalt(II) à spin fort. Sur le spectre infrarouge du complexe, nous retrouvons les vibrations caractéristiques de NH , NH_2 et H_2O à 3362 , 3322 et 3132 cm^{-1} . Les bandes pointées à 1676 , 1655 et 1578 cm^{-1} sont attribuées respectivement à $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ du groupement libre, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ lié et $\nu_{\text{C}=\text{N}}$. Les deux dernières valeurs indiquent l'implication de l'oxygène du groupement carbonyle et de l'azote de l'imine dans la coordination de l'ion métallique. Les vibrations relatives au squelette pyridine sont pointées à 1589 , 1517 et 1433 . A 1389 et 1270 cm^{-1} nous avons deux bandes liées aux vibrations de déformation des liaisons C-H des groupes méthyles.

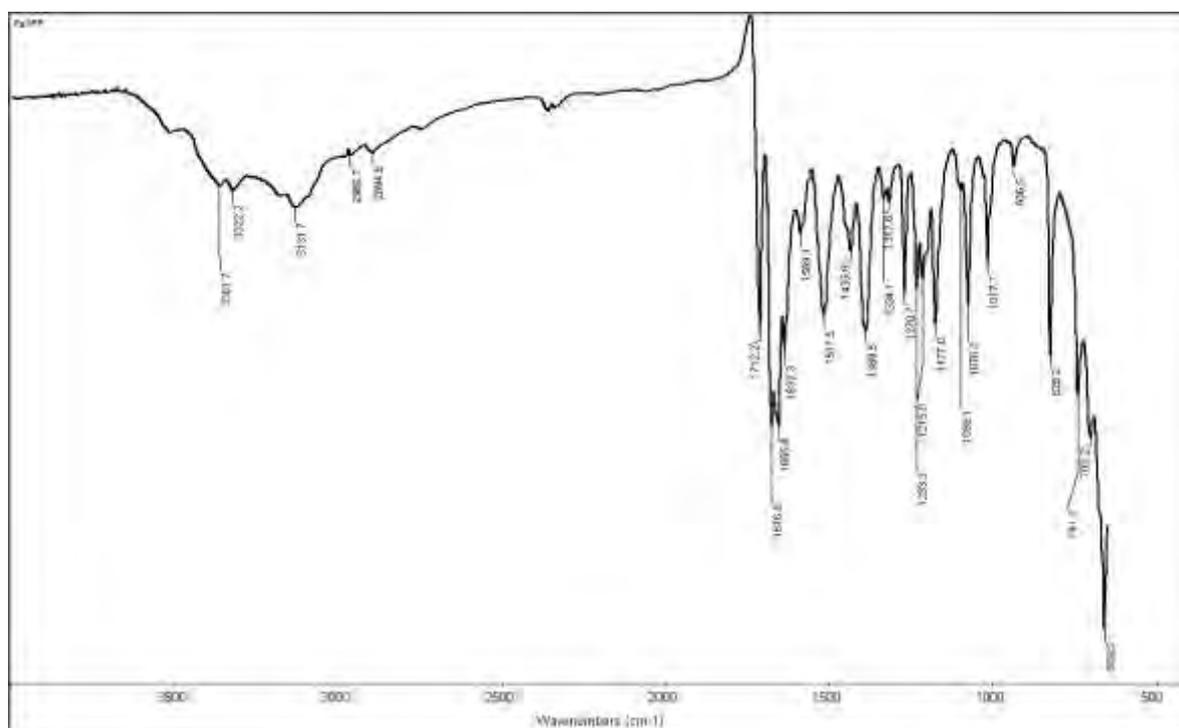


Figure 46: Spectre infra rouge du complexe C2-1

Sur le spectre UV-visible (**figure 47**) pris dans du DMSO nous relevons les bandes à 420, 450, 526, 600 et 692 nm. Les deux premières pourraient être attribuées à des bandes de transfert de charge ligand-métal. Les trois dernières correspondent à des transitions d→ d [39]. Elles sont dues aux transitions ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(P)$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ et ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$.

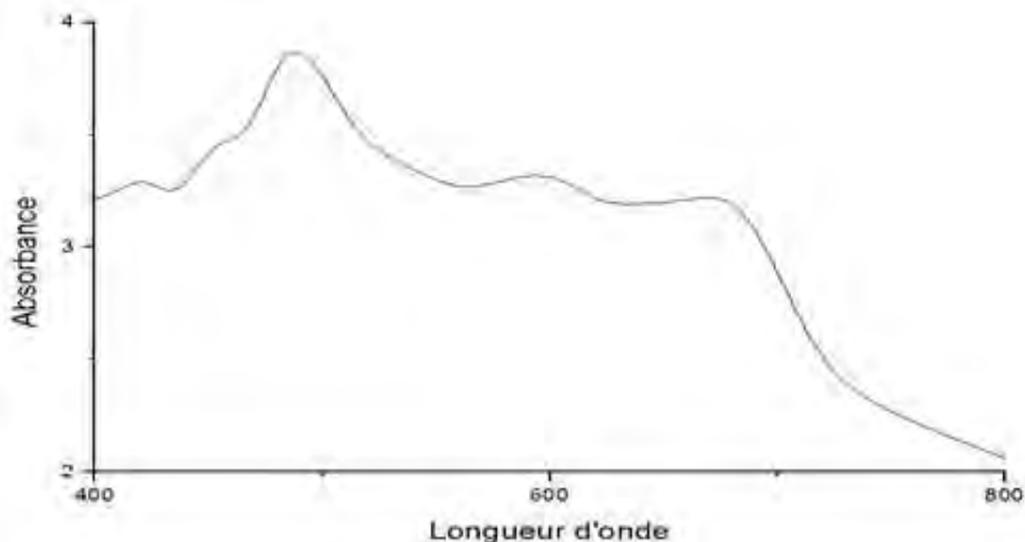


Figure 47: Spectre UV-visible du complexe $\{Co [C_{13}H_{13}N_7O_4]\}$ (C2-1)

$\{Ni H4L^2\}$ **C2-2** solide rouge après évaporation PF > 260°C

Le spectre infrarouge du complexe **C2-2** (**figure 48**) présente des bandes à 3350 et 3218 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées aux vibrations des liaisons OH des molécules d'eau et N-H. D'autres bandes telles que celles pointées à 1676 et 1578 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement à la vibration de la fonction C=O amide et C=N de l'imine. Entre 1560 et 1535 cm^{-1} , sont pointées les bandes de vibrations des liaisons C=N et C=C du noyau pyridine.

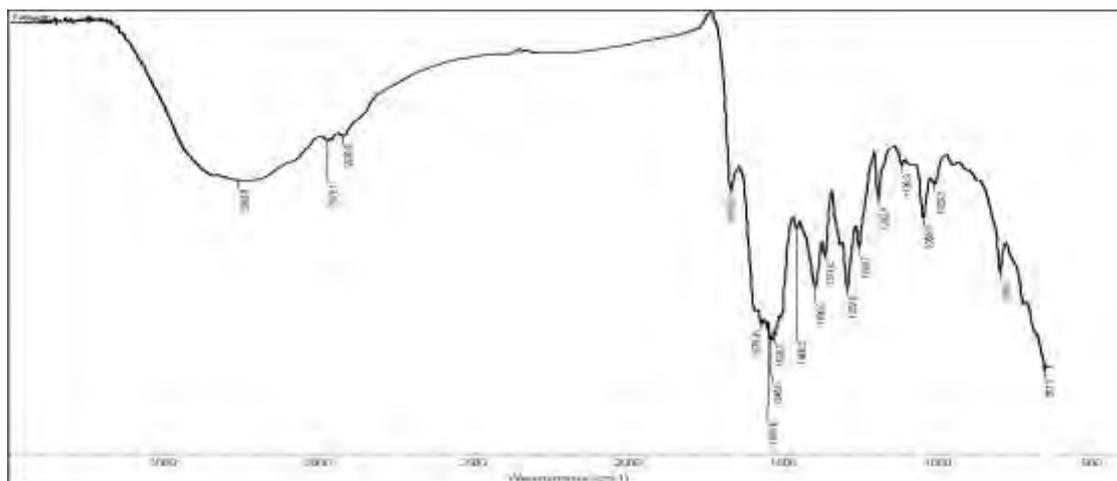


Figure 48: Spectre infra rouge du complexe C2-2

Le spectre UV-visible de ce complexe présente une série de bandes à 240 ; 280 et 310 nm qui peuvent être attribuées aux bandes de transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$. Ces bandes sont accompagnées par d'autres à des longueurs d'ondes plus importantes qui sont assignées à des transitions $d \rightarrow d$ et des bandes de transfert de charge. On note les bandes de transfert de charge du ligand vers le métal autour de 400 nm et les transitions $d \rightarrow d$ à 835 et 990 nm. Ces données pour un complexe de nickel(II) indiquent une géométrie octaédrique [41].

C2-2 $[\text{Ni}(\text{H}_5\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$, le moment magnétique effectif est de $2,74 \mu\text{B}$ et il est en accord avec un complexe de nickel(II) mononucléaire octaédrique [55].

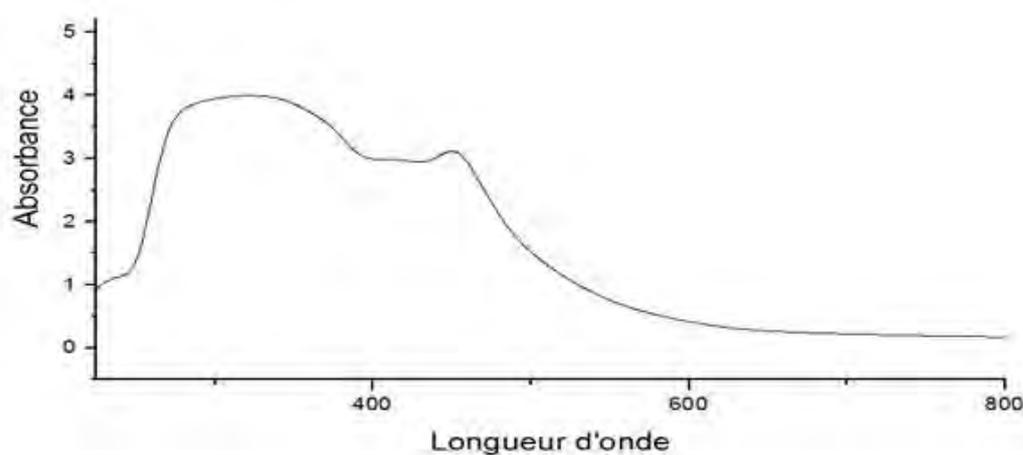


Figure 49: Spectre UV-visible du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_5\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ (C2-2)

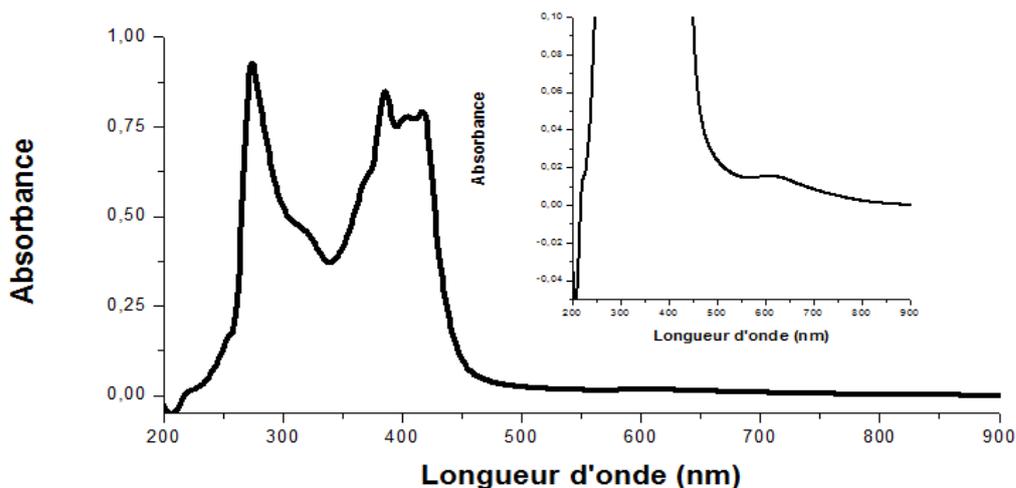


Figure 50: Spectre UV-visible du complexe $\{\text{Ni} [\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_7\text{O}_4]\}$ (C2-2)

Les mesures de susceptibilité magnétique à température constante indiquent une valeur de $2,74\mu\text{B}$ correspondant à un nickel(II) spin fort.

Le complexe **C2-3** $\{\text{CuH}_4\text{L}^2\}_n$

Le spectre infrarouge (figure 51) du complexe **C2-3** présente des bandes à 3431 et 3307 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées aux vibrations des liaisons OH des molécules d'eau et N-H. D'autres bandes telles que celles pointées à 1678 et 1621 peuvent être attribuées respectivement à la vibration de la fonction C=O amide et C=N de l'imine. Entre 1588 et 1568 cm^{-1} , sont pointées les bandes de vibrations des liaisons C=N- N=C et C=C du noyau pyridine alors que la bande de $\bar{\nu}(\text{C-O})$ apparaît à 1290 cm^{-1} .

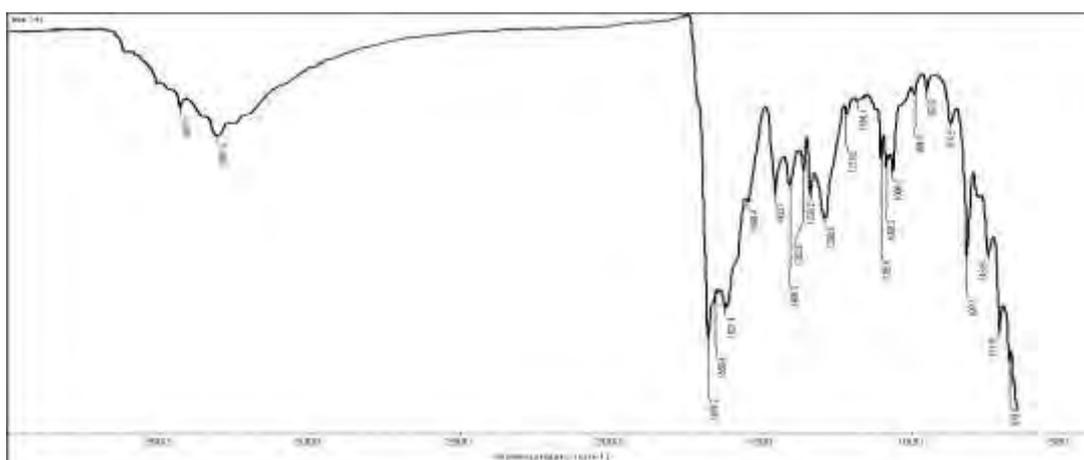


Figure 51: Spectre infra rouge du complexe C2-3

Le spectre UV-visible du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]$ **C2-3**, présente des maxima à 277 , 282, 310 et 385 nm dus aux transitions électroniques dans le ligand présent. Les autres bandes d'énergie plus faible se situent entre 560 et 650nm, entre 716 et 741nm et autour de 893 nm. Elles sont attribuées aux transitions d-d d'un nickel(II) à environnement octaédrique. Le complexe **C2-3** $\{\text{CuH}_4\text{L}^2\}_n$ présente un moment magnétique effectif égal à 1,72 μB

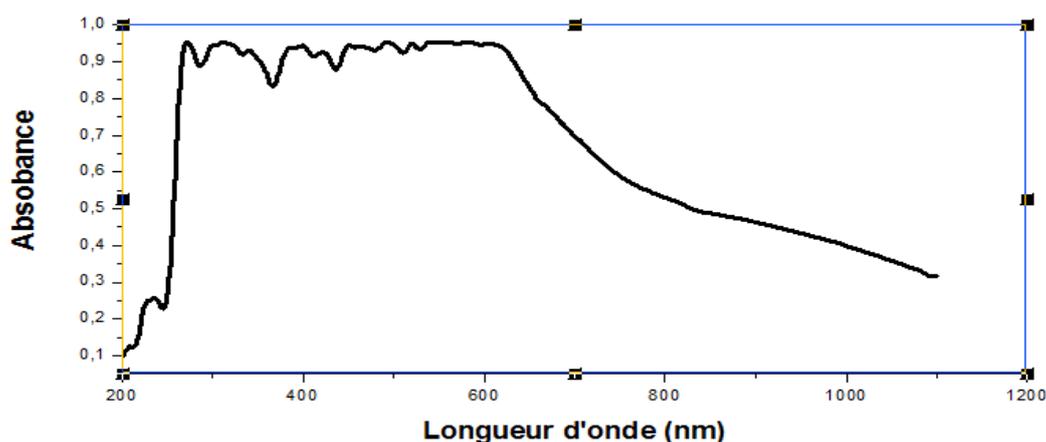


Figure 52: Spectre UV-visible du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]$ (C2-3)

Mesures de la conductivité des complexes **C2-1**, **C2-2**, **C2-3** et **C2-4**

La conductivité des différents complexes est mesurée dans le DMF. Les valeurs obtenues montrent que nous avons des complexes neutres mais aussi des électrolytes de type 1:1. La valeur de la conductance du complexe **C2-1** passe de 46 à 125 $\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ en deux semaines. Cette évolution montre qu'on a un électrolyte de type 1 :1. Lors du passage de l'électrolyte neutre à l'électrolyte 1 :1, il y a probablement eu un décrochage d'un ion chlorure qui est substitué par une molécule de DMF. Le complexe **C2-1** a une conductivité variable en solution du diméthylformamide. La valeur de 46 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, trouvée en solution fraîche, est très basse par rapport à celle de 125 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ obtenue deux semaines plus tard. On voit que le complexe **C2-2** adopte la situation inverse c'est-à-dire, la valeur est plus basse deux semaines après. Pour ces deux complexes, les valeurs conductimétriques peuvent être expliquées de deux façons suivantes : - Une forte augmentation de la conductivité peut signifier que le ligand ainsi que les contre anions se sont totalement décrochés du métal. Un complexe de type $[\text{M}(\text{Solv})_n]^{n+}$ se forme dans le milieu. Une forte régression de la conductivité peut signifier que le complexe qui était un sel de type $[\text{M}(\text{L})]^{n+} [\text{Anion}]^{n-}$ s'est transformé en un complexe neutre par changement de géométrie ou de coordinence. Dans les deux cas, l'instabilité du complexe est sans

équivoque. Les complexes **C2-2** et **C2-3** sont respectivement des électrolytes 1:1 et neutre.

Tableau 41: Résultats des mesures conductimétriques des complexes du ligand H_6L^2

	1 ^{ère} Semaine		2 ^{ème} Semaine		Electrolyte
	T°C	$\Lambda(S.cm^2.mol^{-1})$	T°C	$\Lambda(S.cm^2.mol^{-1})$	
$[Co(H_5L^2)(Cl)]$ C2-1	32	46	29	125	1 : 1
$[Ni(H_5L^2)(H_2O)]Cl$ C2-2	27	84	29	73	1 : 1
$[Cu(H_4L^2)(H_2O)]$ C2-3	34	43	29	46	Neutre
$[Mn(H_4L^2)(H_2O)]$ C2-4	31	43	31	39	Neutre

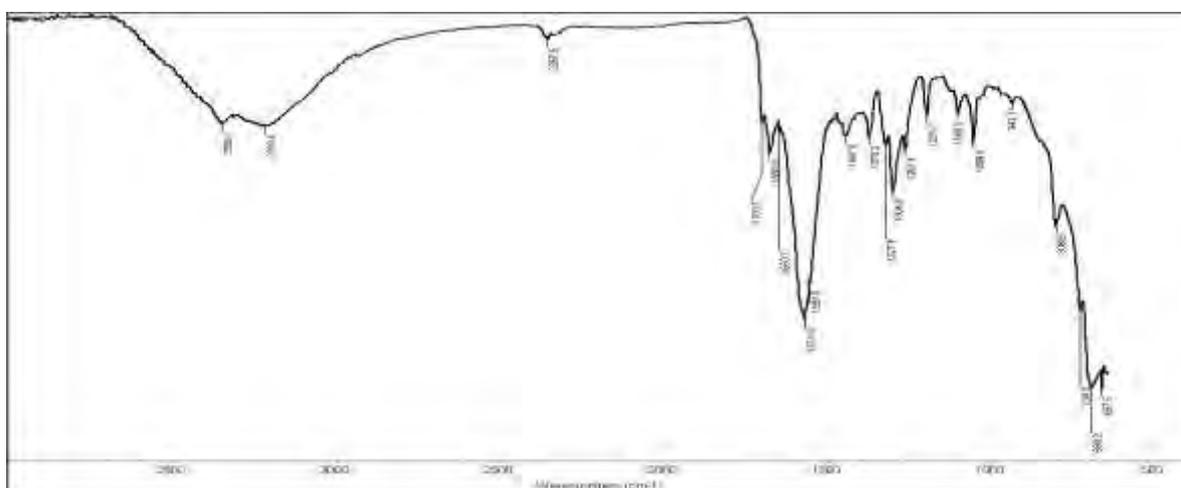


Figure 53: Spectre infra rouge du complexe C2-2

$[Mn(H_4L^2)(H_2O)]$ **C2-4**: Le spectre infrarouge (**figure 54**) du complexe **C2-4** présente des bandes à 3457 et 3282 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées aux vibrations des liaisons OH des molécules d'eau et N-H. D'autres bandes telles que celles pointées à 1686 et autour de 1545 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement à la vibration de la fonction C=O amide et (C=N- N=C et C=C du noyau pyridine) alors que la bande de $\bar{\nu}(C-O)$ apparaît à 1283 cm^{-1} [56].

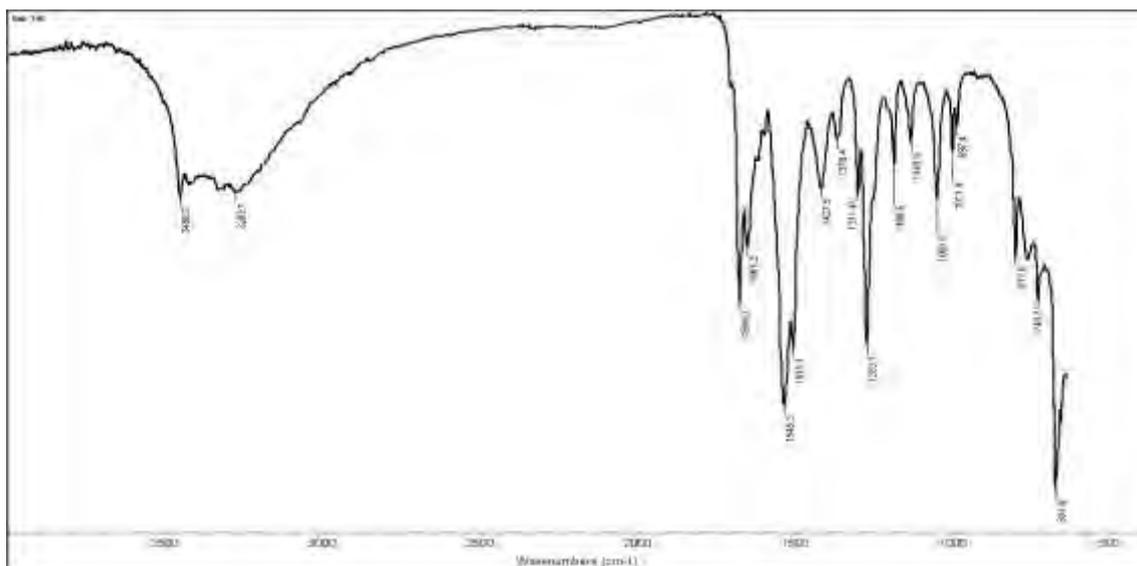


Figure 54: Spectre infra rouge du complexe C2-4

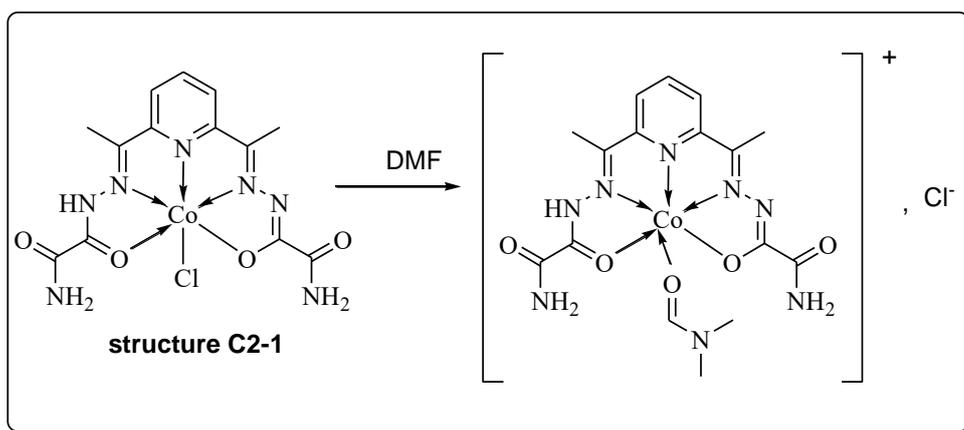


Schéma 22: structure du complexe $[\text{Co}(\text{H}_5\text{L}^2)(\text{Cl})]$: C2-1

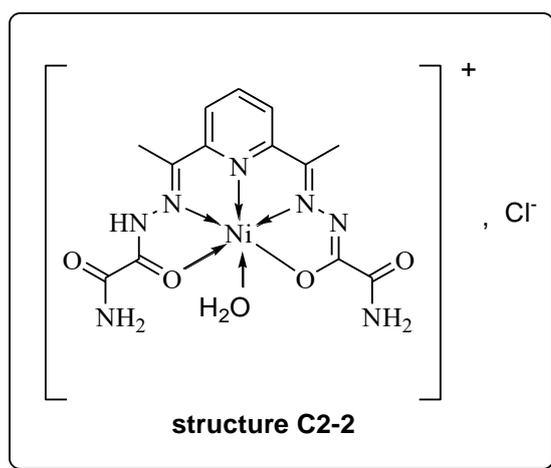


Schéma 23: structure de $[\text{Ni}(\text{H}_5\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$

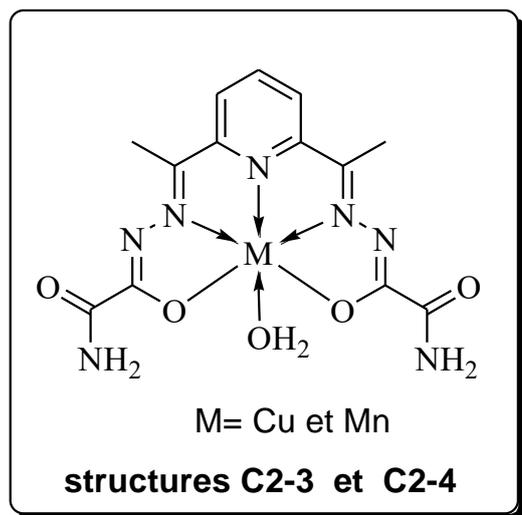
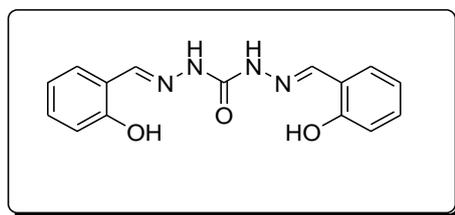


Schéma 24: structure de [Cu (H₄L²(H₂O))] et de [Mn (H₄L²(H₂O))]

Tableau 42 : Données IR des complexes et du ligand H₄L⁴

Ligand/Complexe	$\bar{\nu}_{(\text{OH})} + \nu_{(\text{NH})}$	$\bar{\nu}_{\text{C=O}}$	$\bar{\nu}_{\text{C=N}}$	Amide (II)	$\bar{\nu}_{(\text{N-N})}$
H ₄ L ²	3612, 3507, 3257	1675	1622	1530	992
[Co (H ₅ L ²)(Cl)(H ₂ O)] C2-1	3362, 3322, 3132	1676	1598	1517	1017
[Ni(H ₅ L ²)(H ₂ O)]Cl C2-2	3262	1676	1578	1535	1058
[Cu(H ₄ L ² (H ₂ O))] C2-3	3431,3307	1678, 1650	1621	1546	1088
[Mn(H ₄ L ² (H ₂ O))] C2-4	3457, 3282	1686	1570	1545	1061

4. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H₄L³



4.1 Interprétation des complexes C3-1, C3-2 et C3-4

Les spectres infrarouges des complexes [Cu₂(HL³)(OAc)(H₂O)₂] C3-1 et [Ni₂(HL³)(OAc)(H₂O)₄] C3-2 indiquent des bandes larges similaires centrées à 3203 cm⁻¹ qui peuvent être attribuées aux $\nu_{\text{N-H}}$ amides. D'autres bandes sont pointées à 3051 cm⁻¹ et 2970 cm⁻¹. Ces deux bandes sont assignées aux vibrations des C-H aromatiques. Une bande à 1599 cm⁻¹ est repérée et elle caractérise la fonction carbonyle iminolisée. D'autres bandes à

1561 et 1542 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des liaisons C...N et C...C des cycles aromatiques. Sur le spectre IR du complexe **C3-1**, nous avons les principales bandes de l'acétate à 1542 et 1442 cm^{-1} qui sont attribuées à $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ et $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ respectivement. Pour le complexe de nickel **C3-2**, ces bandes sont retrouvées à 1541 et 1327 cm^{-1} . La différence ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$) vaut 100 cm^{-1} pour le premier et 214 cm^{-1} pour le second. Les valeurs de ces magnitudes sont en accord avec un acétate bidentate pontant pour **C3-1** et un acétate monodentate pontant pour **C3-2**.

Sur la base des données spectroscopiques, magnétiques et conductimétriques nous proposons les structures suivantes pour les complexes **C3-1** et **C3-2**.

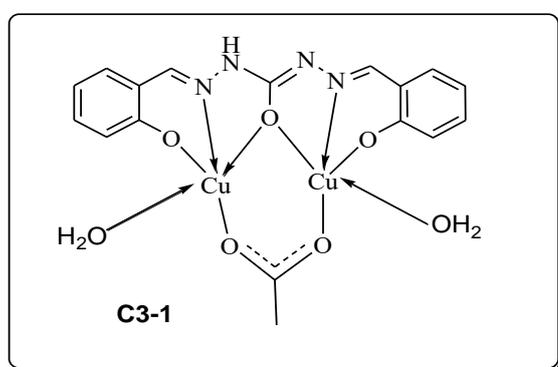


Schéma 25: Structure de $[\text{Cu}_2(\text{HL}^3)(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$: C3-1

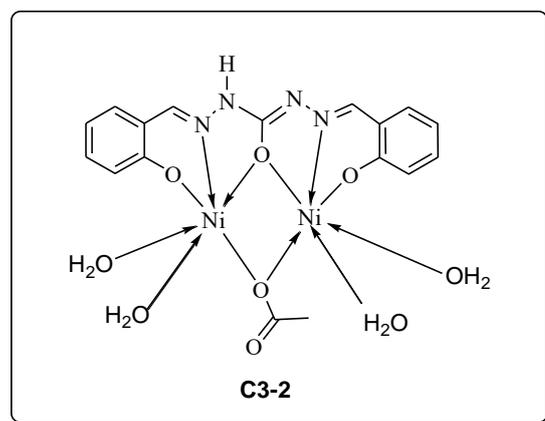


Schéma 26: Structure de $[\text{Ni}_2(\text{HL}^3)(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_4]$: C3-2

Les vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\nu(\text{C}=\text{N})$ sortent à 1610 et 1598 cm^{-1} . Leur déplacement vers les basses fréquences prouve leur participation à la coordination de l'ion métallique. Nous notons également d'autres bandes appartenant au ligand à 3234 cm^{-1} et à 1202 cm^{-1} qui sont respectivement attribuées à $(\bar{\nu}\text{NH} + \bar{\nu}\text{OH}_{\text{Ar}})$ et à $\bar{\nu}(\text{C}-\text{O})$ du phénol.

Sur le spectre du complexe vert de **C3-4** de formule $[Cu_2(HL^3)(OAc)(H_2O)_4]$, on note des bandes d'absorption intenses vers 1545 cm^{-1} et 1410 cm^{-1} qui sont attribuées respectivement aux vibrations asymétriques et symétriques des groupes acétate. La magnitude $\Delta\nu = \nu_{as}-\nu_s$ du carboxylate vaut 135 cm^{-1} ce qui montre que le groupe acétate agit comme un pont bidentate reliant les deux ions cuivre(II) du binucléaire [57].

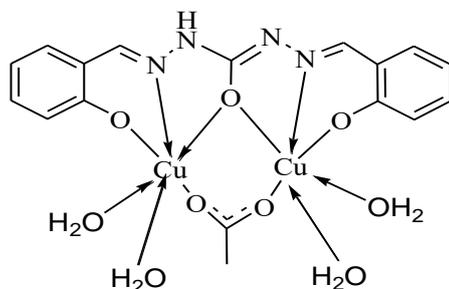


Schéma 27: Structure de $[Cu_2(HL^3)(OAc)(H_2O)_4]$

La valeur de la susceptibilité magnétique de ce complexe mesurée, à température constante, est de $2,6\ \mu\text{B}$. Elle confirme qu'il s'agit d'un complexe dinucléaire de Cu(II). Cette baisse de la valeur du moment, pour un complexe de cuivre dinucléaire, pourrait être expliquée par une faible interaction antiferromagnétique entre les deux centres métalliques équivalents de cuivre [58].

Sur le spectre U.V. du complexe du nickel (II) **C3-2** nous retrouvons les transitions dues au ligand à 206 et 244nm. Les bandes d-d pointées à 720, 807 et 1050 nm sont attribuées à un Ni(II) dans un environnement octaédrique [59, 60].

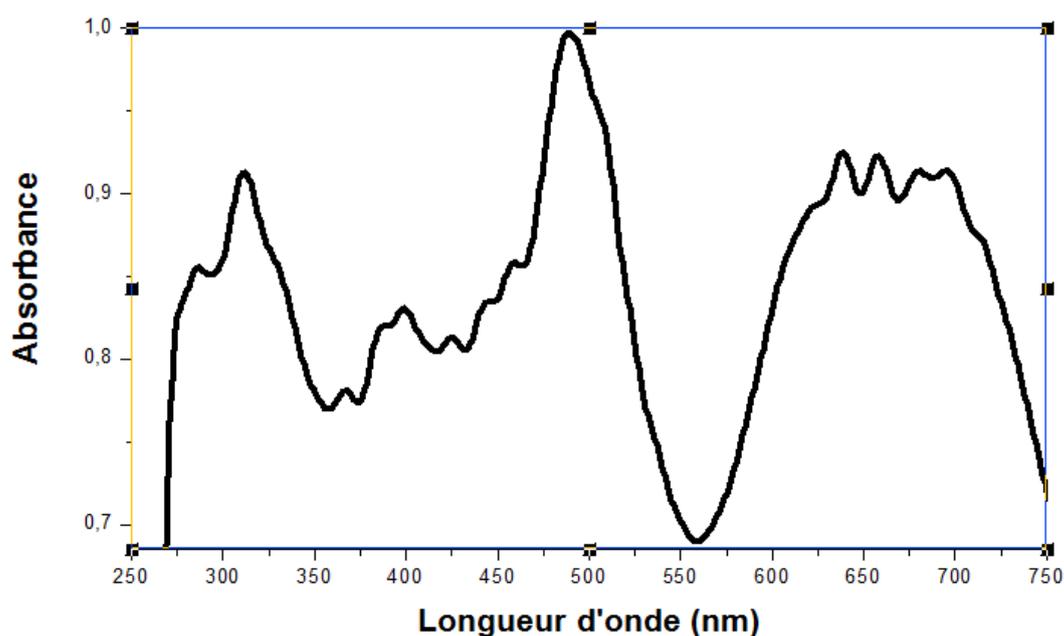


Figure 55: Spectre UV-visible du complexe $[\text{Ni}_2(\text{HL}^3)(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_4]$ (C3-2)

Les mesures conductimétriques effectuées en solution fraîche indiquent que le complexe de Mn(II) a une conductance de $20 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette valeur passe à $32 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ après quinze jours. Cette légère augmentation peut s'expliquer par un décrochage partiel d'un ligand chlorure. Pour le complexe de Ni(II), la conductance mesurée en solution fraîche est de $13 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et quinze jours plus tard, cette valeur subit une augmentation jusqu'à $15 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette élévation peut s'expliquer par un décrochage d'un contre ion au métal.

