Université Cheikh Anta Diop de Dakar
Faculté des Sciences et Techniques
Département de Chimie

ECOLE DOCTORALE : PCSTUI

THESE DE DOCTORAT EN CHIMIE MOLECULAIRE

OPTION CHIMIE INORGANIQUE

NOUVEAUX COMPLEXES DE LANTHANIDES : STRUCTURE, PROPRIETES MAGNETIQUES, ACTIVITE ANTIOXYDANTE ET ACTIVITE ANTIBACTERIENNE DE NOUVEAUX LIGANDS ORGANIQUES

SOUTENUE

le 11 novembre 2017 par

Mme Mbossé NDIAYE - GUEYE

Devant le jury :

Président :	**Pr Abdou Salam SALL**	**(UCAD, Sénégal)**
Rapporteurs :	**Pr Samba Yandé DIENG**	**(UCAD, Sénégal)**
	Pr Aliou Hamady BARRY	**(Univ. de Nouakchott, Mauritanie)**
	Pr Ousmane Diouf	**(UCAD, Sénégal)**
Examinateurs :	**Pr Assimilé Farba Bouyagui TAMBOURA**	**(UADB, Sénégal)**
	Pr Mohamed Lamine GAYE	**(UCAD, Sénégal)**
Directeur :	**Pr Assimilé Moussa DIENG**	**(UADB, Sénégal)**

Année universitaire 2016/2017

C'est à nous de prier non pour des tâches égales à nos pouvoirs, mais pour des pouvoirs égaux à nos tâches, pour pouvoir avancer avec un grand désir de frapper toujours à la porte de notre cœur tandis que nous voyageons vers notre objectif lointain.

Helen Adams Keller

GLOSSAIRE

DRX Diffraction des Rayons X

UV UltraViolet

IR Infra Rouge

RMN Résonance Magnétique Nucléaire

DMF DiMéthylFormamide

COSY Correlation SpectroscopY

JMOD J-Modulated

DMSO DiMéthylSulfOxyde

DEPT Distortionless Enhancement by Polarization Transfert

DPPH. Diphenyl Pycryl Hydrazyl

CI50 : Concentration inhibitrice médiane

CMI : Concentration minimale inhibitrice

LMCT: Ligand to metal charge transfer

DELFIA: (Dissociation-Enhance lanthanide Fluorescence (TRF) Intensity technology

PET: Polyethylene Téréphtalate

A la mémoire de :

- *ma mère Magatte YOUM, mon père Thierno NDIAYE*
- *mes frères Diadji et Mor*
- *Mon ami et frère Oumar SARR*
- *Sa fille Delphine que j'appelais affectueusement Fina SARR*

J'aurais tant aimé que vous soyez présents.

Que Dieu ait vos âmes dans sa sainte miséricorde

Remerciements

Je n'ai pas de mots assez forts pour qualifier la reconnaissance et l'amour que je porte à mon mari et à mes enfants.

Trois ans ! Trois longues années que vous supportez mes absences, mes humeurs et mes horaires difficiles sans jamais me montrer votre lassitude. C'est votre soutien et vos encouragements qui m'ont permis de mener à bien ce projet de vie qui est, avant tout, une aventure personnelle, mais qui a fini par impliquer tant de monde. Cette thèse n'aurait pas vu le jour sans vous et je désire partager avec vous tous les bénéfices.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie de Coordination Organique (L.C.C.O) dirigé par le Professeur Mohamed Lamine GAYE. Je voudrais lui exprimer ici toute ma gratitude autant pour ses compétences scientifiques que pour ses qualités humaines exceptionnelles. L'attention dont il a fait preuve à mon égard, ses encouragements, son engouement pour la recherche, et son ouverture d'esprit sont sans aucun doute des exemples à suivre. Je suis extrêmement fière d'avoir travaillé avec lui.

Ce travail a été encadré par le Docteur Moussa DIENG, Professeur Assimilé au Département de Chimie, de l'Université Alioune DIOP de Bambey. Si la gentillesse et la disponibilité sont des qualités humaines très recherchées, j'ai particulièrement apprécié le dévouement, l'enthousiasme et la rigueur scientifique avec lesquels le Docteur Moussa DIENG a su diriger mon travail de doctorat. Je le remercie de m'avoir accordée une très grande liberté d'initiatives.

Veuillez trouver ici le témoignage de ma respectueuse considération.

Je tiens à remercier le Professeur Abdou Salam SALL d'avoir accepté d'être le président de mon jury de thèse. Monsieur le Recteur, malgré vos nombreuses occupations vous avez accepté avec spontanéité la proposition de présider ce jury. Je vous exprime mes remerciements pour votre implication dans mon travail.

J'exprime ma gratitude au Professeur Aliou Hamady BARRY de l'Université de Nouakchott (Mauritanie) qui a accepté d'être rapporteur de cette thèse et de venir de si loin pour participer au jury. Merci Monsieur le professeur pour votre aide constante dans la résolution cristallographique des monocristaux que nous avons obtenus.

J'exprime toute ma gratitude au Professeur Samba Yandé DIENG qui a su supporté avec patience les bruits que nous faisons quotidiennement à côté de son bureau et d'avoir accepté d'être un des rapporteurs de mon travail. Professeur, soyez assuré de ma reconnaissance éternelle.

Je remercie le professeur Ousmane DIOUF qui a accepté d'être rapporteur malgré ses occupations multiples. Je sais, professeur, que le temps que vous consacrez à la lecture de ce document est précieux pour vous. Je vous en remercie du fond de mon cœur.

Je présente mes remerciements les plus sincères au Professeur Assimilé Farba Bouyagui TAMBOURA de l'université Alioune DIOP de Bambey qui a accepté d'être membre du Jury de cette thèse. Merci Professeur pour vos conseils avisés et votre aide constante.

Je voudrais remercier également mes collègues du Laboratoire LCCO et tous les membres du Département de Chimie qui m'ont fait une place.

Je remercie également le Professeur Madame Moussoukhoye Sissokho DIOP, Maître de Conférence Titulaire, du Département de Chimie pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Un grand merci à mes parents, mes frères, sœurs et amis pour leur soutien constant, leur présence et la confiance dont ils ont fait épreuve.

Merci également à Mme Rokhaya Sylla GUEYE, Samba Fama Ndoye, tous deux à la faculté de médecine et pharmacie de l'université Cheikh Anta DIOP de Dakar, au Docteur Assane Dieng et tous les membres du laboratoire de bactériologie de l'hôpital Aristide le Dantec qui m'ont aidé à faire tous les tests biologiques. J'apprécie beaucoup votre modestie et votre esprit scientifique.

TABLES DES MATIERES

I. INTRODUCTION 1

II. GENERALITES SUR LA CHIMIE DES LANTHANIDES ET LES PROPRIETES DES COMPLEXES DERIVES 7

II.1 INTRODUCTION 7

II.2 ÉTUDE DES IONS LANTHANIDES TRIVALENTS 7

II.2.1 GENERALITES SUR LES LANTHANIDES 7

II.2.1.1 Configuration électronique des lanthanides 7

II.2.1.2 Le rayon ionique 9

II.2.2 PROPRIETES FONDAMENTALES DES LANTHANIDES 11

II.2.2.1 Chimie de coordination 11

II.2.2.2 Interaction métal-ligand 12

II.2.2.3 Principe de transfert de charges et minimisation de l'énergie 13

II.2.2.3.1 Cas des ions lanthanides trivalents 14

II.2.2.3.2 Compétition ligand dur / ligand mou en solvant aqueux 14

II.2.3 PROPRIETES MAGNETIQUES DES LANTHANIDES (III) 15

II.2.3.1 Généralités sur le magnétisme 15

II.2.3.1.1 Approche classique 16

II.2.3.1.1.1 La susceptibilité magnétique 16

II.2.3.1.1.2 Le diamagnétisme 17

II.2.3.1.1.3 Le paramagnétisme 18

II.2.3.1.2 Approche quantique 23

II.2.3.2 Propriétés des lanthanides 25

II.2.4 PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES LANTHANIDES (III) 28

II.2.5 APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA COMPLEXATION DES LANTHANIDES (III) 32

II.2.5.1 Comportement dans l'eau 32

II.2.5.2 Complexation des ions lanthanides trivalents avec les ions carboxylates 35

II.2.5.3 Mode de coordination des fonctions carboxylates 35

II.2.5.4 Activités biologiques des lanthanides 38

III. PARTIE EXPERIMENTALE 40

III.1 SYNTHESE DES LIGANDS 40
III.1.1 SYNTHESE DU LIGAND ((E)–1–(PYRIDIN–2–YL)–2–(PYRIDIN–2–YLMETHYLENE) HYDRAZINE) OU (HL) 40
III.1.2 SYNTHESE DU LIGAND (E)-2-(PYRIDINE-2-YLMETHYLENEAMINO) PHENOL OU H_2L_B 41
III.1.3 SYNTHESE DU LIGAND (N^1E, N^2E)-N1, N2-BIS (1-PYRIDIN-2-YL ETHILDENE) BENZENE-1,2- DIAMINE OU L 42
III.2 SYNTHESE DES COMPLEXES 43
III.2.1 SYNTHESE DES COMPLEXES DERIVANT DU LIGAND HL 43
III.2.1.1 Synthèse des complexes dérivant du ligand HL avec comme co-ligand l'ion carboxylate 43
III.2.1.2 Synthèse des complexes dérivant du ligand HL avec comme co-ligand l'ion téréphtalate 47
III.2.1.3 Synthèse des complexes dérivant du ligand HL avec comme co-ligand l'ion chloranilate 48
III.2.1.4 Synthèse des complexes de sels de lanthanides dérivant du ligand H_2L_B 49
III.2.1.5 Synthèse des complexes de sels de lanthanides dérivant du ligand L 50

IV. METHODES DE CARACTERISATION ET D'ETUDES 52

IV.1 METHODES EXPERIMENTALES D'ETUDE DU MAGNETISME 52
IV.1.1 LES METHODES CLASSIQUES 52
IV.1.1.1 Méthodes statiques 53
IV.1.1.1.1 La balance de Faraday 54
IV.1.1.1.2 La balance de Curie : C'est une balance de torsion 55
IV.1.1.2 Les magnétomètres 56
IV.1.1.3 Les méthodes dynamiques 56
IV.1.2 LES METHODES MODERNES 58
IV.1.2.1 La diffraction des neutrons 58
IV.1.2.1.1 Les substances diamagnétiques 61
IV.1.2.1.2 Les substances paramagnétiques 62
IV.2 ÉTUDE DES ACTIVITES BIOLOGIQUES 63
IV.2.1 ACTIVITE ANTIOXYDANTE 63
IV.2.2 ACTIVITE ANTIBACTERIENNE 63

V. ÉTUDE DES RESULTATS DES LIGANDS ET DES COMPLEXES 65

V.1 ÉTUDE DES LIGANDS 65
V.1.1 ÉTUDE DU LIGAND HL 65
V.1.1.1 Étude du spectre infrarouge du ligand HL 65
V.1.1.2 Étude du spectre RMN du ^{1}H 66
V.1.1.3 Étude du spectre J-modulé 67
V.1.2 ÉTUDE DU LIGAND H_2L_B 68
V.1.2.1 Étude du spectre infrarouge du ligand H_2L_B 68
V.1.2.2 Étude du spectre RMN ^{1}H 69
V.1.2.3 Étude du spectre J-modulé 70
V.1.3 ÉTUDE DU LIGAND L 72
V.1.3.1 Étude du spectre IR du ligand 72
V.1.3.2 Étude du spectre RMN du ^{1}H 73
V.1.3.3 Spectre RMN du ^{13}C du ligand 73
V.2 ÉTUDE DES COMPLEXES 75
V.2.1 ÉTUDE DES COMPLEXES DERIVANT DU LIGAND HL 75
V.2.1.1 Étude des complexes dérivant du ligand HL avec comme co-ligand l'ion carboxylate 75
V.2.1.1.1 Étude par infrarouge 75
V.2.1.1.2 Analyse par RMN du ^{1}H et du ^{13}C 77
V.2.1.1.3 Étude par mesure magnétique à température ambiante 79
V.2.1.1.4 Étude des complexes par mesure magnétique à température variable 80
V.2.1.1.5 Étude par mesures conductimétriques 84
V.2.1.1.6 Étude cristallographique 84
V.2.1.1.7 Structures cristallines des complexes 95
V.2.1.1.8 Étude de l'activité antioxydante des complexes 109
V.2.1.1.9 Étude de l'activité antimicrobienne des complexes 112
V.2.1.2 Étude des complexes dérivant du ligand HL avec comme co-ligand l'ion téréphtalate 118
V.2.1.2.1 Étude par infrarouge 118
V.2.1.2.2 Étude magnétique des complexes 120
V.2.1.2.3 Étude conductimétrique des complexes 120
V.2.1.2.4 Structures proposées pour les complexes 121

V.2.1.3 Étude des complexes dérivant du ligand HL avec comme co-ligand l'ion chloranilate 124
V.2.1.3.1 Étude par infrarouge 124
V.2.1.3.2 Étude magnétique des complexes 127
V.2.1.3.3 Étude conductimétrique des complexes 128
V.2.1.3.4 Structures proposées pour les complexes 128
V.2.2 ÉTUDE DES COMPLEXES DU LIGAND H_2L_B 131
V.2.2.1 Étude par infrarouge 131
V.2.2.2 Étude magnétique des complexes 134
V.2.2.3 Étude conductimétrique des complexes 135
V.2.2.4 Structures proposées 136
V.2.3 ÉTUDE DES COMPLEXES DU LIGAND L 138
V.2.3.1 Étude par infrarouge 138
V.2.3.2 Étude magnétique des complexes 141
V.2.3.3 Étude conductimétrique des complexes 142
V.2.3.4 Structure proposées 143

VI. CONCLUSION 145
VII. REFERENCES 148

Liste des figures

Figure 1: Structures de l'hème (a), de la chlorophylle (b) et de la vitamine B12 (c)..... 2
Figure 2 : Polyèdres de coordination usuels des ions lanthanides(III) avec leur nombre de coordination..... 13
Figure 3 : Courbe d'aimantation des différents matériaux..... 17
Figure 4 : Moments magnétique d'un matériau para magnétique en présence d'un champ magnétique : (a) basse température, (b) haute température 19
Figure 5 : Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé paramagnétique..... 20
Figure 6 : Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferromagnétique..... 21
Figure 7 : Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé antiferromagnétique..... 22
Figure 8 : Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferrimagnétique..... 23
Figure 9 : Variation du produit χT en fonction de la température pour deux spins couplés 24
Figure 10 : L'éclatement de l'état fondamental sous l'action du champ magnétique appliqué28
Figure 11 : Diagramme partiel d'énergie pour les ions Ln(III) aqueux: Principaux niveaux luminescents (en couleur) et leurs niveaux fondamentaux. 30
Figure 12 : Dosage par fluoroimmunodosage de lanthanide..... 31
Figure 13: Schéma de la balance de Faraday 54
Figure 14 : Schéma de la balance de curie 55
Figure 15 : Dispositif électronique de la balance de Curie. 55
Figure 16 : Schéma d'un magnétomètre 56
Figure 17 : Méthode d'arrachement..... 57
Figure 18 : Champ magnétique créé par un solénoïde..... 57
Figure 19 : Structure magnétique de MnO pour T<TN 58
Figure 20 : Schéma du spectromètre à neutrons 59
Figure 21 : Évolution du facteur de forme de l'ion Mn^{2+} en fonction de $\sin\theta/\lambda$..... 61
Figure 22 : Spectre infrarouge du ligand HL 66
Figure 23 : Spectre RMN 1H du ligand HL..... 67
Figure 24 : Spectre J–modulé du ligand HL 67

Figure 25 : Spectre IR du ligand H_2L_B 69
Figure 26 : Spectre RMN ^1H du ligand H_2L_B 70
Figure 27 : Spectre J–modulé du ligand H_2L_B 71
Figure 28 : Spectre IR du ligand 72
Figure 29 : Spectre RMN ^1H du ligand 73
Figure 30 : Spectre R MN ^{13}C du ligand 74
Figure 31 : Spectre IR du complexe Cérium 78
Figure 32 : Spectre RMN ^1H du complexe de Y(III). 78
Figure 33 : Spectre J–modulé du complexe du terbium. 79
Figure 34 : Variation χT avec la température du complexe de Er^{3+} avec le ligand HL. 81
Figure 35 : Variation de l'aimantation M avec l'excitation magnétique H appliquée du complexe d'erbium avec le ligand HL. 81
Figure 36 : Variation χT avec la température du complexe de terbium avec le ligand HL. 83
Figure 37 : Variation de l'aimantation M avec l'excitation magnétique appliquée du complexe terbium avec le ligand HL. 83
Figure 38 (a) : Structure cristalline du complexe de l'yttrium (Y(III)) 97
Figure 38 (b) : Structure cristalline du complexe de l'erbium (ER(III)) 98
Figure 38 (c) : Diagramme ORTEP de l'environnement de l'atome de terbium dans le complexe (TB(III)). 98
Figure 39 (a) et (b) : Polyèdres de coordination des complexes (Y(III), (ER(III) et (TB(III)) 99
Figure 40 (a) et (b) : Réseau tridimensionnel des complexes d'yttrium Y(III) et d'erbium Er(III). 100
Figure 41 (a) : Diagramme *ORTEP* de la structure du complexe de Nd. 104
Figure 41 (b) : Diagramme *ORTEP* de la structure du complexe de Sm. 105
Figure 41 (c) : Diagramme *ORTEP* de la structure du complexe de Ce. 105
Figure 42 : Schéma montrant la sphère de coordination de Nd (a) et Sm (b) et Ce (c). 106
Figure 43 (a) : Chaines de liaison hydrogène dans le réseau cristallin du complexe de Nd. . 106
Figure 43 (b) : Chaines de liaison hydrogène dans le réseau cristallin du complexe de Sm. 107
Figure 43 (c) : Chaines de liaison hydrogène dans le réseau cristallin du complexe de Ce. . 107
Figure 44 : Diagramme *ORTEP* de la structure du complexe de Pr. 109
Figure 45 : Mécanisme de l'activité de piégeage du $DPPH^{\bullet}$ par {[Ln $(HL)(OAc)_2(H_2O)_2]\bullet NO_3\bullet H_2O$}. 110
Figure 46 (a) : Activité antioxydante de l'acide ascorbique (AA), du ligand HL et de ses complexes Y (III) et Er (III). 111

Figure 46 (b) : Activité antioxydante de l'acide ascorbique (AA), du ligand HL et de ses complexes Nd (III) et Sm (III). 112
Figure 46 (c) : Activité antioxydante de l'acide ascorbique (AA), du ligand HL et de ses complexes Ce (III), Gd(III) et Pr(III). 112
Figure 47 : Les différentes souches de références (*Pseudomonas aeruginosa* (a), *Staphylococcus aureus* (b*)* et *Escherichia coli* (c) en présence d'inoculum. 116
Figure 48 : Test de l'activité antimicrobienne des différents extraits sur la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* 116
Figure 49 : Test de l'activité antimicrobienne des différents extraits sur la bactérie *Escherichia coli* 117
Figure 50 : Test de l'activité antimicrobienne des différents extraits sur la bactérie *Staphylococcus aureus* 117
Figure 51 : Spectre IR du complexe du cérium. 119
Figure 52 : Spectre IR du complexe du lanthane. 125
Figure 53 : Spectre IR du complexe de l'ytterbium. 125
Figure 54 : Spectre IR du complexe du néodyme. 126
Figure 55 : Spectre IR du complexe du gadolinium. 126
Figure 56 : Spectre IR du ligand H_2L_B 132
Figure 57 : Spectre IR du complexe de Er(III). 133
Figure 58 : Spectre IR du complexe de Ce(III). 133
Figure 59 : Spectre IR du complexe de Gd(III). 133
Figure 60 : Spectre IR du complexe de Tbr(III). 134
Figure 61 : Spectre IR du complexe de Y(III). 139
Figure 62 : Spectre IR du complexe de Yb(III). 139
Figure 63 : Spectre IR du complexe de Nd(III). 140
Figure 64 : Spectre IR du complexe de La(III). 140

Liste des schémas

Schéma 1 : Complexation des ions lanthanides (III) dans l'eau 34
Schéma 2 : Les différents modes de coordination des fonctions carboxylates. 36
Schéma 3 : Les principales classes des composés phénoliques. 39
Schéma 4 : Structure du ligand HL 65
Schéma 5 : Structure du complexe du gadolinium. 123
Schéma 6 : Structure des complexes du Sm, Pr. 123
Schéma 7 : Structure des complexes du Ce et du Nd 123
Schéma 8 : Structure proposée pour les complexes de Nd^{3+}, Gd^{3+}, Eu^{3+} et Yb. 129
Schéma 9 : Structure proposée pour le complexe Er^{3+} 129
Schéma 10 : Structure proposée pour les complexes de La^{3+}. 130
Schéma 11 : Structure des complexes Ln = Er et Yb. 137
Schéma 12 : Structure des complexes Ln = Gd, Tb. ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Schéma 13 : Structure du complexe du cérium. 138
Schéma 14 : Structure des complexes d'erbium et d'ytterbium 144
Schéma 15 : Structure des complexes de néodyme, du gadolinium et du cérium 144

Liste des tableaux

Tableau 1 : Ordre de remplissage des orbitales..... 8
Tableau 2 : Configuration électronique des lanthanides et de leurs ions trivalents. 9
Tableau 3 : Rayons ioniques (Å) des ions lanthanides en fonction du nombre de coordination. 10
Tableau 4 : Table des valeurs de gJ, μeff et de χT des termes spectroscopique d'ion 27
Tableau 5 : Valeurs des énergies libres de Gibbs, d'enthalpies standards et d'entropie standards d'hydratation (ΔG_{0hyd}, ΔH_{0hyd}, ΔS_{0hyd}) des ions lanthanides à 298 K. 33
Tableau 6 : Attributions des signaux des spectres RMN du ^{1}H et ^{13}C du ligand HL. 68
Tableau 7 : Attribution des signaux des spectres RMN du ^{1}H et J–modulé du ligand 71
Tableau 8 : Attribution des signaux des spectres RMN du ^{1}H et J–modulé du ligand. 74
Tableau 9 : Données IR (ν et Δν en cm^{-1}) des complexes de HL. 76
Tableau 10 : Valeurs des moments magnétiques des complexes 80
Tableau 11 : Valeurs conductances des complexes 84
Tableau 12 : Données cristallographiques des complexes mononucléaires d'yttrium et d'erbium. 85
Tableau 13 : Longueurs (Å) des liaisons pour les complexes (1) et (2) 86
Tableau 14 : Angles des liaisons des complexes Y(III) et Er(III). 87
Tableau 15 : Liaison hydrogènes dans les complexes Y(III) et Er(III) 87
Tableau 16 : Données cristallographiques des complexes dinucléaires du néodyme et du samarium. 88
Tableau 17 : Longueurs et angles de liaisons les complexes dinucléaires du néodyme et du samarium 89
Tableau 18 : Liaisons hydrogènes dans les complexes Nd(III) et Sm(III) 90
Tableau 19 : Données cristallographiques du complexe Ce(III). 90
Tableau 20 : Longueurs des liaisons du complexe du Cérium Ce(III). 90
Tableau 21 : Liaisons hydrogènes dans le complexe du Cérium Ce(III) 91
Tableau 22 : Données cristallographiques du complexe dinucléaire du praséodyme. 91
Tableau 23 : Longueurs de liaisons (Å) du complexe dinucléaire du praséodyme. 92
Tableau 24 : Angles de liaisons (°) dans le complexe dinucléaire du praséodyme. 92
Tableau 26 : Données cristallographiques du complexe mononucléaire du terbium. 93
Tableau 27 : Longueurs de liaisons (Å) dans le complexe mononucléaire du terbium. 94
Tableau 28 : Angles de liaisons (°) du complexe mononucléaire du terbium 94

Tableau 29 : Liaisons hydrogène (Å, °) dans le complexe mononucléaire du terbium. 94
Tableau 30 : Valeurs des CMI des différents extraits en mg/L. 115
Tableau 31 : Valeurs des données IR des complexes 119
Tableau 32 : Valeurs moment magnétique effectif des complexes 120
Tableau 33 : Valeurs conductimétriques des composés 121
Tableau 34 : Les valeurs des données IR. 127
Tableau 35 : Valeurs des moments magnétiques effectifs des complexes et des ions libres. 127
Tableau 36 : Valeurs conductimétriques des complexes dans le DMF 128
Tableau 37 : Valeurs des données infrarouges des complexes du ligand H_2L_B. 134
Tableau 38 : Données magnétiques des complexes du ligand H_2L_B. 135
Tableau 39 : Valeurs des mesures conductimétriques des complexes. 136
Tableau 40 : Résultats des analyses IR des complexes. 141
Tableau 41 : Données magnétiques des complexes du ligand H_2L_B. 142
Tableau 42 : Valeurs des mesures conductimétriques des complexes. 143

I. Introduction

La chimie de coordination est née des travaux pionniers de *Werner* [1] au début du XXème siècle et a connu ses premières applications en biologie avec la découverte des métallobiomolécules des métaux de transition [2]. Elle étudie les espèces moléculaires appelées complexes résultant de la fixation de ligands sur des cations métalliques. Ces ligands sont en général des molécules organiques possédant des atomes donneurs au sens de Lewis. Ils sont mono ou polydentates et ont une capacité à donner des complexes avec des ions métalliques. Les complexes mono et polynucléaires des métaux de transition et ceux des lanthanides ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche.