Tableau 43 : Données conductimétriques des complexes du ligand H_4L^3

	1 ^{ère} Semaine		2 ^{ème} Semaine		Electrolyte
	T°C	Λ ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	T°C	Λ ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	
C3-1 $[\text{Cu}_2(\text{HL}^3)(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$	32	20	29	32	Neutre
C3-2 $[\text{Ni}_2(\text{HL}^3)(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_4]$	33	13	30	15	Neutre
C3-4 $[\text{Cu}_2(\text{HL}^3)(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_4]$	31	10	29	15	Neutre

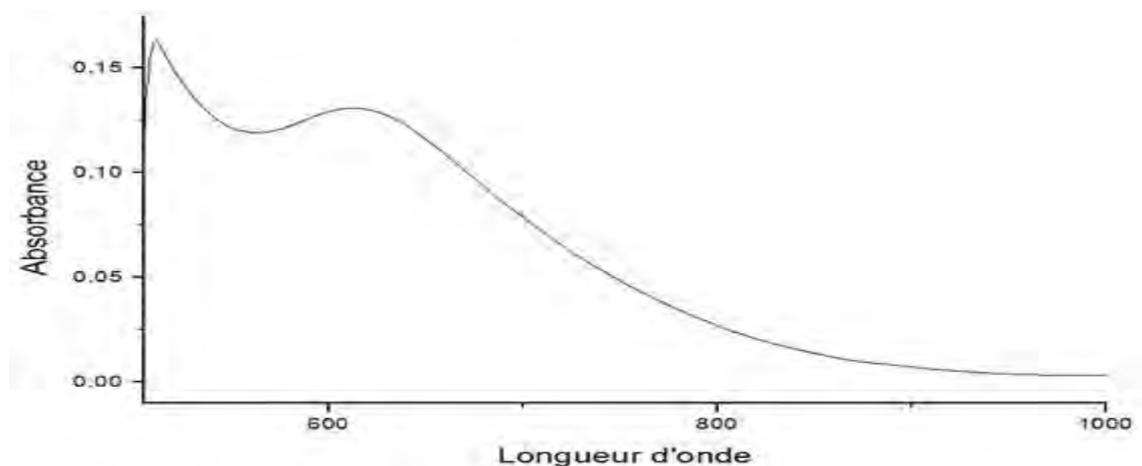
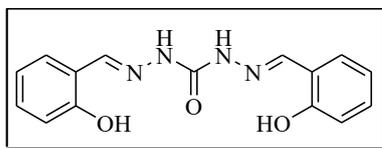


Figure 56: Spectre UV-visible du complexe $[\text{Cu}_2(\text{HL}^3)(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_4]$. (C3-4)

Ce qui est remarquable avec les complexes issus de ce ligand et des sels d'acétates des métaux de transition, c'est qu'on obtient, à chaque fois, un binucléaire que ça soit à partir de la stœchiométrie 1/1 ou que ça soit à partir de celle 1/2.

Pour le complexe **C3-4**, on note les mêmes caractéristiques spectrophotométriques que celui de **C3-1**. Les bandes de transition indiquent une géométrie octaédrique autour des centres métalliques [61].

Interprétation des complexes C3-7 ; C3-8 $[M_4(HL^3)_2(C_2O_4)]$ de métaux de transition



$[Cu_4(HL^3)_2(C_2O_4)(H_2O)_8]$ C3-7: Le complexe vert de Cu(II) est analysé par la mesure de la susceptibilité magnétique à température constante. La valeur mesurée est de 3,64 μ_B et confirme qu'il s'agit d'un complexe tétranucléaire de Cu(II).

Le spectre Uv-visible (figure 57) présente une série de bandes dont celles des transitions Caractéristiques du métal situées entre 632 et 700 nm. Elles indiquent un environnement octaédrique autour du cuivre(II).

L'analyse des données conductimétriques nous montre que le complexe C3-7 est stable en solution tandis que le complexe C3-8 est instable. En effet la valeur de la conductance de ce dernier est égale à 80 $S.cm^2.mol^{-1}$ pour la solution fraîchement préparée et elle passe en 15 jours à 140 $S.cm^2.mol^{-1}$. Ce qui peut signifier qu'on a un décrochage instantané du groupe oxalate. Par contre, ce qui est du complexe C3-7, la valeur de la conductance de 49 $S.cm^2.mol^{-1}$, pour la solution fraîche dans le DMF, est en accord avec les valeurs des solutions neutres témoignant ainsi sa stabilité. La valeur de la conductance de C3-7 a notablement évolué et a atteint 77 $S.cm^2.mol^{-1}$, en quinze jours, pour donner un électrolyte de type 1:1.

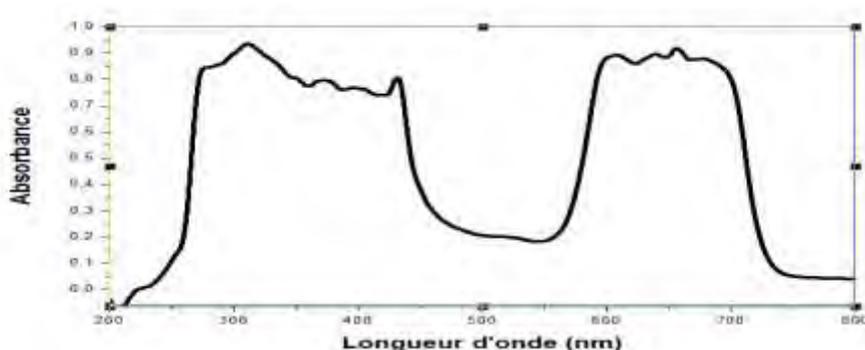


Figure 57: Spectre UV-visible du complexe $[Cu_4(HL^3)_2(C_2O_4)(H_2O)_8]$. (C3-7)

Tableau 44: Données conductimétriques des complexes C3-7 et C3-8

	1 ^{ère} Semaine		2 ^{ème} Semaine		Electrolyte
	T(°C)	$\Lambda(\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1})$	T(°C)	$\Lambda(\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1})$	
C3-7 $[\text{Cu}_4(\text{HL}^3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_8]$	31	49	29	77	1 :1
C3-8 $[\text{Co}_4(\text{HL}^3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_8]$	31	80	29	140	1 :1 au 2 :1

Les valeurs conductimétriques du complexe **C3-7**, montrent que ce dernier n'est pas stable.

C3-8 $[\text{Co}_4(\text{HL}^3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_8]$: Le complexe vert de Co(II) est analysé par la mesure de la susceptibilité magnétique à température constante. La valeur du moment magnétique mesurée est de 10,80 μB .

Le spectre UV-visible présente un ensemble de bandes dont les maxima sont pointés à 222, 314, 433, 520, 607 et 660 nm. Les absorptions à 520 et 660 nm sont caractéristiques d'un ion cobalt (II) dans un environnement octaédrique [44, 62, 63]. La conductivité molaire est très largement supérieure à celle du complexe C3-8, ce qui peut s'expliquer par un décrochage de ligand oxalate.

Pour les deux complexes C3-7 et C3-8, nous notons, vers les hautes fréquences, deux bandes d'absorption qui pourraient être respectivement assignées aux vibrations de valences des groupements OH de l'eau et NH et de déformation des molécules d'eau [64, 65].

Il apparaît aussi deux bandes de valence antisymétrique à 1361 cm^{-1} et symétrique à 1312-1310 cm^{-1} , indiquant la présence d'ions oxalate pontant avec ses quatre atomes d'oxygène qui sont coordonnés aux atomes métalliques (cuivre dans le premier complexe et cobalt dans le second) [65, 66]. L'absorption à 817 et 824 cm^{-1} pourrait être attribuée à (O-C-O).

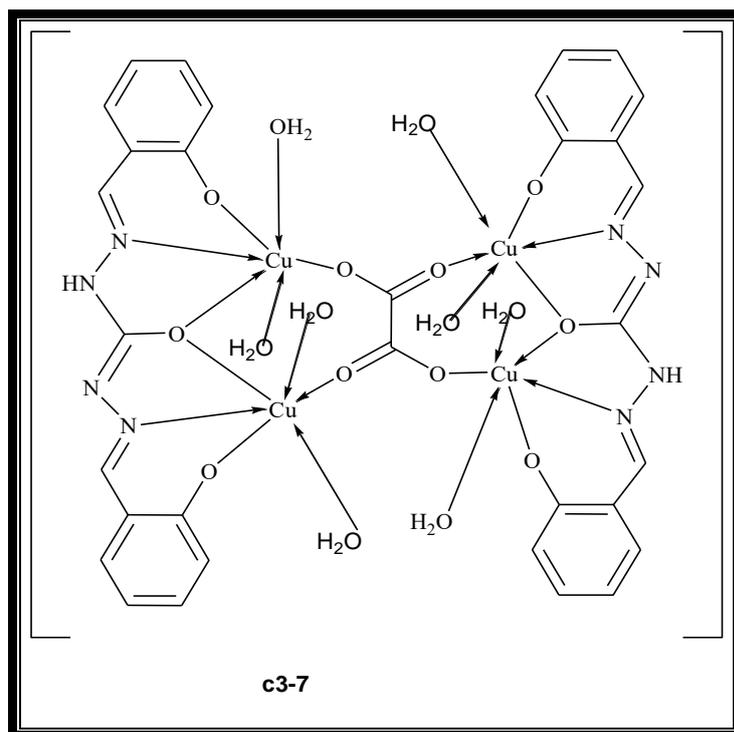


Schéma 28 : Structure de complexe de Cu(II) : C3-7.

5. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H_4L^4

Les spectres infrarouges des composés du ligand nous font remarquer que ce dernier se comporte comme un ligand tridentate lié à des ions métalliques par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène du groupe carbonyle, celui du groupe phénolique et l'atome d'azote du groupe imine. Ce mode de coordination est suggéré par le déplacement vers les basses fréquences de ces bandes initialement situées à 1658 cm^{-1} et 1602 cm^{-1} sur le spectre du ligand libre et respectivement attribuées à $\bar{\nu}_{(C=O)}$ et $\bar{\nu}_{(C=N)}$. On note également une élévation de la fréquence associée à la vibration d'élongation de la liaison phénolique C-O repérée à 1264 cm^{-1} .

Le spectre du complexe **C4-1** présente des bandes pointées à 1440 , 1282 et 1049 cm^{-1} qui sont respectivement assignées aux vibrations $\bar{\nu}_{(NO_3)}(\nu_5)$, $\bar{\nu}_{(NO_3)}(\nu_1)$ et $\bar{\nu}_{(N=O)}(\nu_2)$ sont caractéristiques d'un nitrate coordinant [67, 68]. La valeur de la magnitude $\Delta\bar{\nu} = 158\text{ cm}^{-1}$ montre que le nitrate coordiné à l'ion Cu(II) est bidentate pontant [69]. La bande observée à 1384 cm^{-1} sur le spectre infrarouge de ce complexe peut être assignée à la vibration ν_3 d'un nitrate ionique. Dans ce cas, nous pouvons conclure à deux types de nitrate ; un nitrate bidentate pontant et un nitrate libre. Le spectre Uv-visible du complexe

$\{[\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{L}^4)_2(\mu\text{-NO}_3)] \text{NO}_3\}$ **C4-1** présente des bandes d'absorption à 295, 400 et 695 nm. La première est attribuée aux transitions dues au ligand alors que l'absorption à 400 nm est due aux transferts de charge ligand-métal. L'unique bande apparaissant à 695 nm est caractéristique d'un ion cuivre(II) dans un environnement pyramidal à base carrée [70-72].

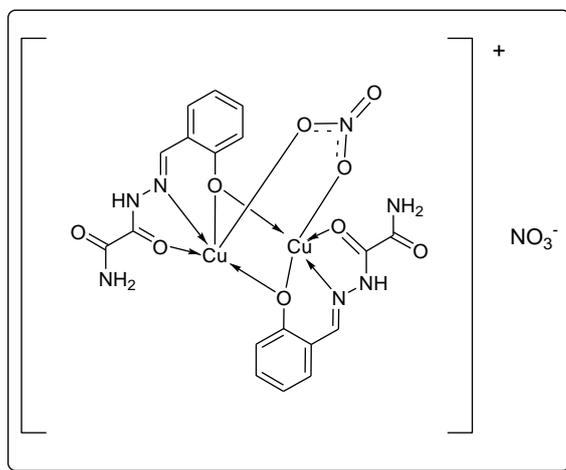


Schéma 29: Structure du complexe C4-1

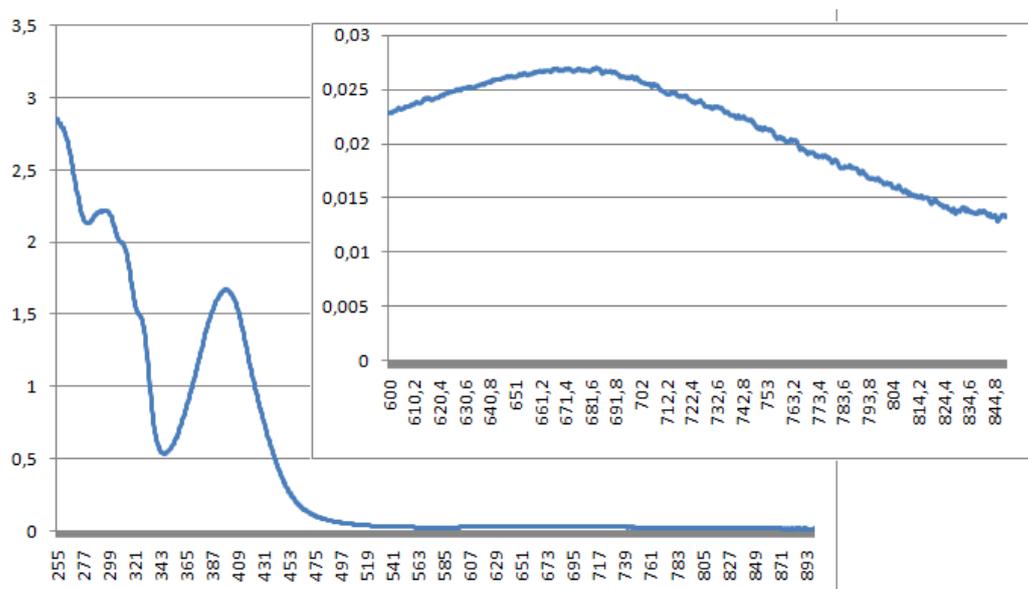


Figure 58: Spectre UV-visible du complexe $\{[\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{L}^4)_2(\mu\text{-NO}_3)] \text{NO}_3\}$ (C4-1)

Les données magnétiques indiquent que le complexe à l'état solide possède un moment magnétique effectif de 3,52 μB . Cette valeur est largement supérieure à celui d'un complexe mononucléaire de Cu(II) ($\mu_{\text{eff}} = 1,8 \mu\text{B}$) et inférieure aussi à celui d'un homo binucléaire de Cu(II). Cette diminution peut s'expliquer par la distorsion due à l'effet Jahn Teller.

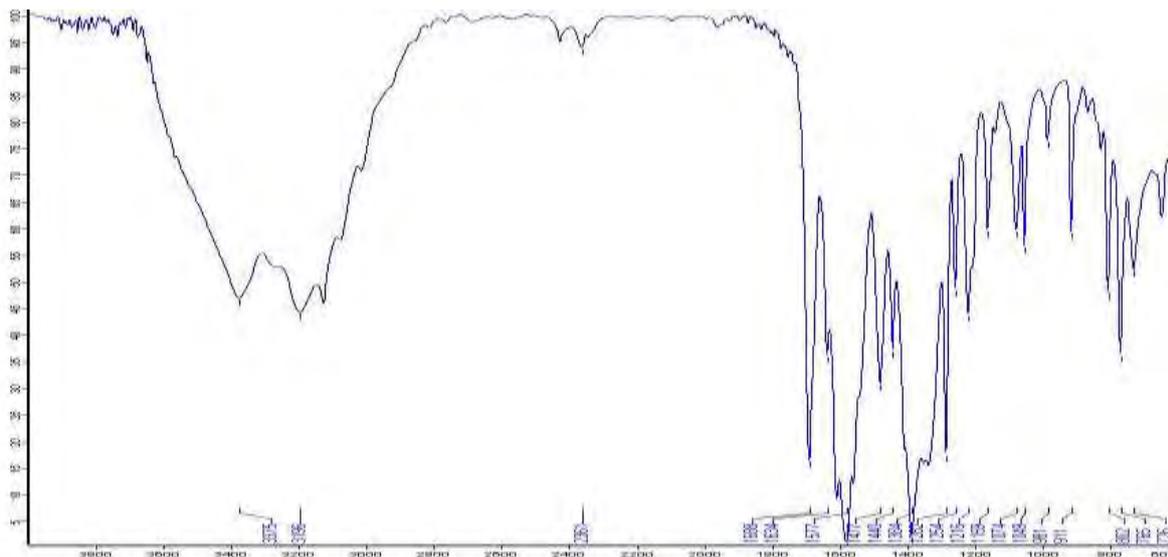


Figure 59: Spectre infra rouge du complexe C4-1

Tableau 45 : Données IR des complexes et du ligand H_4L^4 et point de fusion

Composés	$\bar{\nu}(\text{O-H})$	$\bar{\nu}(\text{C=O})$	$\bar{\nu}(\text{C=O})$	$\bar{\nu}(\text{C=N})$	$\bar{\nu}(\text{N-N})$	$\bar{\nu}(\text{C-O})$	P. fusion
H_4L^4	3245	1696	1658	1607	1084	1264	>260°C
C4-1	3190	1688	1635	1576	1073	1332	>260°C
C4-2	3283	1699	1640	1574	1075	1260	>260°C
C4-4	3150	1698	1635	1577	1032	1202	>260°C

C4-2 UV 254, 307 et 387nm. Ces valeurs correspondent à celles du ligand.

Le spectre du complexe $[Zn_2(H_3L^4)_2(\mu-SO_4)(H_2O)_2]$ **C4-2** révèle des bandes pointées à 1245, 1170, 1072 et 920 cm^{-1} qui pourraient caractériser un groupement sulfate bidentate bichélatant servant de pont entre les ions Zn^{2+} [72a, 72b, 72c]. La bande à 3459 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence des molécules d'eau. Sur le spectre UV, on observe des bandes à 254 et 307nm.

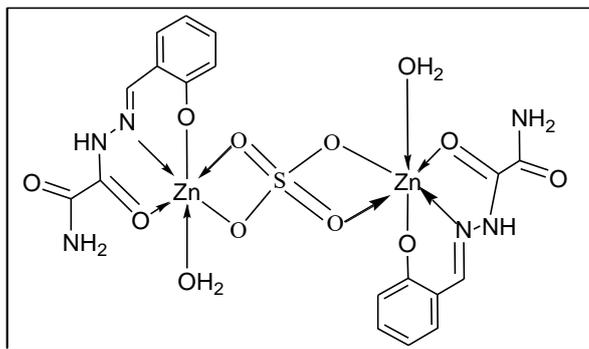


Schéma 30 : Structure de $[Zn_2(H_3L^4)_2(\mu-SO_4)(H_2O)_2]$: C4-2

Le complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{L}^4)_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ **C4-4** présente un spectre infrarouge dont les principales bandes sont relevées dans le (**tableau 45**) ci-dessus. A 3150 cm^{-1} , on repère une bande large qui est attribuée aux molécules d'eau coordonnées et aux liaisons N-H. Une bande intense est pointée à 1698 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration de valence de la liaison C=O libre. Cette fonction ne participe pas à la coordination du métal. Une autre bande intense est repérée à 1635 cm^{-1} , il s'agit de la bande de la fonction C=O qui participe à la coordination du métal. La fréquence de vibration de la fonction imine (C=N) est pointée à 1577 cm^{-1} . La valeur du moment magnétique qui est de $3,5\mu\text{B}$ à température constante indique que le complexe est un dinucléaire de Cu(II).

Les données obtenues à partir de la spectrophotométrie UV-visible, indiquent que les bandes d'absorption sont à 253 et 367 nm pour les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ respectivement. Les absorptions à 533 nm, 706 nm et 790 nm dues aux transitions d-d indiquent une géométrie octaédrique autour du centre métallique [43].

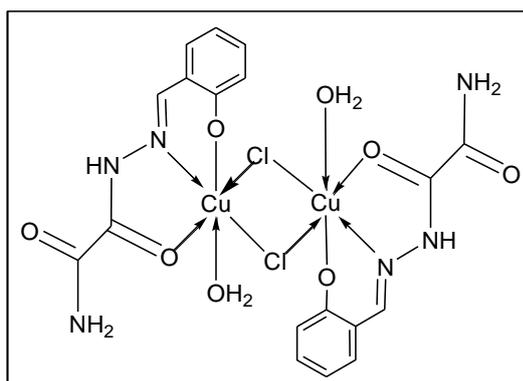


Schéma 31.: Structure du complexe C4-4

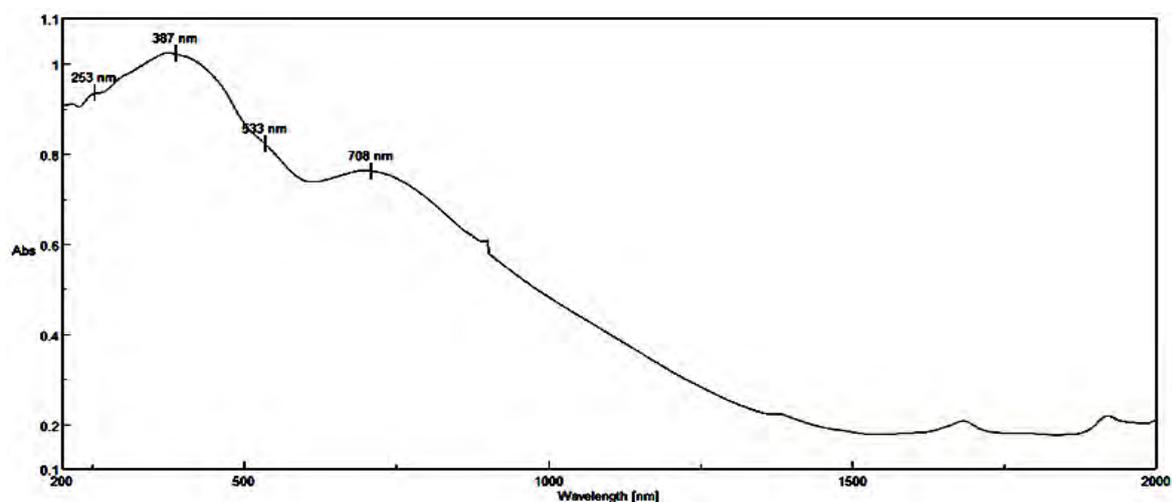


Figure 60: Spectre UV-visible du complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{L}^4)_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ C4-4

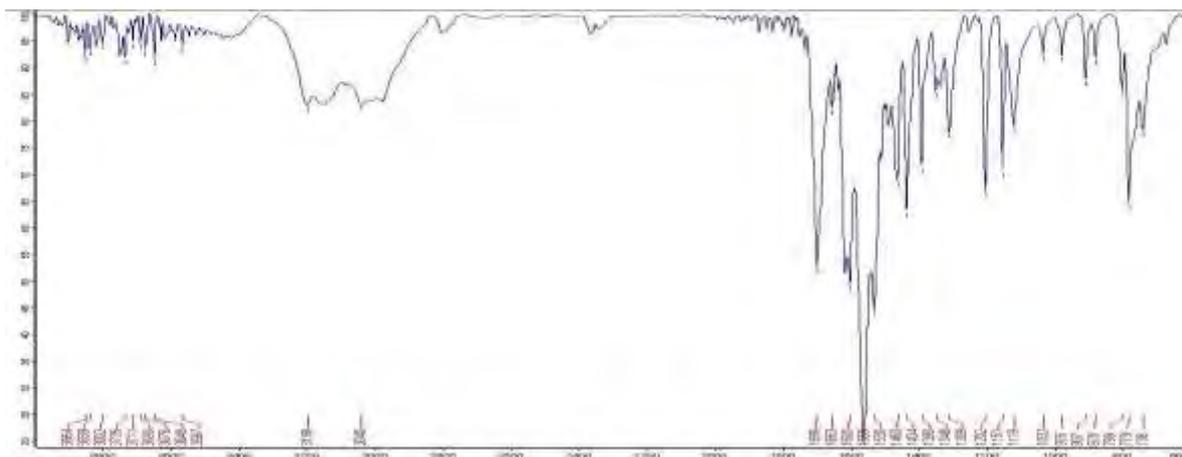


Figure 61: Spectre infrarouge du complexe C4-5

Le ligand **C4-5** est obtenu à partir d'un mélange du ligand H_4L^4 et du trichlorure de fer(III). La solution rouge est mise en évaporation lente et une semaine après, il y a formation de cristaux jaunes. La température de fusion de ce solide est de 210°C. Après analyse aux rayons X, il est apparu clairement qu'il s'agit d'un ligand organique de type N, N'-bis (iminophénol).

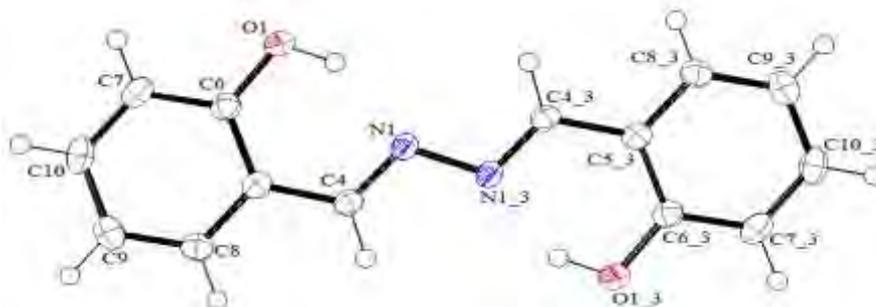


Figure 62 : Structure cristallographique du ligand Bis (iminophénol)

Nous proposons dans le (Schéma 32) un mécanisme permettant d'expliquer la formation du di-imino-bis (phénol). Le chlorure de fer (III) joue un rôle catalytique dans cette synthèse.

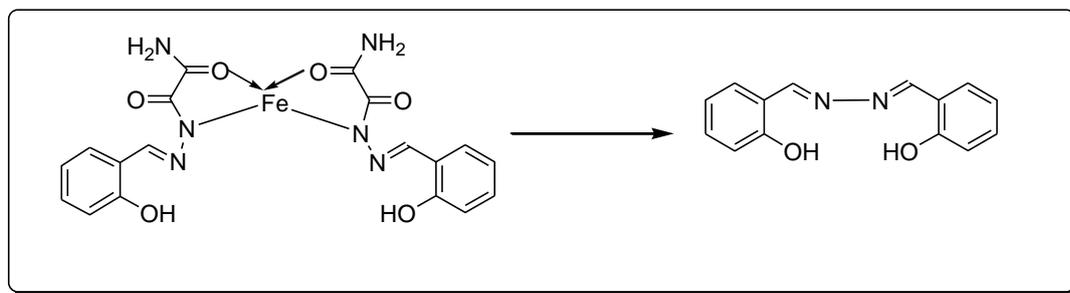


Schéma 32: de la transformation complexe – ligand

6. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H_3L^5

6.1 Interprétation des complexes $\{M(H_2L^5)_2\}$ obtenus à partir des acétates de métaux de transition

L'analyse élémentaire a indiqué la formation de complexes mononucléaires de métaux de transition M(II) (M = Mn, Ni Cu et Zn). Le complexe est formé après agitation des réactifs dans de l'éthanol à température ambiante pendant deux heures. Après recristallisation, des cristaux bruns se forment quelques jours plus tard. Le même complexe a été analysé par spectroscopie infrarouge et certaines des fonctions telles que (-NH₂), (C=O), (C=N) ainsi que les liaisons C=C des noyaux aromatiques ont été clairement identifiées. Ces fonctions ont leurs bandes respectives à 3214, 1728, 1645 et 1585, 1459 et 768 cm⁻¹. On note des bandes de vibration pour le complexe de cuivre(II). Les nombres d'onde de ces différentes bandes indiquent qu'il y a coordination du ligand au métal. Les données recueillies sur le spectre infrarouge sont les suivantes : 3462 cm⁻¹ (H₂O libres) ; 3327 cm⁻¹ (NH) ; 3151 cm⁻¹ (H₂O liées) ; 1698 cm⁻¹ (C=O libre) ; 1628 cm⁻¹ (C=O lié) ; 1570 cm⁻¹ (C=N) ; 1315 ; 1065 cm⁻¹ (N-N) ; 780 ; 694 cm⁻¹.

$\{[Mn(H_2L^5)_2].(H_2O)\}$ **C5-1**: Le complexe de Mn(II) est jaune orange. Les analyses élémentaires du carbone, de l'hydrogène et de l'azote montrent que le complexe correspond mieux à la formule C₁₈H₂₀N₈O₅Mn, C: 44,18; H: 4,26; N: 22,90% les données calculées sont C: 44,73; H: 4,17; N: 23,18 %. Le solide obtenu a un point de fusion supérieur à 260°C/ IR/3422 $\bar{\nu}_{H_2O}$; 1653 $\bar{\nu}_{C=O}$; 1398 $\bar{\nu}_{C=C}$; 1024 $\bar{\nu}_{N-N}$; 857 δ_{C-C} ; 791 cm⁻¹ δ_{CH_3} .

La susceptibilité à température constante indique que le moment magnétique mesuré est de 4,16 μ B. Cette valeur confirme qu'il s'agit d'un complexe mononucléaire de Mn(II) à spin fort. Le spectre Uv-visible présente des maxima à 285 et 365nm correspondant respectivement aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$.

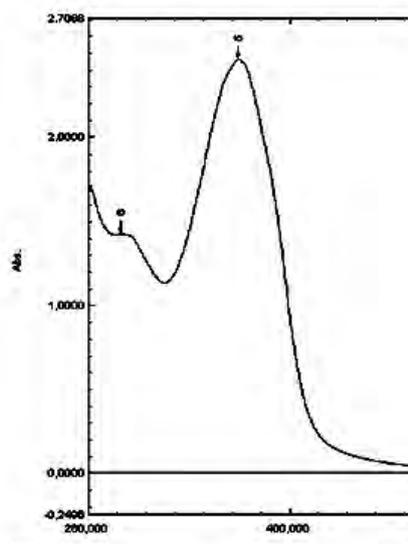


Figure 63 : Spectre UV-visible du complexe $\{Mn(H_2L^5)\}_2 \cdot H_2O$ (C5-1)

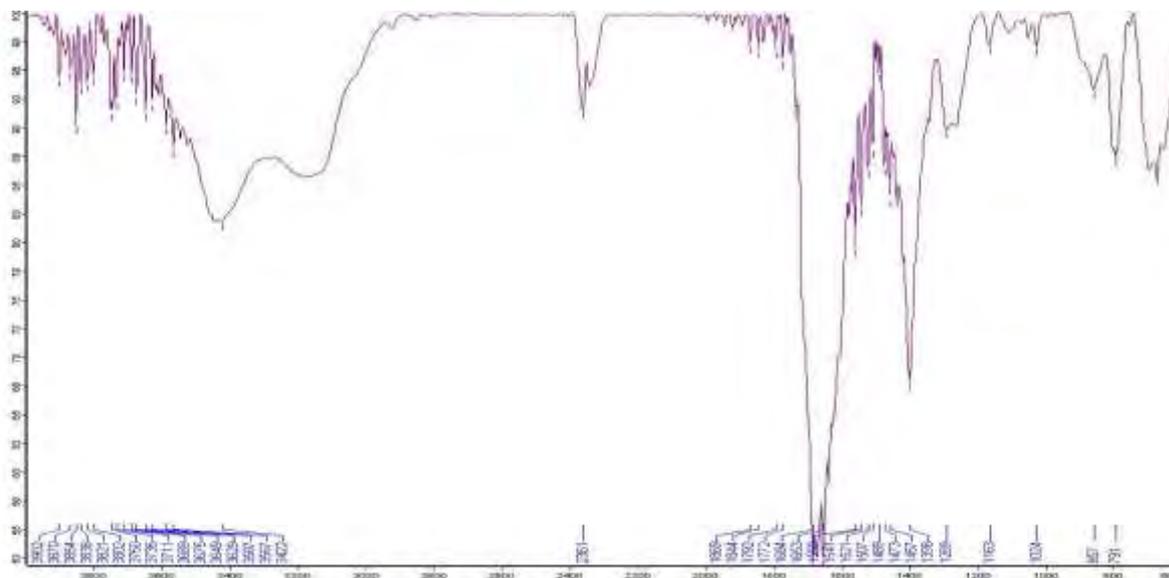


Figure 64: Spectre infrarouge du complexe $\{Mn(H_2L^5)\}_2 \cdot H_2O$ C5-1

$\{[Ni(H_2L^5)]_2 \cdot (H_2O)\}$: Le complexe brun de Ni(II) C5-2 est analysé par la mesure de la susceptibilité magnétique à température constante. La valeur mesurée est de 2,53 μB et elle confirme qu'il s'agit d'un complexe mononucléaire de Ni(II). Les analyses élémentaires du carbone, de l'hydrogène et de l'azote montrent que le complexe correspond mieux à la formule $C_{18}H_{20}N_8O_5Ni$ avec en pourcentage, C: 44,42; H: 4,06; N: 22,87% les données calculées sont C: 44,38; H: 4,14; N: 23,00 %.

Sur le spectre IR du complexe du nickel (II), nous repérons les bandes relatives aux NH (libres et liés) respectivement à 3366 cm^{-1} et à 3180 cm^{-1} . Les vibrations dues aux liaisons

C=O et C=N apparaissent à 1698 et 1612 cm^{-1} . Le solide obtenu est de couleur verte et de température de fusion supérieure à 260°C.

IR/3366 $\bar{\nu}\text{NH}$ libre; 3180 $\bar{\nu}\text{NH}$ lié; 1698 $\bar{\nu}\text{C=O}$; 1612 $\bar{\nu}\text{C=N}$, 1546 $\bar{\nu}\text{C=C}$; 1048 $\bar{\nu}\text{N-N}$; 857 $\delta_{\text{C-C}}$; 754 cm^{-1} δ_{CH_3} . Le spectre UV-visible présente des bandes d'absorption à différentes longueurs d'ondes. Les maxima de ces bandes sont pointés à 284 et 348 nm pour les transitions de grande énergie qui correspondent à celles des $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$. Vers 377 nm on observe une bande qui peut être celle d'un transfert de charge. Les transitions ayant engendré des maxima à 500 ; 857 et 894 nm indiquent que le complexe a une géométrie octaédrique. Ces trois bandes sont assignées à ν_1 ${}^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$, ν_2 ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ et ν_3 ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$, dans la géométrie octaédrique du complexe de nickel(II) [73, 74].

$\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^5)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}$ Le complexe vert de Cu(II) **C5-3** est analysé par la mesure de la susceptibilité magnétique à température constante. La valeur mesurée est de 1,79 μB et confirme qu'il s'agit d'un complexe mononucléaire de Cu(II). Les analyses élémentaires du carbone, de l'hydrogène et de l'azote montrent que le complexe correspond mieux à la formule $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_5\text{Cu}$. Sur le spectre IR nous notons les vibrations de molécules d'eau, $\bar{\nu}\text{C=O}$ et $\bar{\nu}\text{C=N}$ respectivement à 3422, 1698 et 1628 cm^{-1} . IR/3422 $\bar{\nu}\text{H}_2\text{O}$; 1698 $\bar{\nu}\text{C=O}$; 1628 $\bar{\nu}\text{C=N}$, 1570 $\bar{\nu}\text{C=C}$; 1024 $\bar{\nu}\text{N-N}$; 857 $\delta_{\text{C-C}}$; 791 cm^{-1} δ_{CH_3} . L'analyse élémentaire donne, en pourcentage, C: 44,29; H: 4,08; N: 22,87% les données calculées sont C: 44,33; H: 4,13; N: 22,98 %. Le solide obtenu est vert, son point de fusion est supérieur à 260°C/ Le spectre électronique UV-visible du complexe Cu(II) indique une série de bandes dont les maxima sont pointés à 280 ; 366 et 450 nm. Ces trois dernières des transitions sont assignées respectivement à $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ et aux transferts de charge. La bande qui est observée à 675 nm peut être assignée à la transition d-d d'un cuivre(II) dans un environnement octaédre déformé [75].