L'objectif premier est de synthétiser de nouveaux matériaux magnétiques présentant en plus des propriétés specroscopiques et magnétiques, des propriétés biologiques très interessantes

En plus, ces molécules originales étant synthétisées dans des conditions douces, ce qui fait que leur impact sur l'environnement est faible. Le fait qu'elles soient souvent solubles dans des solvants organiques alors que les particules magnétiques classiques ne le sont pas, rend aussi leur utilisation et leur traitement très modulables.

Les éléments du bloc d sont d'excellents acides de Lewis et forment des liaisons covalentes de coordination avec des molécules ou des ions qui peuvent se comporter comme des bases de Lewis. Une part importante de la recherche moderne en chimie se concentre sur les structures, les propriétés et les utilisations des complexes formés. Il a été prouvé que de nombreux constituants biologiques se présentent sous forme de complexes métalliques. L'hémoglobine du sang est un complexe de fer (II) (Figure 1a) qui est constituée de quatre globines et de quatre molécules d'hème, la chlorophylle (Figure 1b) est un complexe de magnésium (II), l'hémocyanine est un complexe du cuivre (II) et la vitamine B_{12} (Figure 1c)

est un complexe du cobalt. La chlorophylle, qui est une substance organique permettant aux plantes vertes d'effectuer la photosynthèse, est un complexe du magnésium. La vitamine B_{12} ou cyanocobalamine a été découverte en 1926 et isolée en 1948. Cette molécule est caractérisée par un atome de cobalt qui lui donne une teinte rouge, atome lié à des corps azotés par l'intermédiaire d'un noyau de phosphoribose. La formule brute de ce complexe est $C_{63}H_{88}N_{14}O_{14}PCo$. La vitamine B12 fut découverte comme un facteur antipernicieux de l'anémie depuis plus de quatre décennies. Elle est intéressante de par son métabolisme dans la synthèse de l'ADN chez l'homme et chez l'animal [3].

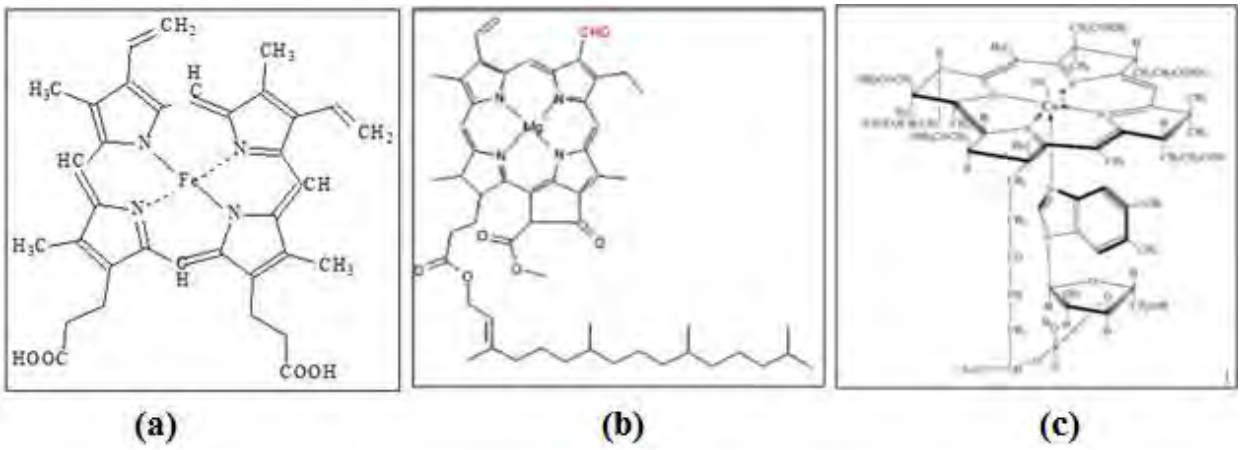


Figure 1: Structures de l'hème (a), de la chlorophylle (b) et de la vitamine B12 (c).

La structure du complexe de cobalt a été caractérisée par la diffraction des rayons X [4, 5], ce qui a permis d'élucider la structure de la vitamine B_{12}. Quant à l'hémoglobine elle est un complexe du fer qui présente un hétérocycle, connu sous le nom de porphyrine, qui contient un ion de fer. Cet ion fer est le site de fixation de l'oxygène. Une porphyrine contenant du fer est appelée hème (figure 1b). Le nom d'hémoglobine provient de la concaténation d'hème et globine qui est le terme générique utilisé pour les protéines globulaires. Les enzymes comme la tyrosinase [6,7]; l'hémocyanine [8, 9]; la laccase [10, 11]; le cérélaplasmine [12, 13] et l'oxyde d'ascorbate [14, 15] sont des complexes dinucléaires de cuivre. L'étude des propriétés magnétiques de ces métalloprotéines, révèlent qu'en dépit de la

grande séparation entre les deux centres magnétiques, il y a une interaction antiferromagnétique relativement forte [16]. Ce couplage montre que les deux cations sont pontés. Ce pont transmet les effets électroniques avec une efficacité exceptionnelle. Il joue en quelque sorte le rôle de fil téléphonique entre les deux centres magnétiques qui peuvent ainsi se «concerter ». Ce résultat justifie la possibilité de transmettre des informations dans certains processus biologiques [17].

L'intérêt du chimiste moléculaire à synthétiser de nouvelles molécules contenant des centres paramagnétiques n'a pas cessé de croître [18] depuis la découverte des propriétés structurales [19] particulières induisant les propriétés magnétiques interessantes [20] d'un composé se comportant comme une particule magnétique monodomaine [21]. Nous avons choisi de nous orienter vers la synthèse de ligands tridentates et tétradentates afin de préparer de nouveaux composés moléculaires à base de lanthanides présentant des propriétés magnétiques, biologiques et particulièrement des propriétés antioxydantes et antimicrobiennes très interssantes [22, 23]. Les propriétés magnétiques de certains minerais métalliques étaient déjà connues et utilisées dans l'antiquité notamment dans la fabrication des boussoles. Ce n'est que bien plus tard que les phénomènes expliquant le magnétisme ont été compris. Avec l'évolution de la chimie, l'homme maîtrise à présent la synthèse des molécules de plus en plus complexes. Les applications du magnétisme sont dès lors quotidiennes, du simple gadget aux appareils de très haute technologie comme l'IRM. Les aimants sont retrouvés comme éléments constitutifs des moteurs électriques, des transformateurs, des mémoires d'ordinateurs etc….Dans ce domaine d'investigation, la branche qui nous intéresse plus particulièrement est le magnétisme moléculaire. Il permet la conception, la création et l'étude d'une nouvelle classe de matériaux magnétiques dont les propriétés peuvent être controlées. Les lois de la physique quantique font que lorsque nous passons à des aimants magnétiques de

dimension nanométrique, les comportements sont profondéments modifiés car leur taille se rapproche de celle des atomes gouvernés par ces lois.

Les centres d'intérêt s'articulent autour de la synthèse, de la caractérisation de complexes de coordination dont les propriétés optiques et/ou magnétiques, peuvent avoir des applications en termes de détection, de diagnostic ou de thérapie. Selon la nature des métaux complexés, plusieurs types de ligands sont utilisés, qu'il s'agisse de ligands azotés (complexation des ions de la 1ère série de transition, complexes du ruthénium et des terre–rares) et de ligands aminocarboxylate (complexation de lanthanides). La formation des complexes de ligands acycliques dépend de la flexibilité des groupements coordinants, de la nature des atomes donneurs et des propriétés complexantes des ions agissant comme contre – anions [24]. L'utilisation des bases de Schiff dans la chimie de coordination a permis de développer des matériaux moléculaires avec des propriétés spécifiques [25, 26]. Au cours de la dernière décennie, la chimie de coordination des lanthanides était l'un des domaines de recherche les plus ciblés [27, 28] à cause de leur faible toxicité. Les structures intrigantes [29, 30] et les utilisations potentielles dans une grande variété de domaines comme des outils de diagnostic en biologie [31], la catalyse [32], la luminescence [33] et le magnétisme moléculaire [34] ont connu un développement spectaculaire grâce à l'utilisation des complexes de bases de Schiff et ont renforcé par conséquent l'intérêt des chimistes dans ces domaines de recherche. Il y'a quelques années, notre laboratoire a lancé un projet concernant la chimie des métaux des terres rares [35] dans la recherche de matériaux moléculaires inhabituels [36].

Ainsi dans ce travail de thèse, nous avons synthétisé le ligand HL: 1– (pyridin – 2 – yl) –2 – (pyridin – 2 – ylméthylène) – hydrazine à partir de la réaction de condensation entre la pyridine carbaldéhyde et l'hydrazine. Ce ligand n'a été utilisé, dans la chimie des terres rares, que pour synthétiser un unique complexe d'yttrium [37]. En utilisant ce ligand en

présence de groupes acétates, il est possible d'introduire deux ions lanthanides identiques et d'étudier leurs propriétés physico – chimiques [38, 39]. La flexibilité et les sites de coordination multiples du ligand acyclique offrent plusieurs structures possibles avec les ions lanthanides [40, 41]. Les ions carboxylates sont très intéressants comme co – ligands en raison de leur versatilité. Ils peuvent adopter divers modes de coordination en raison des sites de coordination dus aux paires électroniques par atome d'oxygène du groupe carboxylate, ce qui peut provoquer la génération de nouvelles structures [42, 43]. Cette capacité permet au groupe acétate de se coordiner avec un, deux ou trois centres métalliques [44, 45].

Il existe deux méthodes de synthèse des ligands: la méthode qui consiste à isoler d'abord le ligand et l'autre appelée in situ « semi Template ». Dans ce travail, nous avons utilisé la première voie. Ainsi nous avons synthétisé trois nouveaux ligands:

- ✓ Le ligand (HL) : ((E) – 1– (pyridin – 2 – yl) – 2 – (pyridin – 2 – ylmethylene) hydrazine)
- ✓ Le ligand (H_2L_B): (E) – 2 – (pyridine – 2 – ylmethyleneimino) phénol
- ✓ Le ligand L: (N^1E, N^2E) – N1, N2 – bis (1 – (pyridin – 2 – yl) ethylidene) benzene – 1, 2 – diamine

Ces ligands, renferment des cavités pourvues d'atomes électro – donneurs (N ou O) qui sont capables d'encapsuler un ou plusieurs ions métalliques. Une série de complexes a été synthétisée avec ces ligands et caractérisée par les méthodes spectroscopiques. Ceci a permis d'obtenir un certain nombre de complexes mononucléaires et homodinucléaires de nitrate de lanthanides en utilisant des ponts carboxylates avec ces ligands.

Nous avons utilisé des méthodes physico – chimiques pour caractériser les produits isolés: les points de fusion, la spectroscopie UV, la spectroscopie IR, la conductimétrie, l'analyse élémentaire, la résonance magnétique nucléaire du ^1H et du ^{13}C ainsi que la

diffraction des rayons X. Nous avons enfin étudié la susceptibilité magnétique à température ambiante et à température variable de certains de ces complexes. Nous avons aussi présenté les techniques expérimentales relatives à la collecte et le traitement des données de diffraction des rayons X sur monocristal avant d'introduire des notions sur la détermination des structures cristallines. L'étude des liaisons hydrogènes qui s'appuie sur la théorie de Bernstein, nous a permis de bien comprendre la cohésion des molécules dans le cristal.

Enfin dans la troisième partie nous avons étudié les activités antioxydante et antibactérienne du ligand ((*E*) – 1 – (pyridin – 2 – yl) – 2 – (pyridin – 2 – ylmethylene) hydrazine) (HL) et des complexes formés avec ce ligand. Le test au DPPH• a été utilisé pour l'étude de l'activité antioxydante et a permis la détermination de l'IC_{50} de chaque complexe alors que la méthode de diffusion en milieu gélosé a été utilisée pour la détermination de l'activité antibactérienne sur des souches multi – résistantes ou pour le test de sensibilité et la détermination de la CMI (Concentration Minimale Inhibitrice) et la CMB (Concentration Minimale bactéricide).

II. Généralités sur la chimie des Lanthanides et les propriétés des complexes dérivés

II.1 Introduction

Ces dernières années, l'intérêt porté aux antioxydants naturels, en relation avec leurs propriétés thérapeutiques, a augmenté considérablement. Depuis une quinzaine d'années, chercheurs et industriels de l'agro - alimentaire s'intéressent de plus en plus à une catégorie d'antioxydants, les polyphénols. La reconnaissance des propriétés antioxydantes de ces composés, leur abondance dans l'alimentation et leur rôle probable dans la prévention des maladies associées à un stress oxydant sont les principales raisons de cet engouement.

Les lanthanides sont devenus en quelques années des éléments importants par l'originalité de leurs propriétés et les applications biologiques (antibactériennes, antifongiques, anticancéreuses, antioxydantes) et leurs utilisations dans les techniques de pointe (électronique, télévision, magnétisme, catalyse).

II.2 Étude des ions lanthanides trivalents

1. Généralités sur les lanthanides

II.2.1.1 Configuration électronique des lanthanides

Les lanthanides sont les 15 éléments de la première période du bloc f, allant du lanthane (Z = 57) au lutécium (Z = 71). Lorsque celle - ci est complétée par le scandium (Z = 21) et l'yttrium (Z = 39), la série est appelée Terres Rares. En parcourant la période, la configuration électronique de l'atome varie de [Xe] $4f^0 5d^1 6s^2$ à [Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$, conduisant ainsi au remplissage progressif de la sous – couche 4f. Cependant, il n'est pas toujours évident de savoir quelle orbitale sera remplie avant telle autre. Dans la plupart des cas, la règle de

Klechkowski permet de retrouver facilement l'ordre de remplissage des orbitales (tableau 1). La plupart des ions lanthanides adoptent la configuration [Xe] $f^{n+1}6s^2$. Ainsi, la perte d'un électron 4f et des deux électrons 6s conduit à l'ion lanthanide trivalent qui est le degré d'oxydation le plus stable pour toute la série [50]. Leur structure électronique est [Xe] $4f^n$.

Tableau 1 : Ordre de remplissage des orbitales

Couche K	1s			
Couche L	2s	2p		
Couche M	3s	3p	3d	
Couche N	4s	4p	4d	4f
Couche O	5s	5p	5d	5f
Couche P	6s	6p	6d	

Nous avons donc l'ordre 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s ... C'est en fait l'ordre des valeurs de n + l : 1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5. Lorsque les valeurs de n + l sont égales, c'est l'orbitale de plus petite valeur de n qui est la plus stable. Les électrons de la sous couche 4f sont protégés des interactions externes par les électrons des sous couches 5s et 5p, ce qui leur confère la propriété chimique de se comporter comme des acides durs se liant de préférence avec les atomes d'azote et d'oxygène. La connaissance de la structure électronique d'un élément et de ses formes ioniques, est fondamentale pour la compréhension de ses propriétés chimiques et physiques. Les lanthanides appelés aussi « éléments f », présentent la particularité de remplir respectivement la sous - couche 4f avant la sous - couche 5d sauf pour certains cas particuliers (La, Ce et Gd). Pour la série des lanthanides, le remplissage commence par le lanthane, formé par l'ajout d'un électron à la configuration du baryum. Cet électron occupe la première orbitale 5d plus basse en énergie que l'orbitale 4f. Ensuite, le remplissage des orbitales 4f est progressif jusqu'à l'ytterbium pour lequel, la sous couche 4f est pleine. La configuration particulière du gadolinium résulte de l'effet stabilisant apporté par la présence des orbitales 4f

à demi remplies (tableau 2). Les électrons 4f des lanthanides étant des électrons de cœur, l'état d'oxydation le plus stable +III est homogène pour toute la série et résulte de la perte des électrons 6s et 5d ou 6s et un électron de 4f. Certains lanthanides présentent des états d'oxydation autres que +III à savoir +II et +IV. Ce comportement s'explique par l'apport des orbitales f inoccupées, demi remplies ou totalement remplies sur la stabilité de l'élément considéré.

Tableau 2 : Configuration électronique des lanthanides et de leurs ions trivalents.

Numéro atomique Z	Nom	Symbole	Configuration électronique Ln	Configuration de Ln^{3+}
57	Lanthane	La	[Xe] $5d^1$ $6s^2$	[Xe] $4f^0$
58	Cérium	Ce	[Xe] $4f^1$ $5d^1$ $6s^2$	[Xe] $4f^1$
59	Praséodyme	Pr	[Xe] $4f^3$ $6s^2$	[Xe] $4f^2$
60	Néodyme	Nd	[Xe] $4f^4$ $6s^2$	[Xe] $4f^3$
61	Prométhéum	Pm	[Xe] $4f^5$ $6s^2$	[Xe] $4f^4$
62	Samarium	Sm	[Xe] $4f^6$ $6s^2$	[Xe] $4f^5$
63	Europium	Eu	[Xe] $4f^7$ $6s^2$	[Xe] $4f^6$
64	Gadolinium	Gd	[Xe] $4f^7$ $5d^1$ $6s^2$	[Xe] $4f^7$
65	Terbium	Tb	[Xe] $4f^9$ $6s^2$	[Xe] $4f^8$
66	Dysprosium	Dy	[Xe] $4f^{10}$ $6s^2$	[Xe] $4f^9$
67	Holmium	Ho	[Xe] $4f^{11}$ $6s^2$	[Xe] $4f^{10}$
68	Erbium	Er	[Xe] $4f^{12}$ $6s^2$	[Xe] $4f^{11}$
69	Thulium	Tm	[Xe] $4f^{13}$ $6s^2$	[Xe] $4f^{12}$
70	Ytterbium	Yb	[Xe] $4f^{14}$ $6s^2$	[Xe] $4f^{13}$
71	Lutécium	Lu	[Xe] $4f^4$ $5d^1$ $6s^2$	[Xe] $4f^{14}$

II.2.1.2 Le rayon ionique

Le rayon ionique dépend du nombre de coordination et augmente de 0,3 Å lorsque l'on passe d'une coordination de 6 à 12 (Tableau 3) [51-53]. Les orbitales f présentent une diminution du rayon ionique lorsque le numéro atomique (Z) des éléments augmente. Cette contraction [54, 55] du rayon ionique s'explique par l'augmentation de la charge nucléaire effective lorsqu'un électron est ajouté dans les orbitales f profondes. L'effet d'écran d'un

électron 4f sur un autre électron de valence est faible entraînant une contraction progressive des orbitales 5s, 5p, 6s et 6p vers le cœur. Ce paramètre est essentiel pour la compréhension du comportement magnétique des complexes des lanthanides.

Tableau 3 : Rayons ioniques (Å) des ions lanthanides en fonction du nombre de coordination.

Ln(III)	CN = 6	CN =7	CN = 8	CN = 9	CN = 10	CN = 12
La	1, 032	1, 100	1, 160	1, 216	1, 270	1, 360
Ce	1, 010	1, 070	1, 143	1, 196	1, 250	1, 340
Pr	0, 990		1, 126	1, 179		
Nd	0, 983		1, 109	1, 163		1, 270
Pm	0, 970		1, 093	1, 144		
Sm	0, 958	1, 020	1, 079	1, 132		1, 240
Eu	0, 947	1, 010	1, 066	1, 120		
Gd	0, 938	1, 000	1, 053	1, 107		
Tb	0, 923	0, 980	1, 040	1, 095		
Dy	0, 912	0, 970	1, 027	1, 083		
Ho	0, 901		1, 015	1, 072	1, 120	
Er	0, 890	0, 945	1, 004	1, 062		
Tm	0, 880		0, 994	1, 052		
Yb	0, 868	0, 925	0, 985	1, 042		
Lu	0, 861		0, 977	1, 032		

2. Propriétés fondamentales des lanthanides

II.2.1.3 Chimie de coordination

Les orbitales 4f présentent une extension radiale plus faible que les orbitales pleines $5s^2$ et $5p^6$ et sont ainsi protégées des perturbations externes [56]. Ainsi, les électrons 4f sont peu sensibles à leur environnement chimique et la formation d'une liaison chimique par une interaction covalente impliquant des électrons 4f est impossible. L'interaction métal – ligand dans les complexes de Ln(III) est donc décrite par un modèle purement ionique avec une excellente précision. Une autre conséquence est le faible effet du champ des ligands, qui peut être considéré comme une perturbation de l'ion libre. Cet effet est de l'ordre de 500 cm^{-1}, contre 5000 à 30000 cm^{-1} pour les métaux de transition. Ainsi, contrairement aux métaux du bloc d, les niveaux d'énergie dans les complexes de lanthanides (III) sont très proches de ceux de l'ion libre. De ce fait, les propriétés spectroscopiques et magnétiques qui en découlent sont très peu influencées par le ligand organique coordiné au métal. Les ions lanthanides (III) sont des acides durs dans la classification de *Pearson* [57]. Ils interagissent préférentiellement avec des ligands durs, contenant par exemple des atomes d'oxygène donneurs (eau, carboxylates, phosphinates, phosphonates…). On parle de leur caractère « oxophile ». Les complexes ainsi formés sont généralement «labiles», impliquant un échange de ligands plus facile. Pour former des complexes stables en solution aqueuse, les ligands doivent posséder des atomes donneurs qui puissent déplacer les molécules d'eau fortement liées à l'ion Ln(III). Les donneurs durs anioniques de types carboxylates, phosphinates ou phosphonates lient fortement les ions trivalents. Parmi les donneurs neutres, les amines polarisables sont préférées aux oxygènes des éthers.

La forte acidité au sens de *Lewis* des ions Ln(III) conduit également à l'activation des molécules d'eau coordinées au centre métallique, donnant lieu à la formation, à pH basique, d'hydroxocomplexes insolubles $Ln(OH)_3$.

II.2.1.4 Interaction métal - ligand

Le caractère non directionnel de l'interaction métal - ligand se traduit par une faible préférence stéréochimique dans la coordination. Par conséquent, les nombres de coordination ainsi que leurs géométries associées sont essentiellement contrôlés par des facteurs stériques et électrostatiques [58]. D'un point de vue électrostatique, ces ions très durs vont accommoder un grand nombre [59, 60] de petits ligands de façon à minimiser l'énergie électrostatique et à satisfaire leur demande électronique. D'autre part, les contraintes stériques vont avoir une très grande influence sur la sphère de coordination. Un ligand multidentate donné, peut imposer une coordination particulière autour de l'ion en stabilisant le complexe par effet chélate. En solution, les nombres de coordination sont plus difficiles à prévoir [61]. En effet, l'acide dur qu'est l'ion Ln(III) va compléter sa sphère de coordination en se liant à des molécules de solvant ou des anions (eau, chlorure, hydroxyde ...) si le nombre d'atomes donneurs du ligand est trop petit ou sa densité électronique trop faible. Très souvent, on observe une décroissance globale du nombre de coordination avec le rayon ionique. En particulier, de nombreuses études ont montré que dans l'eau, les ions lanthanides du début de la série (Ln = La - Nd) adoptent un nombre de coordination de 9, alors que les ions métalliques les plus petits (Ln = Tb - Lu) présentent préférentiellement une coordination de 8 et un équilibre entre des nombres de coordination de 8 et de 9 est observé pour Ln = Nd -Tb [62]. La décroissance systématique du rayon ionique observé le long de la série (de Ln = La à Ln = Lu), liée à une contraction progressive des orbitales 5s et 5p et appelée «contraction lanthanidique» [63] peut expliquer cette tendance. Mais cette variation reste très faible (contraction de 15% entre La et Lu et d'environ 1% entre deux ions successifs). Il devient par conséquent très difficile de concevoir un récepteur spécifique d'un ion Ln(III) donné. Les ions lanthanides ont la possibilité de s'adapter à différents environnements et *Bünzli* [61] les surnomme les _caméléons' de la chimie de coordination (Figure 2).

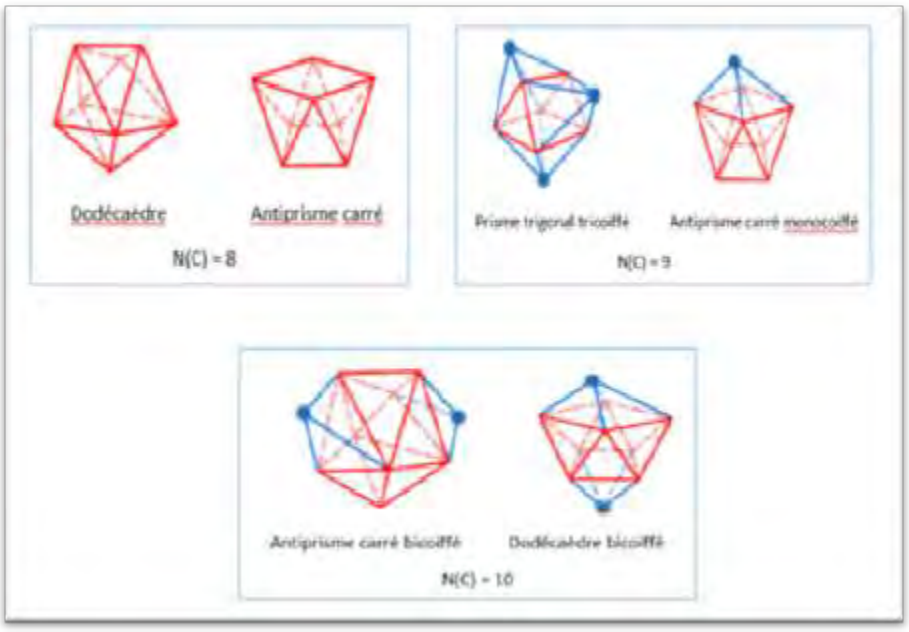


Figure 2 : Polyèdres de coordination usuels des ions lanthanides(III) avec leur nombre de coordination.

II.2.1.5 Principe de transfert de charges et minimisation de l'énergie

Le concept de dureté chimique a été défini par Pearson en 1963 [65], en relation avec une étude de la réaction générale acide – base de Lewis:

$$A + :B \rightleftharpoons A:B$$

où A est un acide de Lewis, ou accepteur d'électrons, et B est une base, ou donneur d'électrons. En 1963, Pearson classe les acides et les bases en deux catégories selon leur polarisabilité :

- ✓ Les acides durs et les bases dures qui sont difficilement polarisables.
- ✓ Les acides mous et les bases molles qui sont facilement polarisables

Il postule alors la préférence qu'ont les acides de Lewis à former des liaisons de coordination avec des ligands de même nature, c'est le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases): "les acides durs interagissent plus fortement avec les bases dures, les acides mous

avec les bases molles". Les interactions acides dur – base dure sont de nature principalement ionique et les interactions acide mou – base molle sont de nature principalement covalente.

II.2.1.5.1 Cas des ions lanthanides trivalents

Les cations lanthanides de degré d'oxydation III possèdent une densité de charge élevée et sont peu polarisables. Ils sont donc considérés comme des acides durs au sens de *Pearson* **[65]**. Ils interagissent préférentiellement avec des bases dures, comme les ions fluorures ou les molécules oxygénées, pour former des liaisons à caractère ionique. Par conséquent, la stabilité de ce type de complexes dépend essentiellement de la taille des cations. Ces cations ont notamment une forte affinité pour les molécules d'eau. Les ligands oxygénés chargés du type carboxylate sont capables de déplacer les molécules d'eau fortement liées aux cations trivalents et forment des complexes stables dans l'eau. L'interaction avec des atomes donneurs plus mous, comme l'azote, ou davantage le soufre, sera certes moins forte qu'avec des donneurs durs.

II.2.1.5.2 Compétition ligand dur / ligand mou en solvant aqueux

Les ions lanthanides et actinides se comportent comme des acides durs, ils sont octa ou nona hydratés, puisque l'eau est une base dure. Les sites donneurs des bases molles peuvent donc difficilement déplacer l'eau. Deux facteurs permettent cependant de favoriser l'interaction des bases molles avec les ions lanthanides (III) ou actinides (III):

- ✓ la pré – organisation des atomes donneurs mous sur le ligand: un ligand donneur mou polydendate formera des complexes plus stables qu'un ligand mou monodendate, car l'effet chélate se manifeste par une diminution de l'entropie lors de la formation du complexe [66]. En effet, lorsque le premier atome donneur se lie à l'ion métallique, les autres atomes donneurs ont une liberté de mouvement restreinte autour de l'ion, ce qui

diminue sensiblement leur entropie, comparativement à un nombre équivalent de ligands monodendates. De plus, l'effet sur le déplacement de l'eau devient beaucoup plus important, puisqu'un ligand polydendate requiert plusieurs sites de coordination autour du métal dans le complexe formé.

- ✓ la densité de charge sur l'atome donneur mou: plus la densité de charge est forte sur l'atome donneur mou, plus le complexe avec l'ion lanthanide est stable par rapport à l'ion lanthanide homologue. Ceci est attribué au caractère plus covalent de la liaison avec l'ion lanthanide [67].

3. Propriétés magnétiques des lanthanides (III)

II.2.1.6 Généralités sur le magnétisme

Les scientifiques *P. Curie*, *P. Weiss* et *P. Langevin* [68] ont élaboré les grandes théories physiques qui permettent la compréhension des propriétés magnétiques des matériaux mais ce sont les travaux de *Maxwell* sur l'électromagnétisme, la révolution quantique et le développement de la théorie de la matière qui ont relié les propriétés magnétiques à la nature de la matière [69]. Ainsi le comportement de la matière à l'échelle macroscopique est expliqué à l'échelle des molécules qui la constituent. L'étude de ces comportements est classée dans un domaine de recherche se situant à l'interface de la chimie (méthode de synthèse de la chimie de coordination), de la physique du solide (analyse et caractérisation des propriétés magnétiques) et d'une science des matériaux appelée magnétisme moléculaire [70]. Ce domaine de recherche s'intéresse à la conception, à la synthèse et à l'étude d'une nouvelle classe de matériaux magnétiques dont les propriétés peuvent être contrôlées. Ce domaine du magnétisme, largement étudié durant les 30 dernières années [71], s'intéresse aux matériaux magnétiques contenant des précurseurs moléculaires qui doivent posséder des propriétés intéressantes puisqu'une molécule peut avoir les comportements d'un aimant à l'échelle microscopique [72]. Défini comme étant un alliage dont une de ses propriétés est

d‘attirer le fer, un aimant est caractérisé par l‘existence de domaines magnétiques. En effet ces domaines sont indiqués par des ordres ferromagnétiques dans lesquels s‘entassent des moments magnétiques atomiques. Ainsi la notion d‘aimant est utilisée uniquement dans les interactions ferromagnétiques ou ferrimagnétiques.

Étudier le magnétisme des molécules revient à étudier leurs comportements face à une excitation magnétique extérieure. En effet ces comportements sont décrits par différents types d‘interactions que nous allons étudier suivants deux approches [73].

II.2.1.6.1 Approche classique

Dans cette approche, nous allons parler d‘un paramètre qui permet de mesurer le magnétisme des matériaux: la susceptibilité magnétique. Selon sa valeur et son signe, des notions fondamentales du magnétisme telles que le diamagnétisme et le paramagnétisme sont définies.

II.2.1.6.1.1 La susceptibilité magnétique

Tout corps placé dans un champ magnétique acquiert une aimantation M proportionnelle à l‘induction magnétique H et c‘est le coefficient de proportionnalité noté χ qui est appelé susceptibilité magnétique. Elle traduit la réponse des matériaux face à cette excitation. Cette susceptibilité est une grandeur algébrique qui, de par sa valeur et son signe, nous informe sur les propriétés magnétiques des composés. Elle est la somme de la contribution diamagnétique χ_{dia} qui ne dépend pas de la température et de la contribution paramagnétique χ_{para} qui en dépend (Figure 3). La susceptibilité magnétique est donnée par la relation suivante:

$$\chi = \frac{\overrightarrow{dM}}{\overrightarrow{dH}} = \chi_{dia} + \chi_{para}$$

Pour un système isotrope, elle est donnée par la relation suivante:

$$\chi = \frac{M}{H}$$

où M et H sont des grandeurs scalaires, H est l'amplitude du champ appliqué et M l'aimantation mesurée. χ s'exprime en $cm^3.mol^{-1}$.

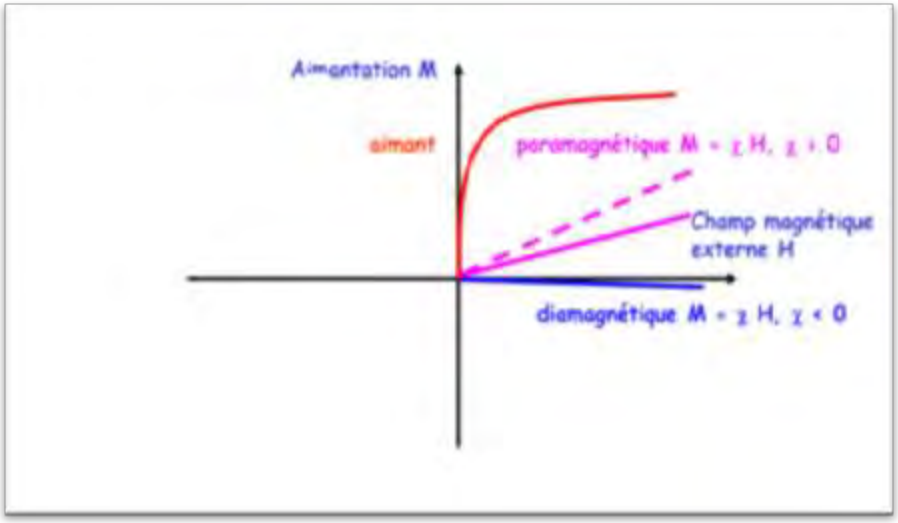


Figure 3 : Courbe d'aimantation des différents matériaux

II.2.1.6.1.2 Le diamagnétisme

C'est une propriété intrinsèque de la matière. Il est obtenu suite à l'interaction du cortège électronique face au champ appliqué. Elle est caractérisée par une susceptibilité magnétique faible, négative, indépendante de la température. Pour un système donné, cette susceptibilité est constante et se calcule généralement à l'aide des tables de Pascal [74]. Elle est la somme des contributions diamagnétiques de chacun des atomes, groupe d'atomes ou ions métalliques constituant le composé en corrigeant un certain nombre de facteurs tels que l'aromaticité, la liaison multiple etc…La valeur de cette susceptibilité est déterminée de deux façons:

- ✓ Soit à partir de la formule suivante:

$$\chi^{dia} = \Sigma n_i \chi_i^{dia} + \Sigma \varepsilon$$

Avec n_i le nombre d'atomes présents dans le composé, ε le facteur de correction et χ_i dia la contribution de chaque atome ou groupe d'atomes présents dans le composé.

- ✓ Soit par mesure expérimentale avec une grande précision des constituants non paramagnétiques du composé. Dans beaucoup d'ouvrages, cette valeur est estimée à partir de la relation:

$$\chi^{dia} = K.M.10^{-6} \ (cm^3.mol^{-1})$$

où K = 0,46 est une constante; M est la masse molaire de la molécule.

II.2.1.6.1.3 Le paramagnétisme

Contrairement au diamagnétisme, le paramagnétisme est la propriété des molécules ou ions comportant des électrons non appariés. Du fait de ces derniers, ces molécules ou ions possèdent un moment magnétique de spin dû à la rotation des électrons autour d'eux - mêmes (moment de spin: S) et un autre issu du mouvement des électrons autour du noyau appelé moment magnétique orbitalaire noté (moment orbital: L). Le paramagnétisme qui est né de ces moments a une valeur de susceptibilité paramagnétique χ_{Para} positive et supérieur en valeur absolue à celle obtenue pour un comportement diamagnétique [74]. Face à l'action d'un champ magnétique extérieur, les composés paramagnétiques acquièrent une aimantation qui s'oriente dans le sens du champ appliqué. Cette orientation dépend de la température et confère au composé un moment magnétique permanent. En l'absence d'interaction entre les spins et les orbitales, la susceptibilité d'un composé paramagnétique varie en fonction de la température selon la loi de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

où C est la constante de curie définie par:

$$C = N^2 g^2 \mu^2 s(s+1) / 3k$$

où g est le facteur gyromagnétique, μ est le magnéton de Bohr et k la constante de Boltzmann.

Cette relation montre que cette susceptibilité est inversement proportionnelle à la température. L'allure de la courbe représentative de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température est une droite dont la pente représente la constante de Curie. Cependant notons que la dépendance de la susceptibilité en fonction de la température s'explique par le fait qu'en présence de champ magnétique, les moments magnétiques tendent à s'aligner dans le sens du champ alors que l'agitation thermique tend à annuler cet alignement. A basse température, les moments magnétiques des différents centres ont tendance à s'aligner dans le sens du champ du fait que l'agitation thermique est minimale. Cette situation est contraire dans le cas où l'agitation thermique est élevée (**figure 4**).

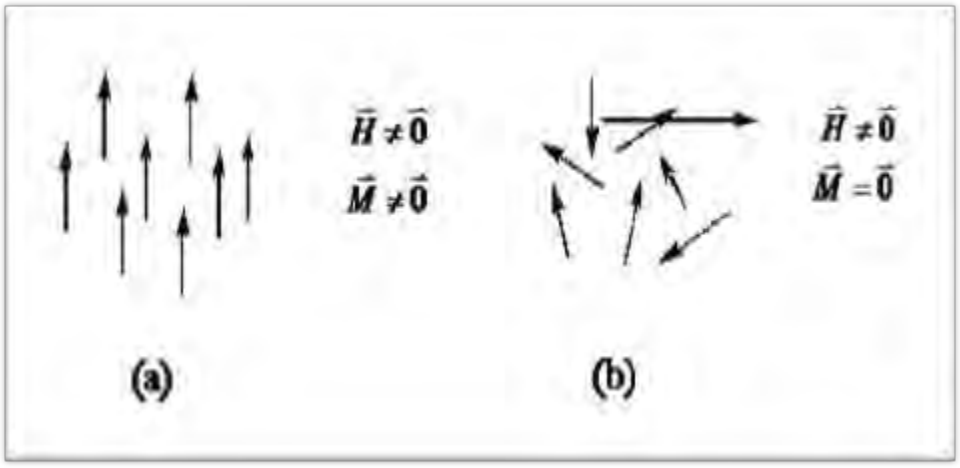


Figure 4 : Moments magnétique d'un matériau para magnétique en présence d'un champ magnétique : (a) basse température, (b) haute température

Ces systèmes paramagnétiques peuvent aussi être décrits par le produit χT constant.
En général, dans la matière, les moments magnétiques (spin et orbitale) ne sont pas libres. Ils interagissent entre eux. Cette interaction qui est l'aimantation moyenne est due à l'ensemble de tous les autres spins. Le passage d'un comportement indépendant à un comportement

coopératif est associé à une température caractéristique. Cette interaction est vue comme une perturbation du système et est décrite par la loi de Curie – Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T-\theta}$$

La constante de *Weiss* θ s'exprime en kelvin et est intrinsèque au matériau. La courbe représentative de la susceptibilité magnétique de ces composés obéissant à cette loi de Curie - Weiss est une droite qui coupe l'axe des abscisses à une température θ (Figure 5). L'étude du signe et de la valeur de θ donne des informations sur la nature des interactions qui existent entre les différents moments [74].

Si θ = 0, les interactions sont simplement considérées comme inexistantes. Il n'y a pas d'ordre à longue distance dans ce cas le composé obéit à la loi de curie $\chi = C/T$.

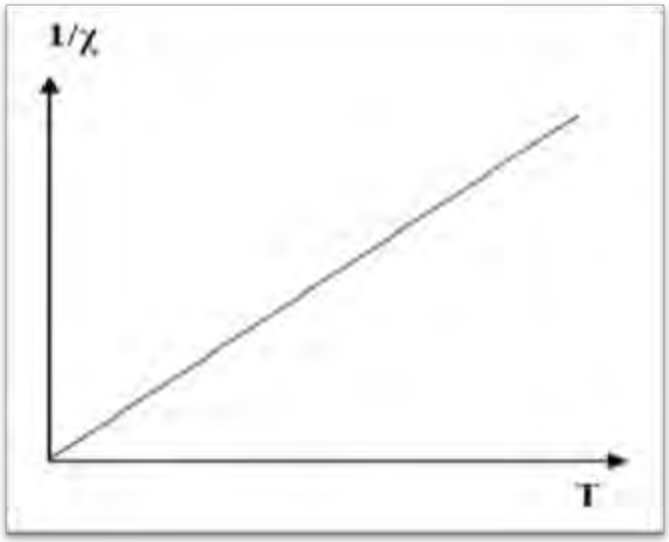


Figure 5 : Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé paramagnétique.

Si θ > 0, on parle d'interaction **ferromagnétique**. Dans ce cas, on a un alignement parallèle de spins dans le même sens du champ appliqué qui se propage à longue distance au sein du matériau. Ces interactions confèrent à la matière le comportement d'un aimant en

dessous d‘une température dite de Curie (*Tc*) : une température qui caractérise le passage d‘un comportement ferromagnétique à un comportement paramagnétique [74]. Pour ces composés, la courbe représentative de l‘inverse de la susceptibilité en fonction de la température est représentée dans la figure 6:

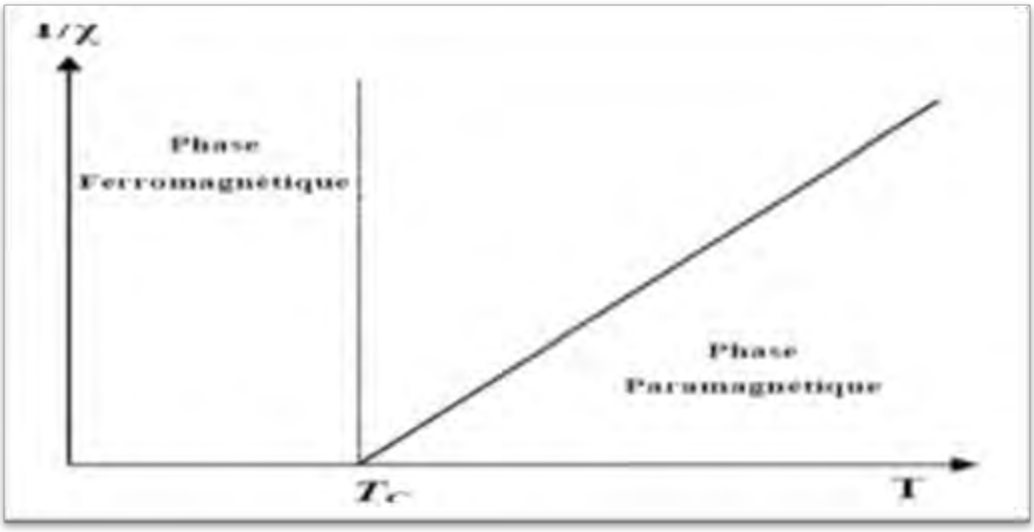


Figure 6 : Évolution de l’inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferromagnétique

Si $\theta < 0$, une interaction de type **antiferromagnétisme** est observée. Dans ce cas le composé suit la loi de Curie – Weiss et les spins s‘arrangent de façon antiparallèle. Ce comportement des moments magnétiques disparaît en dessous d‘une certaine température dite de Néel: température qui caractérise le passage d‘un comportement antiferromagnétique au comportement paramagnétique [75]. Pour ces composés antiferromagnétiques, la courbe représentative de l‘inverse de la susceptibilité en fonction de la température est représentée dans la figure 7.