$\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^5)_2\} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ Le complexe jaune de Zn(II) **C5-4** est diamagnétique. Les analyses élémentaires du carbone, de l'hydrogène et de l'azote montrent que le complexe répond mieux à la formule $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_5\text{Zn}$. Sur le spectre IR du complexe de zinc nous avons les bandes relatives aux molécules d'eau et à la liaison NH apparaissent à 3361 et 3267 cm^{-1} . Les bandes qui sortent à 1675 et 1625 cm^{-1} sont attribuées à $\bar{\nu}\text{C=O}$ et $\bar{\nu}\text{C=N}$. La bande de $\bar{\nu}\text{C=N}$ du noyau aromatique est repérée à 1591 cm^{-1} . L'analyse élémentaire donne, en pourcentage, C: 43,45; H: 4,25; N: 22,52% les données calculées sont C: 43,78; H: 4,08; N: 22,69 %.

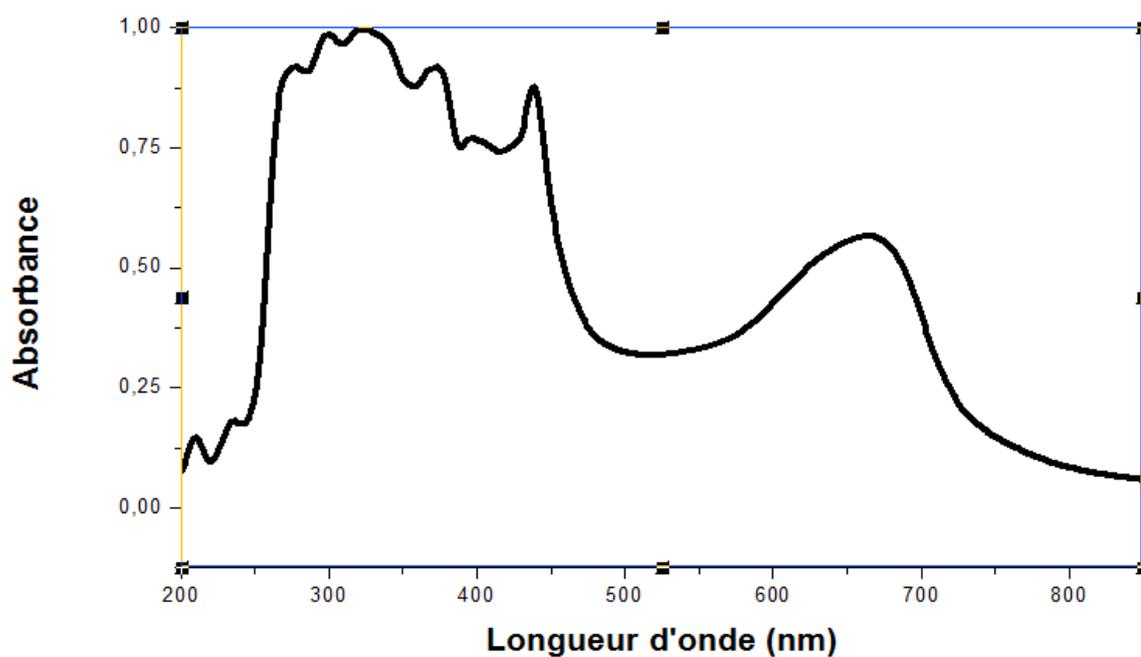


Figure 65 : Spectre UV-visible du complexe $\{Cu(H_2L^5)\}_2 \cdot H_2O$ (C5-3)

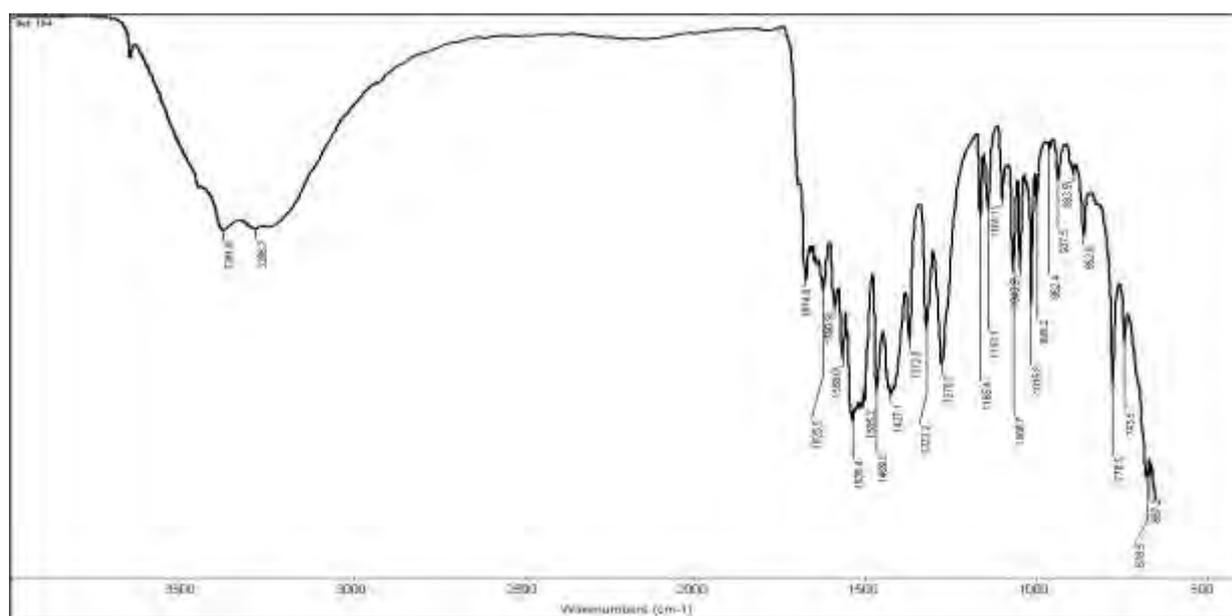


Figure 66: Spectre infrarouge du complexe $\{Zn(H_2L^5)\}_2 \cdot H_2O$ C5-4

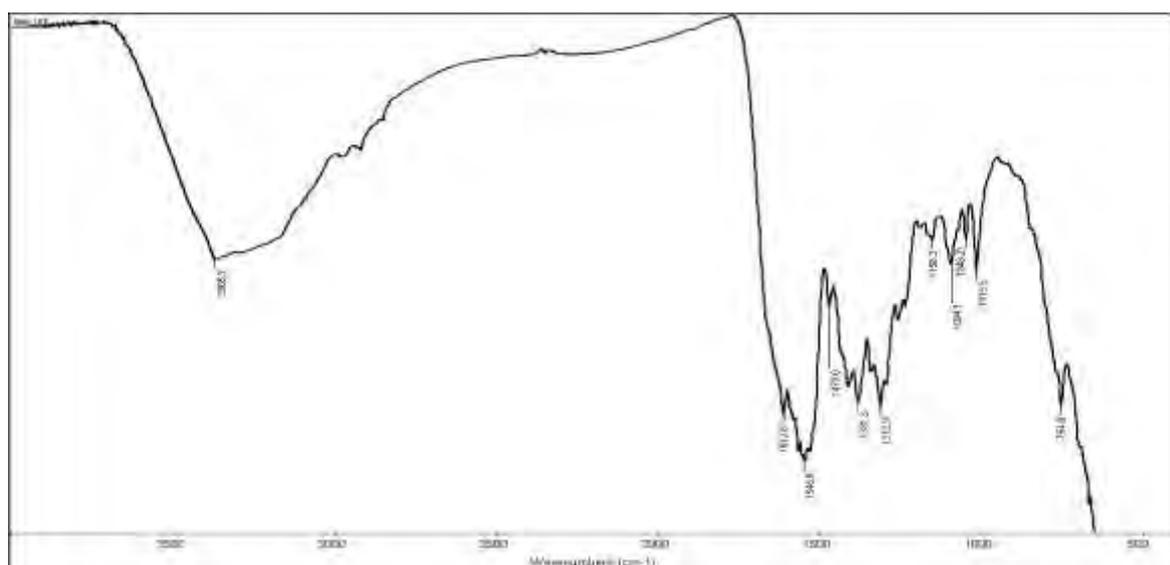


Figure 67: Spectre infrarouge du complexe $\{Ni(H_2L^5)_2\} \cdot H_2O$ C5-2

Tableau 46 : Résultats des analyses par spectroscopie infrarouge des complexes du ligand H_3L^8

Complexes	$\bar{\nu}_{C=O}$ libre	$\bar{\nu}_{C=O}$ lié	$\bar{\nu}_{C=N}$ pyridine	$\bar{\nu}_{N-N}$
$[Mn(H_2L^5)_2]$ C5-1	1698	1650	1590	
$[Ni(H_2L^5)_2]$ C5-2	1698	1645	1590	
$[Cu(H_2L^5)_2]$ C5-3	1698	1628	1570	1065
$[Zn(H_2L^5)_2]$ C5-4	1698	1620	1560	

Tableau 47 : Résultats des mesures conductimétriques des complexes du ligand H_3L^5

Complexe de :	1 ^{ère} Semaine		2 ^{ème} Semaine		Electrolyte
	T°C	$\Lambda(S.cm^2.mol^{-1})$	T°C	$\Lambda(S.cm^2.mol^{-1})$	
$[Mn(H_2L^5)_2]$ C5-1	26	27	24	30	Neutre
$[Ni(H_2L^5)_2]$ C5-2	26	29	24	30	Neutre
$[Cu(H_2L^5)_2]$ C5-3	26,1	26	24,2	31	Neutre
$[Zn(H_2L^5)_2]$ C5-4	26	27	24	30	Neutre

Tableau 48 : Données magnétiques des complexes du ligand H_3L^5

Complexe	$\mu_{eff} (\mu_B)$
$[Mn(H_2L^5)_2]$ C5-1	4,16
$[Ni(H_2L^5)_2]$ C5-2	2,53
$[Cu(H_2L^5)_2]$ C5-3	1,79
$[Zn(H_2L^5)_2]$ C5-4	Diamagnétique

Analyse par diffraction des rayons X du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^5)]$ C5-2

La diffraction des rayons X nous a permis de confirmer les données des différentes analyses à savoir la microanalyse et l'infrarouge. Les distances métal-atomes donneurs tels Ni-O, et Ni-N ont été confirmées par certains travaux antérieurs. Cette analyse structurale montre que le nickel(II) a un environnement octaédrique et qu'il y a deux ligands organiques liés à un ion Ni(II). Il est à noter que les deux noyaux pyridines des deux ligands sont accrochés au métal par l'atome d'azote et la distance de la liaison Ni-N pyridine est de 2,094(3) Å. La distance Ni-N pyridine de 2,094 Å est proche de celle de Ni-O1 (oxygène de la fonction hydrazone) qui est de 2,074(3) Å. Ces deux liaisons sont plus longues que celle des iminoles (Ni-N2) qui est de 1,980(3) Å. Il est à noter aussi que le ligand a subi une transformation qui a affecté certaines liaisons telle que C8-N3 qui passe d'un caractère simple à un caractère double du fait de la déprotonation de la fonction NH de l'hydrazide. Les liaisons C8-N3 et C9-N4 ont des longueurs respectives de 1,330(5) et 1,329(5) Å. L'écart entre les liaisons C8-O1 (1,257(5) et C9-O2 (1,225(5) est moins grand que celui enregistré entre C6-N2 (1,283(5) et C9-N4 (1,329(5)). La faible valeur de la longueur de liaison C6-N2 confirme qu'il s'agit d'une double liaison.

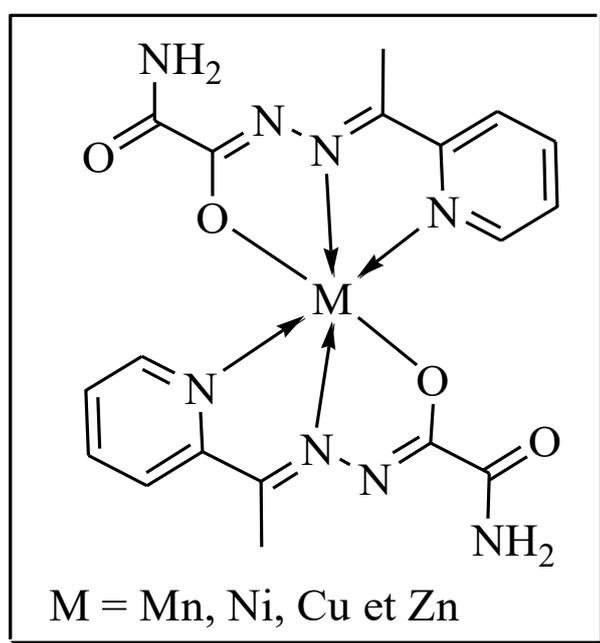


Schéma 33: Structure des complexes $[\text{M}(\text{H}_2\text{L}^5)]$

Tableau 49: Données cristallographiques

Formule	[Ni(H ₂ L ^S) ₂] (C5-2)		
Couleur, Forme	Brune, bloc	Densité (Mg m ⁻³)	1,289
Masse moléculaire	469,11g.mol ⁻¹	Coefficient d'Abs. (mm ⁻¹)	0,84
Température (K)	293(2)	Angle de collecte θ (°)	23,5
Dimension (mm)	0,21 x 0,14 x 0,13		
Indice de Miller: h,k,l	-18 → 18	-18 → 20	-9 → 9
Système	monoclinique	Correction d'absorption	Multi-scan
Groupe d'espace	C2/c	Max et min transmission	0,897 et 0,778
a (Å)	16,703(3)	Réflexions mesurées	6288
b (Å)	17,878(4)	Réflexions Ind. (R _{int})	1781 (0,046)
c (Å)	8,929(2)	Données/paramètres	1777 /142
β(°)	114,915(5)	Indices Finaux R(I>2 σ (I))	0,051
Longueur d'onde (Å)	Mo Kα radiation 0,71070	Indices R (pour toutes les données)	0,137
V (Å ³)	2418,2 (9)	GOF	1,04
Z	4	Δρ _{min} /Δρ _{max} (e Å ⁻³)	-0,30 / 0,33

Tableau 50 : Distances et angles autour du métal central

Ni1-N2a	Ni1-N2	Ni1-N1a	Ni1-N1	Ni1-O1	Ni1-O1a
1,980(3)	1,980(3)	2,094(3)	2,094(3)	2,074(3)	2,074(3)
N2-Ni-N2a	N2a –Ni-N1	N2-Ni-N1	N2-Ni-O1	O1-Ni-N1	O1a-Ni-O1
177,92(19) °	100,27(13)	78,26(13) °	77,63(12) °	155,88(12) °	(93,34(17) °.

A partir des angles, on peut conclure que l'environnement autour du nickel est un octaèdre déformé. Les interactions de type liaisons hydrogène sont des interactions intermoléculaires entre l'un des atomes d'hydrogène HA de (-NH₂) et O2 d'un côté et de l'autre entre HB de (-NH₂) et N3. Le (**tableau 51**) indique les interactions de type liaisons hydrogène dans le réseau tridimensionnel.

Tableau 51 : Les liaisons hydrogène

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N4—H4A \cdots O2	0,86	2,22	2,976	147
N4—H4B \cdots N3	0,86	2,25	3,074	160

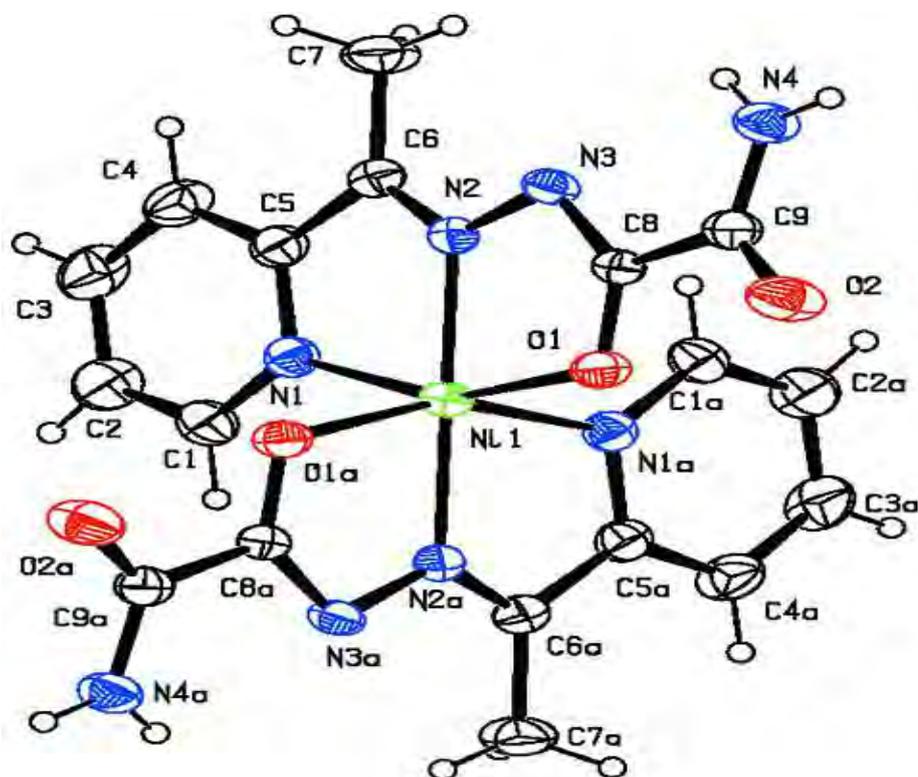


Figure 68 : Structure cristallographique du complexe de Ni(II)

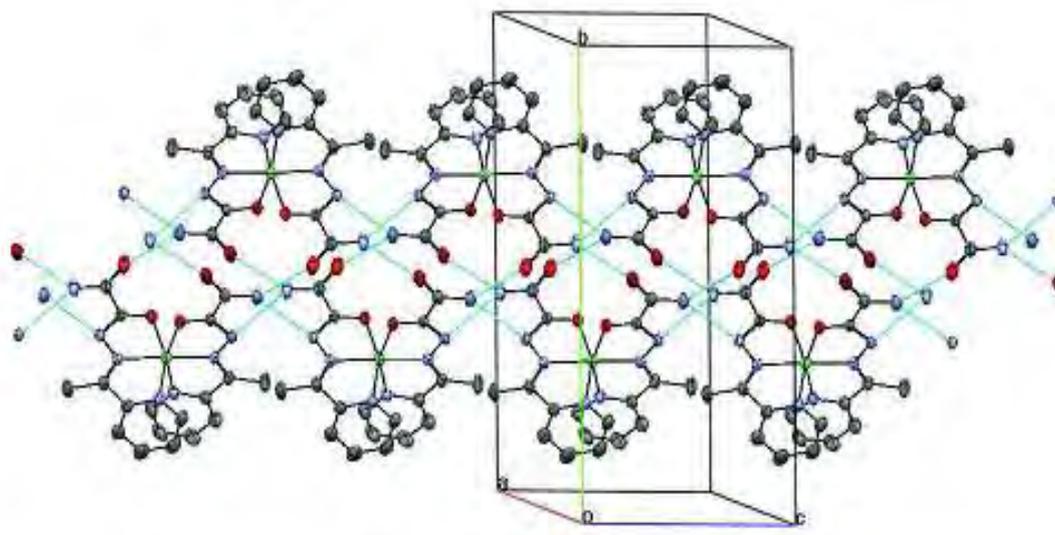


Figure 69 : Structure en réseau tridimensionnel

6.2 Interprétation des complexes $\{[M(H_2L^5)]X_2\}$ et $\{M_2(H_2L^5)_2X_2\}$ obtenus à partir des sulfates de métaux de transition

C5-6 $\{[Fe(H_3L^5)(H_2O)_3](SO_4)\}$: Le complexe jaune de Fe(II) est paramagnétique. Le moment magnétique mesuré est de 5,62 μ_B . Les analyses élémentaires du carbone, de l'hydrogène et de l'azote montrent que le complexe répond mieux à la formule $C_9H_{16}N_4O_9FeS$ avec en pourcentage C: 26,61; H: 3,93; N: 13,08% les données calculées sont C: 26,23; H: 3,91; N: 13,59 %. La température de fusion de ce complexe dépasse aussi les 260°C. Le solide verdâtre obtenu a un point de fusion supérieur à 260°C/ IR/ 3296 $\bar{\nu}_{N-H}$ 1659 $\bar{\nu}_{C=O}$; 1614 $\bar{\nu}_{C=N}$; 1503 $\bar{\nu}_{C=N}$; 1460; 1404; 1353; 1291; 1253; 1100; 1049 $\bar{\nu}_{N-N}$; 1011; 779; 683 cm^{-1} .

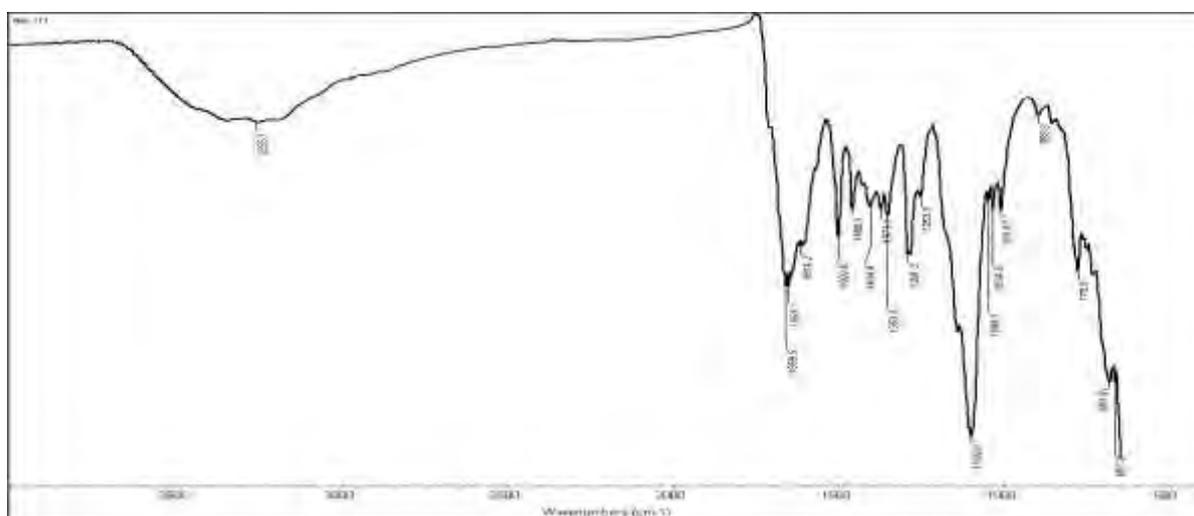


Figure 70: Spectre infrarouge du complexe $\{[Fe(H_2L^5)(H_2O)](SO_4)\}$ C5-6

Sur le spectre IR (figure 70) du complexe C5-6 nous retrouvons les bandes dues à $\bar{\nu}_{C=O}$ et $\bar{\nu}_{C=N}$ respectivement à 1659 et 1614 cm^{-1} . La large bande autour de 3256 est attribuée à la somme des vibrations $\bar{\nu}_{O-H}$ de l'eau et $\bar{\nu}_{N-H}$, [76]. L'existence de l'eau est prouvée par la bande entraînée dans la plage 1651 à 1614 cm^{-1} . La présence d'une bande très forte à 1104 cm^{-1} et celle à 667 cm^{-1} correspondant respectivement à la vibration de valence antisymétrique $\bar{\nu}_3$ et de déformation $\bar{\nu}_4$ prouve que le groupement sulfate est de symétrie tétraédrique. Ceci est confirmé par l'absence d'une bande à 980 cm^{-1} correspondant à $\bar{\nu}_1$ de SO_4^{2-} .

Le spectre UV-visible (figure 71) de ce complexe montre des bandes d'absorption dues au ligand organique entre 212 et 296 nm. Ces bandes de plus haute énergie sont dues aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$. D'autres bandes de longueurs d'ondes plus grandes sont pointées à 328 et 372. Ces longueurs d'ondes sont respectivement dues aux transitions

$n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ des groupes chromophores C=O, C=C et C=N du ligand. A 436nm nous avons une bande due aux transferts de charge. Le spectre présente une bande large à 660 nm qui est caractéristique d'un complexe de Fe(II) à géométrie octaédrique. Les données conductimétriques confirment qu'il s'agit d'un complexe stable en solution de DMF et que c'est un électrolyte de type 1 :1. Les mesures de la susceptibilité magnétique, à la température ambiante, nous ont permis de déterminer le moment magnétique effectif. Sa valeur qui est de $5,62 \mu B$ suggère un complexe mononucléaire du fer (II). La légère élévation de cette dernière pourrait être justifiée par la contribution orbitalaire.

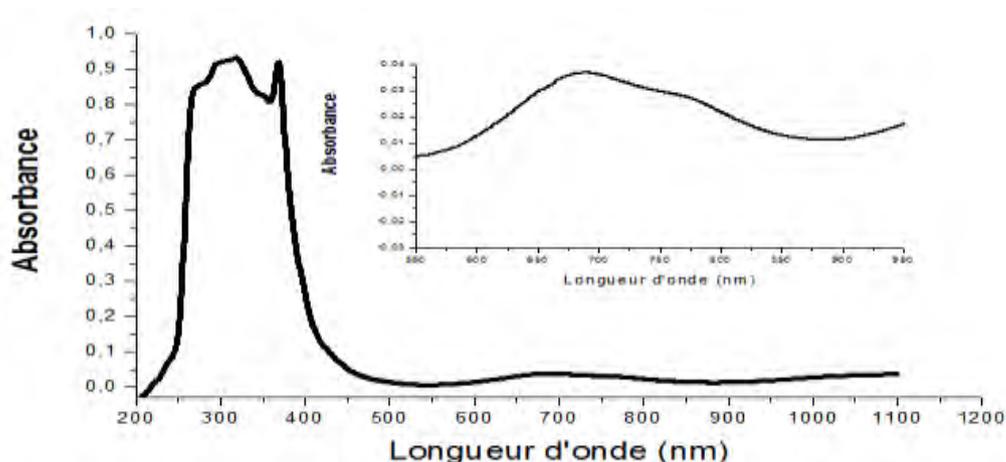


Figure 71: Spectre UV-visible du complexe $[Fe(H_2L^5)(SO_4)]$ (C5-6)

C5-7 $[Cu_2(H_2L^5)_2(\mu-SO_4)]$: Le complexe jaune de Cu(II) est paramagnétique. Le moment magnétique mesuré est de $2,51 \mu B$. Les analyses élémentaires du carbone, de l'hydrogène et de l'azote montrent que le complexe correspond mieux à la formule $C_{18}H_{18}N_8O_5Cu_2S$. Sur le spectre IR du complexe C5-7 nous retrouvons les bandes dues à $\bar{\nu}_{N-H}$, $\bar{\nu}_{C=O}$ et $\bar{\nu}_{C=N}$ respectivement à 3396 , 1677 et 1566 cm^{-1} . La présence d'une bande très forte à 1104 cm^{-1} et celle à 669 cm^{-1} correspondant respectivement à la vibration de valence antisymétrique $\bar{\nu}_3$ et de déformation $\bar{\nu}_4$ prouve que le groupement sulfate est de symétrie tétraédrique. Ceci est confirmé par l'absence d'une bande à 980 cm^{-1} correspondant à $\bar{\nu}_1$ de SO_4^{2-} . Les mesures conductimétriques prises dans les solutions fraîchement préparées et quinze jours plus tard montrent qu'on a un électrolyte neutre

Les analyses élémentaires du carbone, de l'hydrogène et de l'azote montrent que le complexe répond mieux à la formule $C_{18}H_{18}N_8Cu_2O_8S$ avec en pourcentage, C: 34,65; H: 3,16; N: 17,08% les données calculées sont C: 34,12; H: 2,86; N: 17,69 %. La température de fusion de ce complexe dépasse aussi les $260^\circ C$. Un solide verdâtre est obtenu et son point de fusion est supérieur à $260^\circ C$.

C5-8 $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L}^5)_2(\mu\text{-SO}_4)]$: Le complexe jaune de Zn(II) est diamagnétique. Les analyses élémentaires du carbone, de l'hydrogène et de l'azote montrent que le complexe correspond mieux à la formule $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn}_2\text{S}$. Pour le complexe du zinc C5-8 nous avons $\bar{\nu}_{\text{N-H}}$ à 3308 cm^{-1} , $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ libre à 1677 cm^{-1} , et $\bar{\nu}_{\text{O}\cdots\text{C}\cdots\text{N}}$ à 1542 et $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ à 1625 cm^{-1} . Les bandes du sulfate ionique sortent à 1103 cm^{-1} et à 679 . Elles sont attribuées à $\bar{\nu}_3$ et $\bar{\nu}_4$ du sulfate tétraédrique. Ceci est confirmé par l'absence d'une bande à 980 cm^{-1} correspondant à $\bar{\nu}_1$ de SO_4^{2-} . Les mesures conductimétriques montrent que le complexe est neutre. Nous concluons donc à un SO_4^{2-} coordinant et tétradentate pontant [76a, 76b].

Pour le complexe **C5-11**, nous retrouvons deux grosses bandes l'une située entre 3600 et 3200 cm^{-1} et l'autre autour de 1643 cm^{-1} . Elles sont respectivement attribuées aux molécules d'eau et aux groupements carbonyle et imine. Le moment magnétique de $9,61\mu\text{B}$ correspondant à un complexe de manganèse(II) dinucléaire. Nous proposons une structure de type $\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^5)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]_2$ comprenant un métal à environnement octaédrique et deux ligands chlorures pontant reliant les centres métalliques voir (Schéma 36).

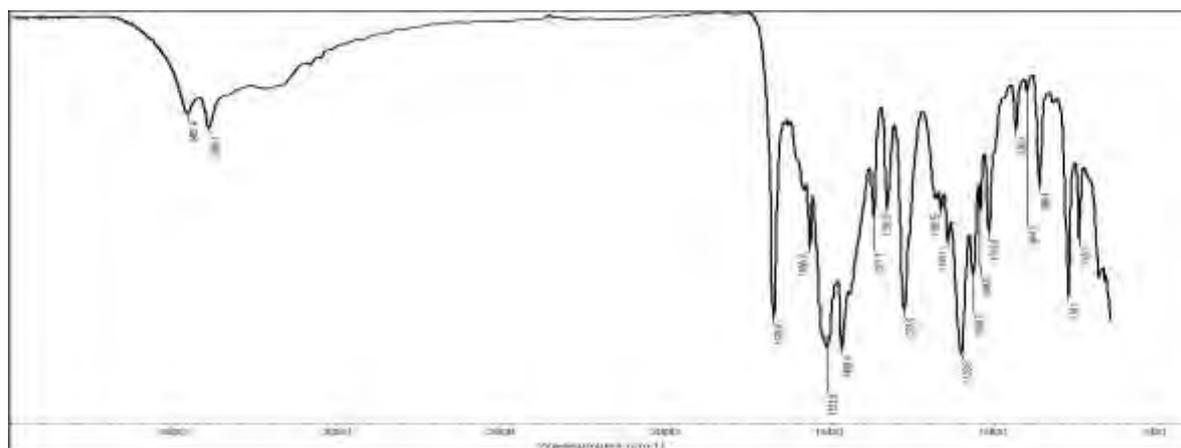


Figure 72: Spectre infrarouge du complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^5)_2(\text{SO}_4)]$ C5-7

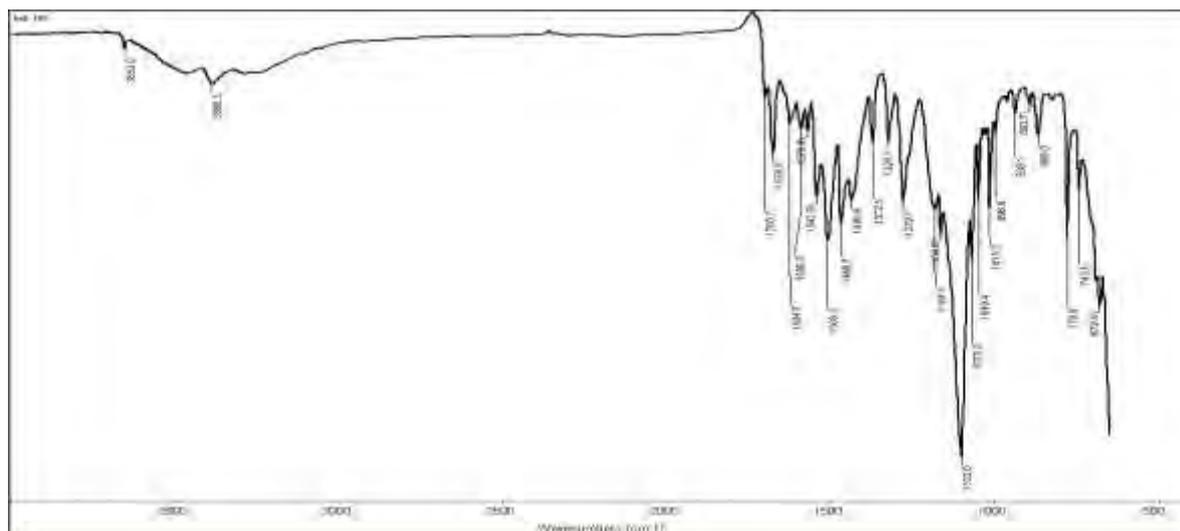


Figure 73: Spectre infrarouge du complexe $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L}^5)_2(\mu\text{-SO}_4)]$: C5-8

Tableau 52 : Résultats des mesures magnétiques et spectrophométriques des complexes préparés à partir de sels de métaux de transition et du ligand H_3L^5

Complexe	μ_{eff} (MB)	UV visible (nm)
Sulfates		
$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^5)_2(\mu\text{-SO}_4)]$ C5-5	2,63	
$\{[\text{Fe}(\text{H}_3\text{L}^5)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{SO}_4)\}$ C5-6	5,62	276 ; 296 ; 328 ; 372 ; 436 ; 660
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^5)_2(\text{SO}_4)]$ C5-7	2,51	
$[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L}^5)_2(\mu\text{-SO}_4)]$ C5-8	0	
Chlorures		
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^5)_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ C5-9	2,29	321 ; 386 ; 781
$[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^5)_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ C5-10	6,68	
$\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^5)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]_2\}$ C5-11	9,61	

Tableau 53 : Résultats des mesures conductimétriques des complexes préparés à partir de sels de sulfates et du ligand H_3L^5

Complexe de :	1 ^{ère} Semaine		2 ^{ème} Semaine		Electrolyte
	T°C	$\Lambda(\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1})$	T°C	$\Lambda(\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1})$	
$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^5)_2(\mu\text{-SO}_4)]$ C5-5	28	43	28	45	Neutre
$\{\text{Fe}(\text{H}_3\text{L}^5)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)\}$ C5-6	27	67	28	72	1 : 1
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^5)_2(\text{SO}_4)]$ C5-7	27	6	24	12	Neutre
$\{[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{L}^5)_2(\text{SO}_4)]\}$ C5-8	30	16	25	51	Neutre
Sulfates					
$\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^5)_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}$ C5-9	30	70	30	70	1 : 1
$\{[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^5)_2(\text{Cl})_2]\}$ C5-10	29	85	28	84	1 : 1

Les mesures conductimétriques montrent que les composés C5-6, C5-10 et C5-9 donnent des électrolytes de type 1 :1 en solution dans le DMF, contrairement au complexe C5-5, C5-7 et C5-8 qui sont neutres. Les conductivités molaires sont constantes au cours du temps. Ce qui suggère une certaine stabilité des complexes en solution dans le DMF. Pour le complexe C5-8, on a une évolution de la conductivité molaire deux semaines après. Elle suggère une substitution du sulfate par le DMF dans la coordination de l'ion Zn(II).