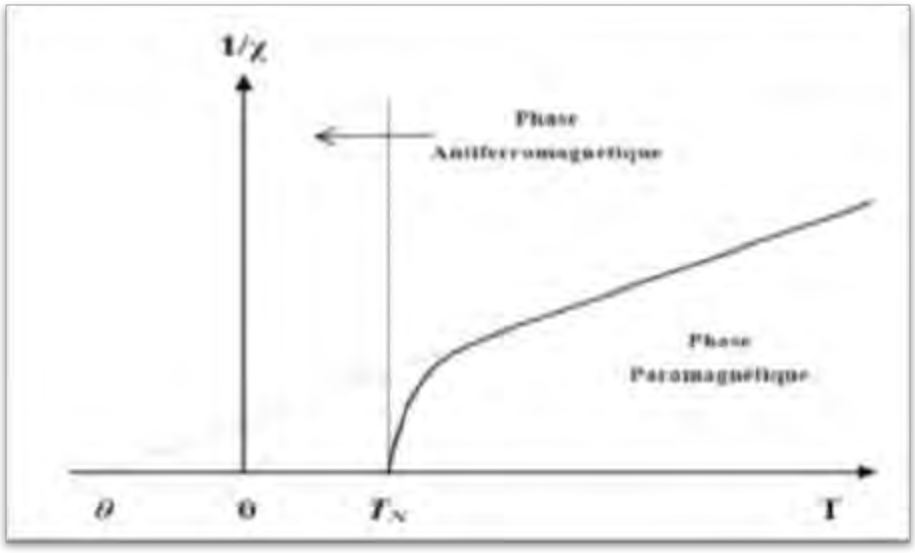


Figure 7 : Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé antiferromagnétique

La matière peut présenter un comportement **ferrimagnétique** et un cas particulier d'interaction antiferromagnétique est observé. Ce comportement est obtenu lorsqu'on met deux spins différents au sein d'un même système dans lequel, le spin total est non nul. En dessous d'une certaine température critique, ces matériaux sont différents de ceux ferromagnétiques. Ils présentent une aimantation spontanée en dessous de la température de Curie et ils obéissent à la loi de Curie – Weiss en dessus de cette température. L'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferrimagnétique est représentée dans la figure 8.

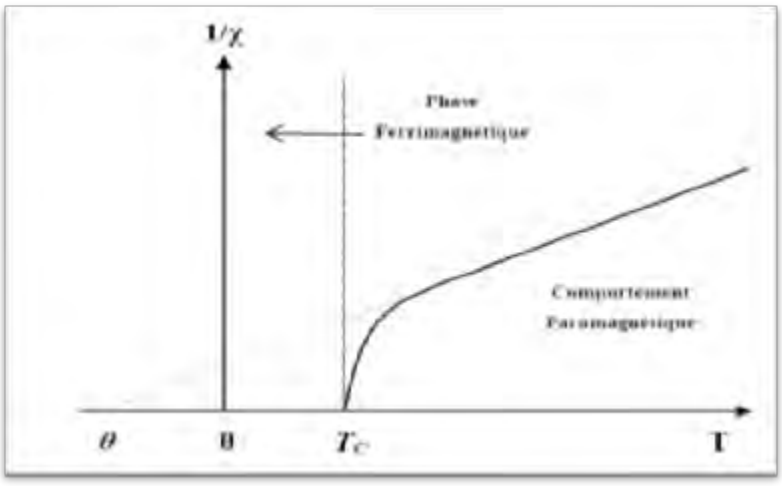


Figure 8 : Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferrimagnétique

II.2.1.6.2 Approche quantique

Cette approche est basée sur l'étude du mécanisme d'interaction entre les différents sites magnétiques [76]. Ces types d'études se trouvent ranger dans le domaine du magnétisme moléculaire. En effet les propriétés magnétiques de ces systèmes sont décrites par un *Hamiltonien* de spin (*H*) qui est phénoménologique . Celui – ci est la somme d'un *Hamiltonien* de spin qui doit prendre en compte les interactions entre le champ magnétique et les spins (effet *Zeeman*) et d'un autre qui décrit les interactions entre les spins (effet *Heisenberg*). Pour un système isotrope, il est donné par la relation: $H = H_{zee} + H_{ech}$

L'*Hamiltonien Zeeman* se développe selon la relation: $H_{zee} = \mu g S H$

où μ est le magnéton de *Bohr*, g le rapport gyromagnétique de l'électron libre et *S* l'opérateur du moment de spin tel que :

$$S = \Sigma Si$$

L' Hamiltonien d'échange ou effet *Heisenberg* s'écrit [77]:

$$H_{ech} = -2jS_AS_B$$

Il rend compte des interactions qui s'établissent entre les centres magnétiques A et B de spin respectif S_A et S_B. ***J*** est appelée constante de couplage ou d'échange ; elle a la dimension d'une énergie. Son signe nous renseigne sur le type d'interaction existant entre deux spins. Si ***J*** > 0, les interactions seront ferromagnétiques et si ***J*** < 0, elles seront antiferromagnétiques [78]. Dans les deux cas la susceptibilité est donnée par la relation de *Bleaney - Bowers*:

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{3kT(3+e^{-\frac{J}{kT}})}$$

De manière fréquente, dans le domaine du magnétisme moléculaire, le produit χT en fonction de la température est représenté car il offre un aperçu rapide de la nature des interactions. Tandis qu'une loi de Curie ($J = 0$) se traduit par un produit χT constant. L'existence d'interactions ferromagnétiques ($J > 0$) induit une croissance de χT alors que les interactions antiferromagnétiques ($J < 0$) induisent une décroissance de χT (figure 9).

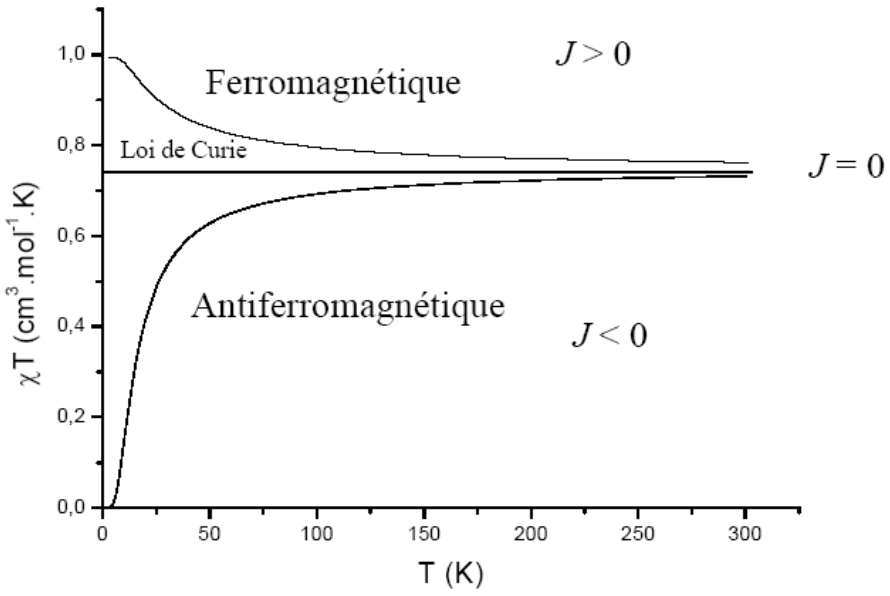


Figure 9 : Variation du produit χT en fonction de la température pour deux spins couplés

Le cas étudié précédemment est un cas bien particulier, cependant les représentations des comportements magnétiques restent globalement les mêmes pour tous les systèmes.

L'allure des courbes sur la figure 9 est donc caractéristique des interactions prédominantes au sein d'un matériau. Dans le cas d'étude générale de composés magnétiques possédant n centres paramagnétiques, l'*Hamiltonien* d'échange s'écrit:

$$\hat{H}_{Ech} = -2\sum_{j>i=1}^{n} J_{ij}\hat{S}_i\hat{S}_j$$

Avec J_{ij} constante d'échange entre les centres i et j de spin Si et Sj. Dans ce cas, l'équation de *Van Vleck* s'écrit:

$$\chi T = \frac{Ng^2\beta^2\sum_{S_T}(\sum_{S_T} M_{S_T}^2)\exp(\frac{-E(S_T)}{kT})}{k\sum_{S_T}(2S_T+1)\exp(\frac{-E(S_T)}{kT})}$$

où S_T est le spin total de l'état considéré et $E(S_T)$, son énergie. Cette dernière équation sera utilisée pour la modélisation des comportements magnétiques des composés étudiés. Il faudra alors déterminer les différents états de spin accessibles par le système considéré ainsi que les différentes interactions entre les centres paramagnétiques pour exprimer les différentes constantes de couplage. Bien entendu plus le nombre de centres métalliques sera grand, plus les calculs seront lourds à mener.

II.2.1.7 Propriétés des lanthanides

Une propriété caractéristique des cations lanthanides trivalents, est leur paramagnétisme résultant de la présence d'au moins un électron non - apparié dans leurs orbitales 4f. Seuls les cations lanthane ($4f^0$) et lutécium ($4f^{14}$) sont diamagnétiques. Pour les éléments de transition 3d, le paramagnétisme est déterminé uniquement par le moment spin, la contribution angulaire orbitalaire du moment magnétique de l'ion étant annulée par l'interaction avec le champ environnant des ligands. Dans ce cas, le maximum du paramagnétisme coïncide avec le nombre maximum d'électrons non appariés dans les

orbitales 3d. Pour les ions lanthanides, l'interaction spin - orbite est importante ce qui implique un couplage fort entre le moment orbitalaire *L* et le moment angulaire de spin *S*.

Le moment magnétique de l'ion libre pour un état j est donné par:

$$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+J)} \qquad (1)$$

où *J* est le nombre quantique associé au moment cinétique total et g le facteur de dédoublement de *Landé* pour l'électron définis par:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}\ et\ |L-S| \leq J \leq |L+S|\ et\ g = \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \qquad (2)$$

Ces complexes de nombre de coordination pouvant varier de 3 à 14 à l'état solide et de 8 à 9 en solution, présentent des liaisons métal - ligand décrites par un modèle purement électrostatique avec une excellente précision. Dès lors, la formation de liaison chimique impliquant les électrons f est impossible et les niveaux d'énergie des complexes de Ln^{3+} ainsi que leurs propriétés optico – magnétiques seront proches de ceux de l'ion libre. L'étude des propriétés magnétiques de ces complexes qui nous intéressent particulièrement sont directement liées à la nature et à l'énergie des micro - états du multiplet fondamental $^{2s+1}L_J$ de chaque ion [79]. Ces ions possèdent en effet un moment magnétique plus intense par rapport aux métaux 3d et une forte anisotropie intrinsèque sauf le gadolinium (III) qui est isotrope et l'europium dont l'état fondamental est non magnétique [75]. L'anisotropie est caractérisée par le tenseur symétrique d'ordre 2 appelé tenseur g ou tenseur de Landé qui relie le moment angulaire total et le moment magnétique entre eux tel que :

$$\mu = -\, g\, \mu_B\, J$$

où g (g_x, g_y et g_z) caractérisent la forme et l'amplitude de l'anisotropie. Malgré la non colinéarité du moment magnétique et du moment angulaire total J, il est possible d'évaluer, de façon effective, l'intensité du moment magnétique en projetant ce dernier dans la direction de J. Le moment magnétique effectif est ainsi donné par:

$$\mu = -g_J \mu B J \; avec \; g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \; et \; son \; intensité \; par :$$

$$\mu_{eff} = g_J \mu \beta \sqrt{J(J+1)}$$

Ainsi le terme spectroscopique, les valeurs associées de g_J, du moment magnétique effectif μ_{eff} et du produit χT de chaque ion lanthanide sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Table des valeurs de gJ, μeff et de χT des termes spectroscopique d'ion Ln(III).

Symbole	Terme spectroscopique	g_J	μ_{eff} (μ_B)	$\chi_M T$ ($cm^3.K.mol^{-1}$)
Ce^{3+}	$^2F_{5/2}$	6/7	2, 54	0, 80
Pr^{3+}	$^3H_4$	4/5	3, 58	1, 60
Nd^{3+}	$^4F_{9/2}$	8/11	3, 62	1, 64
Pm^{3+}	$^5I_4$	3/5	2, 68	0, 90
Sm^{3+}	$^6H_{5/2}$	2/7	0, 85	0, 09
Eu^{3+}	$^7F_0$	0	0	0, 00
Gd^{3+}	$^8S_{7/2}$	2	7, 94	7, 88
Tb^{3+}	$^7F_6$	3/2	9, 72	11, 82
Dy^{3+}	$^6H_{15/2}$	4/3	10, 65	14, 17
Ho^{3+}	$^5I_8$	5/4	10, 61	14, 07
Er^{3+}	$^4I_{15/2}$	6/5	9, 58	11, 48
Tm^{3+}	$^3H_6$	7/6	7, 56	7, 15
Yb^{3+}	$^2F_{7/2}$	8/7	4, 54	2,57

Dans les complexes d'ion Ln(III), l'anisotropie magnétique observée est issue de l'accommodation de la densité 4f face à la perturbation provoquée par le champ des ligands. Cette anisotropie magnétique reste donc caractérisée par le tenseur g qui possède maintenant une orientation bien définie dans le repère de la molécule considérée. Ainsi il est possible de déterminer la susceptibilité magnétique de ces complexes en utilisant l'opérateur de *Zeeman* et d'étudier les différents types d'interaction qui existe au sein du complexe (figure 10). Sous l'effet d'un champ magnétique appliqué, l'état fondamental $^{2S+1}L_J$ se divise en 2J+1 composants où J varie de –J à +J.

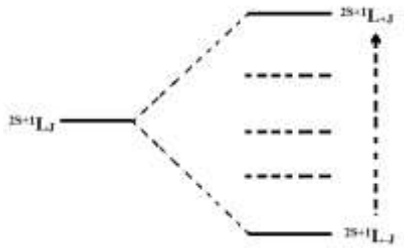


Figure 10 : L'éclatement de l'état fondamental sous l'action du champ magnétique appliqué

Il est donc possible de déterminer la susceptibilité magnétique de ces complexes en utilisant l'opérateur de *Zeeman* et d'étudier les différents types d'interaction qui existent au sein du complexe. Cette étude peut se faire en interprétant les variations du produit χT en fonction de la température et celle de l'aimantation M en fonction de l'excitation magnétique appliquée.

4. Propriétés spectroscopiques des lanthanides (III)

Les propriétés spectroscopiques uniques (bandes d'émission intense et forte avec une pureté de couleur élevée et un rendement quantique élevé) des lanthanides en font de bons candidats pour l'utilisation comme bio - marqueurs ou détecteurs sélectifs. L'attractivité des lanthanides en tant qu'agents d'imagerie futurs ainsi que l'intérêt récent pour leur utilisation potentielle dans les milieux biologiques, a augmenté la nécessité de comprendre le comportement des lanthanides en présence d'autres ions ou dans des milieux ioniques. La complexité des milieux biologiques, la diversité et la variabilité des ions qui y sont présents rendent importante l'étude de toute interaction entre le milieu et les ions métalliques.

Tous les ions lanthanides, excepté La(III) et Lu(III) (de configurations respectives $4f^0$ et $4f^{14}$) sont luminescents. Les transitions f - f sont théoriquement interdites par les règles de sélection électrique dipolaire (règle de Laporte et règle du spin). En pratique, le couplage des états électroniques avec les états vibrationnels et les mélanges de fonctions d'ondes de

différents nombres quantiques J ou de différentes parités atténuent cette interdiction. De ce fait, les ions lanthanides ont des coefficients d'extinction molaire faibles (entre 1 et 10 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) et certains ions présentent une durée de vie de luminescence longue (de l'ordre de la milliseconde pour les ions Eu(III) et Tb(III). Nous avons vu précédemment que du fait du blindage des électrons 4f, le champ cristallin a une faible influence sur les orbitales 4f. Ainsi, la longueur d'onde d'émission du métal est indépendante du ligand organique utilisé et n'est pratiquement pas déplacée. Par ailleurs, l'absorption et l'émission sont quasi–monochromatiques. L'efficacité de la luminescence des ions Ln(III) est liée à la différence d'énergie entre les niveaux excités et le niveau fondamental: plus la différence d'énergie est faible, plus les processus de retour à l'état fondamental (que nous nommerons "désexcitation", par la suite) non radiatifs sont probables. Le diagramme partiel d'énergies de certains ions Ln(III) aqueux, est représenté (Figure 11). Les ions Tb(III) et Eu(III) ont des temps de vie raisonnables (autour de la milliseconde) et émettent dans le visible: vert λ_{em}= 550 nm et rouge λ_{em}= 620 nm, respectivement. De ce fait, ce sont les ions les plus utilisés pour l'application comme sondes luminescentes pour l'analyse et le diagnostic biomédical. Dans une moindre mesure, Sm(III) (orange λ_{em} = 590 nm) et Dy(III) (jaune – orange λ_{em} = 570 nm) sont également employés. L'utilisation des ions émettant dans l'infrarouge (Nd(III) : λ_{em} = 1065 nm, Er(III) : λ_{em} = 1550 nm et Yb(III) : λ_{em} = 978 nm), délaissée il y a quelque temps, est aujourd'hui en plein essor. Initialement utilisés dans le développement de fibres optiques, de lasers et d'amplificateurs pour les télécommunications, [80, 81] ils suscitent aujourd'hui un intérêt remarquable pour le développement de sondes luminescentes pour l'analyse biomédicale. En effet, une émission dans l'infrarouge permet de s'affranchir de l'absorption de l'eau et du milieu biologique qui deviennent transparents aux longueurs d'ondes supérieures à 900 nm. Cela permet ainsi d'explorer des tissus beaucoup plus profonds (20 cm au lieu de quelques millimètres). L'ion Gd(III), en revanche, est peu utilisé car son émission

dans l'ultraviolet interfère avec les processus d'absorption ou d'émission des composés organiques et biologiques.

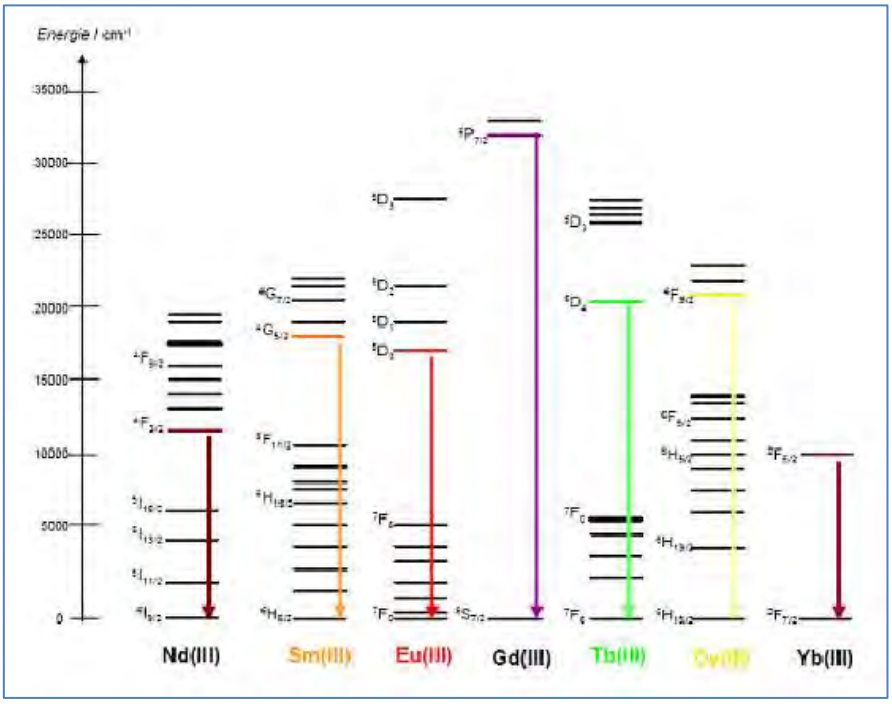


Figure 11 : Diagramme partiel d'énergie pour les ions Ln(III) aqueux: Principaux niveaux luminescents (en couleur) et leurs niveaux fondamentaux.

La luminescence est une des propriétés remarquables de certains lanthanides [82]. Lorsqu'un lanthanide entouré de ligands (oxyde ou molécule) est excité, il peut y avoir transfert de l'excitation du ligand vers un état excité de l'ion lanthanide qui se désexcite en émettant de la lumière, de couleur différente en fonction de l'élément (utilisation dans les écrans d'affichage de téléviseurs). C'est une application importante des lanthanides. Pour l'absorption, le champ des ligands n'ayant pas une forte influence sur les niveaux d'énergie, les raies d'absorption sont fines, on peut s'en servir pour calibrer les spectromètres (raies de l'holmium notamment) [83].

Pendant de nombreuses années, la luminescence des ions lanthanides était presque exclusivement réservée aux ions qui émettaient dans la région visible comme l'europium (III) et le terbium (III). Ces ions ont une durée de vie de luminescence de l'ordre de la

milliseconde. La séparation résolue dans le temps de l'émission centrée sur les lanthanides de la lumière diffusée et de la fluorescence de fond, a permis le développement de techniques d'imagerie. Un exemple de ce type est la dissociation qui favorise le dosage par fluoroimmunodosage de lanthanide DELFIA (Dissociation - Enhance lanthanide Fluorescence(TRF) Intensity technology, (Figure 12) [84, 85], qui a été appliqué aux protéines hormonaux [67, 68].