On donne les différentes structures des complexes du ligand H_3L^5 :

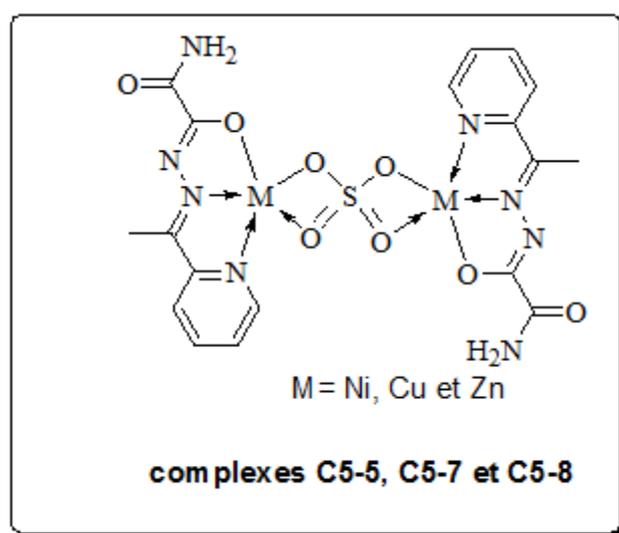


Schéma 34 : Structure de $[M_2(H_2L^5)_2(\mu-SO_4)]$

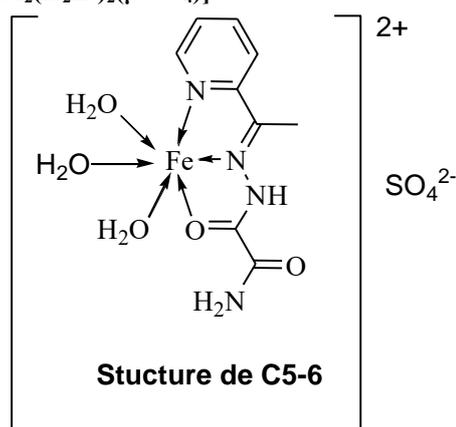


Schéma35:Structure de $\{[Fe(H_3L^5)(H_2O)_3](SO_4)\}$ C5-6

Pour les deux complexes **C5-9** et **C5-10**, les valeurs des conductances sont respectivement de 70-70 et 85-84 $S^{-1}cm^2mol^{-1}$. Elles demeurent constantes en quinze jours. Les électrolytes de type 1:1 dans le DMF, sont très stables. Cette stabilité s'explique par une constance de la conductivité molaire. La dimérisation peut être rompue par un effet de solvation sans une influence sur la valeur conductimétrique. Ainsi un dimère de complexe de Cuivre (II) ou de Cobalt(II) peut se dissocier en donnant un complexe monomère. Un changement de géométrie peut intervenir au moment de la solvation. Avec des molécules susceptibles de coordonner comme le DMF, la géométrie initiale peut être conservée.

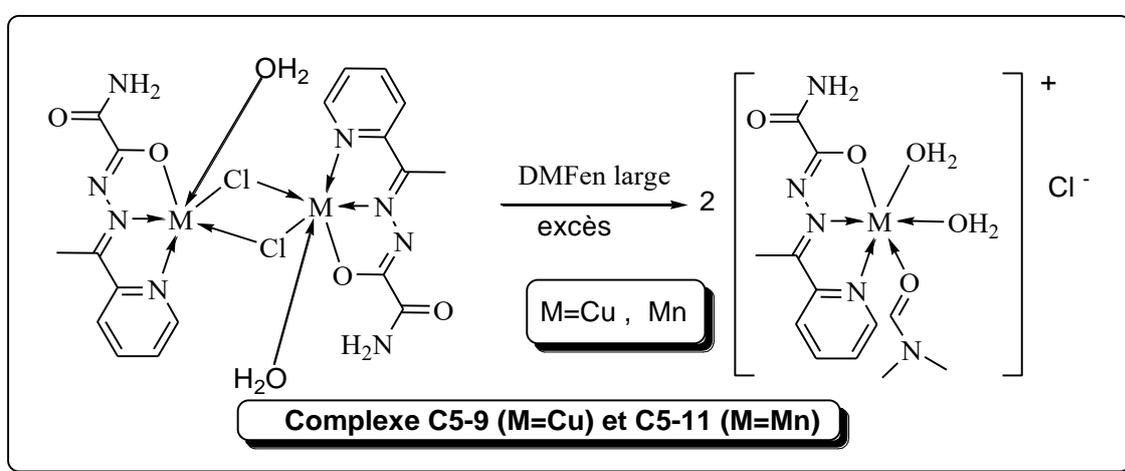


Schéma 36 : Structure de $[M(H_2L^5)Cl(H_2O)]_2$

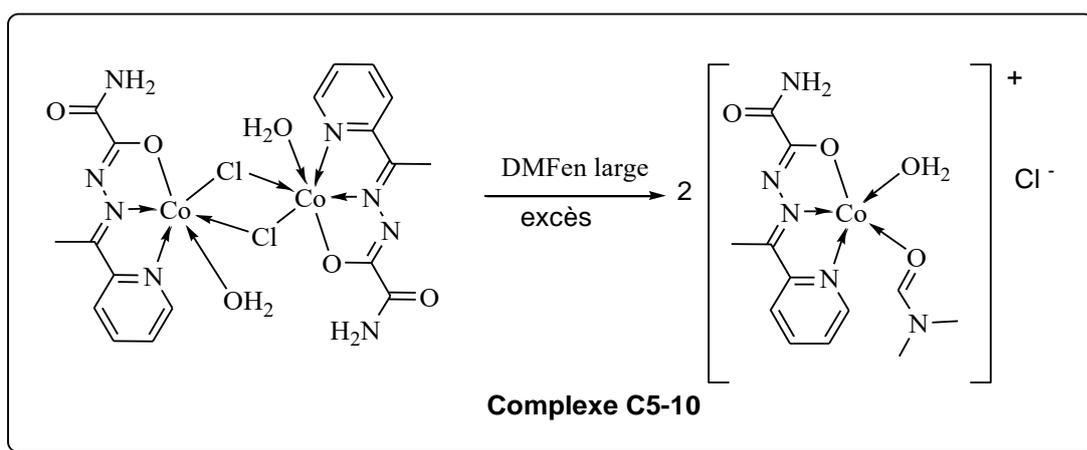


Schéma 37: Dissociation d'un complexe dimère en monomère dans le DMF

7. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H₄L⁶

Par la spectroscopie infrarouge, différentes bandes des complexes préparés ont été identifiées et assignées à des vibrations caractéristiques. L'intense bande d'absorption relevée sur le spectre à 1621 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence du groupement C=N. L'abaissement de la fréquence $\nu_{\text{C=N}}$ dans les spectres des complexes est en accord avec la coordination du ligand par l'atome d'azote azométhinique. La fréquence associée à la vibration d'élongation de la liaison C-O (phénolique), observée à 1275 cm^{-1} dans le spectre du ligand, se déplace vers des fréquences plus hautes dans les spectres de tous les complexes, indiquant la coordination par l'atome d'oxygène phénolique [77].

Pour le complexe C6-1 de Mn(II), on a deux bandes à 3400 et 3192 cm^{-1} que l'on attribue respectivement aux vibrations des molécules d'eau coordonnées et libres. Une bande caractéristique de la liaison $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ est pointée à 1588 cm^{-1} . Le déplacement de cette bande vers les basses fréquences indique que l'atome d'azote de la fonction imine est lié au métal. Le complexe est à spin fort car il a un moment magnétique effectif égal à $6,31\mu\text{B}$ par atome de Mn. Cette valeur proche de $5,99\mu\text{B}$ qui est la valeur attendue pour un complexe mononucléaire de manganèse.

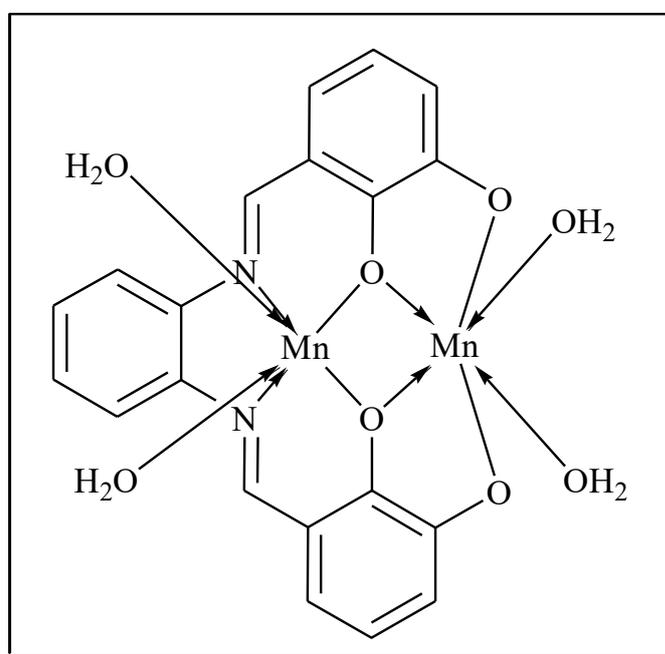


Schéma 38: Structure proposée pour le complexe binucléaire de Mn(II)

L'analyse par spectroscopie infrarouge du composé **C6-2** $\{Fe_2L^6(H_2O)_4\}$ indique l'apparition de nouvelles bandes à 3348 et à 3150 cm^{-1} , dues à la vibration de la liaison OH des molécules d'eau libres et liées. La bande à 1580 cm^{-1} correspond au nombre d'onde de la fonction imine $\bar{\nu}_{C=N}$. Les autres bandes entre 1700 et 1580 cm^{-1} peuvent être dues aux nombres d'onde des fonctions du ligand libre.

L'analyse du spectre infrarouge (**figure 74**) du complexe **C6-2** révèle la présence de molécules d'eau. En effet, on retrouve deux bandes à 3348 cm^{-1} et à 820 cm^{-1} caractéristiques des molécules d'eau coordonnées. Nous représentons également sur ce même spectre la $\bar{\nu}_{C=N}$ à 1644 cm^{-1} et la vibration du noyau aromatique à 1580 cm^{-1} et 1522 cm^{-1} . Les mesures de la susceptibilité magnétique, à la température ambiante, nous ont permis de déterminer le moment magnétique effectif. Sa valeur qui est égale à 5,27 μB suggère un complexe mononucléaire du fer (II). Son spectre infrarouge présente des bandes caractéristiques du ligand et qui sont légèrement déplacées vers les basses fréquences prouvant la coordination entre le ligand et le métal. Ainsi on retrouve des bandes dues aux molécules d'eau coordonnées vers 3348 cm^{-1} . Nous repérons aussi deux bandes à 1650 et 1644 cm^{-1} que l'on attribue aux vibrations des groupes C=N. En conductimétrie, on note des valeurs légèrement différentes entre la solution fraîchement préparée et deux semaines plus tard. Une évolution de 48 $S.cm^2.mol^{-1}$ à 66 $S.cm^2.mol^{-1}$ soit une variation de 18 $\Omega^{-1}cm^2.mol^{-1}$ ce qui indique que le complexe a subi des modifications structurales dans le diméthylformamide.

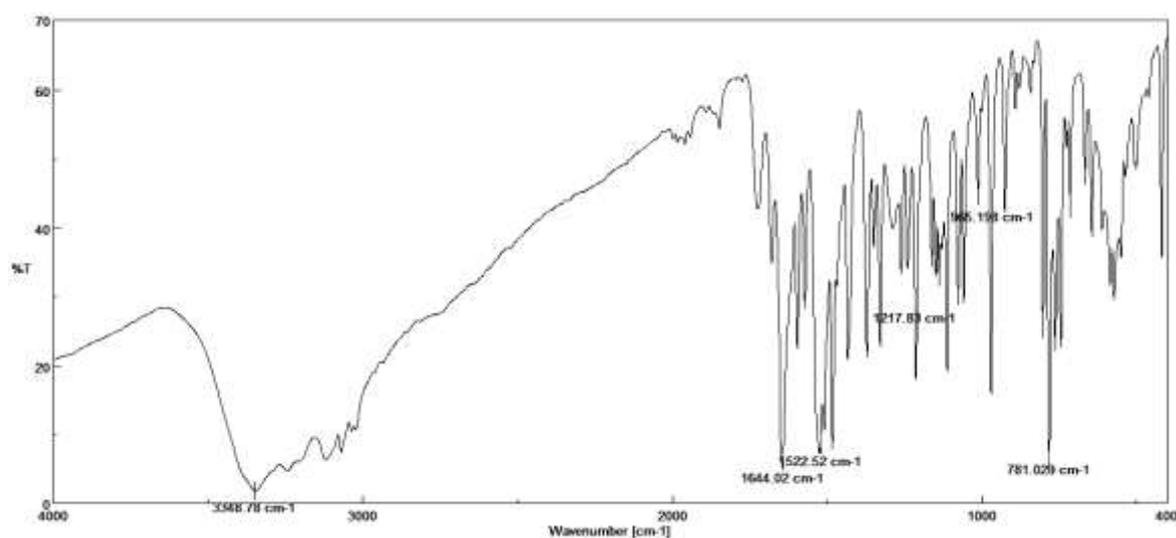


Figure 74: Spectre infrarouge du complexe $[Fe_2(L^6)(H_2O)_4]$

Le complexe de **C6-3** $\{(Co_2(L^6)(H_2O)_4)\}$ est obtenu sous forme d'un solide violet avec une température de fusion qui dépasse 260°C. Son spectre infrarouge indique une bande large pointée à 3421 cm^{-1} que l'on attribue aux molécules d'eau coordonnées [78-79]. Une bande intense est repérée à 1595 cm^{-1} , il s'agit de la bande de $\bar{\nu}_{C=N}$. $\{(Co_2(L^6)(H_2O)_4)\}$. D'autres bandes notées à 1477 et 1213 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations C=C des aromatiques et C-O des phénols.

Sur le spectre UV-Vis du complexe **C6-3**, il apparaît trois bandes d'absorption de transition d-d repérées à 403, 559 et 670nm. Ces bandes peuvent être attribuées respectivement aux transitions ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (492-385nm), ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ (598-531nm) et ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ (677-637nm). Les longueurs d'onde de ces transitions sont caractéristiques d'un ion cobalt(II) à environnement octaédrique [80, 81]. Ce résultat est corroboré par l'étude magnétique. En magnétisme moléculaire, on note une valeur de 4,97 μB pour le moment magnétique effectif qui indique que le complexe de Co(II) est mononucléaire [82]. Elle indique l'existence de trois électrons non appariés. Ce qui suggère une géométrie octaédrique autour du centre métallique Co(II) à spin fort (schéma 40). Cette valeur élevée est due certainement à la contribution orbitale indiquée par des valeurs comprises entre 4,6–5,6 μB [83-84].

Le complexe **C6-4** $[Cu_2(L^6)(H_2O)_2].2H_2O$ présente des bandes à 1640 et 1520 cm^{-1} qui caractérisent les vibrations $\bar{\nu}_{C=N}$ de l'imine et $\bar{\nu}_{C=C}$ du noyau aromatique.

Le spectre infrarouge présente des bandes d'absorption à 3420 cm^{-1} et 3342 cm^{-1} . Ces bandes sont dues à des molécules d'eau coordonnées à l'ion cuivre(II). Une bande forte est repérée à 1598 cm^{-1} que l'on attribue à la vibration de la fonction imine $\bar{\nu}_{C=N}$. Les vibrations des liaisons des noyaux aromatiques sont enregistrées à 1520 et 1474 cm^{-1} .

Sur le spectre UV-Vis du complexe C6-4 enregistré dans le DMF, il apparaît trois bandes d'absorption à 246, 338 et 425nm.

Elles sont respectivement associées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ et au TCLM. Le spectre révèle aussi, dans la région de 500nm à 1000nm, trois autres bandes d'absorption à 508, 610 et 881nm qui sont dues aux transitions d-d confirmant un environnement octaédrique autour de l'ion cuivre (II) [85, 86].

La susceptibilité magnétique indique que le complexe possède un moment magnétique global de 3,88 μB correspondant à deux ions cuivre(II). Le complexe est alors homobinucléaire.

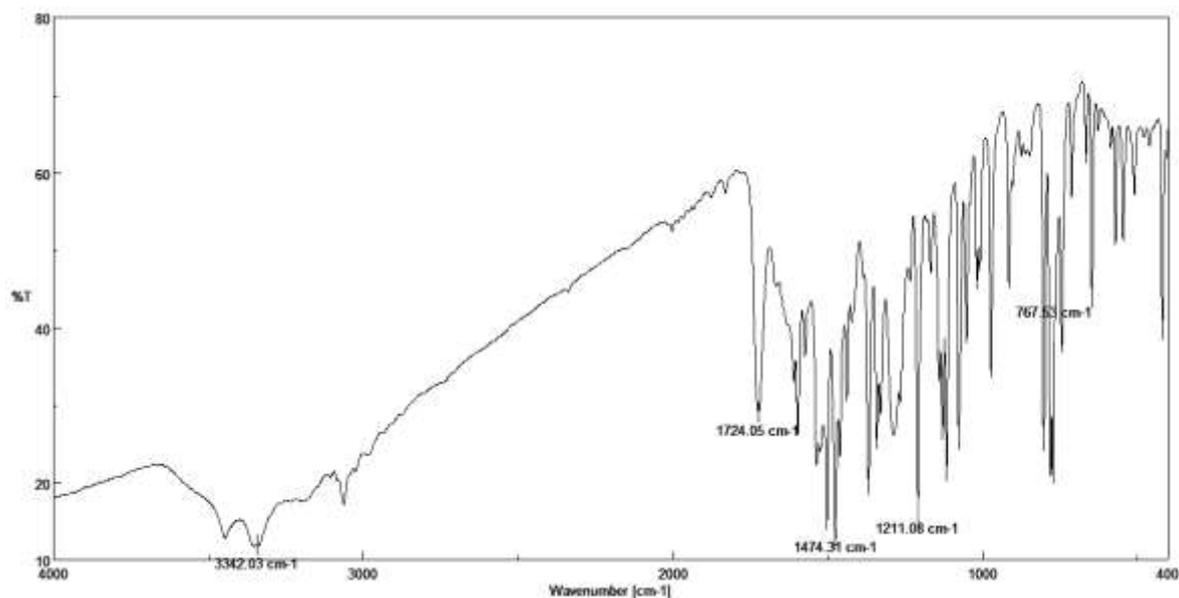


Figure 75 : Spectre infrarouge du complexe $[Cu_2(L^6)(H_2O)_2].2H_2O$: C6-4

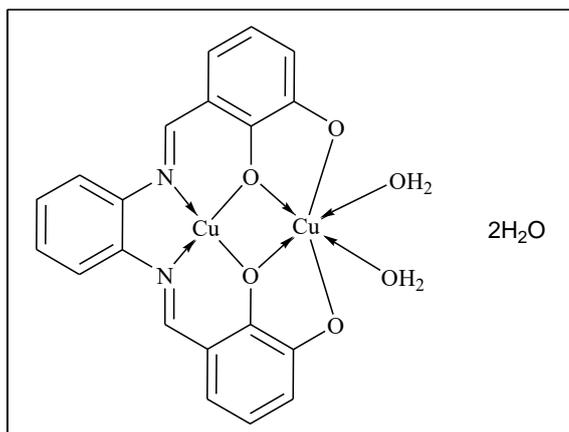


Schéma 39 : Structure d'un complexe binucléaire de Cu(II) C6-4

Pour le complexe **C6-5** $\{Zn_2L^6\}$, on note une bande à 3435 cm^{-1} qui atteste de la présence des molécules d'eau coordinées. Dans ce complexe, le nombre d'onde de la fonction imine est pointé à 1598 cm^{-1} . Les bandes caractéristiques du noyau aromatique sont repérées à 1550 , 1500 et 1481 cm^{-1} . L'étude du spectre UV-visible du complexe de zinc (figure 77) révèle des maxima associés aux transitions $\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$ et au transfert de charge ligand-métal qui sont localisés respectivement à 246 , à 331nm , et entre 391nm et 489nm [87]

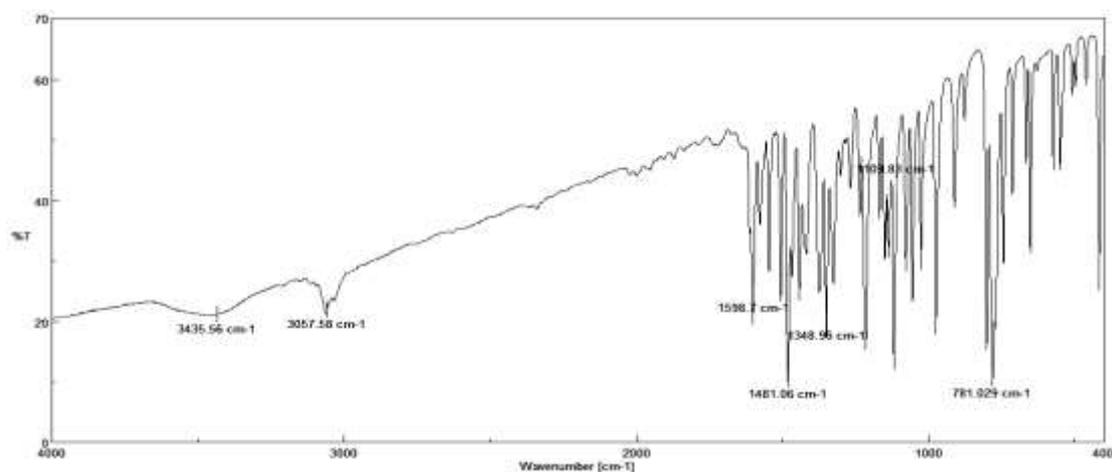


Figure 76 : Infrarouge du complexe $[Zn_2(L^6)] \cdot 2H_2O$ C6-5

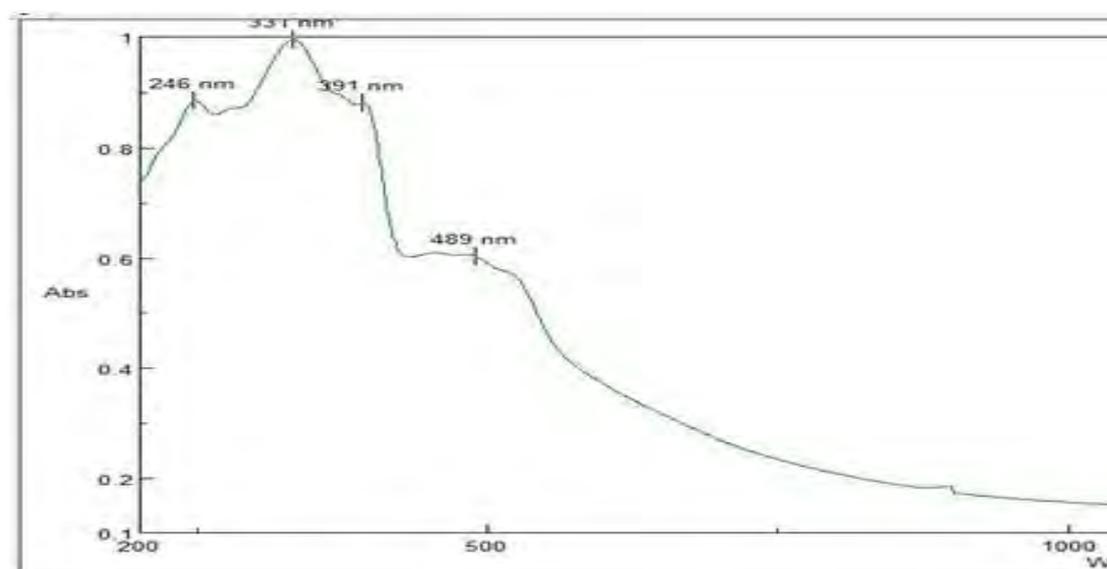


Figure 77: Spectre UV du complexe $[Zn_2(L^6)] \cdot 2H_2O$ C6-5

La mesure de la susceptibilité magnétique à température constante renseigne que le complexe est diamagnétique.

Pour la conductivité molaire, les valeurs obtenues en solutions fraîches concordent avec des électrolytes de type neutre pour tous les complexes. Deux semaines plus tard, on constate une augmentation substantielle de cette conductivité. On retient de cette analyse que les complexes ont subi une modification de structure dans la solution de DMF et ils tendent vers un caractère électrolytique de type 1 :1 [89].

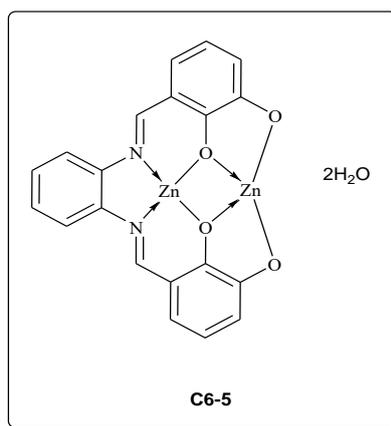
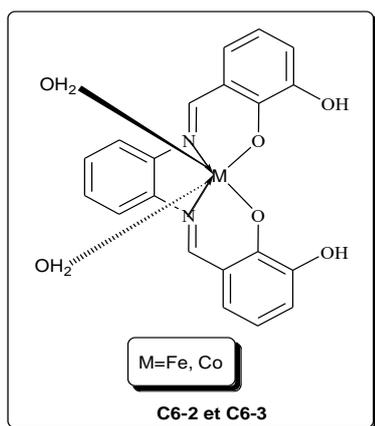


Schéma 40 : Structure des complexes mono- Schéma 41 : Structure du binucléaire $[Zn_2(L^6)] \cdot 2H_2O$.
nucléaires $[M(H_2L^6)(H_2O)_2]$:C6-2 et C6-3

Tableau 54 : Données infra rouges des complexes du ligand H_4L^6

	$\bar{\nu}C=N$	$\bar{\nu}C=C$
$[Mn_2(L^6)]$ C6-1	1588	
$[Fe_2(L^6)(H_2O)_4]$ C6-2	1644	1580-1522
$[Co_2(L^6)(H_2O)_4]$ C6-3	1595	
$[Cu_2(L^6)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ C6-4	1598	
$[Zn_2(L^6)] \cdot 2H_2O$ C6-5	1598	

Tableau 55: Résultats des mesures conductimétriques des complexes du ligand H_4L^6

Complexe de :	1 ^{ère} Semaine		2 ^{ème} Semaine		Electrolyte
	T°C	$\Lambda(S.cm^2.mol^{-1})$	T°C	$\Lambda(S.cm^2.mol^{-1})$	
$[Mn_2(L^6)]$ C6-1	30	54	29	88	1 : 1
$[Fe_2(L^6)(H_2O)_4]$ C6-2	31	48	30	66	1 : 1
$[Co_2(L^6)(H_2O)_4]$ C6-3	30	37	30	67	1 : 1
$[Cu_2(L^6)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ C6-4	30	30	30	71	1 : 1
$[Zn_2(L^6)] \cdot 2H_2O$ C6-5	32	12	29	93	1 : 1

Tableau 56: Données magnétiques des complexes du ligand H_4L^6

Complexes	$[Mn_2(L^6)]$ C6-1	$[Fe_2(L^6)]$ C6-2	$[Co_2(L^6)]$ C6-3	$[Cu_2(L^6)]$ C6-4	$[Zn_2(L^6)]$ C6-5
$\mu_{eff} (\mu_B)$	6,31	5,27	4,97	3,88	0

Tableau 57 : Résultats des mesures spectrophométriques des complexes du ligand H₄L⁶

Complexes	Bandes UV-Vis.(nm)
[Mn ₂ (L ⁶)] C6-1	372, 526,860
[Fe ₂ (L ⁶) (H ₂ O) ₄] C6-2	351,594, 667, 880,1070
[Co ₂ (L ⁶) (H ₂ O) ₄] C6-3	403, 559, 670, 906
[Cu ₂ (L ⁶) (H ₂ O) ₂].2H ₂ O C6-4	246, 338, 425, 508, 610, 881

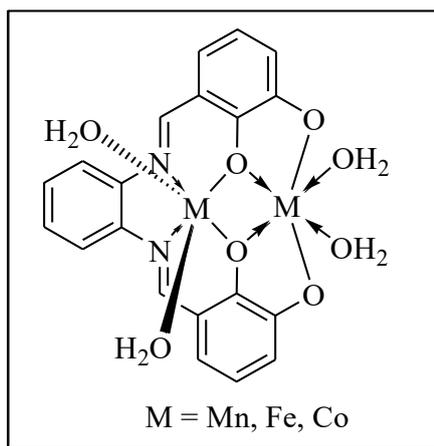


Schéma 42 : Structure proposée pour les complexes Mn, Fe et Co du ligand H₄L⁶ d'après l'UV

8. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H₂L⁷

La comparaison du spectre IR du ligand H₂L⁷ et de ceux de ses complexes révèle un déplacement vers les basses fréquences des bandes dues à $\bar{\nu}C=O$ et $\bar{\nu}C=N$. En effet, nous pointons les vibrations $\bar{\nu}C=O$ et $\bar{\nu}C=N$ autour de 1626 et 1611 cm⁻¹ respectivement pour les complexes C7-2, C7-3, C7-4 et C7-6. Ces données confirment la participation de l'oxygène du groupement carbonyle et de l'azote de la fonction imine. La vibration attribuée à $\bar{\nu}C=N$ du noyau pyridine sort autour de 1595 cm⁻¹ sur tous les spectres des complexes. Pour les complexes C7-1 et C7-5 nous remarquons une forte bande à 1685 et 1668 cm⁻¹ sur leurs spectres IR respectifs. Cette bande attribuée à $\bar{\nu}C=O$ apparaît sur le spectre du ligand à 1677 cm⁻¹. Elle confirme pour ces complexes l'existence d'un groupe carbonyle non coordinant.

L'étude magnétique à température constante a permis de constater que ces complexes sont binucléaires. En effet, nous avons les valeurs 7,75 ; 8,16 et 8,6 μB pour les moments magnétiques des complexes de cobalt(II) (C7-3) ; de fer(II) (C7-2) et de manganèse(II) (C7-1). Pour les complexes du cuivre(II) (C7-5) et de nickel(II) (C7-4), nous avons des

moments magnétiques respectifs de 3,62 et 6,88 μ B. Ces valeurs suggèrent également des complexes binucléaires de cuivre(II) et de nickel(II). Celle du moment du Mn(II) est légèrement supérieure à 8,1 μ B : valeur de référence de I. I. Ebralidze et al pour un complexe binucléaire de Mn(II) à environnement octaédrique [87a]. En susceptibilité magnétique, on note que les complexes de $[\text{Ni}_2(\text{L}^7)_2]$ et de $[\text{Co}_2(\text{L}^7)_2.2\text{H}_2\text{O}]$ sont paramagnétiques ; les valeurs de leur moment magnétique effectif sont de 6,88 μ B et 7,75 μ B respectivement. Le complexe de $[\text{Zn}_2(\text{L}^7)_2.4\text{H}_2\text{O}]$ est diamagnétique.

$\{[\text{Mn}_2(\text{L}^7)_2].3\text{H}_2\text{O}\}$ **C7-1**: Le précipité vert obtenu est estimé en terme de rendement à 50%. La microanalyse indique que la formule brute $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Mn}_2\text{N}_{12}\text{O}_7$ répond aux proportions obtenues. Calculées : C : 42,79; H : 4,59; N : 16,63. Trouvées C: 42,87; H: 4,61; N: 16,73 %.- Le moment magnétique est 8,64 μ B.

$\{[\text{Fe}_2(\text{L}^7)_2].3\text{H}_2\text{O}\}$ **C7-2**: Le précipité rouge obtenu est estimé en terme de rendement à 41%. La microanalyse indique que la formule brute $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Cl}_6\text{Fe}_2\text{N}_{12}\text{O}_7$ répond aux proportions obtenues. Le moment magnétique est 8,16 μ B.

Les mesures conductimétriques sont prises dans du DMF en quinze jours d'intervalle. Les valeurs des conductivités molaires pour les différentes solutions millimolaires des complexes sont consignées dans le (tableau 59). L'analyse de ces données nous a permis de distinguer deux types d'électrolytes. Nous avons un électrolyte neutre pour les complexes C7-3 et C7-5 et un électrolyte de type 1 :1 pour les composés C7-1, C7-2 et C7-4. Tous ces complexes sont stables en solution dans le DMF puisque les conductivités évoluent très faiblement au cours du temps. Une exception est notée pour le C7-2 dont la conductivité a doublé au bout de quinze jours. Ceci peut être lié au fait que, dans la structure, certains contre anions soient piégés. Sur le spectre U.V. visible du complexe C7-4 du nickel (**figure 80**), nous retrouvons les absorptions dues au ligand et aux transferts de charge dans la région 200-400nm.

Les bandes attribuées aux transitions d-d sont repérées à 536, 594, 887 et 1070nm. Elles sont attribuées aux transitions $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{P})$, $^3\text{T}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ et $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}(\text{P})$ relatives à un nickel(II) dans un environnement octaédrique[88].

$\{[\text{Co}_2(\text{L}^7)_2].2\text{H}_2\text{O}\}$ **C7-3** : Pour ce complexe de couleur verte, on obtient un rendement de 52%. La formule brute $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{Co}_2\text{N}_{12}\text{O}_{14}$ est en adéquation avec les données microanalytiques. Calculées C : 48,27; H : 5,16; N : 15,35. Trouvées C : 47,85; H : 5,22; N : 15,12 %. $[\text{Co}_2(\text{L}^7)_2.2\text{H}_2\text{O}]$ **C7-3** IR/ 3550 ; 3446 (H_2O) ; 1662(C=O) ; 1620(C=N);

1497 ; 1419 ; 1383 ; 1292 ; 1154 ; 1103 ; 1076 ; 1034 ; 972 ; 936 ; 771 cm⁻¹. Le moment magnétique est 7,75 μB.

$\{[Ni_2(L^7)_2].3H_2O\}$ **C7-4**: Le complexe jaune de formule $[Ni_2(L^7)_2.3H_2O]$ est analysé par microanalyse. Les différentes proportions obtenues expérimentalement ont permis de proposer une formule brute. Les proportions sont calculées pour la formule brute C₄₄H₅₈N₁₂Ni₂O₁₅ C : 46,75; H : 5,36; N :14,88; et trouvées: C: 47,51; H: 5,26; N: 15,11 %. $[Ni_2(L^7)_2.3H_2O]$ **C7-4** IR/ 3430 (H₂O) ; 1750 (f) ; 1650 (C=O); 1600 (C=N); 1550; 1500; 1400; 1360; 1280; 1190; 1120; 1030; 952; 780; 650 cm⁻¹. Le moment magnétique est 6,88 μB.

La formule brute concorde avec les données microanalytiques de différents complexes.

$\{[Cu_2(L^7)_2].2H_2O\}$ **C7-5**: Le précipité vert obtenu est estimé en terme de rendement à 36%. La microanalyse indique que la formule brute C₃₆H₄₄Cu₂N₁₂O₆ répond aux proportions obtenues. Calculées : C : 42,82; H : 4,39; N : 16,65. Trouvées C: 43,02; H: 4,29; N: 16,85 %. $[Cu_2(L^7)_2.2H_2O]$ **C7-5** IR/ 3436 (H₂O) ; 1668(C=O) ; 1613 (C=N); 1596 (C=N)_{pyridine}; 1495 ; 1442 ; 1420 ; 1385 ; 1366 ; 1320 ; 1215 ; 1165 ; 1115 ; 1106 ; 774 ; 706 cm⁻¹. Le moment magnétique est 3,62 μB.

$\{[Zn_2(L^7)_2].4H_2O\}$ **C7-6**: Le précipité blanc obtenu est estimé en terme de rendement à 40%. La microanalyse indique que la formule brute C₄₄H₆₀Zn₂N₁₂O₁₆ répond aux proportions obtenues. Calculées : C : 46,20; H : 5,29; N :14,69. Trouvées C: 46,52; H: 5,17; N: 14,93 %. $[Zn_2(L^7)_2.4H_2O]$ **C7-6** IR/ 3401(H₂O) ; 1616 (C=O); 1593 (C=N); 1565 (C=N)_{pyridine} ; 1509 ; 1458 ; 1374 ; 1312 ; 1255 ; 1228 ; 1160 ; 1144 ; 1102 ; 1074 ; 1021; 965 ; 786 ; 752 ; 686, 635 cm⁻¹. Le complexe est Diamagnétique.

Les mesures conductimétriques sont faites dans du DMF avec un intervalle d'analyse de deux semaines. Les données obtenues pour chaque complexe sont consignées dans le (**Tableau 59**). Pour le complexe de **C7-4** $[Ni_2(L^7)_2.3H_2O]$, on note une constance de la conductance. Les valeurs mesurées en solution fraîche et deux semaines plus tard sont respectivement de 5 et 6 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹. Ces données nous conduisent à conclure qu'il s'agit d'un complexe neutre. On constate le même caractère au niveau des solutions des complexes de **C7-6** $[Zn_2(L^7)_2.4H_2O]$ et de **C7-5** $[Cu_2(L^7)_2.3H_2O]$ dont les mesures n'ont subi aucune variation. En effet, on mesure respectivement, une valeur de 5 et 70 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹ pour les deux solutions fraîchement préparées. Deux semaines plus tard, on mesure 5 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹ pour le complexe **C7-6** $[Zn_2(L^7)_2.4H_2O]$ et 70 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹ pour le complexe de **C7-5** $[Cu_2(L^7)_2.3H_2O]$. Par contre pour les complexes de

$[Fe_2(L^7)_2 \cdot 3H_2O]$ **C7-2** et de **C7-1** $[Mn_2(L^7)_2 \cdot 3H_2O]$, il est noté une augmentation considérable de la conductance de la solution fraîche et celle conservée pendant deux semaines. De ces données, on déduit que les complexes obtenus à partir de ce ligand, sont de deux types 1:1. Les complexes, **C7-4** $[Ni_2(L^7)_2 \cdot 3H_2O]$ et **C7-6** $[Zn_2(L^7)_2 \cdot 4H_2O]$ sont de type neutre c'est-à-dire ne présentent aucune modification de la conductance dans le dmf pendant deux semaines. D'autres tels que **C7-2** $[Fe_2(L^7)_2] \cdot 2Cl \cdot 3H_2O$, **C7-5** $[Cu_2(L^7)_2 \cdot 2H_2O]$ et **C7-1** $[Mn_2(L^7)_2 \cdot 3H_2O]$ sont des électrolytes de type 1 :1 c'est-à-dire qu'il y a un décrochage de la sphère de coordination des ions métalliques.

Tableau 58: Les différentes bandes infrarouge des différents complexes et du Ligand.

Composés	Ref	$\bar{\nu}(O-H)$	$\bar{\nu}C=O$	$\bar{\nu}C=N$	$\bar{\nu}C=N$ pyridine	$\mu_{eff}(\mu B)$
Ligand H_2L^7	H_2L^7	-	1677	1677	1579	-
$\{[Mn_2(L^7)_{24}] \cdot 3H_2O\}$: $C_{36}H_{36}Mn_2N_{12}O_4 \cdot 3H_2O$	C7-1	3412	1685	1627	1595	8,64
$\{[Fe_2(L^7)_2] \cdot 3H_2O\}$: $C_{36}H_{36}Cl_2Fe_2N_{12}O_4 \cdot 3H_2O$	C7-2	3429	1624	1611	1597	8,16
$\{[Co_2(L^7)_2] \cdot 2H_2O\}$: $C_{36}H_{36}Co_2N_{12}O_4 \cdot 3H_2O$	C7-3	3446	1662	1620	1595	7,75
$\{[Ni_2(L^7)_2] \cdot 3H_2O\}$: $C_{36}H_{36}Ni_2N_{12}O_4 \cdot 3H_2O$	C7-4	3430	1650	1600	1595	6,88
$\{[Cu_2(L^7)_2] \cdot 2H_2O\}$: $C_{36}H_{36}Cu_2N_{12}O_4 \cdot 3H_2O$	C7-5	3436	1668	1613	1596	3,62
$\{[Zn_2(L^7)_2] \cdot 4H_2O\}$: $C_{36}H_{36}Zn_2N_{12}O_4 \cdot 4H_2O$	C7-6	3401	1616	1593	1565	0

Les conductivités molaires des complexes ont été mesurées à partir des précipités dissous dans des solutions de diméthylformamide (DMF) à température ambiante. Les résultats des mesures conductimétriques des solutions fraîches et des solutions vieilles de quinze jours sont consignés dans le (**tableau 59**). Les valeurs des conductivités (mesurées sur les solutions des complexes de chlorure de métaux de transition indiquent des électrolytes de type neutre. Ces résultats sont peu évolutifs après deux semaines. Pour le complexe du fer, les valeurs de la conductivité varient notablement. La conductivité molaire passe de 27 à

54 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ en deux semaines. Cette augmentation peut s'expliquer par un décrochage d'une partie du ligand du centre métallique pour céder sa place à une molécule de DMF [89]. Le complexe $\{[\text{Ni}_2(\text{L}^7)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$: **C7-4** a une conductivité constante Le complexe est stable dans le DMF car l'acétate n'a subi aucun déplacement dû aux molécules de solvant. On a donc un électrolyte neutre.

Le précipité obtenu après filtration est recristallisé dans du DMF. On obtient au bout de quelques jours des cristaux qui sont analysés par diffraction aux rayons X. La structure obtenue après résolution (**figure 79**) montre un complexe binucléaire de nickel(II). Elle confirme les études spectroscopiques. Le ligand est hexadentate et l'environnement autour du centre métallique est octaédrique. Chaque ligand est lié aux deux métaux de façon symétrique. Le moment magnétique de $6,88\mu\text{B}$ est en accord avec la structure qui montre deux centres métalliques sans interaction. La distance entre les deux nickel (II) et les ponts éthyléniques expliquent le comportement magnétique.

Tableau 59: Résultats des mesures conductimétriques des complexes du ligand H_2L^7

Complexe de :	1 ^{ère} Semaine		2 ^{ème} Semaine		Electrolyte Type
	T°C	$\Lambda(\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	T°C	$\Lambda(\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	
$[\text{Mn}_2(\text{HL}^7)(\text{L}^7)_2\text{Cl}]$: C7-1	26	55	24	63	1 : 1
$[\text{Fe}_2(\text{HL}^7)(\text{L}^7)_2\text{Cl}]$: C7-2	32	27	29	54	1 : 1
$\{[\text{Ni}_2(\text{L}^7)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$: C7-4	31	5	30	6	Neutre
$\{[\text{Cu}_2(\text{HL}^7)_2 \text{Cl}]\}$: C7-5	29	70	30	70	1 : 1
$\{[\text{Zn}_2(\text{L}^7)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$: C7-6	26	5	24	5	Neutre

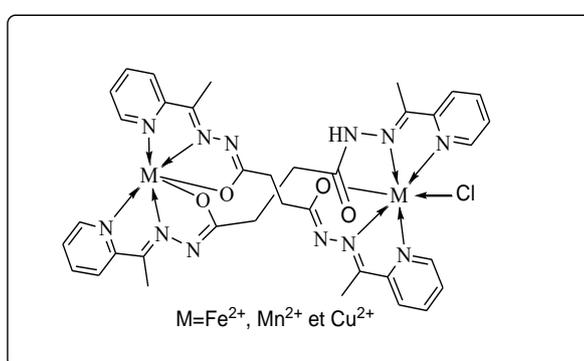
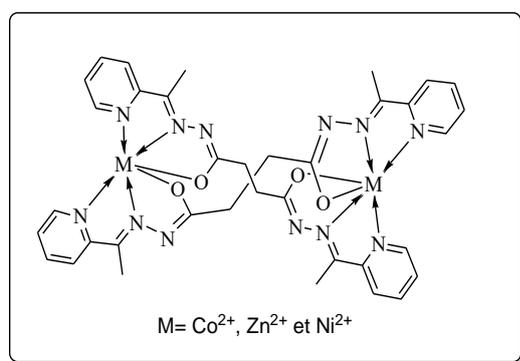


Schéma 43: Structures des complexes de Co(II), Zn(II) et de Ni(II)

Schéma 44 : Structures des complexes de Fe(II), de Mn(II) et de Cu(II)

Spectrophotométrie ultra violette et visible

Le spectre UV-visible du complexe **C7-4** (figure 78) est pris dans le DMF. Pour les complexes de nickel (II) à géométrie octaédrique, trois bandes aux transitions permises par le spin sont généralement attendues dans le domaine du visible. Ces domaines sont repérés par des plages : 769-1428 nm, 500-909 nm et 370-526 nm [90].

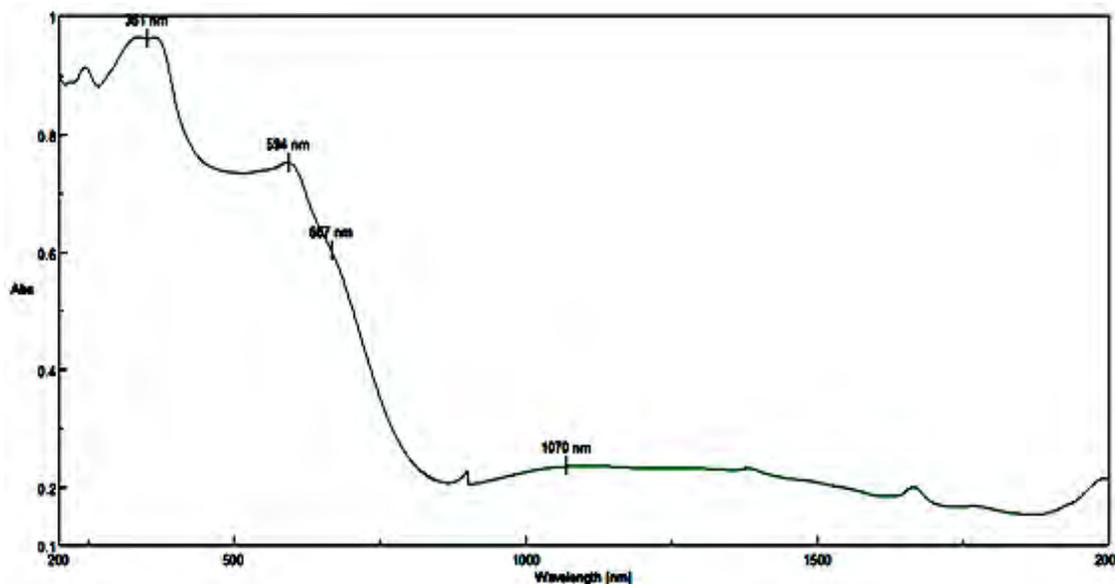


Figure 78: Spectre UV-visible du complexe C7-4

Les absorptions notées à 361 nm, 594 nm, 837nm et 1181 nm tombent approximativement dans les zones mentionnées au-dessus. Elles sont assignées aux transitions ${}^3_0A_2 \rightarrow {}^3_0T_2$, ${}^3_0A_2 \rightarrow {}^3_0T_1$ et ${}^3_0A_2 \rightarrow {}^3_0T_1(P)$ respectivement. Elles confirment un environnement octaédrique autour du nickel [91]. Comme la géométrie autour du métal n'est pas régulière, nous proposons un environnement octaédrique déformé autour du nickel(II) [92].

Mesure de la susceptibilité magnétique

Cette attribution est confirmée par la valeur du moment magnétique effectif du complexe qui est de 4,15 μ_B . Cette valeur est légèrement inférieure à celle généralement obtenue par calcul pour un complexe homobinucléaire de Ni(II) dans un environnement octaédrique [93]. Cette légère baisse peut être attribuée aux interactions antiferromagnétiques entre les ions nickel de ce complexe [94].

Le spectre électronique du complexe C7-1 enregistré dans le DMF montre en dehors de la bande $n \rightarrow \pi^*$ et TCLM dans la zone allant de 370 à 420 nm [95-96], deux autres bandes d'absorptions de transitions d-d autour de 550 nm et de 900 nm. Elles sont

respectivement assignées aux transitions ${}^4T_2 \rightarrow {}^6A_{1g}(4G)$ et ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}(G)$ [97-98]. Ces transitions indiquent un environnement octaédrique autour d'un manganèse (II). Le moment magnétique de $4,83\mu\text{B}$ est une preuve supplémentaire que le complexe est paramagnétique, de haut spin et que sa structure est octaédrique [99]. Cette valeur est inférieure à celle du moment magnétique d'un manganèse (II) haut spin qui est d'environ $5,92\mu\text{B}$ [100]. Il indique une interaction antiferromagnétique entre les cations métalliques.

Sur le spectre du complexe du fer (III), s'exhibent des bandes dans la plage allant de 710 nm à 320 nm. Elles pourraient être attribuées à des transitions de transfert de charge et à des transitions interdites selon LAPORTE [101]. Ces données expérimentales correspondent à un environnement octaédrique déformé autour de l'ion ferrique [102-103].

L'analyse par la susceptibilité magnétique à température constante a permis de relever les différentes valeurs des moments magnétiques effectifs de chaque complexe. Ainsi, ces valeurs concordent bien avec des complexes binucléaires de métaux de transition. Pour le complexe de $\{[\text{Ni}_2(\text{L}^7)_2].3\text{H}_2\text{O}\}$ **C7-4** la valeur du moment magnétique effectif mesurée est de $6,88 \text{ MB}$ ce qui est équivalent à $3,44 \mu\text{B}$ par atome de Ni(II). Cette valeur concorde avec celle trouvée dans la littérature concernant les complexes de nickel paramagnétique à environnement octaédrique [104]. Le complexe de $\{[\text{Fe}_2(\text{L}^7)_2].3\text{H}_2\text{O}\}$ **C7-2** dont l'atome central est un Fe(III) a un moment magnétique de $11,76 \mu\text{B}$ équivalent à $5,88 \mu\text{B}$ par atome de fer. Quant au complexe de $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^7)_2].2\text{H}_2\text{O}\}$ **C7-5**, les données montrent que c'est un binucléaire de Cu(II) avec un moment magnétique effectif de $3,82 \mu\text{B}$. Les complexes de $\{[\text{Mn}_2(\text{L}^7)_2].3\text{H}_2\text{O}\}$ **C7-1** et $\{[\text{Co}_2(\text{L}^7)_2].2\text{H}_2\text{O}\}$ **C7-2** qui sont respectivement des d^5 et d^7 , ont des moments magnétiques effectifs de $8,64$ et $7,75 \mu\text{B}$. Ces valeurs montrent que les complexes sont de haut spin.

Pour le complexe de binucléaire de Ni(II), nous avons repéré les distances entre les métaux et les différents atomes coordonnés à ceux-ci. On note que pour les liaisons Ni1-N la longueur de la liaison varie de $1,976(6)$ à $2,089(6) \text{ \AA}$ alors que pour les distances Ni2-N, on note un intervalle de $1,975(5)$ à $2,084(6) \text{ \AA}$. Par contre pour les liaisons Ni1-O et Ni2-O, il est à noter que la distance la plus longue est du côté de Ni1-O3 qui est de $2,149(5) \text{ \AA}$. Cette distance peut s'interpréter par le fait que le ligand garde la fonction carbonyle (C=O) ; d'où la distance (Ni1-O) est plus longue.

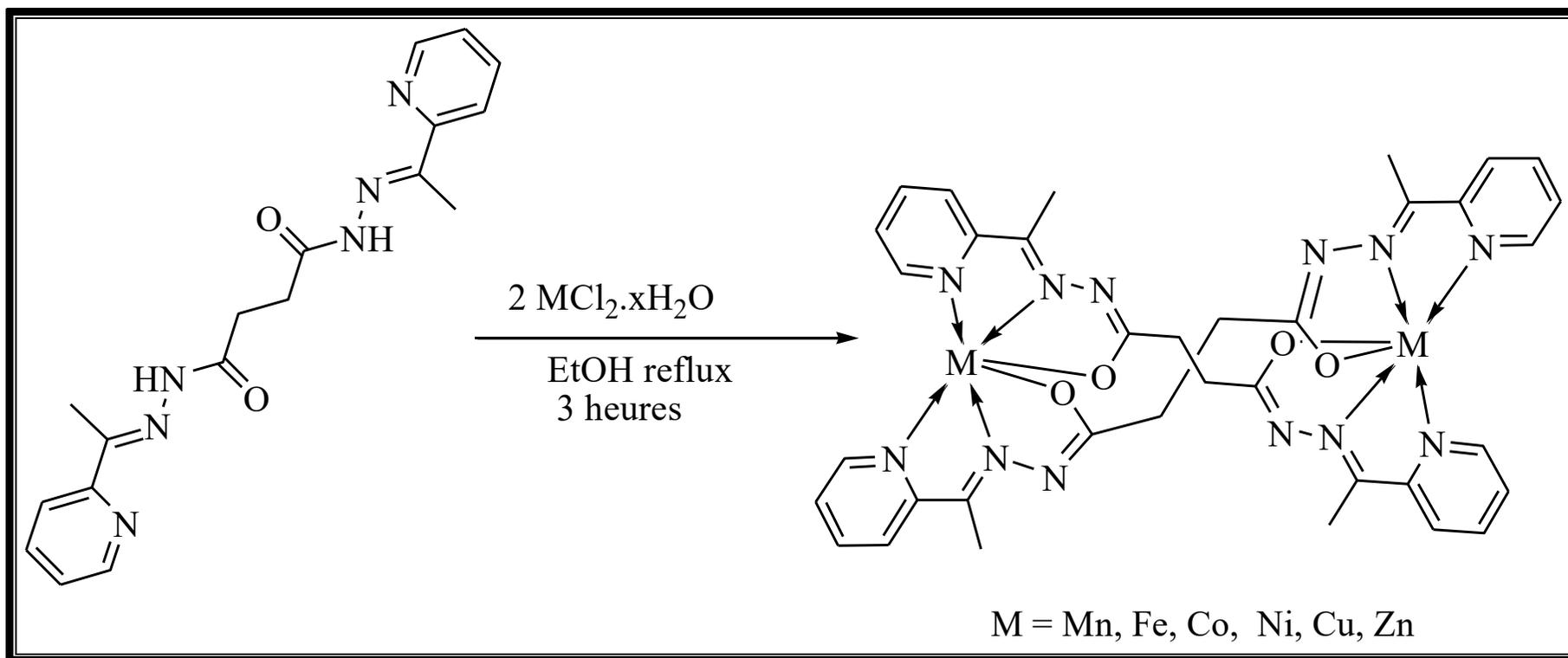


Schéma 45 : Réaction de complexation

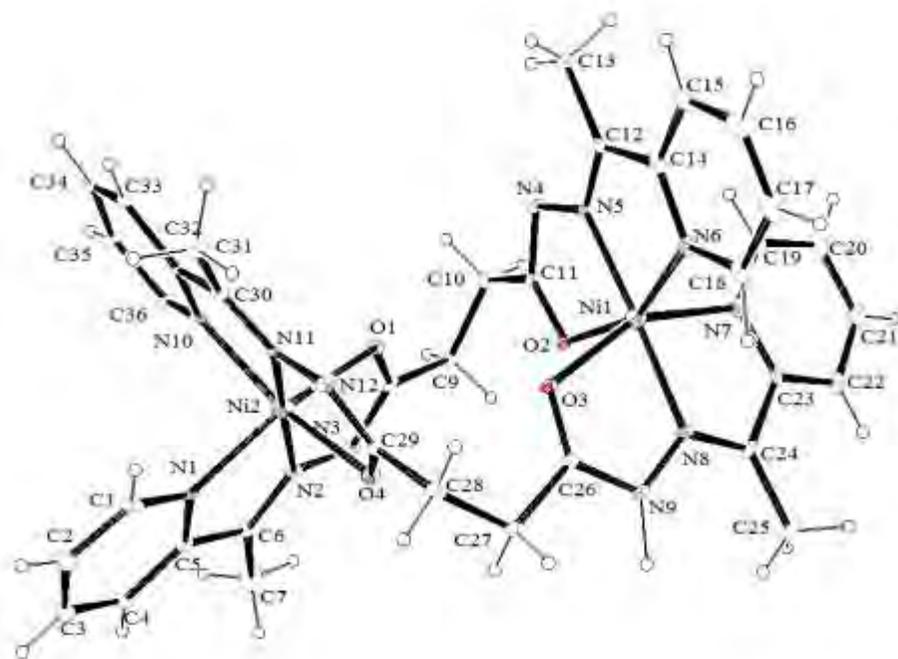
La structure cristalline du complexe de $[\text{Ni}_2(\text{L}^7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ C7-4 confirme celle qui a été proposée pour l'ensemble des complexes de ce ligand.

Tableau 60 : Données Cristallographiques et affinement des paramètres du complexe C7-4

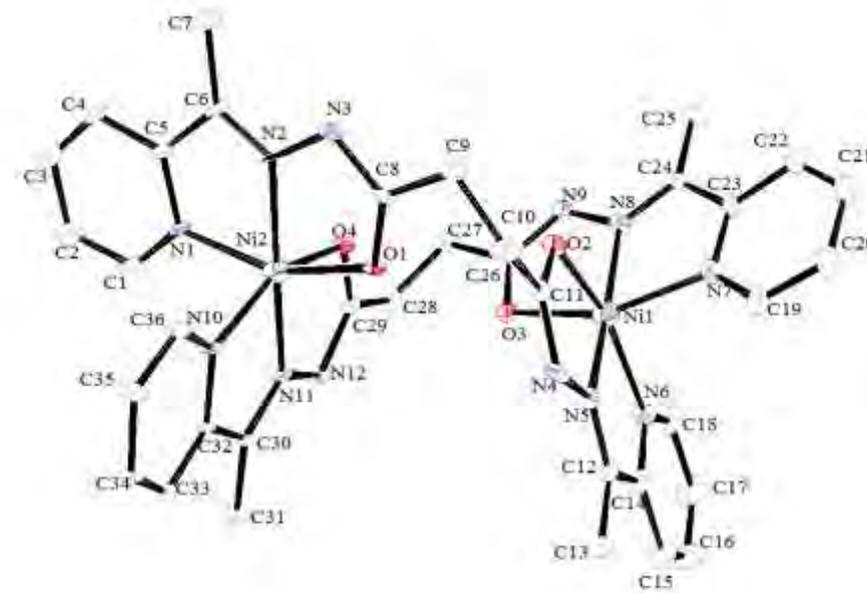
Identification code	(C7-4)
Formule Empirique	C ₁₀ H _{10,50} ClN ₃ Ni _{0,50} O _{1,25}
Masse molaire (<i>T</i> (K))	257,52 (293 (2))
système Cristallin / groupe espace	Triclinique / <i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å) ; <i>b</i> (Å)	10,647(2) ; 14,030 (3)
<i>c</i> (Å)	18,077 (4)
α (°) ; (β (°))	69,33 (3)°
(γ (°))	70.01 (3)°
<i>V</i> (Å ³) / <i>Z</i>	2369,3 (9) Å ³ / 4
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³) / μ (mm ⁻¹)	0.722/ 0,54
λ (Å) / <i>F</i> (000)	0,71073 /530
Dimension du cristal (mm) / 2θ	0,40 × 0,30 × 0,20/1,65 à 26,64
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-13→13 ; -17→17 ; - 22→22
Reflections collectées	74467
Reflections Independantes [<i>R</i> _{int}]	9777 [0,035]
Données/restraints/paramètres	8739/0/563
Goof	3.039
<i>R</i> Indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]: <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂	0,194, 0.539
<i>R</i> Indices (all data) <i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂	0.2037; 0.563
Peak et hole (e Å ⁻³)	0,44 et -0,62

Tableau 61 : Distances et angles autour du métal central

Ni1-N6	Ni1-N7	Ni1-N8	Ni1-N5	Ni1-O2	Ni1-O3
2,089(6)	2,080(6)	2,005(6)	1,976(6)	2,073(5)	2,149(5)
Ni2-N1	Ni2-N10	Ni2-N11	Ni2-N2	Ni2-O4	Ni2-O1
2,073(6)	2,084(6)	1,975(5)	1,978(5)	2,104(5)	2,125(5)



a) Structure du complexe C7-4 avec atomes d'hydrogène



b) Structure du complexe C7-4 sans atomes d'hydrogène

Figure 79 : Structures cristallines du complexe C7-4

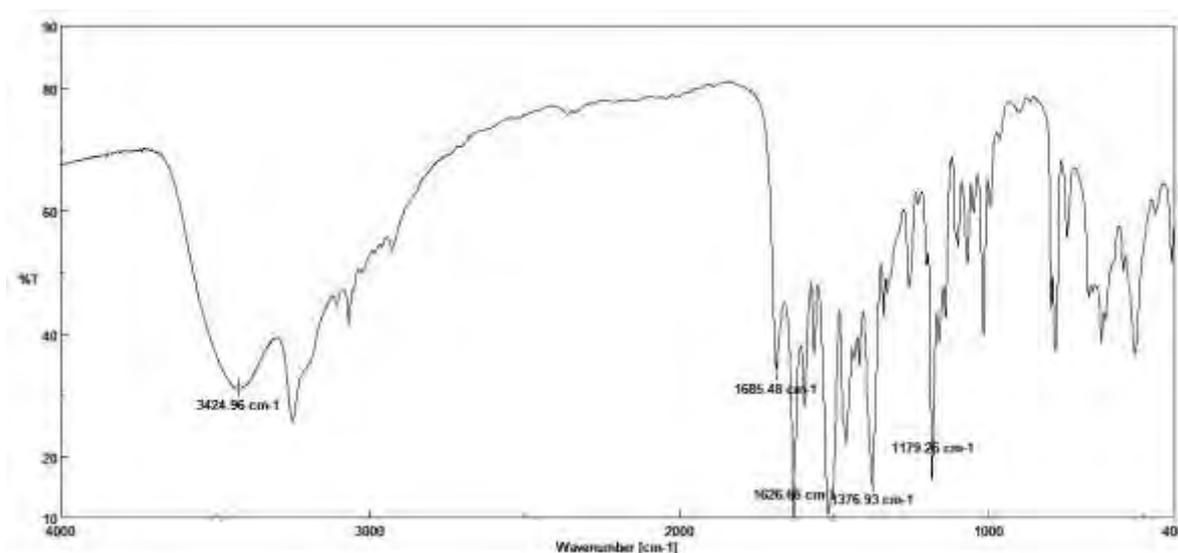


Figure 80: Spectre infra rouge du complexe C7-1

$\{[Mn_2(L^7)_2] \cdot 3H_2O\}$: C7-1 IR/ 3425 ; 1685 ; 1627 ; 1520 ; 1376 ; 1179 / 8,64 μ B

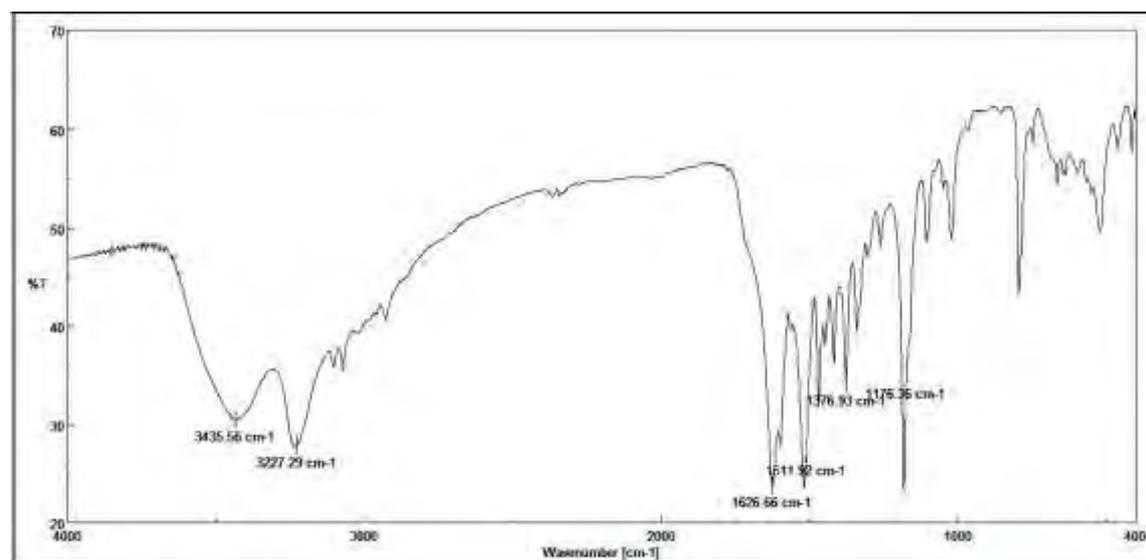


Figure 81: Spectre infra rouge du complexe C7-2

C7-2 $\{[Fe_2(L^7)_2] \cdot 3H_2O\}$

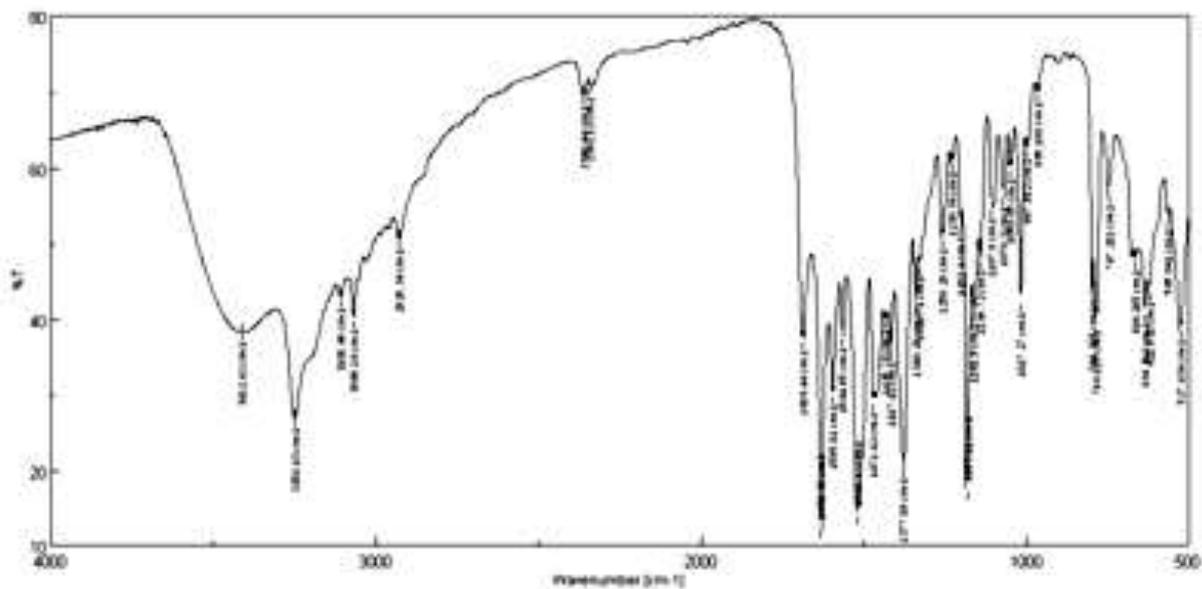


Figure 82: Spectre infra rouge du complexe C7-3

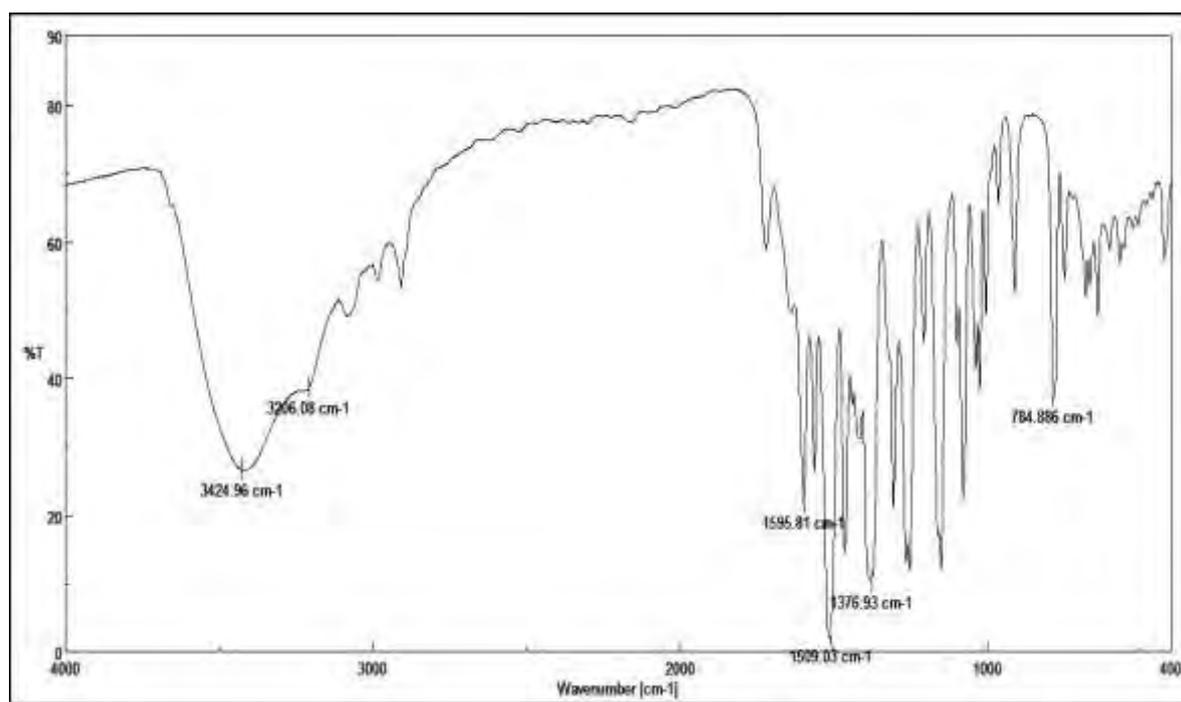
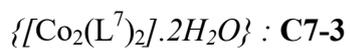
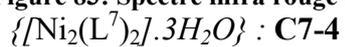


Figure 83: Spectre infra rouge du complexe C7-4



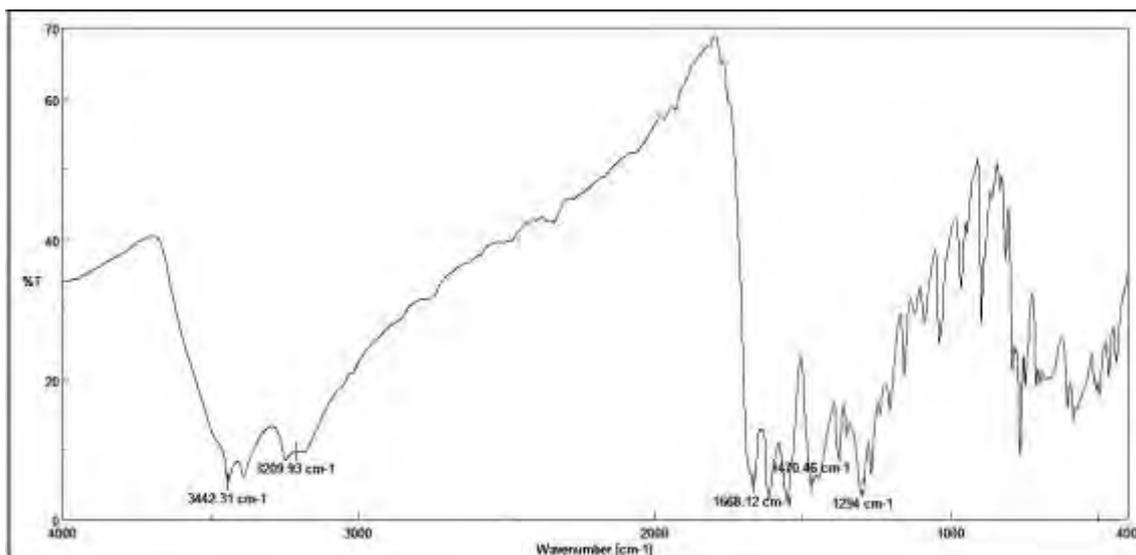


Figure 84: Spectre infra rouge du complexe C7-5
 $\{[Cu_2(L^7)_2] \cdot 2H_2O\}$: C7-5

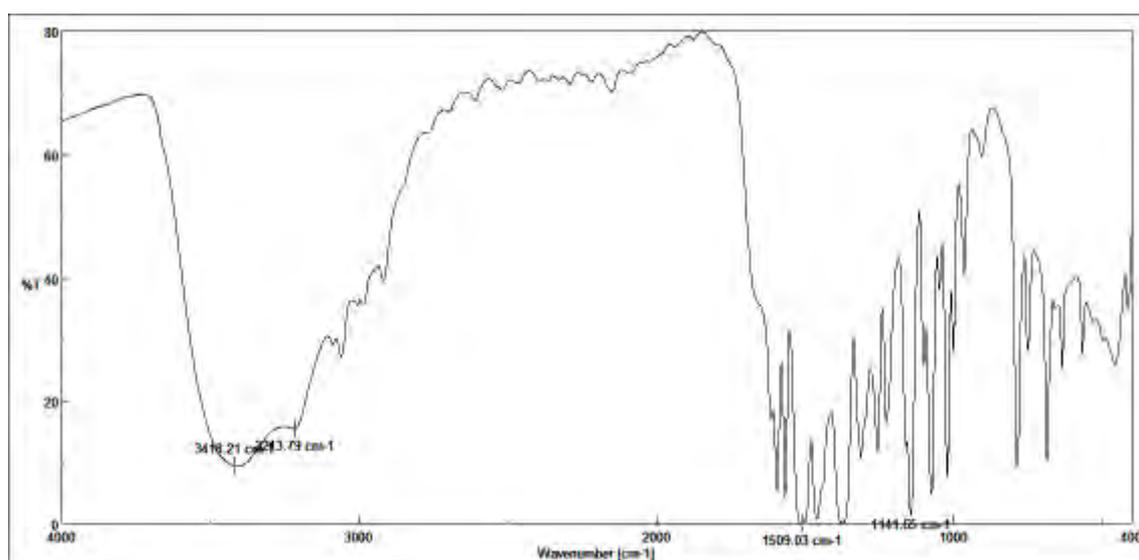


Figure 85: Spectre infra rouge du complexe C7-6
 $\{[Zn_2(L^7)_2] \cdot 4H_2O\}$: C7-6

9. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H₃L⁸

$[Mn(H_2L^{\delta})_2]$ **C8-1**: Avec son rendement de 86%, le complexe jaune de $[Mn(H_2L^{\delta})_2]$ est analysé par microanalyse. Les différentes proportions obtenues expérimentalement ont permis de proposer une formule brute. Les proportions sont calculées pour la formule brute C₂₈H₂₆N₈MnO₂: C: 59,89; H: 4,67; N: 19,96 et trouvées: C: 59,87; H: 4,65; N: 19,93 %. Ce complexe, ainsi que celui de Zn(II), ne sont pas solvatés contrairement à ceux de Ni(II) et Cu(II).