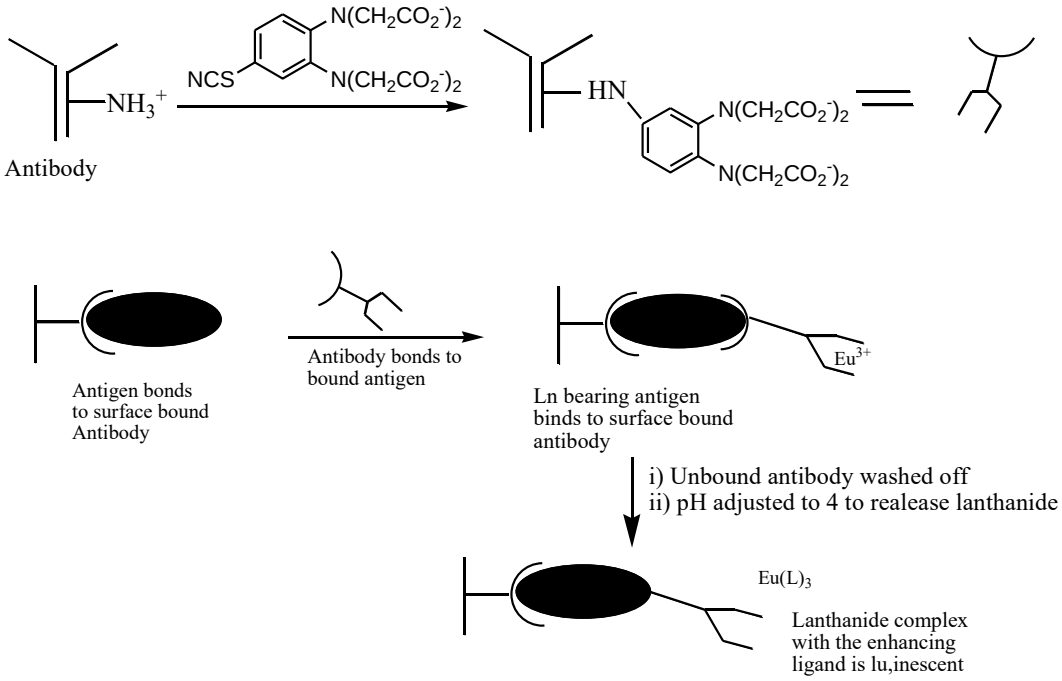


Figure 12 : Dosage par fluoroimmunodosage de lanthanide

L'europium est le premier lanthanide à être étudié en solution. *Freed* et al. [86] ont découvert que les intensités relatives des lignes d'émission spectrale exposées par l'europium (III) étaient affectées par le solvant dans lequel il a été étudié, et par la suite *Weissman* [87] a découvert que ces complexes exhibaient une luminescence intense lors de l'irradiation par la lumière UV. Cependant, ce n'est qu'en 1960 que le terbium (III) et l'europium (III) furent enfin étudiés en détail [88, 89]. Ils possèdent de longues durées de luminescence de l'ordre de la milliseconde, contrairement à celle des espèces biologiques (c'est - à - dire organiques) qui présentent des durées de vie de quelques nanosecondes, en raison des processus dans lesquels

la luminescence peut être désactivée. Dans certains systèmes, les états excités d'europium peuvent être désactivés de manière non radiative par un transfert de charges métalliques (LMCT) ou photoinductique (PET), en réduisant l'europium (III) en europium (II) (f^6 à f^7). L'efficacité de ce type de transfert d'électrons est régie par la grandeur de l'énergie libre du processus de transfert d'électrons (DGET) et la proximité du donneur et de l'accepteur [90]. Généralement, plus le donneur et l'accepteur sont proches, plus il est probable que le taux de transfert d'électrons soit similaire à celui de l'absorption des photons, et plus il est probable que l'absorption des photons soit entravée. L'europium émet de la lumière avec des maximas d'émission principaux se produisant à 595 et 615 nm, tandis que le terbium émet à des longueurs d'onde de 480 et 545 nm.

5. Approche thermodynamique de la complexation des lanthanides (III)

Dans cette partie nous allons faire un bilan des propriétés thermodynamiques des complexes de lanthanides (III) avec des ligands neutres et chargés à atomes donneurs oxygénés et azotés dans l'eau et dans les solvants organiques. Ainsi, nous allons voir quels sont les paramètres thermodynamiques (entropie ou enthalpie) qui gouvernent la complexation des lanthanides (III) dans ces différents milieux avec des exemples bien choisis.

II.2.1.8 Comportement dans l'eau

Comme nous l'avons vu précédemment, les cations lanthanides (III) sont des acides de Lewis durs, par conséquent, ils se lient fortement à des bases dures telles que l'oxygène ce qui explique leur forte affinité pour les molécules d'eau. Ceci implique donc des valeurs d'enthalpie d'hydratation élevées qui diminuent du La^{3+} (–3326 kJ. mol^{-1}) au Lu^{3+} (–3759 kJ. mol^{-1}) [91]. Les énergies libres et les enthalpies d'hydratation des lanthanides trivalents ont approximativement une dépendance linéaire avec le rayon ionique du cation ce qui traduit une

augmentation de l'interaction ion - dipôle avec l'augmentation de la densité de charge du cation (Tableau 5).

Tableau 5 : Valeurs des énergies libres de Gibbs, d'enthalpies standards et d'entropie standards d'hydratation (ΔG_{0hyd}, ΔH_{0hyd}, ΔS_{0hyd}) des ions lanthanides à 298 K.

Ln(III)	ΔG^0_{hyd} (KJ.mol^{-1})	ΔH^0_{hyd} (KJ.mol^{-1})	ΔS^0_{hyd} (KJ.mol^{-1})
La	–3193	–3326	–445
Ce	–3240	–3380	–471
Pr	–3278	–3424	–480
Nd	–3311	–3454	–481
Pm	–3341	–3482	–473
Sm	–3370	–3512	–475
Eu	–3397	–3538	–473
Gd	–3424	–3567	–491
Tb	–3450	–3600	–504
Dy	–3481	–3634	–513
Ho	–3510	–3363	–515
Er	–3537	–3692	–520
Tm	–3563	–3717	–517
Yb	–3587	–3740	–514
Lu	–3609	–3759	–503

L'entropie d'hydratation est plus négative pour les lanthanides lourds (Tb–Lu) que pour les plus légers : Les premiers, étant plus durs, induisent en effet une structuration plus forte du solvant.

Dans l'eau, la complexation des cations lanthanides trivalents Ln (III) avec un ligand L peut être décomposée selon deux étapes [92, 93]. La première étape correspond à la désolvatation des deux entités impliquées dans le processus de complexation à savoir le ligand L et le cation métallique Ln^{3+} (schéma 1) (Réaction 1). La deuxième étape met en jeu l'association des deux partenaires L et Ln^{3+} partiellement désolvatés (schéma 1) (Réaction 2). Les paramètres thermodynamiques de ces deux réactions ne sont pas accessibles expérimentalement, mais la décomposition de la réaction de complexation en ces deux étapes permet de mieux comprendre la réaction globale.

$$Ln(H_2O)_n^{3+} + L(H_2O)_p^{x-} \leftrightharpoons Ln(H_2O)_m^{3+} + L(H_2O)_q^{x-} + (n - m + p - q)H_2O$$

Réaction 1 : réaction de déshydratation

Réaction 1 : réaction de déshydratation

$$Ln(H_2O)_n^{3+} + L(H_2O)_p^{x-} \rightleftharpoons LnL(H_2O)_{n+p}^{3-x}$$

Réaction 2 : réaction d'association

Schéma 1 : Complexation des ions lanthanides (III) dans l'eau

La complexation implique la déshydratation partielle des entités L et Ln^{3+} ce qui entraîne une entropie positive ($\Delta rS_{0desh} > 0$) c'est–à–dire une augmentation du désordre par le déplacement des molécules d'eau. Cette déshydratation implique également une enthalpie défavorable ($\Delta rH_{0desh} > 0$). L'association du cation et du ligand déshydratés est favorable d'un point de vue enthalpique ($\Delta rH_{0ass} < 0$) et implique par contre une entropie négative ($\Delta rS_{0ass} < 0$). Les effets entropiques sont associés aux degrés de liberté à la fois du ligand et de l'ion métallique et consistent aussi bien en l'entropie translationnelle liée aux solutés impliqués lors de la complexation qu'à des formes internes de l'entropie liées à la liberté de rotation et de vibration des solutés [94, 95]. Les changements enthalpiques ΔrH_{0c} et entropique ΔrS_{0c} globaux reflètent la somme de ces contributions opposées à savoir la déshydratation et l'association du ligand et du cation lanthanide. Par conséquent, la stabilité des complexes formés entre les cations lanthanides et les ligands organiques dans l'eau dépend de nombreux paramètres:

- L'hydratation de l'ion métallique libre, du ligand libre et du complexe,
- La force de l'interaction électrostatique entre le cation acide et les atomes donneurs basiques du ligand,
- L'entropie translationnelle corrélée au changement du nombre d'espèces diffusant à travers la solution.

- L‘entropie interne liée à la perte de degré de liberté translationnel, vibrationnel et rotationnel du ligand lors de sa coordination à l‘ion métallique.

II.2.1.9 Complexation des ions lanthanides trivalents avec les ions carboxylates

Dans ce domaine, beaucoup de travaux ont été axés sur la conception et l'assemblage des acides carboxyliques [96, 97], β – dicétone [98], cryptands [99, 100], calixarènes [101, 102], podands [103, 104], ligands hétérocycliques et protéines. La complexation des lanthanides Ln(III) par des acides carboxyliques est assez récente, puisque les premières études datent de la fin des années 1980 et présentent un grand intérêt du point de vue théorique et pratique à savoir la coordination, l‘environnement des ions lanthanides et le mode de coordination des ligands.

II.2.1.10 Mode de coordination des fonctions carboxylates

L‘ion carboxylate est très versatile dans son mode de coordination (schéma 2).

Le symbole utilisé est alors η.

η^a : L‘oxygène 1 coordine « a » métal (aux).

η^b: L‘oxygène 2 coordine « b » métal (aux).

μ_c : c, le nombre total de métaux coordinés à la fonction carboxylate.

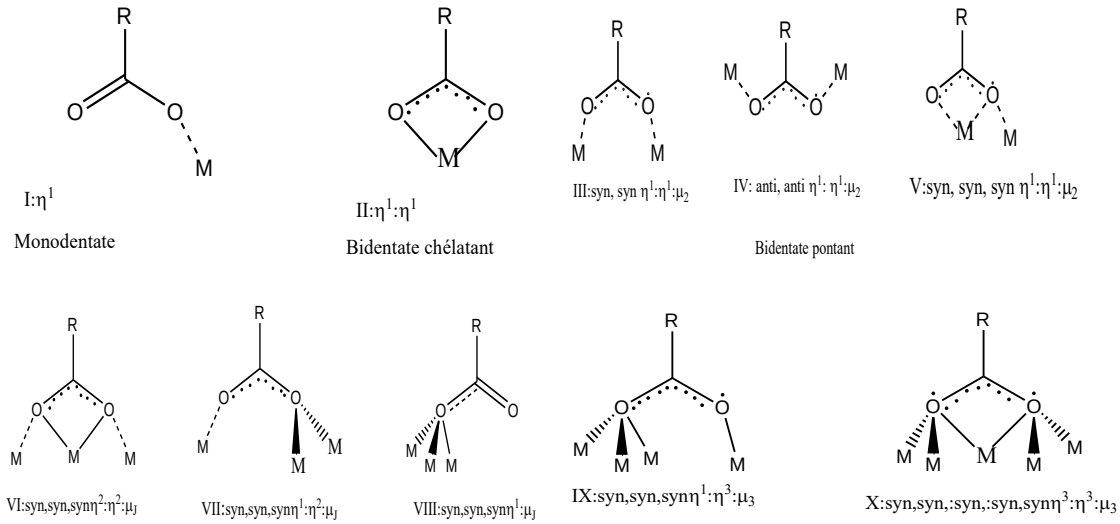


Schéma 2 : Les différents modes de coordination des fonctions carboxylates.

D'après la théorie VSEPR :

- ✓ La géométrie autour de l'atome de carbone est de type trigonale ;
- ✓ La géométrie autour de l'atome d'oxygène de la fonction carbonyle (liaison double + doublets libres) est aussi de type trigonal.
- ✓ Les oxoanions tétraédriques ont été étudiés depuis plusieurs années tant par *Hathaway* [105, 106], les groupes *Potier* [107, 108] et *Loginov* [109].

Ces oxoanions ont la particularité d'avoir deux groupements carboxylates qui peuvent être coplanaires ou pas et ceci implique différents types de coordination. L'étude de l'ion carboxylate, en tant que ligand, a été initiée dans notre laboratoire depuis maintenant quelques années et les résultats obtenus ont permis de confirmer la nature mono, bi, tri et tétrachélatante de ces oxoanions ainsi que sa nature bi – unidentate pontant, ce qui permet la formation de polymères de composés de coordination [110, 111]. Les données infrarouges de ces complexes corroborant l'ancienne théorie proposée par *Alcock* [112], permettent de déterminer le mode de coordination des ligands carboxylato des anions $RCOO^-$ en fonction de la valeur de ($\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$). Le ligand carboxylate peut adopter deux modes différents de coordination:

- Il peut former une chélation par deux atomes d'oxygène liés au même centre métallique Ln_1 et un pont par l'atome d'oxygène coordiné au deuxième centre métallique Ln_2. Ceci nous donne un mode de coordination « bidentate chélatant – pontant».
- Il peut avoir, par le biais des deux atomes d'oxygène liés à deux centres métalliques différents, le mode de coordination « bidentate pontant».

Ces modes de coordinations sont observés par *Li* [113] en 2001, en étudiant la structure [Eu (α–furoate)$_3$·2H_2O]·NO_3 (4,4'– Hbpy) et par *Zheng Wang* [114] en présentant la structure [Eu_2(NDC) $(DMF)_4$]·3(H_2O) **(**H_2NDC: acide 2,6-naphthalenedicarboxylique). Il faut cependant noter qu'il n'existe pas d'intervalles avec des bornes figées pour les Δν; cette théorie très utilisée [115, 116] peut se résumer comme suit:

- Pour les groupements COO^- monodentates, Δν est généralement élevé (toujours supérieure à la valeur obtenue dans le cas de l'union libre). Cette valeur est supérieure à 260 cm^{-1}.
- Pour les groupements COO^- bi-unidentates (pontant), les valeurs de Δν sont plus faibles que celles dans le cas où ils sont monodentates. Ces valeurs sont de l'ordre de 150 cm^{-1} à 180 cm^{-1}.

Les groupements $RCOO^-$ chélatants donnent des valeurs de Δν encore plus petites 95 cm^{-1} pour Zn(O_2CCH_3·2H_2O) et 65cm^{-1} pour ($NaUO_2(CCH_3)_2$ [114]. Les bandes dues à ($\nu_{as}COO^-$) et ν_s (COO^-) apparaissent dans les intervalles 1630 – 1570 cm^{-1} et 1475 – 1300 cm^{-1}. Nous pouvons conclure que $RCOO^-$ est monodentate quand Δν varie entre 280 et 290 cm^{-1}, pontant quand Δν varie entre 150 et 180 cm^{-1}.

II.2.1.11 Activités biologiques des lanthanides

Le régime alimentaire, caractérisé par une consommation élevée et variée de produits végétaux (légumes, fruits, huile d'olive, thé, etc…), est associé à une augmentation de l'espérance de vie. Plusieurs études épidémiologiques suggèrent que la protection qu'une alimentation riche en produits végétaux semble apporter contre le développement de diverses pathologies dégénératives associées au stress oxydant telles que les maladies cardiovasculaires, les maladies neurodégénératives et divers cancers, serait due aux micro–constituants de cette diète dont les polyphénols sont les principaux représentants [117, 118]. Les polyphénols possèdent un large éventail d'activités biologiques in vitro (antibactériennes, anti cancérigènes, antioxydants etc…) liées à leur caractère réducteur et à leur affinité pour les protéines et les ions métalliques. Les polyphénols présentent ainsi des propriétés antioxydantes bien établies et en lien avec l'inhibition de l'oxydation aussi bien dans le domaine alimentaire (oxydation des lipides) que physiologiques (stress antioxydant). Ces substances suscitent beaucoup d'intérêts dans plusieurs domaines, celui de la nutrition par leur caractère préventif d'une part à l'égard de diverses maladies citées et d'autre part par leur présence artificielle dans les produits agroalimentaires industriels (buthylhydroxyanisol (BHA) buthylhydroxytoluène (BHT), qui peuvent avoir des effets nuisibles) [119].

L'activité antioxydante des polyphénols est liée aux protons phénoliques très labiles présents dans leur structure (schéma 3) [120, 121].

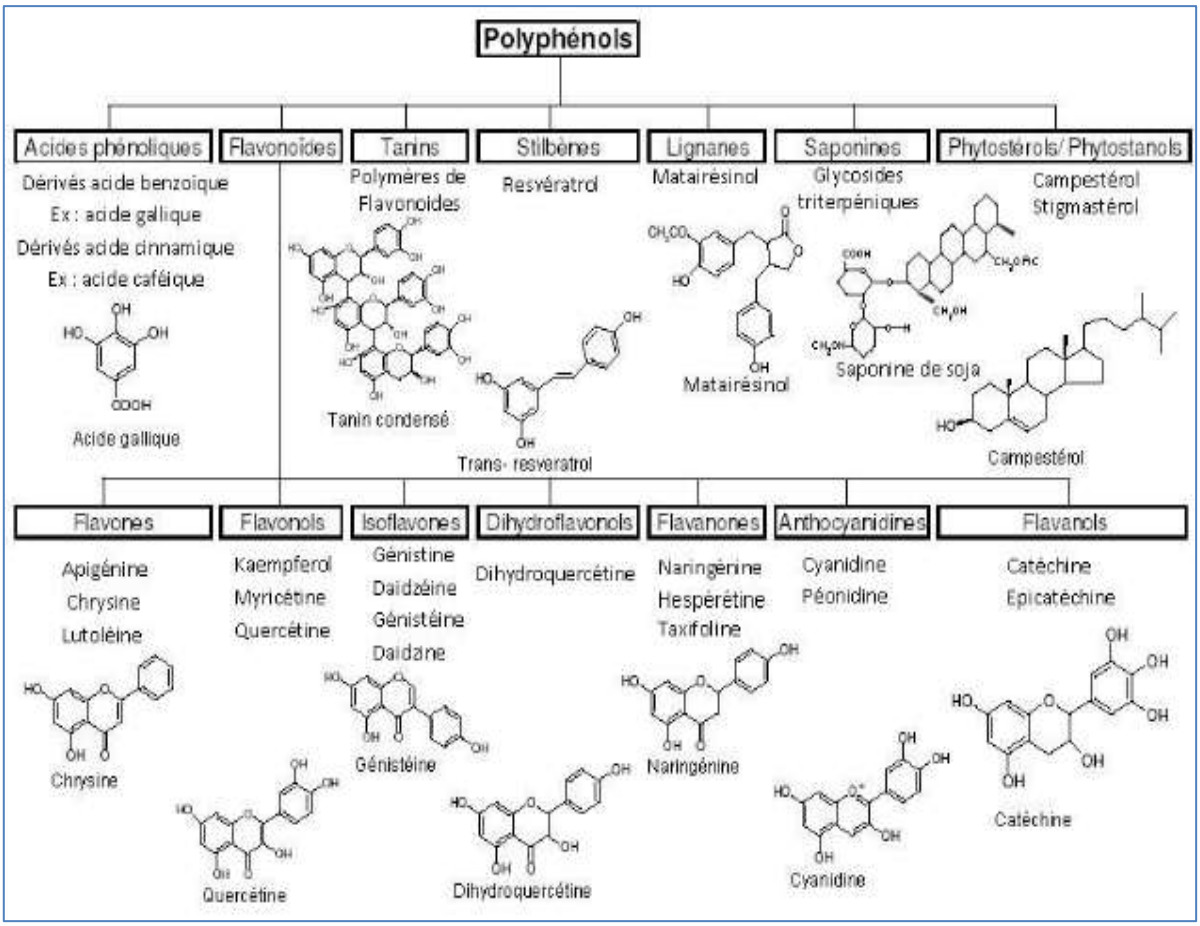


Schéma 3 : Les principales classes des composés phénoliques.

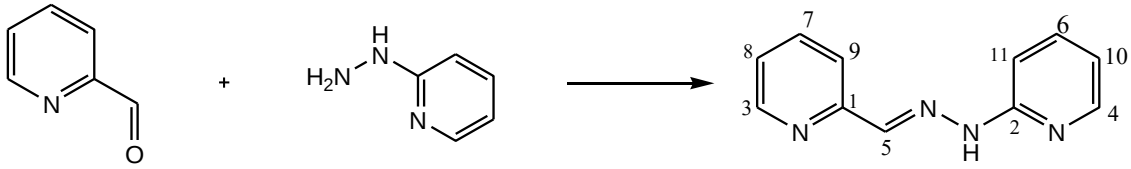
Dans notre travail de thèse, nous avons synthétisé le ligand HL à partir de la 2 - pyridine carbaldéhyde et de l'hydrazine. Dans la structure du ligand, est présent un proton du groupe N–**H** que nous avons soupçonné jouer le même rôle que joue le proton phénolique. C'est ce qui nous a motivés à chercher les activités biologiques du ligand. Etant donné que les ions lanthanides sont très utilisés dans le domaine médical, nous avons synthétisés les complexes de sels de lanthanides avec le ligand HL. Les ions lanthanides par leur dureté ont la capacité de drainer les électrons du ligand et créer ainsi une polarisation de la liaison N-H pour le rendre labile. Nous avons cherché l'activité antioxydante et antibactérienne de tous les complexes obtenus avec ce ligand afin de voir l'influence des ions lanthanides sur les activités biologiques du ligand lui–même avant de les comparer à la référence qui est l'acide ascorbique.