Les formules brutes concordent avec les données microanalytiques de différents complexes.

$\{[Ni(H_2L^{\delta})_2] \cdot DMF \cdot 0,42H_2O\}$ **C8-2**: Pour ce complexe de couleur verte, on obtient un rendement de 52%. La formule brute C₃₁H_{33,84}N₉NiO_{3,42} est en adéquation avec les données microanalytiques. Calculées C : 57,65; H : 5,28; N : 19,52. Trouvées C: 57,72; H: 5,25; N1: 19,49 %.

$\{[CuCl(H_2L^{\delta})]_2 \cdot (DMF)\}$ **C8-3**: Le précipité vert obtenu est estimé en terme de rendement à 92%. La microanalyse indique que la formule brute C₃₁H₃₃N₉Cu₂Cl₂O₃ répond aux proportions obtenues. Calculées : C: 47,88; H: 4,28; N: 16,21. Trouvées C: 47,72; H: 4,37; N: 16,33 %.

$[Zn(H_2L^{\delta})_2]$ **C8-4**: Ce complexe jaune est obtenu avec un rendement du brute estimé à 98 %. Après purification on obtient 83 %. Les données de la microanalyse sont calculées pour la formule brute C₂₈H₂₆N₈ZnO₂: et les proportions des différents constituants sont données comme suit: C: 58,80; H: 4,58; N: 19,59. Trouvées C: 58,78; H: 4,57; N: 19, 54 %.

$[Mn(H_2L^{\delta})_2]$ (**C8-1**) IR (KBr, cm⁻¹): 3342 [$\bar{\nu}_{NH_2}$]; 1626 [$\bar{\nu}_{C=O}$]; 1595 [$\bar{\nu}_{C=N}$], 1463 [$\bar{\nu}_{(C=N)py}$ et $\bar{\nu}_{(C=C)Ar}$], 1248 [$\bar{\nu}_{(C-O)}$]. μ_{eff} (μ_B) = 5,88. Λ_M (DMF, $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) = 30. UV-Vis (λ , nm) (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 345(0,77), 415(0,016). Couleur jaune.

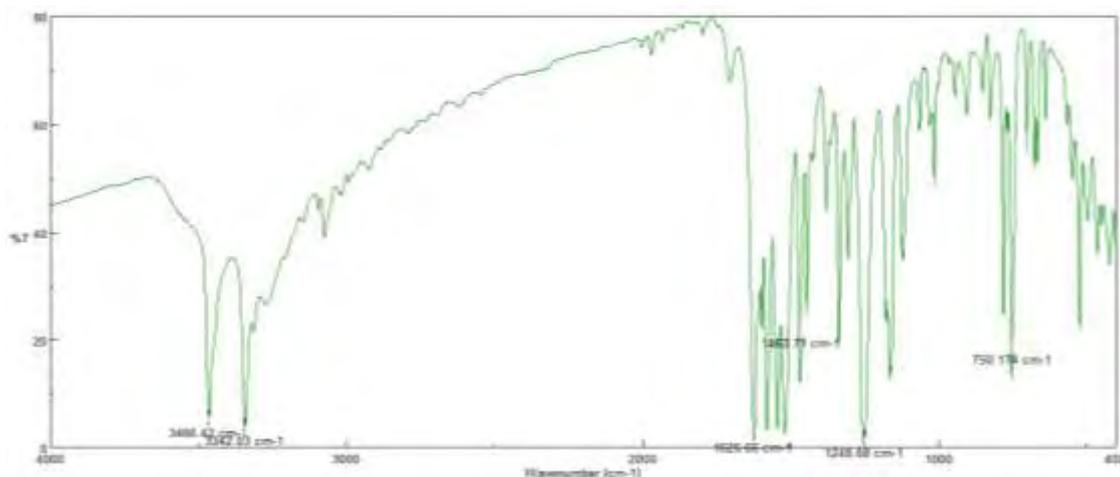


Figure 86 : Spectre infra rouge du complexe $[Mn(H_2L^8)]_2 \cdot H_2O$



IR (KBr, cm^{-1}): 3296 $\bar{\nu}_{NH_2}$; 1622 $\bar{\nu}_{C=C-O}$; 1595 $\bar{\nu}_{C=N}$, 1467 $\bar{\nu}_{(C=N)_{py}}$ et $(C=C)_{Ar}$, 1256 $\bar{\nu}_{(C-O)}$.
 μ_{eff} (μ_B) = 2,81. Λ_M (DMF, $\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$) = 27. UV-Vis (λ , nm) (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) 401(3), 555(0,301), 729(0,554), 935(0,745). UV-Vis (λ , nm) (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) 555, 729 et 935.
 Couleur rouge.

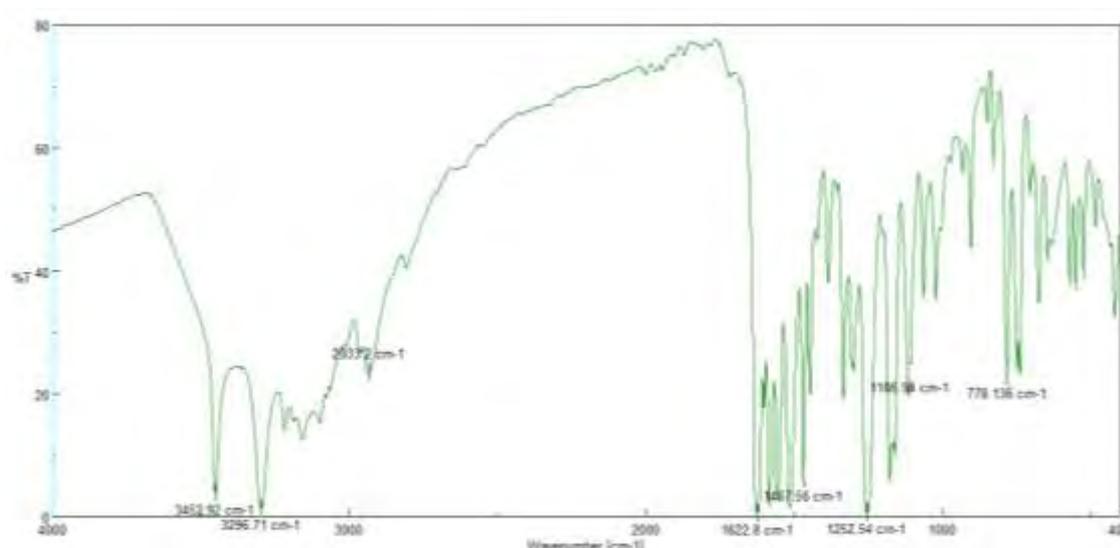
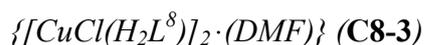
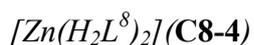


Figure 87: Spectre IR du complexe $[Ni(H_2L^8)]_2 \cdot H_2O \cdot DMF$



Anal. IR (KBr, cm^{-1}): 3284 $\bar{\nu}_{NH_2}$; 1620 $\bar{\nu}_{C=C-O}$; 1592 $\bar{\nu}_{C=N}$, 1461 $\bar{\nu}_{(C=N)_{py}}$ et $(C=C)_{ar}$, 1244 $\bar{\nu}_{(C-O)}$. μ_{eff} (μ_B) = 1,56. Λ_M (DMF, $\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$) = 30. UV-Vis (λ , nm) (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) 293(3), 358(3), 461(3), 615(0,19). Couleur verte. Le rendement est de 92 %.



IR (KBr, cm^{-1}): 3342 $\bar{\nu}_{NH_2}$; 1620 $\bar{\nu}_{C=O}$; 1591 $\bar{\nu}_{C=N}$, 1460 $\bar{\nu}_{(C=N)py}$ et $\bar{\nu}_{(C=C)Ar}$, 1248 $\bar{\nu}_{(C-O)}$.
 Λ_M (DMF, $\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$) = 30. Couleur jaune.

La synthèse one-pot dans un rapport 1:1 entre la base de schiff (H_3L^8) et les sels métalliques M(II) sous reflux (M = Mn, Ni, Cu et Zn) conduit à l'obtention de complexes sous forme de structures mononucléaires et binucléaires caractérisés par la microanalyse.

La spectrophotométrie UV-visible et les mesures de susceptibilité magnétiques à température constante ainsi que la conductimétrie ont été utilisées pour élucider les structures.

On note que les complexes paramagnétiques ont des moments magnétiques effectifs qui expriment le nombre d'électron célibataire dans le centre métallique. Cette configuration électronique renseigne sur la géométrie structurale. La valeur observée du moment magnétique effectif du complexe de Mn(II) est de 5,88 μ_B . Cette valeur est proche de celle d'un complexe de Mn(II) haut spin qui est de 5,92 μ_B . Elle indique une configuration $t_2g^3 eg^2$ ($S=5/2$) d'un Mn(II) à géométrie octaédrique [105-111].

Pour le complexe de $\{[Ni(H_2L^8)_2].DMF.H_2O\}$ C8-2, la valeur du moment magnétique est de 2,81 μ_B proche de 2,83 μ_B qui est caractéristique d'un complexe mononucléaire de Ni(II) à environnement octaédrique [112-114]. Pour le complexe de $\{[CuCl(H_2L^8)]_2.(DMF)\}$ C8-3, on note une valeur de 1,74 μ_B .

Etude magnétique des complexes du ligand H_3L^8

Tableau 62 : Données magnétiques des complexes du ligand H_3L^8

Complexe	μ_{eff} (μ_B)
$[Mn(H_2L^8)_2].H_2O$ C8-1	5,88
$\{[Ni(H_2L^8)_2].0.4H_2O.DMF\}$ C8-2	2,81
$\{[Cu_2(H_2L^8)_2(Cl)_2].DMF\}$ C8-3	1,74
$[Zn(H_2L^8)_2]$ C8-4	Diamagnétique

Pour le complexe obtenu à partir du chlorure de manganèse, on a également un environnement octaédrique avec un moment magnétique de $5,58 \mu_B$ conforme aux valeurs indiquées dans la littérature $5,2-6,0 \mu_B$ [115-117] pour un complexe mononucléaire à environnement octaédrique de manganèse.

Pour le complexe de $\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^8)_2 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{DMF})]\}$, la valeur du moment magnétique est de $2,81 \mu_B$, cette valeur permet de conclure que nous avons un mononucléaire à environnement octaédrique [118]. On note pour le complexe de $\{[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{L}^8)_2 \cdot (\text{DMF})]\}$ que le moment magnétique effectif est de $1,73 \mu_B$. Cette valeur est due à un seul électron. C'est le cas du cu(II) avec un nombre d'électron impair localisé sur l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ [119]. En effet, on a une distorsion tétragonale [44,63, 120].

Le spectre infrarouge du ligand H_3L indique deux bandes autour de 3450 et 3310 cm^{-1} que l'on assigne aux vibrations de valence $\bar{\nu}_{\text{asym}}$ et $\bar{\nu}_{\text{sym}}$ du groupement $-\text{NH}_2$ de l'amide. Deux fortes bandes sont observées à 1651 et 1615 cm^{-1} attribuées à $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$ et $\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$ respectivement. D'autres bandes sont repérées à 1583 , 1567 , 1512 et 1461 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées aux vibrations du squelette aromatique. Après complexation, on note que les bandes de vibration de valence $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$ et $\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$, ont subi un glissement vers les basses fréquences. On les retrouve entre $1626-1605 \text{ cm}^{-1}$ et $1569-1467 \text{ cm}^{-1}$ respectivement. Ceci indique que ces fonctions sont liées à des atomes métalliques plus lourds par les atomes d'oxygène des carbonyles et d'azote des fonctions azométhines [121]. Les bandes de vibration des liaisons N-H libres sont aussi observées sur le spectre des quatre complexes.

Tableau 63: Données IR (cm^{-1}) des complexes du ligand H_3L^8

Composés	$\bar{\nu} \text{C}=\text{O}$	$\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$	$\bar{\nu}(\text{NH}_2)$	$\bar{\nu}(\text{N-H})$	$\bar{\nu}(\text{H}_2\text{O})_{\text{libre}}$
Ligand H_3L^8	1651	1615	3434	3204	-
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^8)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ C8-1	1626	1569	3342	3297	3466
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^8)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$ C8-2	1622	1467	3296	3251	3452
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^8)_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ C8-3	1622	1565	3320	3230	3449
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^8)_2]$ C8-4	1620	1591	3342	

On note par ailleurs que ces complexes sont très solubles dans le diméthylformamide. Cette caractéristique nous conduit à mesurer la conductance molaire dont la valeur Λ_M est de $30 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$ pour les complexes $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^8)_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ **C8-3**, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^8)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ **C8-1** et $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^8)_2]$ **C8-4**, alors qu'elle est de $27 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$ pour le complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^8)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$ **C8-2**. Ces valeurs faibles de la conductance molaire indiquent que les complexes sont neutres en solution de dmf [122].

Etude conductimétrique des complexes du ligand H_3L^8

Tableau 64 : Résultats des mesures conductimétriques des complexes du ligand H_3L^8

Complexe de :	Solution fraîche			15 jours après		
	T(°C)	*	Elec.	T(°C)	*	Elec.
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^8)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ C8-1	25	30	Neutre	26	35	Neutre
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^8)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$ C8-2	25	27	Neutre	26	29	Neutre
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^8)_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ C8-3	25	30	Neutre	26	33	Neutre
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^8)_2]$ C8-4	25	31	Neutre	26	32	Neutre

* $\Lambda(\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$

En spectroscopie ultraviolette et visible, c'est-à-dire de 200 à 1000 nm, on note dans le dmf des bandes d'absorption à des faibles longueurs d'onde entre 290 et 405 nm. Ces bandes sont attribuées respectivement à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et au transfert de charge entre l'ion métallique et le ligand (LMCT). La géométrie octaédrique du complexe de Mn(II) ne peut pas être confirmée par le spectre électronique du fait que la bande de transition d-d est interdite dans le cas d'un d^5 haut spin. Les absorptions entre 550 et 1000 nm peuvent être assignées aux transition d-d dans le complexe de nickel(II). Ce complexe a une géométrie octaédrique dont les bandes de transitions d-d se situent à 935, 729 et 401 nm. Ces trois bandes sont assignées à $\nu_1 \text{ } ^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow ^3\text{A}_{2g}(\text{F})$, $\nu_2 \text{ } ^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow ^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ et $\nu_3 \text{ } ^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow ^3\text{A}_{2g}(\text{F})$. Elles suggèrent une géométrie octaédrique du complexe de nickel(II) [123-130]. Le ratio ν_2 / ν_1 de 1,28 est inférieur à la plage de 1,50-1,75, indiquant un complexe de nickel octaédrique déformé [131].

Le spectre électronique du complexe Cu(II) indique des transitions, ${}^2A_{1g} \leftarrow {}^2B_{1g}$, ${}^2B_{2g} \leftarrow {}^2B_{1g}$ et ${}^2E_g \leftarrow {}^2B_{1g}$ [132-135]. Par contre il est difficile d'effectuer une assignation correcte de ces bandes du fait que l'énergie d'éclatement est très faible entre ces différentes bandes. Une autre bande est observée à 615 nm et peut être assignée à la transition d-d [136].

Les spectres d'absorption des complexes du ligand sont enregistrés à l'état solide. Toutes les absorptions comprises entre 200-229 nm sont associées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ [137,138]. Pour le ligand H_3L^8 , ces transferts sont attribués aux chromophores C=N et C=O qui sont coordonnés aux métaux par l'intermédiaire des atomes d'azote et d'oxygène. Les transitions comprises entre (280-350) nm et (407-500) nm sont attribuées respectivement aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ et TCLM [139]. D'autres transitions additionnelles de type d-d sont observées entre 500 à 1200 nm [140].

Tableau 65 : Données UV-visible à l'état solide des complexes du ligand H_3L^8

Composés	Longueur d'onde en (nm)	Attributions
$[Ni(H_2L^8)_2] \cdot H_2O \cdot DMF$ C8-2	200	$\pi \rightarrow \pi^*$
	401	$n \rightarrow \pi^*$
	680, 759, 1072	d→d
$[Cu_2(H_2L^8)_2(Cl)_2] \cdot C_3H_7NO \cdot H_2O$ C8-3	307	$n \rightarrow \pi^*$
	415	MLCT
	543, 820	d→d

Nous déduisons de ces spectres UV-visibles que le complexe de $[Ni(H_2L^4)_2] \cdot H_2O \cdot DMF$ **C8-2** révèle des bandes d'absorption à 680, 759 et 1072 nm qui sont assignées à des transitions d-d caractérisant un complexe de nickel(II) à environnement octaédrique [141-145]. Le spectre UV-visible du complexe $[Cu_2(H_2L^8)_2(Cl)_2] \cdot C_3H_7NO \cdot H_2O$ **C8-3** présente un maximum à 820 nm due aux transitions d→d d'un cuivre(II) à environnement pyramidal à base carrée [146-148].

Tableau 66 : Données cristallographiques et affinement des paramètres pour les complexes (1), (2), (3) et (4).

Identification code	(C8-1)	(C8-2)	(C8-3)	(C8-4)
Formule Empirique	C ₂₈ H ₂₆ MnN ₈ O ₂	C ₂₈ H ₂₆ N ₈ NiO ₂ ·C ₃ H ₇ NO·0,42 H ₂ O	C ₂₈ H ₂₆ Cl ₂ Cu ₂ N ₈ O ₂ ·C ₃ H ₇ NO·H ₂ O	C ₂₈ H ₂₆ ZnN ₈ O ₂
Masse moaire (<i>g.mol</i> ⁻¹)	561,51	642,70	780,64	571,94
T(K)	(293 (2))	(293 (2))	(293 (2))	(293 (2))
système Crist/ groupe espace	Monoclinique / C2/c	Triclinique /Pī	Monoclinique / C2/c	Monoclinique / P2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	21,970 (5)	11,100 (2)	16,076 (2)	11,0150(10)
<i>b</i> (Å)	10,440 (5)	11,300 (3)	8,3040 (11)	25,405(2)
<i>c</i> (Å)	12,736 (5)	13,800 (2)	25,892 (3)	10,3030 (10)
α (°)		102,4 (16)		
β (°)	117,137 (5)	110,6 (2)	101,887 (2)	117,494 (2)
γ (°)		94,3 (2)		
<i>V</i> (Å ³)	2599,6 (17)	1560,9 (5)	3382,4 (8)	2557,5 (4)
<i>Z</i>	4	2	4	4
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1,435	1,367	1,533	1,485
μ (mm ⁻¹)	0,55	0,67	1,46	1,00
λ (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,7173
<i>F</i> (000)	1164	673	1600	1184
Dimension du cristal (mm)	0,20 x 0,10 x 0,05	0,2 x 0,10 x 0,05	0,10 x 0,07 x 0,05	0,10 x 0,07 x 0,05
2 θ	2,21 à 27,50	1,6 à 26,4	1,61 à 25,02	4,17 à 25,03
h, k, l	-28→28 ; -12→13 ; -16→16	-13→13 ; -14→13 ; -16→17	-19→19 ; -9→9 ; -30→30	-13→13 ; -30→29 ; -12→12
Reflections collectées (GOF)	5158(1,11)	9694 (1,04)	12431(1,05)	7673 (1,14)
Reflections Independ. [<i>R</i> _{int}]	2980 [0,021]	6287 [0,019]	2424 [0,031]	4305 [0,048]
Données/restraints/paramètres	2980/0/177	6287/6/402	2424/4/217	4305/0/349

<i>R</i> Indices [$I > 2\sigma(I)$]: R_1, wR_2	0,043, 0.121	0,049, 0.133	0,042, 0.108	0,070, 0.185
<i>R</i> Indices (all data) $R_1; wR_2$	0,064 ; 0,147	0,064 ; 0,144	0,055 ; 0,120	0,082 ; 0,193
Peak et hole ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0,44 et -0,62	1,03 et -0,46	1,18 et -0,81	0,67 et -0,66

Structure moléculaire du complexe $[Mn(H_2L^8)_2]$ C8-1

Les cristaux de $[Mn(H_2L^8)_2]$ sont obtenus après une évaporation lente du solvant. La structure cristalline pour ce complexe est indiquée au (Figure 88). Les données de l'affinement sont regroupées dans le (tableau 66).

Le complexe cristallise dans un groupe d'espace centrosymétrique $C2/c$. La géométrie autour du métal de manganèse peut être décrite avec une légère distorsion octaédrique. Les six atomes donneurs groupe N_4O_2 proviennent exclusivement des deux ligands H_3L^8 .

Chacune des molécules agit sur le métal avec deux atomes d'azote et un atome d'oxygène. On observe un plan équatorial de l'octaèdre qui est formé par un hydrazone, de deux atomes de pyridine et d'un atome d'oxygène du carbonyle (rms deviation = 0,043) avec le centre métallique hors de ce plan de 0,079 Å. Les positions axiales sont occupées par un atome d'oxygène et un atome d'azote hydrazino dont l'angle est de 141,24(6) [O1–Mn–N3]. Les distances interatomiques Mn–O1 et Mn–N3 sont respectivement de 2,135(2) Å et 2,332(2) Å. Les groupes hydrazones sont liés au métal et la distance Mn1–N2 est de 2,205(2) Å très similaire à celle trouvée dans la littérature [149]. La coordination de chaque hydrazone au métal entraîne la formation de cycles azaoxomanganèse MnNNCO et diazamanganèse MnNCCN ayant chacun cinq liaisons chélatant l'ion Mn^{2+} . On note que la différence entre la liaison Mn–O et Mn–N se manifeste au sein des angles définis par N2–Mn–O1 qui est de 71,48(6)° et N2–Mn–N3 qui est de 69,83(7)°.

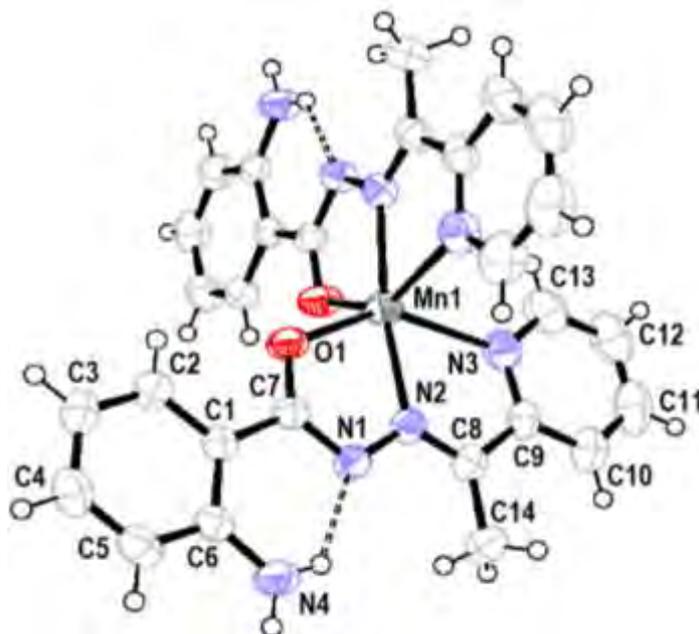


Figure 88 : Structure cristallographique du complexe C8-1

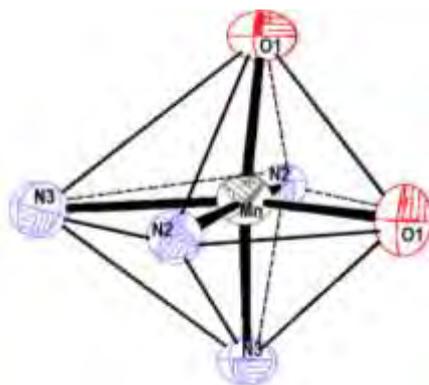


Figure 89 : Représentation de la géométrie octaédrique autour du Manganèse(II)

Structure Moléculaire du complexe $\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^8)_2]\cdot\text{DMF}\cdot 0,42\text{H}_2\text{O}\}$ C8-2

La structure cristalline du complexe $\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^8)_2]\cdot\text{DMF}\cdot 0,42\text{H}_2\text{O}\}$ (**figure 90**) est obtenue par la diffraction des rayons X après une légère évaporation du solvant, le diméthylformamide. La structure cristalline de $\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^8)_2]\cdot\text{DMF}\cdot 0,42\text{H}_2\text{O}\}$ est formée par les atomes autour du métal avec les longueurs et les angles des liaisons. Les données cristallines ainsi que celles de l'affinement sont repertoriées dans le **tableau 66**. On note que le complexe cristallise dans le système triclinique avec son groupe d'espace $P\bar{1}$. La structure est un mononucléaire de nickel (II) et son environnement peut être décrit comme un octaèdre déformé. L'ion métallique est lié par deux atomes d'azote et un atome d'oxygène de chaque ligand. L'arrangement au tour de l'ion nickel (II) est décrit avec une distorsion d'angle tel qu'il est remarqué au niveau des données $[\text{O1-Ni1-N2 } 76.44(7)^\circ$; $\text{N1-Ni1-N2 } 77.94(7)^\circ$; $\text{O2-Ni1-N6 } 76.25(7)^\circ$; $\text{N6-Ni1-N5 } 78.20(7)^\circ$]. Les positions axiales de l'octaèdre déformé sont occupés par un azote de l'hydrazone et un atome d'oxygène de la fonction carbonyle, $[\text{O1-Ni-N1 } 154.32(6)^\circ$]. Les positions équatoriales sont formées par un atome d'oxygène, deux atomes d'azote des pyridyls et un atome d'azote de l'hydrazone. L'octaèdre déformé peut être vu selon deux facette :

- la première le plan axial $\text{O1-Ni-N1 } 154.42(6)^\circ$ et le plan équatorial N2N5N6O2 avec une déviation de 0.034 et Ni1 0.025 par rapport au plan

-la seconde, le plan axial $\text{O2-Ni-N5 } 154.42(6)^\circ$ et équatorial N2N1N6O1 avec une déviation de 0.023 et Ni1 0.002 par rapport au plan.

Les plans équatoriaux sont directement perpendiculaires $(89.67(6)^\circ)$. L'unité asymétrique du complexe $\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^8)_2]\cdot\text{DMF}\cdot 0,42\text{H}_2\text{O}\}$ contient une molécule du complexe avec deux molécules de solvant de recristallisation. Une molécule de diméthylformamide

désordonnée avec deux positions et deux molécules d'eau, lesquelles occupent de façon partielle le site cristallographique respectivement de 16 et 26%. On note que ce complexe contient 0,42 molécule d'eau de solvation. Les liaisons intramoléculaires liant, les groupes d'amine libre et des atomes d'azote non coordonnés de l'hydrazone forment un cycle à six. Dans cette structure tridimensionnelle, il n'a pas été observé des liaisons hydrogène de type intermoléculaires. Le site de la molécule d'eau est isolé du reste de la molécule.

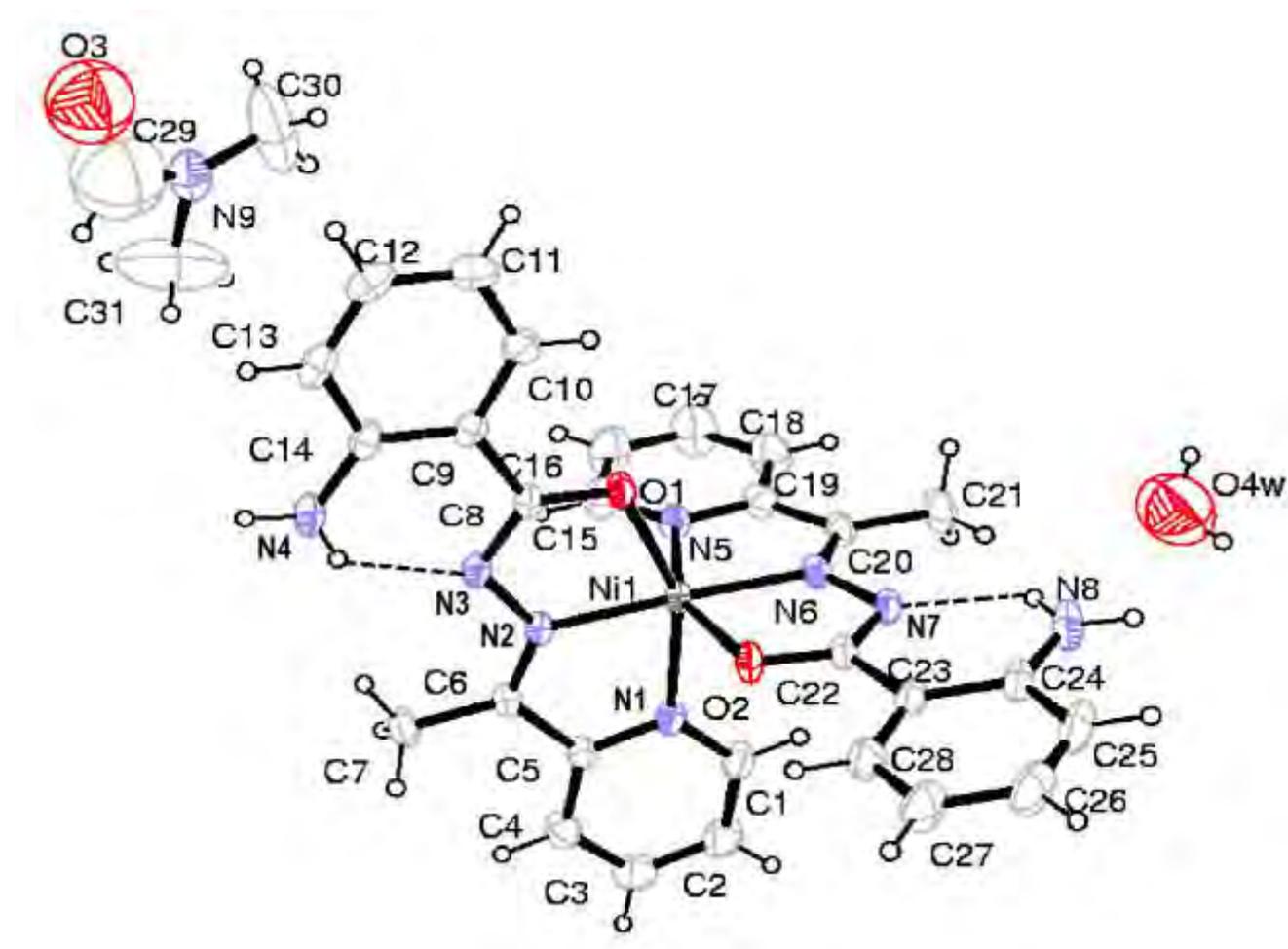


Figure 90 : Structure cristallographique du complexe C8-2

Tableau 67: Distances et angles autour du métal central

Mn1–O1		Mn1–N2		Mn1–N3	
2,1351(16)		2,2054(18)		2,332(2)	
O1–Mn1–O1	O1–Mn1–N2	O1–Mn1–N2	N2–Mn1–N2		
99,30(10)	114,68(6)	71,48(6)	171,16(9)		
O1–Mn1–N3	O1–Mn1–N3	N2–Mn1–N3	N2–Mn1–N3		
141,24(6)	98,53(7)	103,55(7)	69,83(7)		
O1–Mn1–N3	O1–Mn1–N3	N2–Mn1–N3	N2–Mn1–N3	N3–Mn1–N3	
98,53(7)	141,24(6)	69,83(7)	103,55(7)	88,42(11).	

Tableau 68 : Distances (Å) et angles (°) autour du métal central

Ni1–N6	Ni1–N2	Ni1–O2	Ni1–N5	Ni1–O1	Ni1–N1
1,985(2)	1,989(2)	2,093(2)	2,104(3)	2,113(2)	2,119(2)
N6–Ni1–N2	N6–Ni1–O2	N2–Ni1–O2	N6–Ni1–N5	N2–Ni1–N5	
175,91(9)	76,20(9)	105,34(9)	78,31(10)	100,17(10)	
O2–Ni1–N5	N6–Ni1–O1	N2–Ni1–O1	O2–Ni1–O1	N5–Ni1–O1	
154,49(9)	107,31(9)	76,49(9)	93,30(9)	93,06(10)	
N6–Ni1–N1	N2–Ni1–N1	O2–Ni1–N1	N5–Ni1–N1	O1–Ni1–N1	
98,22(10)	78,02(10)	91,77(9)	93,05(10)	154,45(9)	

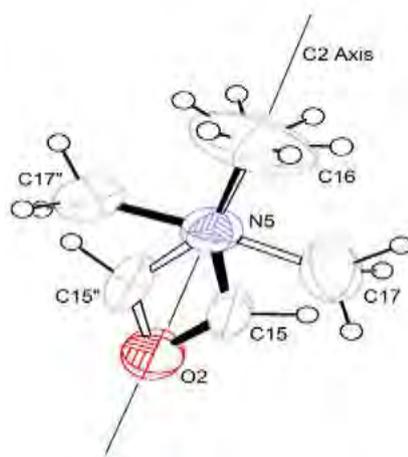


Figure 91 : Représentation de l'axe d'ordre 2 dans la molécule de DMF

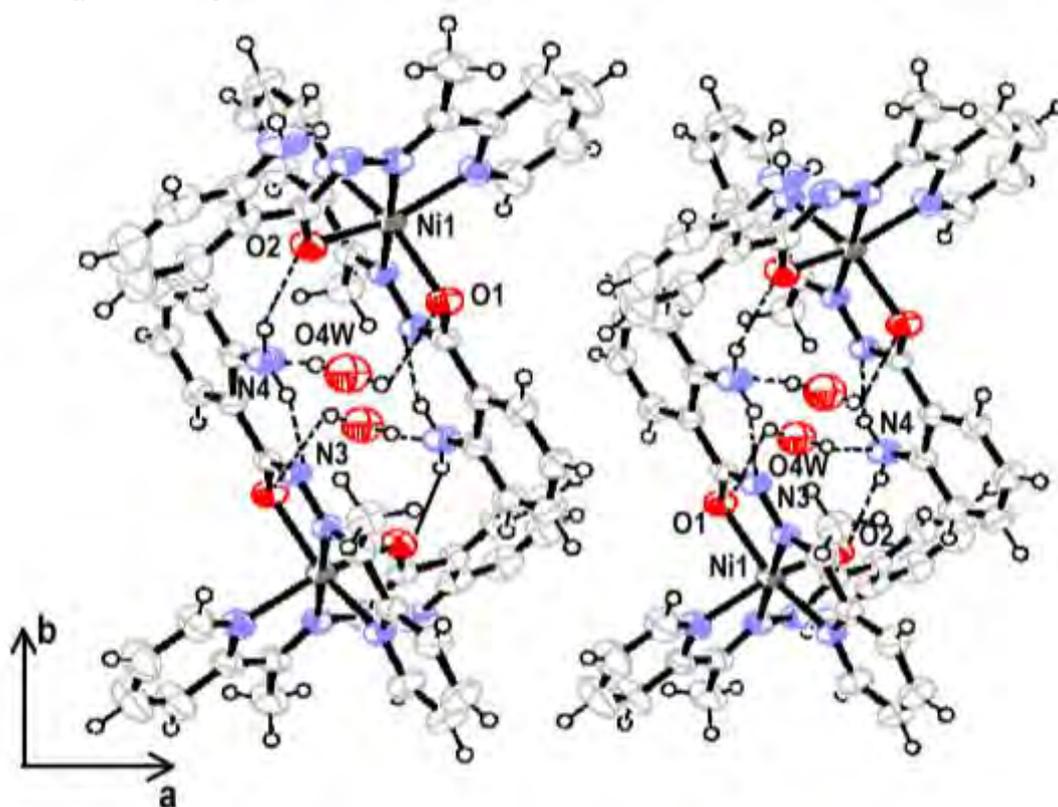


Figure 92: Structure cristallographique du complexe avec liaisons hydrogène

Tableau 69 : Liaison hydrogène interatomique au sein du réseau du cristal C8-2.

N4—H4NA···O2i	N4—H4NB···N3	N8—H8NA···O1ii	N8—H8NB···N7
2,993(3)	2,680(3)	3,103(3)	2,709(3)
O4W—H4WA···O1ii	O4W—H4WB···N4iii	O4W—H4WB···O2ii	
3,094(12)	3,136 (12)	3,040(12)	

Structure Moléculaire du complexe [CuCl(H₂L⁸)]₂·DMF C8-3

La structure cristalline du complexe de cuivre, {[CuCl(H₂L⁸)]₂·DMF} est indiquée à la (**figure 92**). Les cristaux sont obtenus après une évaporation lente de la solution de diméthylformamide contenant le complexe. La structure obtenue est centrosymétrique et elle est constituée d'unité neutre de dinucléaire de cuivre (II) dont les centres métalliques sont reliés entre eux par des ponts chlorure. Les deux atomes de cuivre sont pentacoordinés avec {N₂OCl₂} formé par un ligand tridentate monoanionique coordonné avec l'azote du noyau pyridine et celui de l'hydrazino mais aussi avec l'atome d'oxygène du groupe carbonyle. Les deux ions chlorures en pont entre les deux atomes de cuivre complètent la sphère de coordination de chacun des ions métalliques. On note que les deux ions chlorure agissent en mode bidentate pontant. La coordination de l'hydrazone au cuivre résulte dans la formation de deux cycles chélatants (CuOCNN et deux CuNCCN). La distorsion de la coordination polyédrique à partir de la pyramide à base carrée au bipyramide trigonal est calculée par le paramètre d'Addison $\tau = (\beta - \alpha)/60$ où β et α sont les deux angles Donneur-métal-Donneur [150]. La valeur de $\tau = 0$ indique une idéale pyramide à base carrée et celle de $\tau = 1$, montre que la géométrie autour du centre métallique est une bipyramide trigonale parfaite. La géométrie autour de chaque cuivre peut être décrite comme un arrangement géométrique à base carrée comme indique le paramètre d'Addison : $\tau = 0.135$ [28] [O1-Cu-N1, 160.35(9); N2-Cu-Cl1, 168.50(7); O1-Cu-Cl1, 99.28(6); N1-Cu-Cl1, 99.42(7); N2-Cu-O1, 79.74(10); N2-Cu-N1, 80.72(10)°]. Le plan équatorial de l'environnement pyramidal à base carré distordu autour de chaque métal de cuivre peut être défini par un chlorure pontant, un atome d'oxygène de l'un des ligands et deux atomes d'azote (avec le plan équatorial : Cl1, N1, N2, O1 dont une déviation de 0,082 et Cu 0,1121(8) à partir de ce plan). La position apicale est occupée par l'autre atome de chlore avec une distance Cu-Cl égale 2,775 Å. La longueur des liaisons dans le plan équatorial correspond aux atomes de chlore, d'azote de la pyridine respectivement, Cu-Cl1 2,2314(8) Å et Cu-N1 2,003(2) Å. La courte liaison correspond à celle l'hydrazino en tant que base de Schiff Cu-N2 1,927(2) Å. La séparation entre Cu....Cu est de 3,415 Å, ceci ne montre pas une interaction entre les deux ions métalliques. Cette distance est similaire à celles trouvées dans les complexes dinucléaires préparés par Mukherjee et coll. [151] (2,523 Å) et (4,499 Å) par Song et coll. [152]. La molécule de solvant DMF est trouvée dans la maille cristalline. Cette entité est désordonnée et occupe deux positions.

Les liaisons hydrogène intramoléculaires impliquant le groupe amino libre et l'atome d'azote non coordonné de l'hydrazone forment un cycle à six. Dans la structure cristalline, une faible liaison hydrogène intermoléculaire (N4...O2) est observée, impliquant le groupe amino et l'atome d'oxygène de la molécule de DMF.

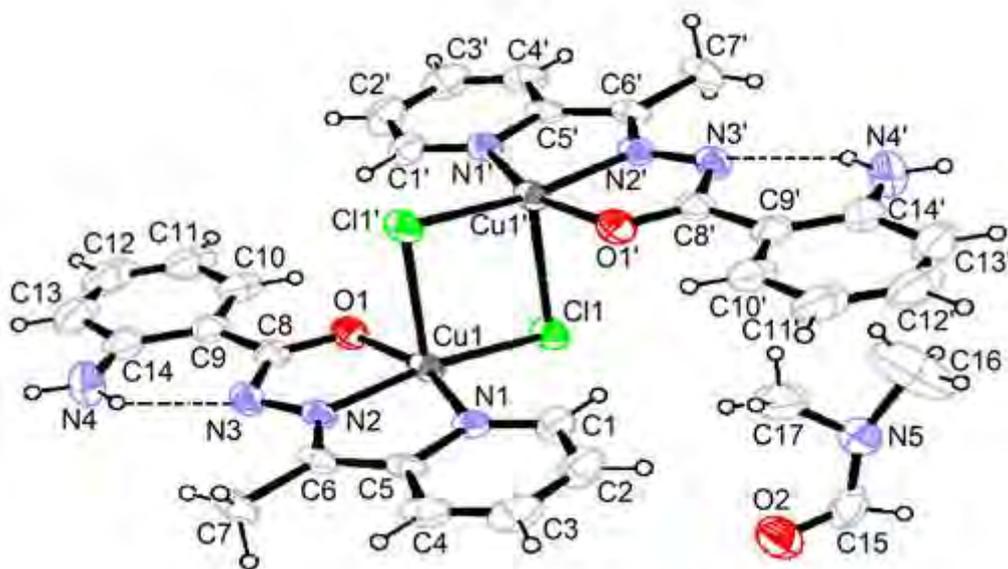


Figure 93 : Structure cristallographique du complexe C8-3

Structure moléculaire de $\{[CuCl(H_2L)]_2 \cdot ((CH_3)_2NCHO) \cdot (H_2O)\}$ et les longueurs de liaison

Tableau 70 : Distances et angles autour du métal central

Cu1–N2	Cu1–O1	Cu1–N1	Cu1–Cl1
1,928(3)	1,945(3)	2,004(3)	2,2315(10)
N2–Cu1–O1	N2–Cu1–N1	O1–Cu1–N1	
79,71(13)	80,78(14)	160,36(13)	
N2–Cu1–Cl1	O1–Cu1–Cl1	N1–Cu1–Cl1	
168,47(10)	99,29(9)	99,39(10).	

Structure moléculaire du complexe $[Zn(H_2L^8)_2]$ C8-4

La recristallisation de la poudre du complexe $[Zn(H_2L^8)_2]$ dans du diméthylformamide a conduit à la formation de monocristaux analysables par Diffraction des Rayons x. La structure cristalline de $[Zn(H_2L^8)_2]$ est indiquée au (Figure 94). On note qu'à partir des données d'affinement que la structure est centrosymétrique avec le groupe d'espace $P2_1/c$. La géométrie au tour de l'ion Zn^{2+} peut être décrite comme un octaèdre légèrement déformé de type N_4O_2 , avec six atomes donneurs provenant de deux molécules de ligands. Chaque ligand agit avec deux atomes d'azote et un atome d'oxygène. Les positions axiales de l'environnement octaédrique déformé peuvent être considérées comme formées par un atome d'azote de l'hydrazone et un atome d'oxygène ainsi que le plan équatorial formé par un atome d'oxygène, un atome d'azote de l'hydrazone et deux atomes d'azote de pyridyl. On note sans précédent que la déformation de la structure octaédrique peut être vue dans deux voies : premièrement, le plan avec la position axiale $O1-Zn-N7 = 148,84(16)^\circ$ et le plan équatorial $N3N6N8O6$ avec une déviation de 0,054 et Zn 0,047 à partir de ce plan. Deuxièmement, le plan avec la position axiale $O2-Ni-N6 = 147,93(15)^\circ$ et le plan équatorial $N8N7N3O1$ avec une déviation de 0,035 et Zn -0,052 à partir de ce plan. Les liaisons hydrogène intramoléculaires incluant le groupe amino libre et l'atome d'azote non coordonné de l'hydrazone et une faible interaction intermoléculaire ($N4\dots O2$) sont observées.

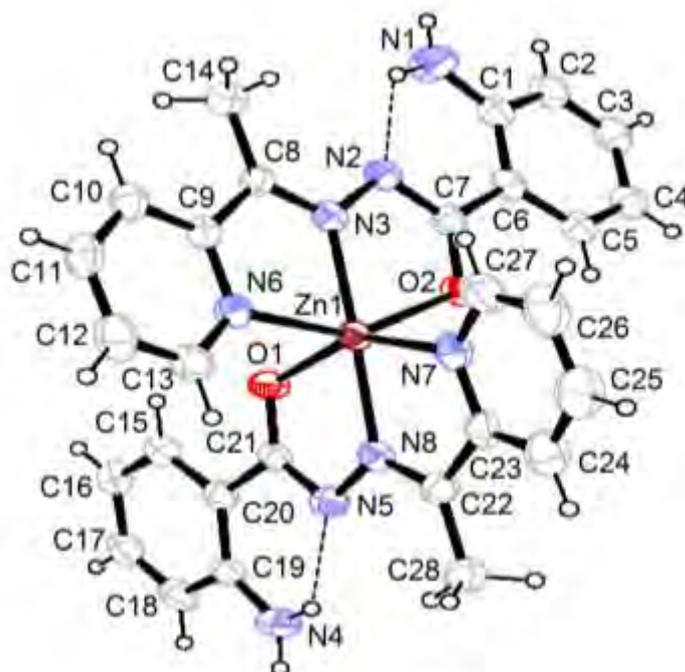


Figure 94 : Structure cristallographique du complexe C8-4

Tableau 71 : Distances et angles autour du métal central

Zn1-N8	Zn1-N3	Zn1- O1	Zn1-O2	Zn1-N7	Zn1-N6
2,069(4)	2,070(4)	2,103(4)	2,142(3)	2,187(5)	2,235(4)
N8-Zn1-N3					
N8-Zn1-N3	N8-Zn1-O1	N3-Zn1-O1	N8-Zn1-O2	N3-Zn1-O2	
177,76(17)	74,17(15)	106,12(15)	107,67(15)	74,53(15)	
O1-Zn1-O2					
O1-Zn1-O2	N8-Zn1-N7	N3-Zn1-N7	O1-Zn1-N7	O2-Zn1-N7	
98,26(16)	75,00(17)	104,52(17)	148,84(16)	95,21(16)	
N8-Zn1-N6					
N8-Zn1-N6	N3-Zn1-N6	O1-Zn1-N6	O2-Zn1-N6	N7-Zn1-N6	
103,76(16)	74,01(16)	96,22(16)	147,93(15)	86,76(16)	

10. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand H₄L⁹

Les complexes des sels de chlorure et acétates des métaux de transition tels que Mn, Co, Ni, Cu et Zn et le ligand H₄L⁹ ont été étudiés. Les spectres infrarouges enregistrés indiquent des bandes de vibration qui caractérisent certaines fonctions du ligand. Ainsi, au niveau des hauts nombres d'ondes sur le spectre, on note pour la majeure partie des complexes, une bande à 3445-3429 cm⁻¹ qui caractérise la présence de molécules d'eau liées au métal présent. Une autre bande caractéristique est repérée vers 1725-1716 cm⁻¹, elle correspond à la bande de vibration de la liaison C=O du ligand. Vers 1630 cm⁻¹, on note la présence d'une bande forte qui peut être attribuée à celle de la fonction C=N du ligand. D'autres bandes sont pointées entre 1600 et 1500 cm⁻¹ ; elles sont assignées à celles des noyaux pyridine.

Ces mêmes complexes ont été étudiés par la conductimétrie dans du diméthylformamide. On note qu'à partir d'une solution fraîchement préparée la valeur obtenue pour la conductance peut évoluer au fur du temps soit par un accroissement ou un décroissement. Ainsi, on note que les complexes à base d'ions chlorures ont une conductance constante. Par contre les complexes à base d'ions acétates ont souvent une valeur de la conductance qui augmente très légèrement dans le temps. Cette constatation peut s'expliquer par le fait que la solution de diméthylformamide déplace décroche le ligand acétate du métal.

Tableau 72 : Résultats des mesures conductimétriques des complexes du ligand H₄L⁹

Complexe de :	Solution fraîche			15 jours après		
	T(°C)	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹)	Elec.	T(°C)	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹)	Elec.
$\{[Mn_2(H_2L^{10})_2]\}$ C9-1	Insoluble					
$\{[Co_2(H_2L^{10})_2]\}$ C9-2	insoluble					
$\{[Ni_2(H_2L^{10})_2]\}$ C9-3	30	36	neutre	27,7	24	neutre
$\{[Cu_2(H_2L^{10})_2]\}$ C9-4	Insoluble					
$\{[Cu_2(H_2L^{10})_2]\}$ C9-4 bis	Insoluble					
$\{[Zn_2(H_2L^{10})_2]\}$ C9-5	Insoluble					

$\{[Mn_2(H_2L^9)] \cdot 2H_2O\}$ **C9-1**: Pour ce complexe de couleur rose, on obtient un rendement de 60%. les données microanalytiques confirment la formule brute C₃₆H₇₂Mn₂N₈O₈. Calculées C : 50,58; H : 4,49; N : 13,11. Trouvées C : 50,62 ; H : 4,52 ; N : 13,02 %. $\{[Mn_2(H_2L^9)]\}$ 3427; 1716; 1602 cm⁻¹; Le moment magnétique est de 8,87 μ B.

$\{[Co_2(H_2L^9)] \cdot 2H_2O\}$ **C9-2**: Pour ce complexe de cobalt de couleur rouge, un rendement de 61% est obtenu après purification. La formule brute C₃₆H₃₆Co₂N₈O₁₀ est confirmée par les données de la microanalyse. Calculées C : 50,36; H : 4,23; N : 10,05. Trouvées C : 50,52 ; H : 4,13 ; N : 10,56 %. $\{[Co_2(H_2L^{10})_2]\}$ CoCl₂ (C3) IR/ 3429 ; 2360 ; 1627 ; 1599 ; 1531, 1444 ; 1363 ; 1285 ; 1198 ; 902, 861 cm⁻¹. Le moment magnétique est de 4,7 μ B.

$\{[Ni_2(H_2L^9)] \cdot 2H_2O\}$ **C9-3** : Le complexe de couleur verte, est obtenu avec un rendement de 72%. La formule brute C₃₆H₃₆N₈Ni₂O₁₀ est en accord avec les données microanalytiques. Calculées C : 50,39; H : 4,23; N : 13,06. Trouvées C : 50,20 ; H : 4,47 ; N : 13,08 %. $[Ni_2(H_2L^9)]_2 \cdot 2H_2O$, IR/ 3576 ; 3429 ; 2360 ; 2342 ; 1725 ; 1540 ; 1463 ; 1443 ; 1391 ; 1369, 1290 ; 1205, 1130 ; 1073 ; 1040 ; 747 cm⁻¹. IR/ 3421 ; 1720 ; 1602 ; Le moment magnétique est de 6,78 μ B.

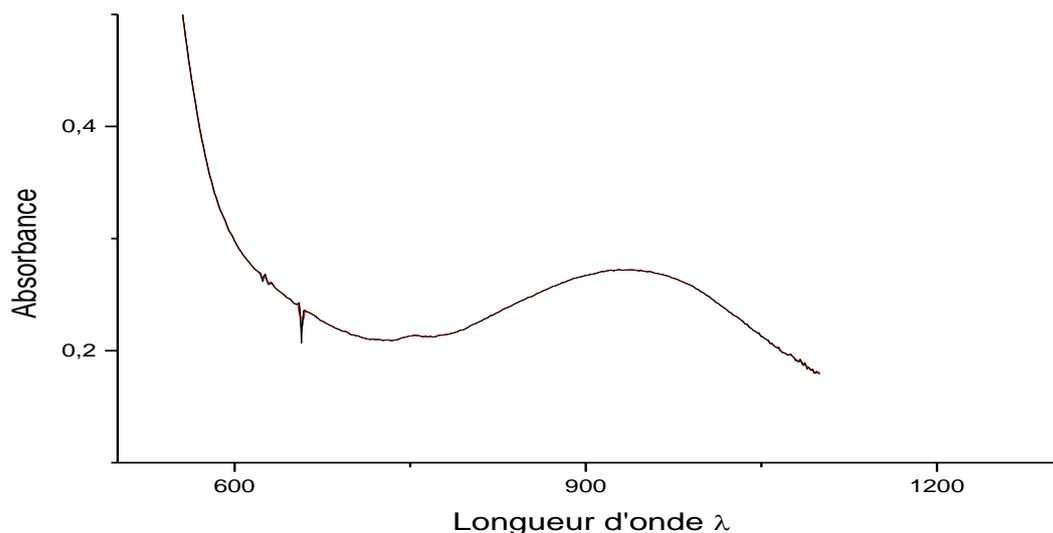


Figure 95 : Spectre UV-visible du complexe $\{[Ni_2(H_2L^9)_2] \cdot 2H_2O\}$ (C9-3)

$\{[Cu_2(H_2L^9)_2] \cdot 2H_2O\}$ **C9-4** : Pour ce complexe de couleur verte, on obtient un rendement de 69%. La formule brute $C_{36}H_{36}Cu_2N_8O_{10}$ répond aux données microanalytiques. Calculées C : 49,82; H : 4,18 ; N : 12,91. Trouvées C : 49,48 ; H : 4,40; N : 13.02 %. $\{[Cu_2(H_2L^9)_2]\}$. IR/ 3445 ; 3354 ; 2360, 2342 ; 1722 ; 1620 ; 1590 ; 1577 ; 1533 ; 1470 ; 1443 ; 1295 ; 1276 ; 1251 ; 1215 ; 1203 ; 1163 ; 1043 ; 1002 ; 970 ; 902 ; 768 cm^{-1} . On trouve un moment magnétique de 3,6 μB pour l'ensemble du complexe.

$\{[Cu_2(H_2L^9)_2] \cdot 2H_2O\}$ **C9-4 bis-** : Pour ce complexe de couleur verte, on obtient un rendement de 72%. La formule brute $C_{36}H_{36}Cu_2N_8O_{10}$ est en adéquation avec les données microanalytiques. Calculées C : 49,58; H : 4,32 ; N : 12,85. Trouvées C : 49,60 ; H : 4,37 ; N : 12,89 %. $\{[Cu_2(H_2L^9)_2]\}$ $Cu(OAc)_2$, 3430; 3201; 1716; 1654; 1605; 1506; 1470; 1445, 1423; 1361; 1297; 1200; 1153; 1128; 1072; 1034; 1002; 957; 905; 854; 800; 754 cm^{-1} . Le moment magnétique mesuré est de 3,40 μB . Cette valeur est inférieure à celle de deux atomes de Cuivre.

$\{[Zn_2(H_2L^9)]_2 \cdot 2H_2O\}$ **C9-5**: Pour ce complexe de couleur verte, on obtient un rendement de 76%. La formule brute $C_{36}H_{36}Zn_2N_8O_{10}$ est en adéquation avec les données microanalytiques. Calculées C : 49,61; H : 4,18 ; N : 12,86. Trouvées C : 49,42 ; H : 4,30 ; N : 12,85 %. $\{[Zn_2(H_2L^9)]_2\} Zn(OAc)_2$, IR/ 3429; 3205; 3041; 1725; 1644; 1614; 1541; 1468; 1442; 1393; 1334; 1307; 1195; 1153; 1103; 1073, 1039; 995; 894; 853; 788; 755 cm^{-1} . Le complexe est diamagnétique.

A partir des données des spectres infra rouges, de l'UV-visible ainsi que celles de la susceptibilité magnétique, les complexes issus du ligand H_4L^9 peuvent se présenter comme des binucléaires bis-ligands.

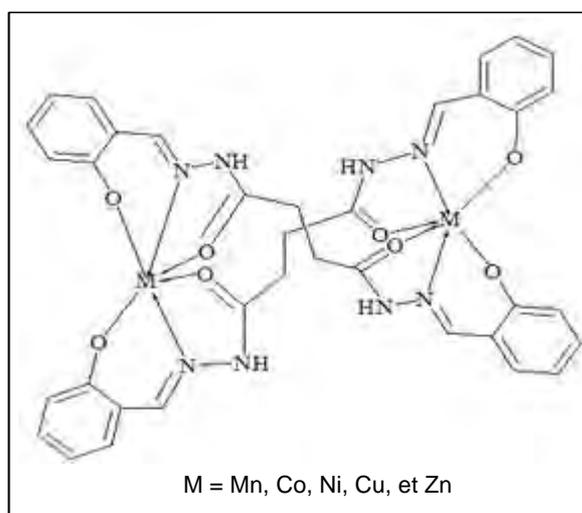


Schéma 46: Structure proposée pour les complexes C9 du ligand H_4L^9

Tableau 73: Données de la microanalyse, conductimétrie et magnétisme à température constante

Complexes du ligand (H₄L⁹)	R%	Données de la microanalyse			P. de fusion (°C)	Conductimétrie (Ω ⁻¹ .cm ² .mol ⁻¹ , DMF)	μ _{eff} (μB)
		%C Calc.(Trouv.)	%H Calc.(Trouv.)	%N Calc.(Trouv.)			
C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₄ H₄L⁹	82	60,91 (61,01)	5,08 (5,12)	15,90 (15,81)	247	-----	---
{[Mn ₂ (H ₂ L ⁹) ₂].2H ₂ O} C9-1	92	50,83 (50,62)	4,49 (4,52)	13,17 (13,02)	>260	-----	8,87
{[Co ₂ (H ₂ L ⁹) ₂].2H ₂ O} C9-2	92	50,36 (50,52)	4,23 (4,13)	10,05(10,56)	>260	-----	9,4
{[Ni ₂ (H ₂ L ⁹) ₂].2H ₂ O} C9-3	52	50,39 (50,20)	4,23 (4,47)	13,06 (13,08)	>260	36-24(15 j après)	6,78
{[Cu ₂ (H ₂ L ⁹) ₂].2H ₂ O} C9-4	86	49,82 (49,48)	4,18 (4,40)	12,91 (13,02)	>260	-----	3,4
{[Zn ₂ (H ₂ L ⁹) ₂].2H ₂ O} C9-5	92	49,61(49,42)	4,16 (4,30)	12,86 (12,85)	>260	-----	0

11. Interprétation des résultats des complexes issus du ligand HL¹⁰

Les complexes sont caractérisés par la spectroscopie infrarouge et les bandes caractéristiques sont relevées puis comparées à celles du ligand libre. Les complexes de métaux de transition présentent des similitudes quant aux spectres infrarouges. Les bandes attribuées aux acétates sont localisées à 1520 cm^{-1} sous forme de bandes moyennes. Ceci caractérise un acétate pontant ou bidentate chélatant. Pour trancher entre ces deux configurations des acétates présents, une différence $\Delta\bar{\nu}$ entre la bande à environ 1520 cm^{-1} et celle à 1461 cm^{-1} ou à 1412 cm^{-1} représentant la magnitude est calculée. Soit $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{as}} - \bar{\nu}_{\text{s}} \sim 111\text{ cm}^{-1}$ ou 63 cm^{-1} . La bande du groupe carbonyle qui était à 1629 cm^{-1} sur le spectre du ligand, a subi un glissement vers 1582 cm^{-1} pour le complexe **C10-1** et vers 1611 cm^{-1} pour les complexes **C10-2** et **C10-3**. Pour celle qui est de l'imine et qui était à 1603 cm^{-1} sur le spectre ligand, elle est statique pour le premier composé alors qu'elle descend vers 1584 cm^{-1} pour les deux derniers complexes. Le déplacement vers les basses fréquences de ces deux bandes témoigne de la coordination de l'atome d'oxygène du carbonyle et de l'atome de carbone de l'imine pour ces complexes sauf bien sûr dans le cas de **C10-1** où l'atome d'azote de l'imine ne participe à la coordination.

Les mesures conductimétriques confirment que nous avons des complexes neutres en solution. La valeur mesurée pour le complexe de $\{[\text{Mn}(\text{L}^{11})_2(\text{OAc})_2]\}$ est de $30\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ en solution fraîche et $49\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ quinze jours plus tard. La dernière valeur indique un décrochage de la sphère de coordination d'un ligand de type acétate.

Le spectre ultraviolet du complexe de $\{[\text{Mn}(\text{L}^{11})_2(\text{OAc})_2]\}$ a été enregistré dans du DMSO. Les bandes de transition entre 280 et 400 nm ont été enregistrées, elles correspondent aux transition $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$. D'autres bandes de transition sont enregistrées entre 500 et 600 nm. La largeur de ce massif correspond à une multitude de bandes enchevêtrées dans cette plage de longueur d'onde. Ces types de transition correspondent à celle des transfert de charges ligand-métal à travers les doublets π et n du ligand vers les orbitales d du métal.

En conductimétrie ; les valeurs obtenues en solution fraîche sont évolutives dans le temps. Après deux semaines de repos, on note une augmentation substantielle de la conductance mesurée. Cette variation de la conductance peut s'expliquer par le fait que les complexes étaient des dimères et leur dissociation par le solvant entraîne une croissance de

la valeur de la conductance. Une déconnection du groupe acétate de la sphère de coordination du métal central entraîne une augmentation de la conductance.

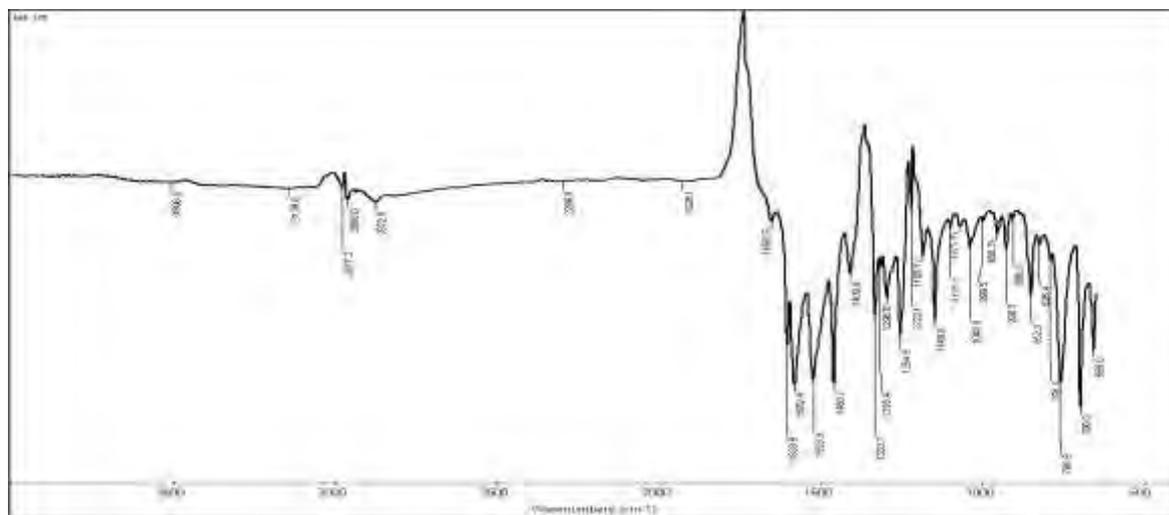


Figure 96: Spectre infra rouge du complexe $\{[MnL^{11}(OAc)] \cdot 2H_2O \cdot C_2H_6O\}_2$ (C10-1)

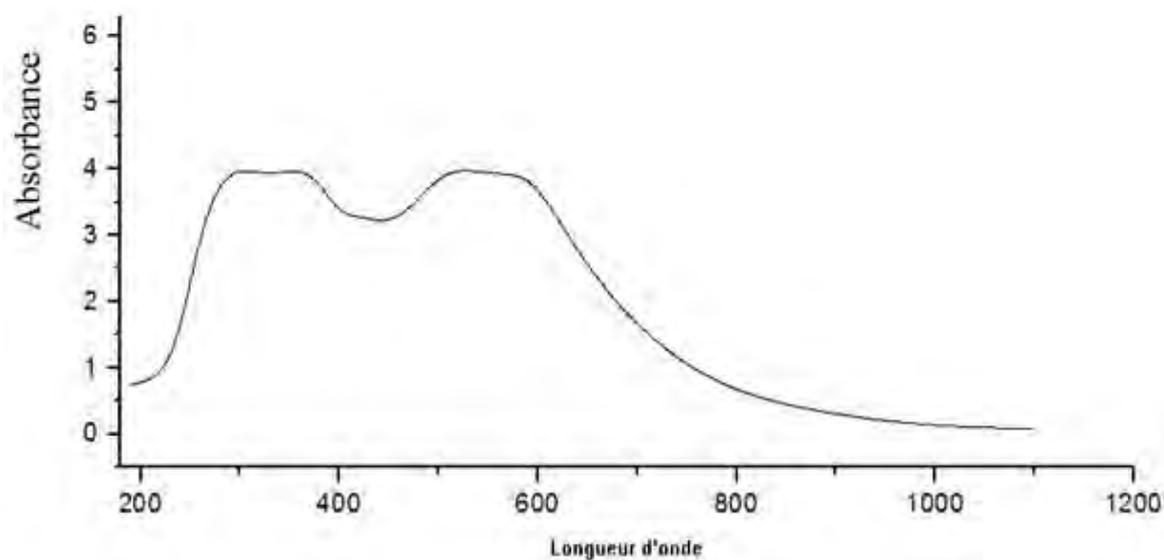


Figure 97: Spectre UV-Visible du complexe $\{[MnL^{11}(OAc)] \cdot 2H_2O \cdot C_2H_6O\}_2$ (C10-1)

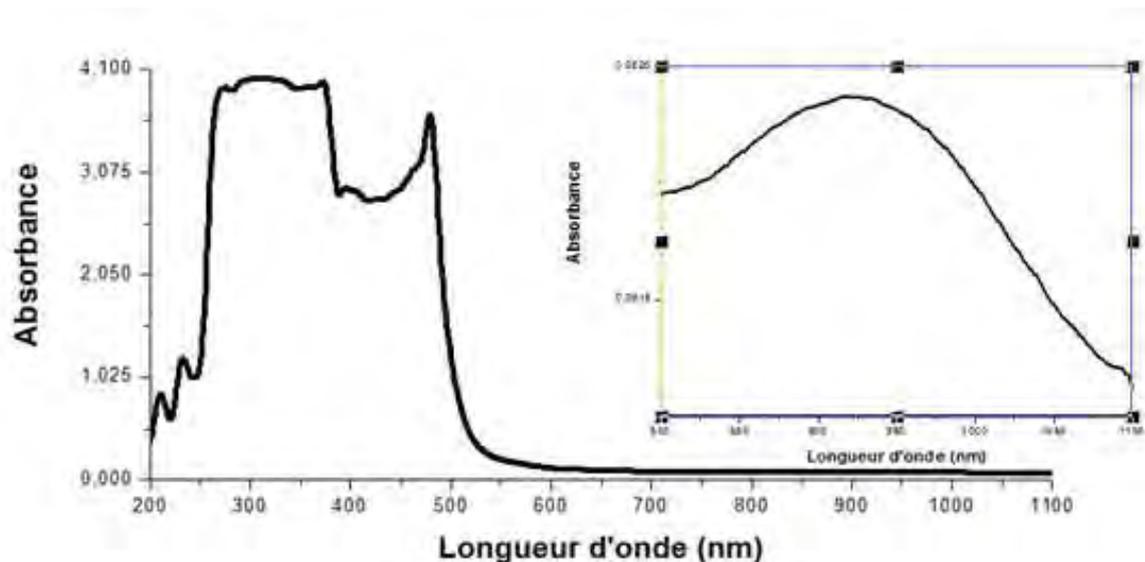


Figure 98 : Spectres UV-visible du complexe {[MnL¹¹(OAc)]·2H₂O·C₂H₆O}₂ (C10-1)

{[MnL¹¹(OAc)]·2H₂O·C₂H₆O}₂ C10-1 Pour ce complexe de couleur verte, on obtient un rendement de 76%. La formule brute C₃₀H₄₂Mn₂N₄O₉ est en adéquation avec les données microanalytiques. Calculées C : 50,57 H : 5,94 N : 7,86%. Trouvées C : 50,60 ; H : 5,97 ; N : 7,89 %. A partir du spectre infrarouge, on repère les bandes suivantes à : 3140 cm⁻¹ et 1650 cm⁻¹ pour les molécules d'eau coordinées, à 2977 cm⁻¹ celle qui est attribuée à ν(C-H) .Deux bandes d'acétate de vibration de valences antisymétrique et symétrique sont repérées à 1524 et 1461 cm⁻¹. La différence Δν=ν_{as}-ν_s=63 cm⁻¹. Ce résultat montre que le groupement, coordiné à l'ion métallique, est bidentate chélatant [153].

Pour un Mn(II) de configuration d⁵ haut spin, on a rarement des transitions d-d. Cependant, ce complexe montre des bandes de faible intensité autour de 450-485nm correspondant à des transitions ⁶A_{1g}(F) → ⁴T_{2g}(G), pour des complexes octaédriques de Mn(II) [154-156]. μ_{eff} = 4,59 μB.

{[NiL¹¹(μ-OAc)]·2H₂O}₂: μ_{eff} =4,24 μB C10-2 Pour ce complexe de couleur verte, on obtient un rendement de 76%. La formule brute C₂₈H₃₆N₄Ni₂O₈ est en adéquation avec les données microanalytiques. Trouvées C : 49,71 ; H : 5,46 ; N : 8,28. Calculées C : 49,90 H : 5,34 N : 8,31%. {[NiL¹¹(μ-OAc)]·2H₂O}₂,

Le spectre Uv-visible du complexe du nickel (II) révèle des maxima d'absorption à 680 et 775 nm. Les longueurs d'onde de ces transitions sont caractéristiques d'un ion nickel(II) à

environnement octaédrique [157]. La valeur du moment magnétique effectif qui est de 4,24 μ_B nous permet de conclure à un complexe binucléaire de nickel (II).