III. Partie expérimentale

III.1 Synthèse des ligands

6. Synthèse du ligand ((E) – 1 – [(pyridin – 2 – yl)] – 2 – (pyridin – 2 – ylmethylene) hydrazone) ou (HL)

❖ **Schéma réactionnel**



❖ **Mode opératoire**:

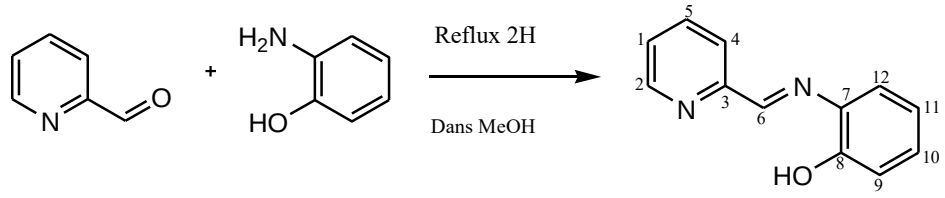
Dans un ballon de 100 mL, introduire 0,5 g (4,67 mmol) de pyridine – 2 – carbaldéhyde avec 0,51 g (4,67 mmol) d'hydrazinopyridine dissout préalablement dans environ 10 mL de méthanol. On obtient un mélange de couleur jaune claire. Le mélange est porté au reflux pendant 2H. Après refroidissement, on obtient une solution limpide jaune qui est complétée à 100 mL dans une fiole.

Les analyses réalisées sur la solution ont donné les résultats suivants:

IR (DMSO, cm^{-1}**):** 3204 (N-H) ; 1635 (C=N); 2985,51 – 3172 (C-H). **^{1}H - RMN** (DMSO - d_6, δ en ppm) : 11,15(1H, S, HN-N) ; 9,25(1H, S, H – C = N) ; 6,79 – 8,76 (8H, m, H pyridiniques). **^{13}C-J-modulé** (DMSO – d6, δ en ppm) : 156(C1) ; 154(C2) ; 149(C3) ; 148(C4) ; 139(C5) ; 138(C6) ; 137(C7) ; 123(C8) ; 118(C9) ; 115(C10) ; 107(C11).

7. Synthèse du ligand (E) – 2 – (pyridine – 2 – ylmethyleneimino) phenol ou H_2L_B

❖ **Schéma réactionnel**



❖ **Mode opératoire**:

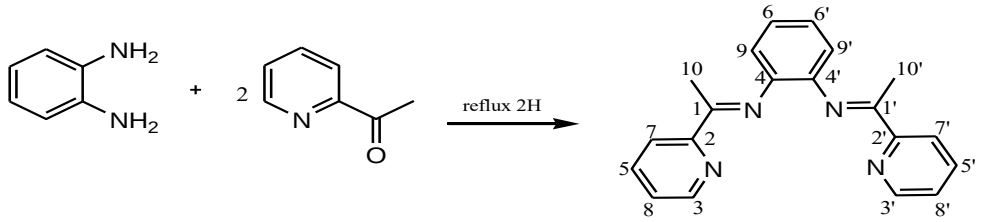
On introduit dans un ballon de 100 mL, 0,535g (4,998 mmol) pyridine carbaldehyde avec 0,545 g (5,005 mmol) d'aminophénol. Le mélange de couleur rouge est porté au reflux pendant 2H dans le méthanol. Après refroidissement, le mélange obtenu est complété à 100mL dans une fiole.

❖ Les analyses réalisées sur la solution ont donné les résultats suivants:

IR (DMSO, cm^{-1}) : 1633 (C = N) ; 2885,01 – 3155,15 (C – H pyridines) ; 1086,76 (C –N antisymétriques) ; 1150,25(C – N pyridines). **^{1}H – RMN** (DMSO – d_6, δ en ppm): 9,3 (1H, s, OH); 8, 38 (1H, S, H – 3); 7,95(1H, s, 6,38 – 8,71(8H, m, H aromatiques) ; 7,67(1H, S, H –13). **^{13}C – J – modulé** (DMSO – d6, δ en ppm): 159,34 (C = N); 158,36 (C3); 150,28 (C8); 149,49 (C2); 136,85(C5);125,4(C7); 121,72(C10); 121,5(C1); 119,5(C4); 116,43(C11); 116,34(C12); 114,44(C9).

8. Synthèse du ligand (N^1E, N^2E) – N1, N2 – bis (1 – pyridin – 2 – yl éthylidène) benzène – 1,2 – diamine ou L

❖ **Schéma réactionnel**



❖ **Mode opératoire**:

Dans un ballon de 100 mL, on introduit 1,081 g (10 mmol) de 1, 2–diaminobenzène avec 2,42 g (20 mmol) d'acétyle pyridine dissout dans environ 50 mL d'éthanol. Le mélange de couleur jaune clair est porté au reflux pendant 2H dans l'éthanol. Après refroidissement, la solution de couleur jaune claire est refroidie dans une fiole puis complétée à 100 mL. Sa concentration molaire est 10 mM.

❖ Les analyses réalisées sur la solution ont donné les résultats suivants:

IR (DMSO – d6, cm^{-1} **:** 3325 cm^{-1} ν(OH) et; 2925 cm^{-1}**,** ν (CH_{arom})**;** 1590 cm^{-1} ν(C = N) iminique; 1560 – 1420 cm^{-1}, ν(C = C) aromatique et pyridinique; **^{1}H – RMN** (DMSO – d6, δ en ppm): 7,65(s, 1H, Hpyr); 7,6 (D, 1H, Hpyr); 7,3 (m, 2H, Hpyr); 6,91(m, 2H,H (Carom); 2,3(s, 3H, H(CH_3). **RMN ^{13}C** (DMSO–d6, δ en ppm): 165,15 (Cpyr); 158,75 (Cpyr); 130,24(Cpyr); 128,38(Cpyr); 126,84(Carom); 122,67(Carom); 121,22(Carom); 13,91(CH_3).

III.2 Synthèse des complexes

9. Synthèse des complexes dérivant du ligand HL

Nous avons synthétisé trois séries de complexes de sels de lanthanides avec le ligand HL en faisant varier le co – ligand :

- ✓ Une série de complexes avec comme co – ligand l'ion acétate
- ✓ Une série de complexes avec comme co – ligand l'ion téréphtalate et
- ✓ Une série de complexes avec comme co – ligand l'ion oxalate

III.2.1.1 Synthèse des complexes dérivant du ligand HL avec comme co – ligand l'ion carboxylate

❖ **Mode opératoire:**

Dans un ballon de 100 mL, on introduit 10 mL d'une solution de concentration 10 mM du ligand HL. A cette solution, on ajoute 3 mmol d'acétate de sodium préalablement dissout dans 5 mL d'éthanol sous agitation. Après 10 mn d'agitation, on ajoute 1 mmol de nitrate de lanthanide $Ln(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (Ln = Y; Er; Tb; Nd; Sm; Gd; Pr ou Ce) dissout dans 10 mL d'éthanol. La solution jaune obtenue après 30 min d'agitation à température ambiante est filtrée puis laissée en évaporation lente. Trois jours après, des monocristaux colorés sont récupérés et analysés par diffraction des rayons X pour les complexes d'erbium, d'yttrium, de terbium, de samarium, de néodynium, de cérium et de praséodynium. Pour les complexes de lanthane, d'europium, de gadolinium et d'ytterbium ; nous avons récupéré, après évaporation à sec, des précipités qui seront lavés à l'éther diéthylique puis séchés à l'air libre.

Les analyses effectuées sur ces précipités ont donné les résultats suivants:

- ✓ Complexe avec Y(III): $[YC_{11}H_{10}N_4)(H_2O)_2(CH_3COO)_2]{\cdot}(H_2O){\cdot}(NO_3)$. Rendement 59%.

IR (cm^{-1}): 3179, 1625, 1607, 1540, 1422, 1363, 1143, 775, 746. UV–Vis (λ, nm) (ε, M^{-1} cm^{-1}) 315(0, 92), 335(2, 82), 363 (0, 89). **RMN ^{1}H**: δ_H (ppm, 250 MHz, DMSO – d_6): 11,10(1H, S, H – N = N); 8,51(1H, mult, H – Py); 8,11(2H, mult, H – Py); 7,98(1H, s, H –C = N); 7,81(1H, mult, H – Py); 7,69(1H, mult, H – Py); 7,28 (1H, mult, H – Py); 7,25(1H, mult, H – Py); 6,85(1H, mult, H – Py). **RMN ^{13}C:** δ (ppm, 250 MHz, DMSO – d_6):107,525 (Carom) ; 118,803 (Carom) ; 122,945 (Carom) ; 136,421 (Carom) ; 138,321 (Carom) ; 139,354 (C = N) ; 147,942 (Cpyr) ; 149,248 (Cpyr) ; 154,312 (Cpyr) ; 156,748 (Cpyr). Rendement 59 %. Anal. Calc. C, 34,56; H, 4,25; N, 13,44. Trouvé: C, 34,60; H, 4,18; N, 13,56 %. μ_{eff} (μ_B): diamagnétique. Λ_M (S cm^2 mol^{-1}): 89. P.F: 218°C. Cristaux jaunes.

- ✓ Complexe avec Er(III) **:** $[Er(C_{11}H_{10}N_4)(H_2O)_2(CH_3COO)_2]\cdot(H_2O)\cdot(NO_3)$.

Rendement: 57%. **IR** (cm^{-1}): 3180, 1626, 1608, 1551, 1423, 1365, 1143, 768, 746. UV – Vis (λ, nm) (ε, M^{-1} cm^{-1}) 317(0,96), 338(2,88), 369 (0,93). **RMN ^{1}H**: δ_H (ppm, 250 MHz, DMSO – d_6): 11,15(1H, s, H – N – N); 8,53(1H, mult, H – Py); 8,14(2H, mult, H – Py); 7,95(1H, s, H – C = N); 7,80(1H, mult, H – Py); 7,67(1H, mult, H – Py); 7,31(1H, mult, H – Py); 7,29(1H, mult, H–Py); 6,81(1H,mult,H–Py). **RMN ^{13}C:** δ_C (ppm, 250 MHz, DMSO–d_6):106,540(Carom) ; 115,570(Carom) ; 118,850(Carom) ; 122,920(Carom) ; 136,470(Carom) ; 138,030(Carom) ; 139,153(C=N) ; 147,840(Cpyr) ; 149,220(Cpyr) ; 154,290 (Cpyr) ; 156,700 (Cpyr). Rendement 57%. Anal. Calc.: C, 30,05; H, 3,73; N, 11,68. Trouvé: C, 30,10; H, 3,76; N, 11,55 %. μ_{eff} (μ_B): 9, 52. Λ_M (S cm^2 mol^{-1}): 70; P.F: 232°C; Cristaux jaunes.

- ✓ Complexe avec Nd(III) **:**

  {[Nd(HL)(η^2–CH_3COO)$(H_2O)_2$](μ–CH_3COO)$_2$[Nd(HL)(η^2–

  CH_3COO)$(H_2O)_2$]}·$(NO_3)_2$.

$[Nd_2C_{30}H_{40}N_8O_{12}]\cdot (NO_3)_2$. δ_H (ppm, 250 MHz, DMSO – d_6): 11.185(2H,s, H – N – N); 8.542(2H, s, H – Py); 8,152(2H, H – Py); 8,096(2H, s, H – C = N); 7,980(2H, d, *J* 7,50 Hz, H – Py); 7,805(2H,d, *J* 8 Hz, H – Py); 7,674(2H, d, *J* 8Hz, H–Py); 7,319(4H, d, *J* 8 Hz, H–Py); 6,826(2H, s, H – Py); 4,722 (s, 1H, H_2O). δ_C (ppm, 250 MHz, DMSO – d_6):106,526 (Carom) ; 115.559 (Carom) ; 118.845 (Carom) ; 122.912 (Carom) ; 136,465 (Carom) ; 138,015 (Carom) ; 139,171 (C = N) ; 147,804 (Cpyr) ; 149,186 (Cpyr) ; 154,241 (Cpyr) ; 156,643 (Cpyr). Rendement 59 %. Anal. Calc. C, 32,25; H, 3,61; N, 12,54. Trouvé: C, 32,30; H, 3,58; N, 12,46 %. μ_{eff} (μ_B): 3, 14. Λ_M (S cm^2 mol^{-1}): 89. IR (cm^{-1}): 3222 (ν_{OH}), 1583(ν_{Py}), 1577 ($\nu_{C=N}$), 1555 (ν_{as} (COO^-)), 1448 (ν_s (COO^-)), 1370 (ν (NO_3^-)), 825 (δ_{OH}(H_2O)).cristaux jaunes orangés.

- ✓ Complexe avec Sm(III) **:**

  {[Sm(HL)(η^2–CH_3COO)$(H_2O)_2$](μ–CH_3COO)$_2$Sm(HL)(η^2–CH_3COO)$(H_2O)_2$]}·

  $(NO_3)_2$.

$[Sm_2C_{30}H_{40}N_8O_{12}]\cdot (NO_3)_2$ (**2**). δ_H (ppm, 250 MHz, DMSO – d_6): 11,171(2H,s, H – N – N); 8,541(2H, d, *J* 5 Hz, H–Py); 8,153(2H, d, *J* 1,75 Hz, H – Py); 8,135 (2H, s, H – C=N); 7,811(2H, d, *J* 1,75 Hz, H – Py); 7,683(2H, mult, H – Py); 7,677(2H, mult, H – Py); 7,304(4H, mult, H – Py); 6,823(2H, mult, H – Py). δ_C (ppm, 250 MHz, DMSO – d_6): 106,508 (Carom); 115,547 (Carom); 118,828 (Carom); 122,897 (Carom); 136,448 (Carom); 138,004 (Carom); 139,153 (C = N); 147,799 (C – 11); 149,184 (Cpyr); 154,239 (Cpyr); 156,644 (Cpyr). Rendement 62 %. Anal. calc. C, 31,90; H, 3,57; N, 12,40. Trouvé: C, 31,88; H, 3,52; N, 12,35 %. μ_{eff} (μ_B): 1, 44. Λ_M (S cm^2 mol^{-1}): 70. IR (cm^{-1}): 3225 (ν_{OH}), 1590 (ν_{Py}), 1581

($\nu_{C=N}$), 1565 (ν_{as} (COO^-)), 1450 (ν_s (COO^-)), 1368 (ν (NO_3^-)), 821 ($\delta_{OH}(H_2O)$). P.F: 245°C. Cristaux jaunes.

- ✓ Complexe avec Ce(III) **:**

$[C_{30}H_{40}Ce_2N_8O_{12}]\cdot 2(NO_3)$. **IR ($cm^{-1}$):** 3225 ($\nu_{OH}$), 1588 ($\nu_{Py}$), 1575 ($\nu_{C=N}$), 1558 ($\nu_{as}$ (COO^-)), 1445 (ν_s (COO^-)), 1365 (ν (NO_3^-)), 820 (δ_{OH} (H_2O)). Rendement**:** 55 %. Anal. calc. C, 32,49; H, 3,64; N, 12,63. Trouvé: C, 32,41; H, 3,69; N, 12,86 %. μ_{eff} (μ_B): 5, 02. Λ_M (S cm^2 mol^{-1}): 90. P.F: 230°C. Cristaux jaune–orange.

- ✓ Complexe avec Pr(III) **:**

$[C_{30}H_{40}Pr_2N_8O_{12}]\cdot 2(NO_3)$. **IR ($cm^{-1}$)**: 3220 ($\nu_{OH}$), 1593 ($\nu_{Py}$), 1580 ($\nu_{C=N}$), 1558 ($\nu_{as}$ (COO^-)), 1443 (ν_s (COO^-)), 1368 (ν (NO_3^-)), 821 (δ_{OH} (H_2O)). Rendement**:** 65 %. Anal. Calc. C, 32, 45; H, 3, 63; N, 12, 61. Trouvé: C, C, 32, 48; H, 3, 69; N, 12, 37 %. μ_{eff} (μ_B): 6, 3. Λ_M (S cm^2 mol^{-1}): 70. P.F: 220°C. Cristaux jaunes.

- ✓ Complexe avec Gd(III) **:**

$[C_{30}\underline{H}_{40}Gd_2N_8O_{12}\cdot 2(NO_3)]$ (**3**). Yield 71 %. Anal. calc.: C, 31.52; H, 3.53; N, 12.25. Found: C, 31.45; H, 3.56; N, 12.32 %. μ_{eff} (μ_B): 7.75. Λ_M (S cm^2 mol^{-1}): 89. IR (cm^{-1}): 3228 (ν_{OH}), 1585 (ν_{Py}), 1577 ($\nu_{C=N}$), 1555 (ν_{as} (COO^-)), 1448 (ν_s (COO^-)), 1370 (ν (NO_3^-)), 825 ($\delta_{OH}(H_2O)$). 89. P.F: 225°C. Précipité jaune.

- ✓ Complexe avec Tb (III) **:**

[Tb ($C_{11}H_{10}N_4$) (H_2O)$_2$ (CH_3COO)$_2$]· (H_2O)· (NO_3). **IR (**KBr, ν, cm^{-1}**):** 3195 ν(OH), 1604 ν(C = N), 1550 ν_{as}(COO^-), 1420 νs(COO^-), 1362 ν(NO_3^-), 1142 ν(N – N). T.F: 217°C. Cristaux jaunes.

III.2.1.2 Synthèse des complexes dérivant du ligand HL avec comme co-ligand l'ion téréphtalate

❖ **Mode opératoire général**

On introduit dans un ballon de 100 mL, 0,25 mmol de nitrate de lanthanide $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (Ln : La, Gd, Nd, Y, Ce, Sm, Pr) préalablement dissout dans environ 2 mL de méthanol, on ajoute 5 mL de solution HL puis on porte le mélange à reflux pendant 1H, on ajoute ensuite 3,125 mL de la solution 0,1 M de téréphtalate de potassium et on continue le reflux pendant 3H. Le mélange est refroidi puis filtré. Le filtrat est gardé en évaporation lente.

Les analyses effectuées sur ces complexes ont donné les résultats suivants:

- ✓ Complexe avec La(III) : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 3734 – 3250 (ν(OH); 2970 (CH pyr); 1541 ($\nu_{as}\,COO^-$); 1430 ($\nu_s\,COO^-$) ; 1385 (NO_3 libre); 1228 ($\nu_s\,COO^-$); 825 ($\delta_{OH}\,(H_2O)$. P.F > 230°C. Précipité beige.
- ✓ Complexe avec Gd(III) : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 3734 – 3250 (ν(OH); 2970 (CH pyr); 1602 (C = N); 1541 ($\nu_{as}\,COO^-$); 1473 ($\nu_s\,(COO^-)$;1394 (NO_3 libre); 825 ($\delta_{OH}\,(H_2O)$. Précipité marron. P.F > 340 °C.
- ✓ Complexe avec Y(III) : **IR** (DMSO, ν en cm^{-1}) : 3734 – 3250 (ν(OH); 2970 (CH pyr); 1602 (C = N) ; 1542 ($\nu_{as}COO^-$); 1473 (ν_sCOO^-); 1375 (NO_3 libre); 1228 (ν_sCOO^-); 841 ($\delta_{OH}\,(H_2O)$. P.F > 360°C. Précipité marron.
- ✓ Complexe avec Ce(III) : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 3734 – 3250 (ν(OH); 2970 (CH pyr); 1542 ($\nu_{as}\,COO^-$); 1380 (NO_3 libre); 1228 ($\nu_s\,(COO^-)$; 825 ($\delta_{OH}\,(H_2O)$. P.F > 360°C. Précipité marron.

- ✓ Complexe avec Nd(III) : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 3734 – 3250 (ν(OH); 2970 (CH pyr); 1542 (ν_{as} COO^-); 1474 (ν_s COO^-); 1396 (NO_3 libre); 1228 (ν(C-O); 834 (δ_{OH} (H_2O). P.F > 360°C. Précipité gris foncé.
- ✓ Complexe avec Sm(III) : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 3734 – 3250 (ν(OH); 2970 (CH pyr); 1558 (C = N) ; 1541 (ν_{as} COO^-); 1428 (ν_s (COO^-) 1365 (NO_3 libre); 1228 (ν_s (COO^-); 825 (δ_{OH} (H_2O). P.F > 360°C. Précipité marron.
- ✓ Complexe avec Pr(III) : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}). 3734 – 3250 (ν (OH); 2970 (CH pyr); 1602 (C = N); 1542(ν_{as} COO^-); 1473 (ν_s (COO^-); 1365 (NO_3^- libre); 835 (δ_{OH} (H_2O). P.F > 360°C. Précipité marron.

III.2.1.3 Synthèse des complexes dérivant du ligand HL avec comme co – ligand l'ion chloranillate

❖ Mode opératoire général

Dans un ballon de 100 mL, on introduit 0,1 mmol (10 mL) de solution du ligand HL et 0,16 g (0,05 mmol) de nitrate de lanthanide dissout préalablement dans 10 mL d'éthanol. Le mélange obtenu est porté au reflux pendant 1H. On ajoute ensuite 0,025 mmol d'acide chloranilique puis on continue le chauffage pendant 2H. Le mélange de couleur marron est refroidi puis filtré. Le filtrat jaune est laissé en évaporation lente dans le réfrigérateur. Quelques jours après, il se forme un précipité jaune clair très brillant dans chacun des tubes.

Les analyses effectuées sur chacun des précipités ont donné les résultats suivants:

- ✓ Complexe avec La(III) : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}): 3569, ν(O–H libre); 3334, ν(O – H lié); 3052–2812, ν(N – H); 1596, ν(C = N); 1543, ν_{as}(COO^-): 1428, ν_s (COO^-); 1344, ν(NO_3 libre); 1142, ν(CO); 850, $\delta_{(OH)}$(H_2O); 765, δ(COO^-).

- ✓ Complexe avec Y(III) : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 3569, ν(O – H libre); 3334, ν(O – H lié); 3052–2812, ν(N – H); 1605, ν(C = N); 1571, $\nu_{as}(COO^{-})$; 1473, $\nu_{s}(COO^{-})$; 1376, ν(NO_3 libre); 1148, ν(CO); 800, $\delta_{(OH)}(H_2O)$; 780, $\delta(COO^{-})$.
- ✓ Complexe avec Nd(III) : **IR** (dans DMSO, δ en cm^{-1}) : 3569, ν(O – H libre); 3334, ν(O – H lié); 3052 – 2812, ν(N – H); 1571, ν(C = N); 1453, $\nu_{as}(COO^{-})$; 1428, $\nu_{s}(COO^{-})$; 1345, ν(NO_3 libre); 1148, ν(CO); 800, $\delta_{(OH)}(H_2O)$; 780, $\delta(COO^{-})$.
- ✓ Complexe avec Gd(III) : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 3569, ν(O – H libre); 3334, ν(O – H lié); 3052–2812, ν(N – H); 1604, ν(C = N); 1507, $\nu_{as}(COO^{-})$; 1423, $\nu_{s}(COO^{-})$; 1335, ν(NO_3 libre); 1145, ν(CO); 848, $\delta_{(OH)}(H_2O)$; 771, $\delta(COO^{-})$.
- ✓ Complexe avec Eu(III) : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 3569, ν(O – H libre); 3334, ν(O – H lié); 3052 – 2812, ν(N – H); 1571, ν(C = N); 1507, $\nu_{as}(COO^{-})$; 1428, ν_{s} (COO^{-}); 1344, ν (NO_3 libre); 1159, ν (CO); 856, $\delta_{(OH)}(H_2O)$; 794, $\delta(COO^{-})$.
- ✓ Complexe avec Er(III) : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 3569, ν(O – H libre); 3334, ν(O – H lié); 3052 – 2812, ν(N – H); 1596, ν(C = N); 1540, $\nu_{as}(COO^{-})$; 1428, $\nu_{s}(COO^{-})$; 1344, ν(NO_3 libre); 1158, ν(CO); 850, $\delta_{(OH)}(H_2O)$; 732, $\delta(COO^{-})$.