$\{[ZnL^{11}(\mu-OAc)] \cdot 2H_2O\}_2$: **C10-3** Pour ce complexe de couleur verte, on obtient un rendement de 76%. La formule brute $C_{28}H_{36}N_4O_8Zn_2$ est en adéquation avec les données microanalytiques. Calculées C : 48,93; H : 5,28; N : 8,15. Trouvées C : 49,73 ; H : 5,25 ; N : 8,30 %. $\{[ZnL^{11}(\mu-OAc)] \cdot 2H_2O\}_2$.

Tableau 74: Données conductimétriques des complexes C10

Complexe de :	Solution fraîche		15 jours après		Elec.
	T (°C)	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹)	T (°C)	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹)	
$\{[MnL^{11}(OAc)] \cdot 3 H_2O\}$ C10-1	25	30	28,8	49	Neutre
$\{[NiL^{11}(\mu-OAc)] \cdot 2H_2O\}_2$: C10-2	25	40	26	62	Neutre
$\{[ZnL^{11}(\mu-OAc)] \cdot 2H_2O\}_2$ C10-3	25	28	27	50	Neutre

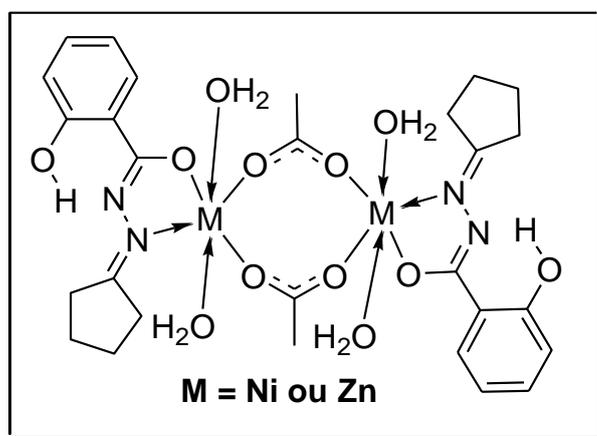
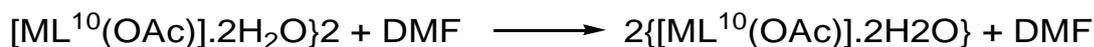


Schéma 47 : Structures de $\{[ML^{10}(\mu-OAc)] \cdot 2H_2O\}_2$

et

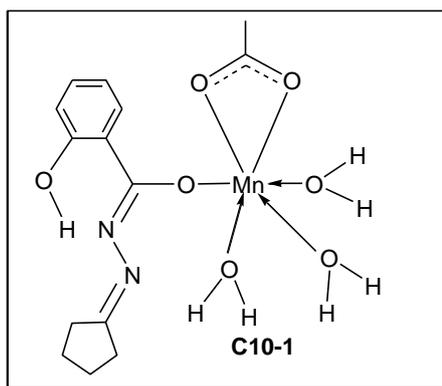


Schéma 48 : Structure de $[\text{Mn}(\text{HL}^{10})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_3]$

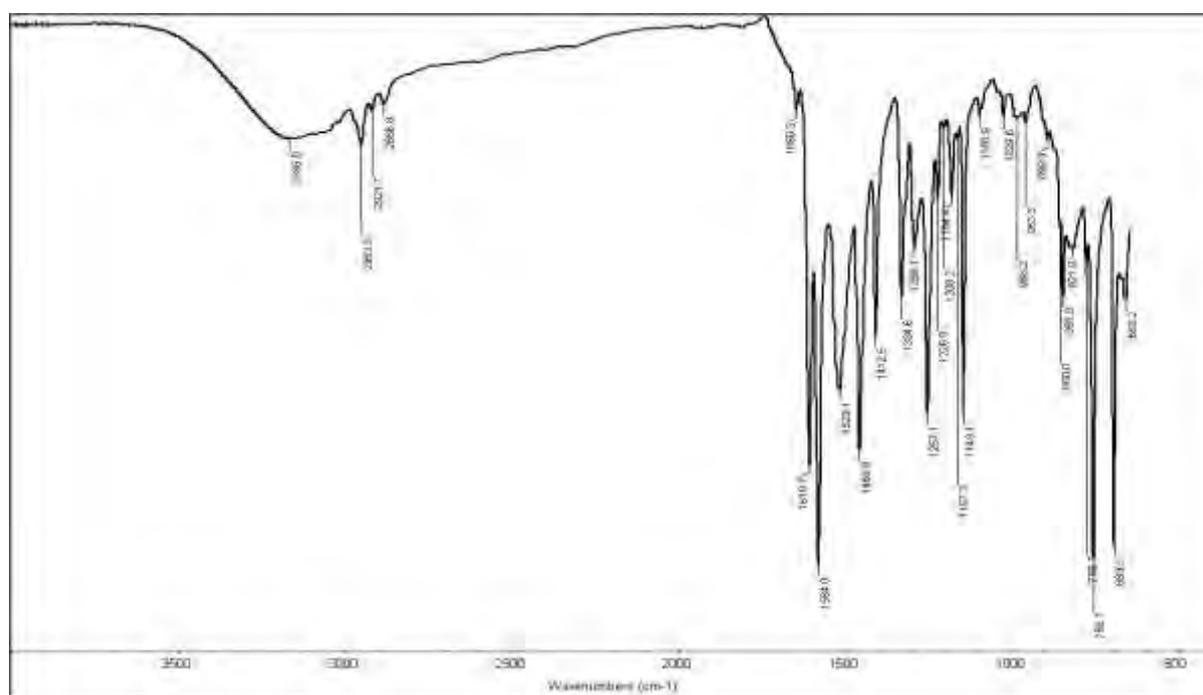


Figure 99 : Spectre infra rouge du complexe $[\text{Ni}(\text{L}^{10})_2(\mu\text{-OAc})_2]$ C10-2

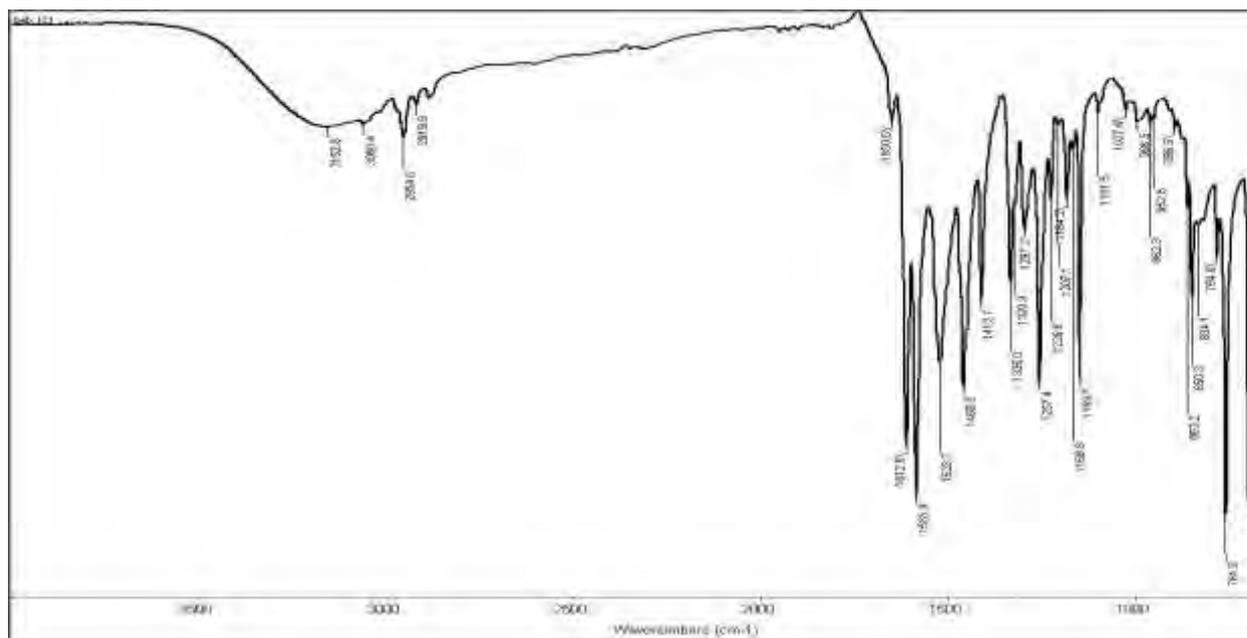


Figure 100 : Spectre infra rouge du complexe $\{[ZnL^{11}(\mu-OAc)] \cdot 2H_2O\}_2$ C10-3

VI. CONCLUSION

L'objectif de ce travail de recherche est de préparer dans un premier temps des ligands organiques polydentates par des réactions de condensation de molécules précurseurs (amine, aldéhyde et cétone) et dans un deuxième temps d'exploiter les cavités de ces macromolécules synthétisées qui sont des bases de schiff en utilisant leurs atomes électro-donneurs du type « dur » (oxygène et /ou azote) pour encapsuler un ou des ions métalliques, enfin de faire la caractérisation de ces ligands et complexes et de dégager leurs structures.

Au cours de ce travail nous avons synthétisé onze ligands comportant des motifs Salicylaldéhyde, oxoacétohydrazide, hydroxybenzaldéhyde, succinohydrazide et carbonohydrazide et bon nombre de complexes mononucléaires, homodinucléaires et homotétranucléaires avec les cations des métaux de transition. Notre laboratoire a accordé une place importante aux ligands à motif hydrazino. Cet intérêt se justifie par le fait que les hydrazones et leurs complexes de métaux de transition comportent des activités anti-cancérogène, anti-tumorale, antifongicide et antibactérienne.

Différentes méthodes physiques ont été utilisées pour caractériser les ligands et les complexes synthétisés. Il s'agit principalement des techniques suivantes : la mesure de point de fusion, la microanalyse, la spectroscopie infrarouge, la Résonance Magnétique Nucléaire du ^1H et du ^{13}C , la conductimétrie, les mesures de susceptibilité magnétique et la diffraction des rayons X.

Pour la caractérisation des ligands formés, les méthodes spectroscopiques à savoir la RMN, l'IR et les méthodes physico-chimiques telles que les mesures de point de fusion, et d'analyse élémentaire nous ont permis d'élucider la formation des ligands. En plus de ces méthodes, nous avons utilisé la spectroscopie UV et les mesures de susceptibilité magnétique à température ambiante pour confirmer la formation des complexes.

Par la comparaison des spectres IR et RMN des complexes et de leurs ligands nous avons pu démontrer la formation des complexes en s'appuyant sur les variations (l'élévation ou l'abaissement, l'apparition ou la diminution) de certaines fréquences des fonctions caractéristiques du ligand.

Quant au type d'électrolyte du composé obtenu, ce sont les mesures conductimétriques qui s'en chargent et le précisent. Les moments magnétiques tranchent en proposant des structures mononucléaires ou polynucléaires. Cependant c'est la spectroscopie UV qui établit l'environnement de l'ion métallique et nous aide à proposer

Pour terminer, c'est la cristallographie aux Rayons X qui a permis de résoudre clairement les structures et de connaître avec une grande précision la disposition des atomes. Nous avons déterminé six(6) structures cristallines. Tous nos monocristaux sont obtenus avec des ligands dérivant de l'acétylpyridine. Nous avons noté que nos trois ligands H_3L^5 , H_2L^7 et H_3L^8 ont le même mode de coordination en se liant à l'ion métallique via les atomes d'azote pyridinique et iminique et d'oxygène du carbonyle. Le ligand H_3L^8 forme des complexes mononucléaires et octaédriques avec les sels chlorures de Manganèse (II), Nickel (II) et zinc (II). Par contre il donne, avec le chlorure de Cuivre (II), un complexe dinucléaire ayant une géométrie pyramidale à base carrée. Dans le cadre d'une étude ultérieure, nous comptons continuer nos recherches et nous orienter dans la synthèse des complexes hétéronucléaires des métaux de transitions et des lanthanides dans l'espoir de trouver des macromolécules aux propriétés nouvelles et plus intéressantes.

VII. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. Agarwal, N. Choudhary, A. Gupta, P. Tandon, *Vibrational Spectroscopy*, **2013**, 64, 134.
- [2] H. Hosseini-Monfared, N. Asghari-Lalami, A. Pazio, K. Wozniak, C. Janiak, *Inorg. Chimica Acta*, **2013**, 406, 241.
- [3] M. K. Khosa, M. A. Jamal, M. J. Saif, H. M. Shoaib, M. Shahid, S. H. Pak., *J. Pharm. Sci.*, **2015**, 28(6), 2167.
- [4] D. Debnath, S. Roy, B.-H. Li, C.-H. Lin, T. K. Misr, *Spectrochim. Acta Part A*, **2015**, 140, 185.
- [5] T. Zafirooulos, J. Plakatouras, S. P. Perlepes, *Polyhedron*, **1991**, 10, 2405.
- [6] B. Slootheckers, A. C. Fabretti, H. O. Desseyn, S. P. Perlepes, *Spectrochim. Acta A.*, **1996**, 52, 1275.
- [7] O. Diouf, *these de Doctorat d'Etat es Sciences, UCAD*, **2006**, 128.
- [8] R. M. Mohareb, D. H. Fleita, O. K. Sakka, *Molécules*, **2011**, 16, 16.
- [9] R. S.-Martínez, R. M.-Merono, S. G.-Granda, *J. of Mol. Struct.*, **2016**, 1105, 322.
- [10] A. P. Avdeenko, S. A. Konovalova, O. V. Shishkinb, *Russian J. of Org. Chem.*, **2013**, 49(1), 49.
- [11] P. Mayavel, K. Thirumurthy, S. Dineshkumar, G. Thirunarayananana, *umcs chem.*, **2013**, 0016.
- [12] F. A. Basem, J. Zaher, A. Khurshid, *Polyhedron*, **2015**, 101, 118.
- [13] H. Bas, P. Kuçuk, E. M. Kara, O. Ç. Berna, *Turk.J. Chem.*, **2015**, 39, 939.
- [14] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 1639.
- [15] D.-Y. Wua, G.-H. Wua, W. Huang, C.-Y. Duan, *Polyhedron*, **2008**, 27, 947.
- [16] K. Dwivedi, B. V. Agarwala, A. K. Dey, *J. Indian Chem. Soc.*, **1988**, 65, 461.
- [17] B. V. Agarwala, P. S. N. Reddy, *Acta. Chim. Hung.*, **1990**, 127 (2), 269.
- [18] K. Lal, S. R. Malhotra., *Rev. Roum. Chim.*, **1985**, 30(5), 395.
- [19] H. R. Singh., B.V. Agarwala, *J. Indian Chem. Soc.*, **1988**, 65, 591.
- [20] R. Gup, B. Kirkan, *Spectrochim. Acta*, **2005**, A, 62, 1188.
- [21] B. N. B. Raj, M. R. P. Kurup, E. Suresh, *Spectrochim. Acta*, **2008**, A 71, 1253.
- [22] S. Chattopadhyay, M. G. B. Drew, A. Ghosh, *J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1693.
- [23] A. S. E.-Tabl, F.A. Aly, M. M. E. Shakdofa, A. M. E. Shakdofa, *J. Coord. Chem.*, **2010**, 63(4), 700.
- [24] A. Tavman, S. Ikiz, A. F. Bagcigil, N. Y. Özgür, S. Ak, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, **2010**, 2(3), 391.
- [25] N. Romarao, V. P. Rao, R. V. J. Jayage, M. C. Ganorkar, *Indian J. Chem.*, **1985**, 24(4), 877.
- [26] S. F. Tan, K. P. Ang, H. L. Jatchandran, *Trans. Met. Chem.*, **1984**, 9, 390.
- [27] V. P. Modi, P. N. Patel, H. S. Patel, *Der Pharm. Lettre*, **2011**, 3(4), 120.
- [28] J. Ragavendran, D. Sriram, S. Patel, I. Reddy, J. Stables, P. Yogeewari, *Eur. J. Med. Chem.*, **2007**, 42, 146.
- [29] I. Beloso, J. Castro, J. A. G.-Vazquez, P. P.-Lourido, J. Romero, A. Sousa, *Polyhedron*, **2006**, 25, 2673.
- [30] F. B. Tamboura, P. M. Haba, M. Gaye, A. S. Sall, A. H. Bary, T. Jouini; *Polyhedron*, **2004**, 23, 1191.
- [31] M. Diop, F. B. Tamboura, M. Gaye, A. S. Sall, A. H. Barry, T. Jouini, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, **2003**, 17(2), 1.
- [32] F. B. Tamboura, M. Gaye, J. M. Nedelec, O. Mentre, *J. Chem. Crystallogr.*, **2008**, 38(6), 471.

- [33] C.C. Gatto, E. S. Lang, A. Jagst, U. Abram, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 4405.
- [34] K. B. Gudasi, S. A. Patil, R. S. Vadavi, R. V. S. M. Nethaji, S. W. A. Bligh, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 3229.
- [35] A. Bacchi, M. Carcelli, P. Pelagatti, C. Pelizzi, G. Pelizzi, F. Zani., *J. Inorg. Biochem.*, **1999**, 75, 1
- [36] M. M. Burbuliéne, V. Jakubkiene, E. Udrenaitė, P. Vainilavicius, *Chemija*, **2004**, 15(4), 53.
- [37] O. Kocian, K. W. Chiu, R. Demeure, C. J. Jones, J. R. Thornback, *J. Chem. Soc., Pekin Trans*, **1994**, 1, 527.
- [38] Y.-L. Zhang, W.-H. Jiang, W.-S. Liu, Y. H. Wen, K.-B. Yu, *Polyhedron*, **2003**, 22, 1695.
- [39] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1639.
- [40] M. Gaber, S. S. A.-Shihry, *Scientific J. of King Faisal University*, **2004**, 5 (2), 1425.
- [41] U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, C. Benelli, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 207, 39.
- [42] S. Sen, S. Mitra, D. Luneau, M. S. E. Fallah, J. Ribas, *Polyhedron*, **2006**, 25, 2737.
- [43] M. Indrany, R. Ramasubramanian, F. R. Fronczek, N. Y. Vasanthacharya, *J. Mol. Struct.*, **2009**, 41, 931.
- [44] M. S. Suresh, V. Prakash, *Int. J. of Phys. Sci.*, **2010**, 5(9), 1443.
- [45] P. A. Ajibade, G. A. Kolawole, P. O'Brien, M. Helliwell, J. Raftery, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 3111.
- [46] A. Raman, A. Kulandaisami, A. Shunmugasundaram, *Trans Met. Chem.*, **2001**, 26, 131.
- [47] K. E. Gonsalves, R. W. Lenz, M. D. Rauscht, *Appl. Organomet. Chem.*, **1987**, 1, 81.
- [48] S. Mameri, D. Specklin, R. Welter, *C. R. Chimie*, **2015**, 18, 1370.
- [49] M. E. Amane, H. E. Hamdani, *Chem. Tech.*, **2014**, 6, 465.
- [50] S. A. Dhahir, N. M. Aziz, S. R. Bakir, *Int. J. Of Basic and Appl. Sci.*, **2012**, 12(6), 58.
- [50a] A. Prakash, M. P. Gangwar, K. K. Singh, *J. Dev. Biol. Tissue Eng.*, **2011**, 3(2), 13.
- [51] E. Pahontu, D.-C. Ilies, S. Shova, C. Paraschivescu, M. Badea, A. Gulea, T. Rosu, *J. Molécules*, **2015**, 20, 5771.
- [52] U. Casellato, P. A. Vigato, N. Vidali, *Coord. Chem. Rev.*, **1978**, 26, 85.
- [53] A. B. P. Lever, *Elect. Spectra Of Ions. In Inorg. Elect. Spect.*, 2nd Ed.; Elsevier: Amsterdam, **1994**, 449.
- [54] V. Philip, V. Suni, M. R. P. Kurup, M. Nethaji, *Spectrochim. Acta Part A*, **2006**, 64, 171.
- [55] K. Siddappa, M. N. Sultana, *Asian J. of Sci. and Techn.*, **2015**, 6(7), 1566.
- [56] O. A. El-Gammal, E. A. Elmorsy, Y. E. Sherif, *spectrochim. Acta Part A*, **2014**, 120, 332.
- [57] P. Gentshev, M. Lüken, N. Möller, A. Romed, B. Krebs, *inorg. chem. Communic.*, **2001**, 4, 753
- [58] R. J. Nasreen, S. A. Rana, A. A. D. Yasmeen, *J. Al-Nb Ahrain Univ. Baghdad*, **2011**, 14, 50.
- [59] J. Akilandeswari, S. R. Bheeter, J. S. Selvaraj, D. Saravanan, *Int. J. Res. Chem. Environ.*, **2015**, 5(1), 38.
- [60] B. P. Saravan, P. Tharmara, *Int. J. Of Sci. and Eng.*, **2010**, 2(12), 16.
- [61] M. Shakir, M. Azam, Y. Azim, S. Parveen, A. U. Khan, *Polyhedron*, **2007**, 26, 5513.
- [62] R. Pradeep, B. N. Sivasankar, *J. of Chem. and Pharm. Research*, **2015**, 7(7), 1043.
- [63] K. Siddappa, P. C. Reddy, *Int. J. of Appl. Biol. And Pharm. Techn.*, **2012**, 3(3), 168.
- [64] L. Ren, P. Wang, Y. Han, C. Hu, B. Wei, *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 476, 78.
- [65] Y. Deng, X. Xiong, J. P. Zou, L. Deng, M. J. Tu, *J. Alloys Compd.*, **2015**, 618, 497.

- [66] M. A.-Z. Baha , M. B. Salem, A. K. Samia, S. Wilhelm, *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 351, 600.
- [67] V. Arul, J. Aruna, V. Alexander, *J. Chem. Soc. Dalton.*, **1996**, 1867.
- [68] R. Bastida, A. de Blas, P. Castro, A. Rodriguez, T. R.-Blas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 1493.
- [69] R. J. Fereday, N. Logan, D. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1969**, A, 2699.
- [70] G. S. Sluvar, N. N. Murthy, *Polyhedron*, **2009**, 28, 2152.
- [71] P. V. Rao. S. Ammanni, *E-J. Chem.*, **2011**, 8(1), 470, 1477.
- [72] D. Tinguiani, *Thèse de Doctorat de troisième cycle*, **2013**, 55.
- [72a] K. Nakamoto, *3rd ed.*, Wiley, New York, **1977**, 244.
- [72b] R. Ugo, F. Conti, S. Senini, R. Mason, and G. B. Robertson, *Chem. Commun.*, **1968**, 1498.
- [72c] N. Turan, H. Körkoca, R. Adigüzel, N. Çolak, K. Buldurun, *Molecules*, **2015**, 20, 9309.
- [73] A. S. Pedares, N. Camina, J. Romero, M. L. Duran, J. A. G. Vazquez, *Polyhedron*, **2008**, 27, 3391.
- [74] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Chem., A comprehensive Text Book, 3rd Edition*, Interscience, New York. **1972**, 863.
- [75] A. S. E-Tabl, M. M. E. Shakhofa, A. M. E. Shakhofa, *J. Serb. Chem. Soc.*, **2013**, 78(1), 39.
- [76] M. Gaye, A. S. Sall, F. B. Tamboura, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, **2002**, 013, 59.
- [76a] C. Papatriantafyllopoulou, C. G. Efthymiou, C. P. Raptopoulou, *Spectrochim. Acta part A*, **2008**, 70, 718.
- [76b] K. Nakamoto, *Infrared and Raman 4th ed.*, Wiley, New York, **1986**, 139, 248.
- [77] R. C. Sharma, J. Ambwani, V. K. Varshney, *J. Ind. Chem. Soc.*, **1985**, 69, 770.
- [78] S. K. Talwar, V. K. Rastogi, R. C. Saxena, *J. Ind. Chem. Soc.*, **1991**, 68, 402 .
- [79] R. L. Dutta, M. M. Hossain, *J. Sci. Ind. Res.*, **1985**, 44, 635.
- [80] K. Kiranmai, Y. Prashanthi, N. J. P. Subhashini and Shivaraj, *J. Chem. Pharm. Res.*, **2010**, 2(1), 375.
- [81] M. Padmaja, J. Pragathi, B. Anupama, C. G. Kumari, *E-J. of Chem.*, **2012**, 9(4), 2145.
- [82] A. A. Mohammed, N. H. Taher, *Iraqi National of chem.*, **2011**, 42, 207.
- [83] S. Yamada, *Coord. Chem. Rev.*, **1966**, 415.
- [84] B. N. Figgis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4158.
- [85] P. Biswas, S. Dutta, M. Ghosh, *Polyhedron*, **2008**, 27, 2105.
- [86] O. A. El-Gammal, T. A. Yousef, M. Mefreh, *Spectrochim. Molec. And Biomolec. Spectros.*, **2015**, 146, 163.
- [87] I. P. Ejidike , P. A. Ajibade, *Bioinorg. Chem. And Appl.*, **2015**, 2015, 1.
- [87a] I. I. Ebralidze, G. Leitus, L. J. W. Shimon, Y. Wangc, S. Shaik, R. Neumann, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 4713.
- [88] S. H. Rekha, B. R. Patil, D. S. Badiger, R. S. Vadavi, K. B. Gudasi, *Der. Pharma. Chemica*, **2010**, 2(2), 116.
- [89] W. J. GEARY, *Coord., Chem. Rev.*, **1971**, 7, 81.
- [90] S. Reddy, Susheela, Jayatyagaraju, *Ind. J. of Chem.*, **2004**, 43A, 341.
- [91] R. Bastida, D. E. Fenton, M. L-Deber, A. Macías, L. Valencia, M. Vicente, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 355, 292.
- [92] B. N. Sivasancar, *J. Therm. Anal. Cal.*, **2006**, 86, 387.
- [93] O. B. Ibrahim, M. A. Mohamed, M. S. Refat, *Canadian Chem. Trans.*, **2014**, 2(2), 108.

- [94] M. J. Prushan, D. M. Tomezsko, S. Lofland, M. Zeller, A. D. Hunter, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 2245.
- [95] P. sathyadevi, P. Krishnamoorthy, N. S. P. Bhuvanesh, N. Dharmaraj, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 9690.
- [96] S. A. Shaker, Y. Farina, S. Mahmmod, M. Eskender, *J. Eng. And Appl. Sci.*, **2009**, 4, 33.
- [97] M. M. A. Mohammad, M. M. Shoukry, *Polyhedron*, **2001**, 21, 167.
- [98] S. Renjusha, M. R. P. Kurup, *Polyhedron*, **2008**, 27, 3414.
- [99] R. T. Vashi, C. D. Shelat, H. Patel, *Int. J. of Applied Biol. And Pharm. Tech.*, **2010**, 1(3), 883.
- [100] B. K. Sahu, B. K. Mahapatra, *J. Ind. Chem. Soc.*, **1979**, 56, 825.
- [101] C. K. Jorgensen, *Pergamon Publications*, **1969**, 2, 1969.
- [102] R. Sharma, S. K. Agarwal, S. Rawat, M. Nagar, *Transition Met. Chem.*, **2006**, 31, 201.
- [103] R. L. Martin, A. H. White, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 12.
- [104] F. Rafat, M. Y. Siddiqi, K. S. Siddiqi, *J. Serb. Chem. Soc.*, **2004**, 69(8-9), 641.
- [105] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 1639.
- [106] N. Raman, S. Ravichandran, C. Thangaraja, *J. Chem. Sci.*, **2004**, 116, 215
- [107] D. S. Badiger, R. S. Hunoor, B. R. Patil, R. S. Vadavi, *J. Of Molecular struct.*, **2012**, 1019, 159.
- [108] M. Mishra, K. Tiwari, A. K. Singh, V. P. Singh, *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, 425, 36.
- [109] C. J. Matthews, K. Avery, Z. Xu, M. J. Zaworotko, J. A. K. Howard, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5266.
- [110] U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, C. Benelli, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 207, 39.
- [111] L. Sacconi, *Trans. Met. Chem.*, **1968**, 61, 943.
- [112] W. Brzyska, I. A. Jusko, *J. Therm. Anal. Cal.*, **2004**, 76, 825.
- [113] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advan. Inorg. Chem.*, New York, Wiley Intersc., **1962**.
- [114] B. N. Figgis, *An Introduction to ligand fields*, New Delhi, Wiley Eastern, **1976**.
- [115] P. Arthi, S. Shobana, P. Srinivasan, L. Mitou, A. K. Rahiman, *Spectrochim. Acta*, **2015**, 143, 49.
- [116] R. Aurkie, G. M. Rosair, M. T. Garland, *Struct. Chem.*, **2008**, 19, 2009.
- [117] P. Arthi, S. Shobana, P. Srinivasan, L. Mitu, A. K. Rahiman, *Spectrochim. Acta*, **2015**, 143, 49.
- [118] S. C. Sahoo, M. Dubey, M. A. Alam, M. Ray, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 3055.
- [119] P. Bhowmik, S. Chattopadhyay, M. G. B. Drew, A. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, 395, 24.
- [120] K. Siddappa, N. S. Mayana, *Bioinorg. Chem. And Appl.*, **2014**, 2014, 1.
- [121] C. Lodeiro, R. Basitida, E. Bertolo, A. Macias, R. Rodriguez, *Transit. Metal Chem.*, **2003**, 28, 388.
- [122] K.-Young, S.-Y. Park, A.-K. Shin, *J. Chem. Cryst.*, **2006**, 36, 12.
- [123] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, C. G. Verscoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 1356.
- [124] M. D. C. F. Fernandez, R. Bastida, A. Macias, P. P. Lourido, L. Valencia, *Polyhedron*, **2009**, 28(12), 2371.
- [125] Y. J. Thakor, S. G. Patel, K. N. Patel, *J. Chem. Pharm. Res.*, **2010**, 2(5), 518.
- [126] B. Gaham, L. Spiccia, B. W. Skelton, A. H. White, D. C. R. Hockless, *inorg. Chim. Acta*, **2005**, 397, 358.

- [127] R. C. Khulbe, R. P. Singh, Y. K. Bhoon, *Trans. Met. Chem.*, **1983**, 8, 59.
- [128] S.-X. Hui, Y.-X. Zeng, L. Cun, X.-R. Gen, *Trans. Met. Chem.*, **1995**, 20, 191.
- [129] K. Mallikarjun, *J. Appl. Chem.*, **2013**, 2(3), 405.
- [130] A. N. Al-shareefi, S. H. Kadhim, w. Abbas, *J. Appl. Chem.*, **2013**, 2(3), 438.
- [131] K. R. Krishnapriya, M. Kandaswamy, Kandaswamy, *Polyhedron*, **2005**, 2, 113.
- [132] U. L. Kala, S. Suma, M. R. P. Kurup, S. Krishnan, R. P., John, *Polyhedron*, **2007**, 26, 1427.
- [133] V.L. Siji, M. R. Sudarsanakumar, S. Suma, M. R. P. Kurup, *Spectrochim. Acta Part A*, **2010**, 76, 22.
- [134] D. E. Fenton, S. E. Gayda, U. Casellato, P. A. Vigato, M. Vidali, *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, 27, 14.
- [135] S. Chandra, R. Kumar, *Trans. Met. Chem.*, **2004**, 29, 275.
- [136] M. R. P. Kurup, B. Varghese, M. Sithambaresan, S. Krishnan, S. R. Sheeja, E. Suresh, *Polyhedron*, **2011**, 30, 70.
- [137] M. El-Amame, H. El Hamdani, *Int. J. Chem. Tech. Res.*, **2014**, 6(1), 465.
- [138] A. Sy, *Thèse d'Université*, **2006**, P 73.
- [139] N. Raman, R. Jeyamurugan, R. Senthilkumar, B. Raj Kapoor, S. G. Franzblau, *Eur. J. Med. Chem.*, **2010**, 45, 5438.
- [140] M. A. Ali, A. H. Mirza, A. L. Tan, F. H. Bujang, M. H. S. A. Hamid, P. V. Bernhardt, *Polyhedron*, **2008**, 27, 2409.
- [141] L. A. Aslanov, L. I. Soleva, M. A. P.-Koshits, S. S. Goukhberg, *J. Struct. Chem.*, **1972**, 13, 613.
- [142] G. Wulfsberg, *Inorg. Chem., University Science Books*, **2000**, 890.
- [143] A. H. Dawood, R. Khalaf, Z. Salman, *National J. Chem.*, **2009**, 35, 489.
- [144] C. Queiros, M. J. Amorim, A. Leite, M. Ferreira, J. Burgess, M. Rangel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 2011, 131.
- [145] H. Li, Q. Chen, J. Hu, M. Fu, Y. Song, H. Hu, F. Hu, *J. of Molec. Liquids*, **2016**, 213, 23.
- [146] M. Shakir, S. P. Varkey, *Polyhedron*, **1994**, 13(5), 791.
- [147] S. H. Rahaman, H. K. Fun, B. K. Ghosh, *Polyhedron*, **2005**, 24, 3091.
- [148] M. Călinescu, E. Ion, A. Emandi, D. Negoiu, I. Serban, A. Nicolae, *Anal. Univ. Bucur. Chim.*, **2002**, 11(2), 1.
- [149] O. Pouralimardan, A.-C. Chamayou, C. Janiak, H. H.-Monfared, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 1599.
- [150] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. V. Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- [151] S. Mukherjee, C. Basu, S. Chowdhury, A. P. Chattopadhyay, S.-Evans, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 2752.
- [152] Y. Song, C. Massera, O. Roubeau, A. M. M. Lanfredi, J. Reedijk, *Polyhedron*, **2005**, 24, 1599.
- [153] K. Nakamoto, *5th ed.*, parth B, Wiley, New York, **1997**, 60.
- [154] D. Basumatary, R. A. Lal, A. Kumar, *J. of Molec. Struct.*, **2015**, 1092, 122.
- [155] K. Y. El-Baradie, R. M. Issa, M. Gaber, *Ind. J. Chem.*, **2004**, 43A, 1126.
- [156] K. Siddappa, M. Kote, *World J. of Pharm. Research*, **2014**, 3(9), 1032.
- [157] P. R. Shirode, R. K. Agrawal, P. M. Yeole, *Int. J. of Innov. Research in Sci.*, **2016**, 5(1), 338.

Résumé : Ce travail est constitué de trois parties.

Dans la première partie, nous présentons la synthèse de ligands organiques ayant des motifs amino, imino et hydrazino et de leurs complexes. Ces ligands renfermant des cavités à sites donneurs tels que les atomes d'oxygène et d'azote vont servir de pièges pour les ions métalliques.

La deuxième partie est réservée à l'exploitation des résultats. Les rendements élevés montrent que nos méthodes de synthèse sont efficaces. L'interprétation des spectres IR et RMN confirment les structures proposées pour les ligands.

La troisième partie s'intéresse à l'étude des complexes. L'analyse par spectroscopie IR justifie l'implication des atomes d'oxygène et d'azote. L'étude conductimétrique des solutions des complexes a permis d'élucider la nature des électrolytes. La corrélation des mesures magnétiques à température ambiante et des données UV-visible nous renseigne sur le nombre et l'environnement des ions métalliques dans chaque structure.

Nous avons bouclé ce travail par l'étude cristallographique. Six structures cristallines ont été résolues. Les résultats de ce travail nous ont fourni particulièrement des complexes mononucléaires et dinucléaires.

Dans les perspectives, nous envisageons de mener l'étude des complexes binucléaires afin de clarifier la nature des interactions. Nous projetons également de faire des tests biologiques.

Mots clés : Ligands, complexes, métaux de transition, hydrazide, spectroscopie, susceptibilité magnétique, conductimétrie, rayons X.

.....

Summary: This work consists of three parts.

In the first part, we present the synthesis of organic ligands having amino, imino and hydrazino moieties and their complexes. These ligands present cavities with donor sites such as oxygen and nitrogen atoms which will serve as traps for the metal ions.

The second part is dedicated to the exploitation of results. Yields have shown that the methods of synthesis are effective. The interpretation of IR and NMR spectra confirms the proposed structures for the ligands.

The third part focuses on the study of complexes. Analysis by IR spectroscopy justifies the involvement of oxygen and nitrogen atoms. The conductivity study of complexes solutions allows to elucidate the nature of the electrolyte. The correlation of magnetic measurements at room temperature and UV-visible data provides informations on structure determination.

This work is completed by the crystallographic study. Six crystal structures were solved. The results of this research were provided particularly mononuclear and dinuclear complexes.

We plan to extend the study of binuclear complexes for clarify the nature of the interactions. We also wish to make biological tests.

Keywords: Ligands, complexes of metal transition, hydrazide, spectroscopy, magnetic susceptibility, conductivity, X-ray.