III.2.1.4 Synthèse des complexes de sels de lanthanides dérivant du ligand H_2L_B

❖ **Mode opératoire général**

Dans un ballon de 100 mL, on introduit 10 mL du ligand H_2L_B. On ajoute 0,123 g (0,5 mmol) d'acétate de sodium CH_3COONa et 0,25 mmol de $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ [Ln = Er, La, Sm, Pr, Nd, Ce, Gd, Yb, Y]. On obtient un mélange de couleur orange foncé. Il est porté au reflux pendant 1H. Le mélange est ensuite refroidi puis filtré. Pour tous les complexes, des précipités de couleur orange foncée sont récupérés puis gardés dans des piluliers. Tous les filtrats des complexes sont de couleur orange. Ils sont laissés en évaporation lente.

Les analyses effectuées sur les précipités ont donné les résultats suivants:

- ✓ Complexe avec Er : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}). 3227–3057, ν(O – H lié); 16**00,** ν(C=N); 1547, $\nu_{as}(COO^{-})$; 1450, $\nu_{s}(COO^{-})$; 1367, ν(NO_3 libre); 1138, ν(CO); 870, $\delta_{(OH)}(H_2O)$; 744, $\delta(COO^{-})$. P.F. 238°C. Précipité orange foncé.
- ✓ Complexe avec Ce: **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}). 3386 – 3254, ν(O – H lié); 1560, ν(C = N); 1541, $\nu_{as}(COO^{-})$; 1411, $\nu_{s}(COO^{-})$; 1373, ν(NO_3 libre); 1164, ν(CO); 864, $\delta_{(OH)}(H_2O)$; 744, $\delta(COO^{-})$. P.F: 235°C. Précipité orange foncé.
- ✓ Complexe avec Gd : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 3233, ν(O – H lié); 1584**,** ν (C = N); 1548, $\nu_{as}(COO^{-})$; 1458, $\nu_{s}(COO^{-})$; 1367, ν(NO_3 libre); 1138, ν(CO); 870, $\delta_{(OH)}(H_2O)$; 744, $\delta(COO^{-})$. P.F. 239°C. Précipité orange foncé.
- ✓ Complexe avec Yb : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 3334, ν(O – H lié); 1600**,** ν(C = N); 1549, $\nu_{as}(COO^{-})$; 1450, $\nu_{s}(COO^{-})$; 1378, ν(NO_3 libre); 1143, ν(CO); 869, $\delta_{(OH)}(H_2O)$; 744,$\delta(COO^{-})$. P.F. 215°C. Précipité orange foncé.
- ✓ Complexe avec Tb: **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 1568, ν(C=N); 1540, $\nu_{as}(COO^{-})$; 1456, $\nu_{s}(COO^{-})$; 1367, ν(NO_3 libre); 1138, ν(CO); 870, $\delta_{(OH)}(H_2O)$; 744, $\delta(COO^{-})$. **P.F. 237°C.** Précipité orange foncé.

III.2.1.5 Synthèse des complexes de sels de lanthanides dérivant du ligand L

❖ **Mode opératoire général**

Dans un ballon de 100 mL on introduit 5 mL de ligand (N^1E, N^2E) – N1, N2 – bis (1–phenylethylidene) benzene – 1, 2 – diamine, on ajoute au mélange obtenu 5 ml de solution contenant 0,5 mmol de nitrate de lanthanide, ensuite le tout est porté au reflux pendant 1H avant d'ajouter 0,25 mmol d'acide chloranilique. On maintient le reflux pendant encore 2H. Il

se forme une suspension orange très foncée qui est filtrée pour récupérer le précipité ensuite le sécher. Le filtrat est laissé en évaporation lente.

Les analyses effectuées sur ces précipités ont donné les résultats suivants:

- ✓ Complexe avec Y : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 3445 – 3251; 1615**,** 1491; 1381, 1298; 848; 756.
- ✓ Complexe avec Yb : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 3449 – 3213; 1615; 1500; 1450; 1380; 1339 848; 746.
- ✓ Complexe avec Nd : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 3449 – 3212, 1616; 1500; 1380; 848; 755.
- ✓ Complexe avec La : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 3602 – 3376, 1608; 1508; 1479; 1385; 848; 745.
- ✓ Complexe avec Ce : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 3600 – 3376, 1607; 1508; 1481; 1385; 1311; 1042, 846, 745.
- ✓ Complexe avec Eu : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 3332; 1622**,** 1506; 1458; 1384; 847; 739.
- ✓ Complexe avec Gd : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 3394 – 3365, 1617; 1541, 1482; 1380; 851; 746.
- ✓ Complexe avec Er : **IR** (dans DMSO, ν en cm^{-1}) : 3294, 1617; 1489**;** 1465; 1540; 1381; 851; 745.

IV. Méthodes de caractérisation et d'études

IV.1 Méthodes expérimentales d'étude du magnétisme

Les méthodes expérimentales d'étude du magnétisme comprennent :

- les méthodes classiques: Il s'agit de la détermination de l'aimantation en fonction du champ et de la température. Elles Constituent les premières méthodes et permirent l'établissement des premières théories du magnétisme. Elles permettent de déterminer uniquement le comportement macroscopique de la matière sous l'influence du champ magnétique. C'est alors à la théorie de fournir la relation entre les effets observés et la structure magnétique ou les mécanismes d'aimantation à l'échelle atomique.
- les méthodes dites nouvelles: Il s'agit de la diffraction des neutrons, de la résonance magnétique et de l'effet Mössbauer. Elles permettent d'explorer directement la structure atomique et donc les mécanismes d'aimantation associés.

Les domaines de température et de champ magnétique dans lesquels on peut étudier les matériaux se sont beaucoup étendus dans les dernières décennies. Des conditions de travail que l'on pouvait considérer comme exceptionnelles il y' a vingt ans, sont maintenant à la portée de tout laboratoire qui désire faire l'effort technique et financier nécessaire.

10. Les méthodes classiques

Toutes les substances ne réagissent pas de la même manière en présence d'un champ magnétique. La grandeur qu'il faut déterminer est toujours une aimantation mais les méthodes de mesures utilisées peuvent être différentes suivant qu'il s'agisse d'une faible aimantation (paramagnétisme) ou d'une forte aimantation (ferro ou ferrimagnétisme).

Deux principes de base :

- ✓ soit mesurer les actions mécaniques exercées sur un corps aimanté ; ce sont les méthodes statiques.

- ✓ soit mesurer la force électromotrice d'induction produite par la variation du flux d'induction à travers un circuit entourant l'échantillon, lorsque l'aimantation de celui – ci varie. Ce sont les méthodes dynamiques.

IV.1.1.1 Méthodes statiques

Le caractère paramagnétique du complexe est mis en évidence grâce à la mesure de la susceptibilité magnétique. Ce sont les méthodes traditionnellement utilisées pour la mesure des susceptibilités para. Cette technique est basée sur la détermination de la contribution paramagnétique par la balance de Gouy. Toute molécule résulte d'une association d'atomes, qui sont eux – mêmes constitués d'un noyau chargé positivement autour duquel gravitent des charges négatives que sont les électrons. Ainsi, il existe une étroite relation entre la structure et les propriétés magnétiques d'une molécule. Le magnétisme moléculaire est une technique qui permet de déterminer l'état de perturbation d'un ion métallique à partir de la susceptibilité. La compréhension des phénomènes magnétiques observés dans les composés étudiés, passe par la description des interactions magnétiques qui vont s'instaurer entre chacun des électrons non appariés. Les paramètres essentiels qui interviennent alors, sont le champ magnétique *H* auquel est soumis le système, le spin électronique *S* associé à l'électron célibataire considéré et l'ensemble des spins électroniques *Si* et nucléaires *Ii* environnants. Le moment orbitalaire *L* de chacun des électrons considérés peut aussi participer à ces phénomènes.

- ➢ Dans un champ H, un corps dont le moment magnétique est m, possède une énergie W:

$$W = -\int_0^m Hdm$$

- ➢ Dans le cas d'un matériau paramagnétique de volume V, dont le tenseur de susceptibilité est [χ]:

$$W = -VH[\chi]H$$

- Dans le cas d‘une poudre, le tenseur [χ] est diagonal, m est donc parallèle à H, et l‘échantillon est soumis à une force F parallèle au gradient de H^2:

$$W = -V\chi H^2 \; ; \quad F = -\nabla W = V\chi \nabla H^2$$

$$F = m\chi H \frac{dH}{dz}$$

Tous les dispositifs expérimentaux sont analogues dans leur principe: un champ inhomogène est créé par un électroaimant dont les pièces polaires sont dissymétriques. Le profil des pièces polaires doit être étudié de façon que le gradient de H soit le plus grand possible afin d‘augmenter la sensibilité et constant dans un volume le plus étendu possible, afin de minimiser l‘erreur provenant d‘un positionnement défectueux de l‘échantillon. Les différents dispositifs ne diffèrent que par le système permettant de mesurer la force F. En plus de la balance de Gouy, il existe d‘autres dispositifs comme la balance de Faraday et le magnétosusceptomètre à torsion.

IV.1.1.1.1 La balance de Faraday

Le principe consiste à mesure la force F via la mesure de la variation de poids d‘un volume de matériau étudié (Figure 13).

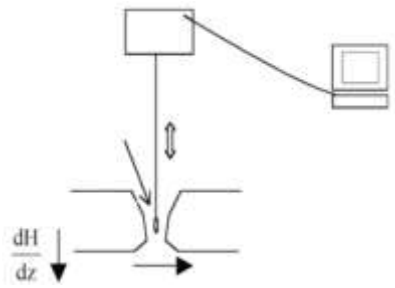


Figure 13: Schéma de la balance de Faraday

Sensibilité: environ 10^{-5} emu/mol ; Pb: poussée d‘Archimède.

IV.1.1.1.2 La balance de Curie : C'est une balance de torsion

- **Version primitive**: Le couple est compensé par un fil de torsion (F). On déplace l'électroaimant en le faisant tourner autour d'un axe (Δ) qui coïncide avec le fil de torsion et on mesure la force (rotation du miroir M) en fonction du déplacement de l'aimant (figure 14). F_{max} quand l'échantillon est dans le gradient Max.

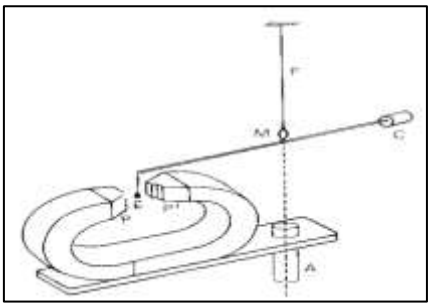


Figure 14 : Schéma de la balance de curie

- **Version moderne**: Le couple produit par l'action du champ sur l'échantillon est compensé par la force répulsive s'exerçant entre deux bobines ou une bobine et un couple d'aimants. La balance est alors fixe (figure 15), sa position étant contrôlée par un dispositif électronique qui provoque un courant dans la ou les bobines de façon à rétablir l'équilibre.

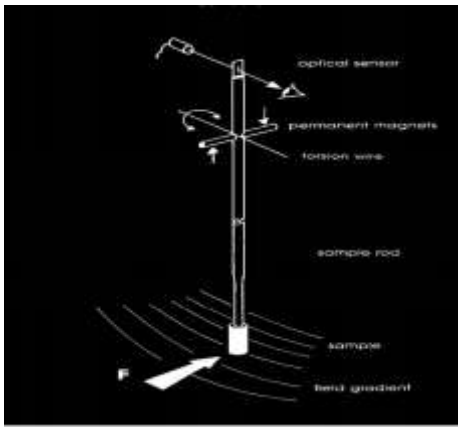


Figure 15 : Dispositif électronique de la balance de Curie.

IV.1.1.2 Les magnétomètres

Bien que, d‘après leur principe, les magnétomètres (figure 16) soient des instruments de mesures statiques, on les classe à part car on ne mesure plus l‘action mécanique subit par l‘échantillon mais on détermine l‘aimantation d‘un barreau allongé (forme de l‘échantillon) à partir du champ qu‘il crée et on compare ce champ à celui produit par un solénoïde (c‘est une méthode dite de zéro).

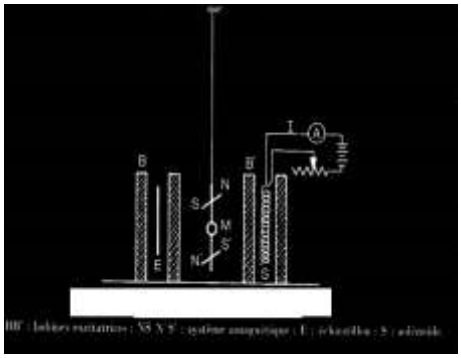


Figure 16 : Schéma d’un magnétomètre

IV.1.1.3 Les méthodes dynamiques

Ces méthodes sont essentiellement des méthodes balistiques, un fluxmètre mesurant la variation de flux dans un circuit, soit lorsqu‘on déplace l‘échantillon aimanté par rapport à ce circuit, soit lorsqu‘on fait varier l‘aimantation de cet échantillon.

On ne parlera ici que de la méthode dite d‘arrachement mais il existe d‘autres montages imaginés par les physiciens pour mesurer en particulier les cycles d‘hystérésis sur les matériaux ferro ou ferrimagnétiques.

- La méthode d‘arrachement: l‘échantillon E de forme sphérique ou ellipsoïdale est placé dans l‘entrefer d‘un électroaimant où règne un champ H. Il est brusquement retiré de l‘entrefer et on mesure la variation d‘induction dans une bobine fixe placée dans l‘entrefer (figure 17).

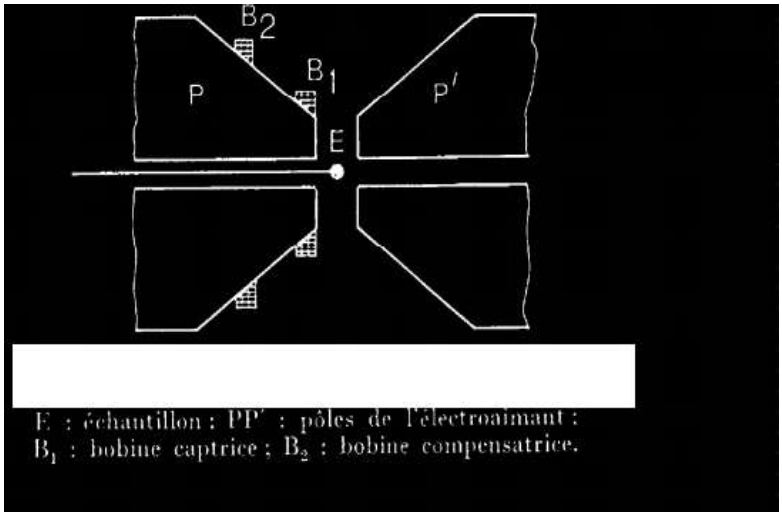


Figure 17 : Méthode d'arrachement

En réalité, la bobine fixe est remplacée par deux bobines montées en opposition. Ces bobines sont calculées de sorte qu'une variation de champ de l'électroaimant ne produira aucune déviation du galvanomètre (figure 17).

- On peut aussi créer un champ magnétique par un solénoïde. Celui – ci est alors homogène dans une étendue spatiale plus grande et on peut laisser l'échantillon dans un champ constant en le déplaçant entre deux bobines B1 et B2 (figure 18).

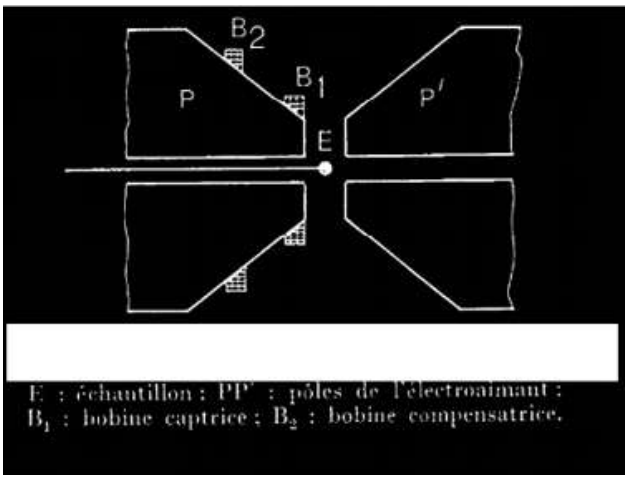


Figure 18 : Champ magnétique créé par un solénoïde

La sensibilité des balistiques est aujourd'hui suffisante pour que la méthode d'arrachement soit utilisable à la mesure de la susceptibilité paramagnétique, alors que c'était traditionnellement la méthode de mesure des aimantations spontanées.

11. Les méthodes modernes

IV.1.1.4 La diffraction des neutrons

L'existence de structures antiferromagnétiques a pu être découverte par Néel et Landau par une analyse de la théorie du champ moléculaire. Le fait qu'on retrouvait ainsi les propriétés magnétiques de ce qu'on appelait jusqu'alors les _paramagnétiques constants' prouvait la justesse de leurs vues.

De même, les théories atomiques avaient permis de conclure à l'existence dans les cristaux de structures atomiques triplement périodiques mais ce fait ne fut établi de façon irréfutable que par la détermination de structure cristalline par diffraction des RX. De même, ce fut l'expérience de diffraction des neutrons faite par Shull et Wollan en 1951 sur l'oxyde de manganèse (Figure 19) qui permit de vérifier l'existence de l'ordre antiferromagnétique (décomposition en deux sous réseaux).

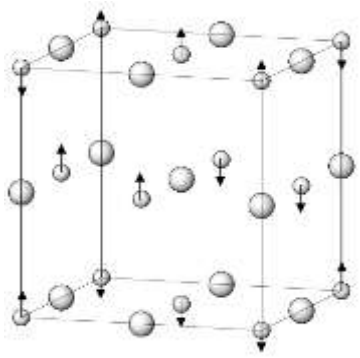


Figure 19 : Structure magnétique de MnO pour T < TN

Un spectromètre à neutrons est l'analogue, aux dimensions près, d'un spectromètre à rayons X. Un faisceau parallèle de neutrons (produits dans le réacteur nucléaire) sort d'un

collimateur et tombe sur un monocristal servant de monochromateur. C'est ce faisceau monochromatique ($0.5 < \lambda < 30$ Å) qui est diffracté par l'échantillon à étudier (figure 20). Au moyen d'un compteur, on enregistre l'intensité diffractée par cet échantillon (quelques cm^3 de matière nécessaire).

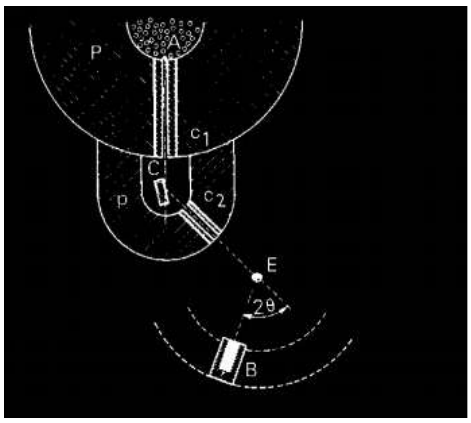


Figure 20 : Schéma du spectromètre à neutrons

Les neutrons sont diffusés par les noyaux atomiques. Ils sont également diffusés par les moments magnétiques atomiques. Dans une direction de vecteur unitaire u, le nombre I(u) de neutrons de longueur d'onde l, diffractés par seconde par un cristal de volume V est :

$$I(u) = \phi_0 |F(K)|^2$$

où ϕ_0 est le flux incident de neutrons, leur direction de propagation étant définie par le vecteur u_0. K est le vecteur de diffusion: $K = 2\pi / \lambda (u - u_0)$; F(K) est le facteur de structure du cristal: $F(K) = \Sigma F_j(K) \exp(iK.R_j)$. La sommation doit être étendue à tous les atomes du cristal, repérés par les vecteurs R_j. $F_j(K)$ est la somme d'une contribution nucléaire et d'une contribution magnétique. Cette dernière, qui provient de l'interaction entre le moment magnétique du neutron et le moment magnétique atomique, dépend du spin ζ du neutron.

$$F(K) = a_j^c + 2F_j^{(m)}\sigma$$

NB: L'interaction nucléaire dépend également du spin du neutron, et on doit écrire en réalité l'amplitude de diffusion nucléaire sous la forme: $a_j = a_j\ c + b_j I_j \zeta$; où Ij est le spin

nucléaire. On ne considère habituellement que la partie cohérente aj c car le second terme ne traduit qu'une diffusion incohérente dont l'intensité est indépendante de la direction de K. En raison de la petite taille du noyau, la diffusion nucléaire est isotrope et donc aj c est indépendant de K. La diffusion magnétique est au contraire pointée vers l'avant, comme la diffusion de RX, ce que traduit un facteur de forme fj(K), qui est la transformé de Fourier de la répartition spatiale des électrons responsables du moment magnétique de l'atome j. $\mu j = gj\beta Sj$. Le calcul montre: $Fj\ (m)\ (K) = \gamma N\ r_0\ fj(K)\ Sj^{\perp}$; γN est le rapport gyromagnétique du neutron (=1.89), r_0 le rayon classique de l'électron et $Sj^{\perp}$ la composante de Sj perpendiculaire au vecteur de diffusion K.

Lorsque le faisceau de neutrons n'est pas polarisé, il n'y a pas interférence entre la diffusion nucléaire et magnétique. Ainsi, l'intensité de chaque _raie' est la somme d'une contribution nucléaire et d'une contribution magnétique.

Diffusion paramagnétique

Dans un matériau paramagnétique, il y a incohérence entre les directions des moments magnétiques. Il n'y a donc pas d'interférence, et l'intensité diffusée par tout le cristal est la somme des intensités diffusées par les différents atomes. C'est une diffusion incohérente; la section efficace d'un cristal est alors la somme des sections efficaces des différents atomes:

$\zeta\ \text{cristal}^{(p)} = \Sigma\zeta i^{(p)} = N^{\zeta(p)}$ où N est le nombre d'atomes paramagnétiques du cristal et $\zeta^{(p)}$ la section efficace paramagnétique: $\zeta^{(p)} = 2/3\ (\gamma N\ r_0)^2\ S(S+1)\ f(K)$. Alors que la diffusion incohérente nucléaire est indépendante du vecteur de diffusion, la diffusion paramagnétique est pointée vers l'avant comme le montre l'évolution du facteur de forme de l'ion Mn^{2+} en fonction de $\sin\theta/\lambda$ (figure 21).

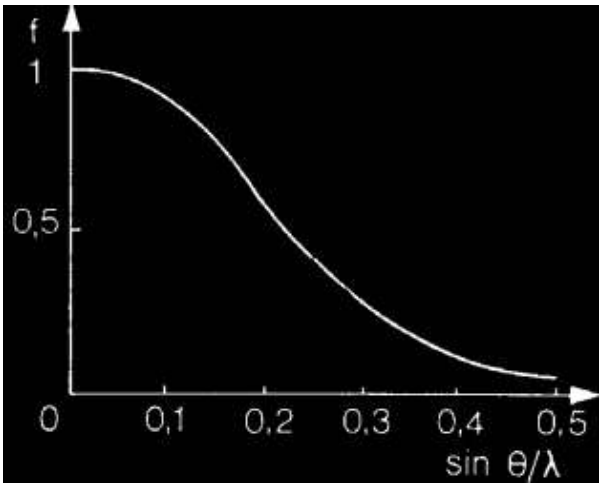


Figure 21 : Évolution du facteur de forme de l'ion Mn^{2+} en fonction de sinθ/λ

Lorsque, dans le domaine paramagnétique, les interactions entre moments ne sont plus négligeables, il apparaît un ordre à courte distance qui se traduit par une modulation de la diffusion paramagnétique; le diffractogramme comporte alors des _bosses' magnétiques. La présence de la base organique peut influer sur la structure électronique du métal. Cette influence peut souvent atteindre les sous – couches profondes et entraîner une perturbation au niveau des électrons. La susceptibilité à champ magnétique faible se définit comme: $\chi = M/H$ M: magnétisation (moment magnétique par unité de volume) H: l'intensité du champ magnétique.

On rencontre deux catégories de substances diamagnétiques et les substances paramagnétiques:

IV.1.1.4.1 Les substances diamagnétiques

Ces substances répondent négativement à la magnétisation, elles sont diamagnétiques. Les molécules diamagnétiques acquièrent une très faible aimantation opposée au champ magnétique B appliqué. Cette magnétisation disparaît dès que l'on coupe le champ B. La susceptibilité molaire χ_M est donc négative et elle est indépendante de la température et de l'intensité du champ appliqué.

IV.1.1.4.2 Les substances paramagnétiques

Par contre les molécules paramagnétiques acquièrent une forte aimantation orientée dans le même sens que le champ qui leur est appliqué. Ces composés sont magnétiques en permanence.

La susceptibilité magnétique est donnée en première approximation par la loi de Curie et est inversement proportionnelle à la température T selon:

$$\chi_M = N\, g^2\, \beta^2 s\,(s+1)\,/3KT \qquad \mu_{eff} = [\,3K_\chi\, T / N\,\beta^2]^{1/2} = [n(n+)]^{1/2}$$

β : Magnéton de *Bohr* ; s : nombre quantique de spin ; Z : facteur de *Zeeman* ; n : nombre d'électrons non appariés ; T : Température en kelvin ; N : nombre d'*Avogadro* ; K : constante de *Boltzman*.

Si l'état fondamental de spin s n'est pas isolé en énergie des premiers états excités et non perturbé par un quelconque couplage, l'expression χM n'est pas applicable. A température constante nous déterminons le moment magnétique effectif par la formule suivante.

$\mu eff = 2{,}828(\chi_g Mw - \chi d)^{½}$ où χ_g est la contribution paramagnétique du complexe et χ_d la contribution diamagnétique du ligand et de toutes les molécules du complexe en dehors des métaux. Ainsi, si la contribution paramagnétique est déterminée par la balance de Gouy, nous pouvons calculer le moment magnétique effectif de ce complexe. La plupart des mesures magnétiques s'effectuent à l'état solide. Dans cet état, les différents centres magnétiques peuvent entrer en interactions intermoléculaires. Celles – ci confèrent au système des propriétés nouvelles La constante de couplage J résultant de ces interactions est faible. Le système est défini par la loi de Curie – Weiss : $\chi_M = \frac{C}{T-\theta}$ C: constante de curie et T: Température de Curie. $T = \frac{ZJS(S+1)}{3kT}$; Z: nombre de molécules en interactions.

IV.2 Étude des activités biologiques

12. Activité antioxydante

Pour évaluer l'activité antioxydante des composés organiques ou inorganiques, la méthode de balayage au DPPH˙ (1,1 – diphényl – 2 – picrylhydrazyl) est largement utilisée dans la littérature [46, 47]. Les activités antioxydantes du ligand HL et de ses complexes avec les ions Nd(III), Sm(III), Tb (III), Er (III), Ce (III) et Pr (III) ont été étudiées de manière approfondie avec l'acide ascorbique pris comme référence. En présence d'antioxydant (donneurs de proton), le radical DPPH˙ accepte un électron ou un radical hydrogène. Il est alors réduit en formant une liaison moléculaire stable. Le radical DPPH˙ en solution est coloré en violet. Le produit réduit présente une coloration qui tire vers le jaune en présence de composé anti radicalaire [48]. On mesure à l'aide d'un spectromètre UV à 517 nm, la diminution de coloration de la solution qui est proportionnelle à la quantité d'antioxydant. L'activité antioxydante de l'extrait est comparée à celle d'un antioxydant de référence en termes d'équivalence ou en termes d'inhibition. Les IC50 de tous les complexes sont ensuite déterminés puis comparés à celui de la référence, l'acide ascorbique.

13. Activité antibactérienne

L'activité antibactérienne des échantillons a été déterminée par la méthode de diffusion en milieu gélosée décrite par *Treki* [49]. Trois souches de référence *ATCC*, provenant du laboratoire de bactériologie de l'hôpital *Aristide le Dantec* de Dakar sont testés: *Escherichia Coli*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Staphiloccocus aureus*.

Les différentes souches bactériennes ont été repiquées par la méthode des stries, puis incubées pendant 18 à 24H afin d'obtenir une culture jeune et des colonies isolées qui ont servi par la suite à préparer l'inoculum en les trempant dans des tubes de solution d'eau distillée stérile afin d'avoir une densité cellulaire initiale ou une turbidité voisine à celle de

0,5 Mc Farland. Après l‘ajustement de la turbidité de la suspension servant d‘inoculum, on a trempé un écouvillon dans la suspension et on a étalé la surface entière avec la gélose Mueller Hinton à trois reprises. Après chaque application, on a tourné la boîte de 60° environ en vue d‘assurer une distribution homogène de l‘inoculum. Enfin, on a écouvillonné partout autour du bord de la surface de la gélose. Des disques de papier Wattman stériles (6mm de diamètre) sont imprégnés de concentrations croissantes d‘extraits secs repris avec le diméthyle sulfoxyde (DMSO) et appliqués à l‘aide d‘une pince, sur la surface du milieu GMH. Les boites de pétri ont été incubées pendant 24H à 37°C. L‘activité antibactérienne a été déterminée en mesurant à l‘aide d‘une règle le diamètre de la zone d‘inhibition.

V. Étude des résultats des ligands et des complexes

V.1 Étude des ligands

14. Étude du ligand HL

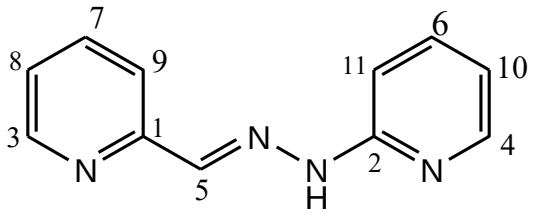


Schéma 4 : Structure du ligand HL

V.1.1.1 Étude du spectre infrarouge du ligand HL

Le spectre IR du ligand HL pris dans du KBr (figure 22) présente dans la zone des hautes fréquences une large bande d'absorption d'intensité moyenne 3204 cm^{-1}. Cette bande est attribuée à la vibration moyenne ν(N–H). La bande à 1635 cm^{-1} est attribuée à la vibration ν (C=N) [122]. Les bandes pointées dans la région de 1595 à 1576 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations ν(C=C) pyridine [123].

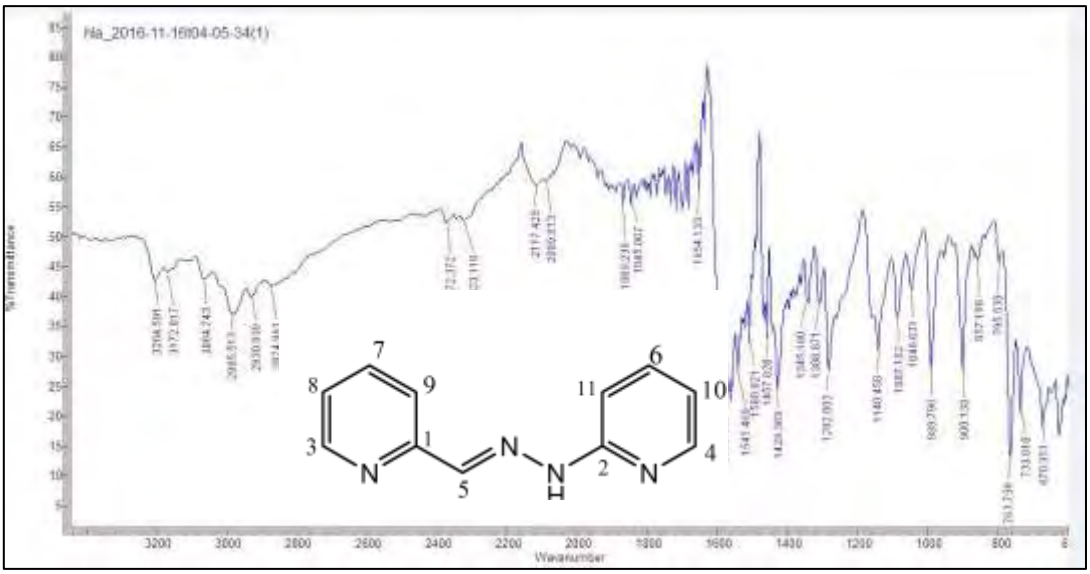


Figure 22 : Spectre infrarouge du ligand HL

V.1.1.2 Étude du spectre RMN du ^{1}H

Le spectre RMN ^{1}H du proton du ligand HL (schéma 4) est représenté sur la figure 23. Il révèle un signal à 11,185 ppm sous forme de singulet intégrant 1H correspondant au proton HN–N. Il révèle également un signal à 8,542 ppm sous forme de doublet intégrant 1H correspondant au proton du groupe H(3) – pyridine. Un signal est aussi observé à 8,159 ppm sous forme de doublet intégrant 1H correspondant au proton H(4) – pyridine. Un signal sous forme de singulet intégrant 1H est noté à 8,144 ppm ; ce signal correspond au proton iminique H(5). On observe également un signal à 7,972 ppm sous forme de doublet intégrant 1H correspondant au proton H(9) – pyridine. Un doublet dédoublé de 1H est noté à 7,823. Il correspond au proton H(7) – pyridine. Un signal sous forme de multiplet correspondant au proton H(8) – pyridine est également noté à 7,766 ppm. Un signal à 7,313 ppm sous forme de doublet dédoublé intégrant 2H correspondants aux protons H(11) – pyridine, est noté. Enfin, on observe un signal à 6,820 ppm sous forme de doublet intégrant 1H correspondant au proton H(6) – pyridine.

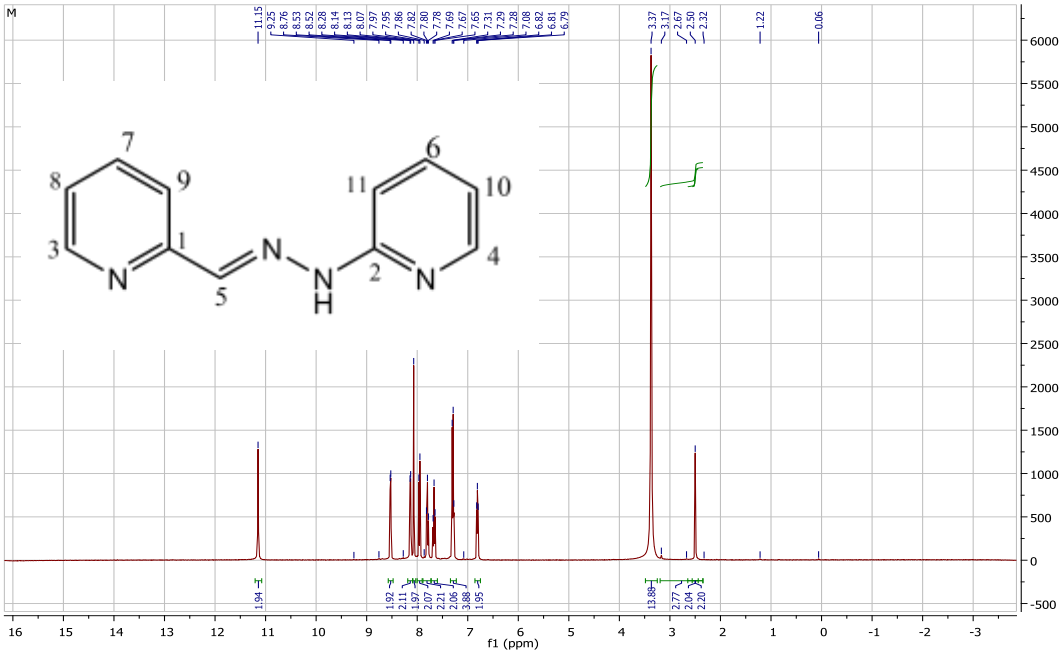


Figure 23 : Spectre RMN 1H du ligand HL

V.1.1.3 Étude du spectre J-modulé

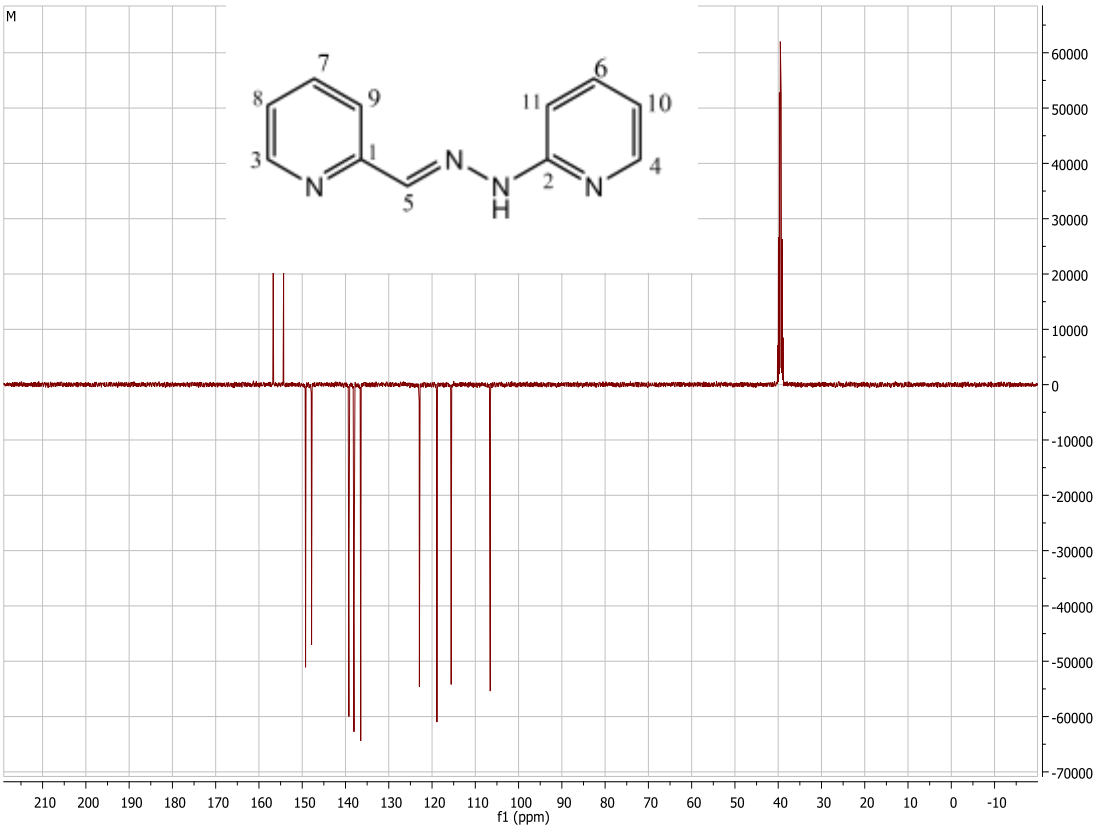


Figure 24 : Spectre J – modulé du ligand HL

Les spectres ^{1}H, ^{13}C et J – modulé DMSO – d_6 du ligand HL (tableaux 6 et 7), montre 11 signaux donc tous les atomes de carbone sont présents. Les carbones quaternaires C – 1 et C – 2 sortent du même côté respectivement à 156,660 et 154,257 ppm. Les atomes de carbone C –3, C – 4, C – 5, C – 6, C – 7, C – 8, C – 9, C – 10, C – 11 sortent aussi du même côté respectivement à 149,18; 147,798; 139,164; 137,989; 136,422; 122,878; 118,810; 115,528 et à 106,500 ppm (figure 24).

Tableau 6 : Attributions des signaux des spectres RMN du ^{1}H et ^{13}C du ligand HL

δ_H (ppm)	multiplicité	nbre de protons	Attribution	δ_C (ppm)	Attribution
11,15	s	1H	H(N-H)	156–154	C1–C2
9,25	s	1H	H(C=N)	149–148	C3–C4
6,79–8,76	m	8H	H pyridine	139–138	C5–C6
				137–123	C7 –C8
				118–115	C9–C10
				107	C11

15. Étude du ligand H_2L_B

V.1.1.4 Étude du spectre infrarouge du ligand H_2L_B

Le spectre IR du ligand H_2L_B enregistré dans le DMSO, représenté à la figure 25, révèle la disparition de la bande très intense pointée à 1660 cm^{-1} attribuée à la vibration ν(C=O) de l'acétylpyridine et l'apparition d'une nouvelle bande forte à 1633 cm^{-1} correspondant à la vibration ν(C=N) de l'imine. Ceci prouve que la condensation a bien eu lieu. Le spectre IR met également en évidence la présence de bandes caractéristiques des liaisons C–H aromatiques entre 3058 et 3155,15 cm^{-1}. Nous observons une bande large à 3313,79 cm^{-1} attribuable aux vibrations ν(OH) du ligand.

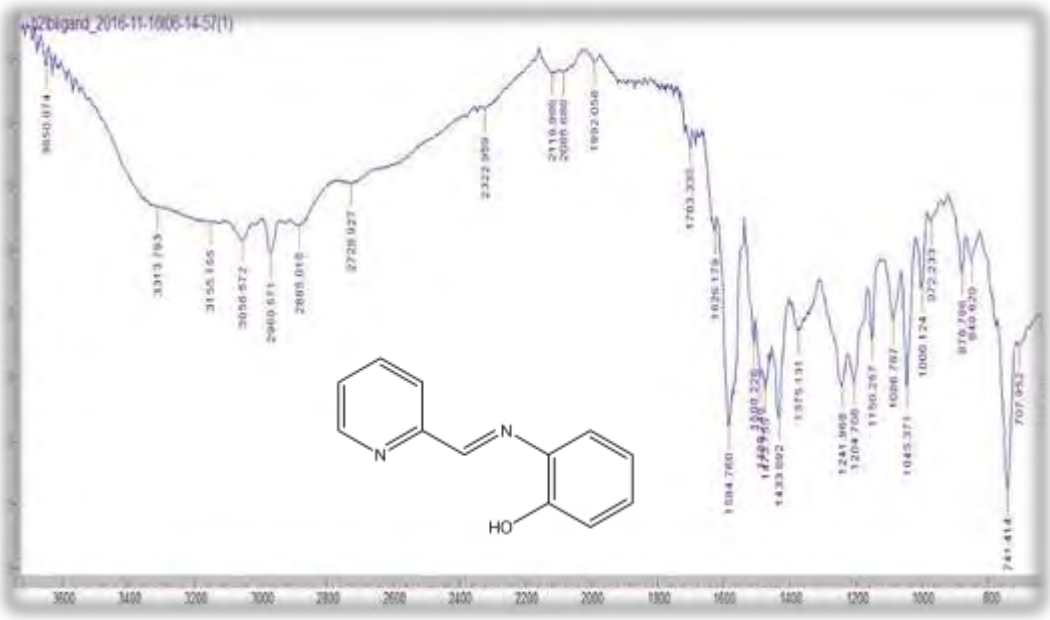


Figure 25 : Spectre IR du ligand H_2L_B

V.1.1.5 Étude du spectre RMN ^1H

Sur le spectre RMN ^1H du ligand H_2L_B (figure 26), le signal du proton phénolique (OH) est repéré vers 9,3 ppm. Le signal à 8,71 ppm sous forme de singulet qui intègre 1H est attribué au proton H (2) – pyridine. Le spectre montre également un signal à 8,38 ppm, sous forme de singulet qui intègre 1H attribué au proton H(6)–C=N. Le signal à 7,95 ppm sous forme de singulet et qui intègre 1H est attribué au proton H(5) –pyridine. Le signal à 7,51 ppm sous forme de singulet, qui intègre 1H est attribué au proton H(4) –pyridine. Le signal à 7,13 ppm sous forme de singulet qui intègre 1H est attribué au proton H(1) – pyridine. Le signal observé à 6,94 ppm sous forme de singulet qui intègre un proton est attribué au proton H(12) – phényle. Le signal qui sort à 6,53 ppm sous forme de singulet qui intègre 1H est attribué au proton H(10) –phényle. Le signal observé à 6,53 ppm sous forme de singulet qui intègre 1H est attribué au proton H(11) – phényle. Le signal qui sort à 6,40 ppm sous forme de singulet qui intègre 1H est attribué au proton H(9) – phényle.

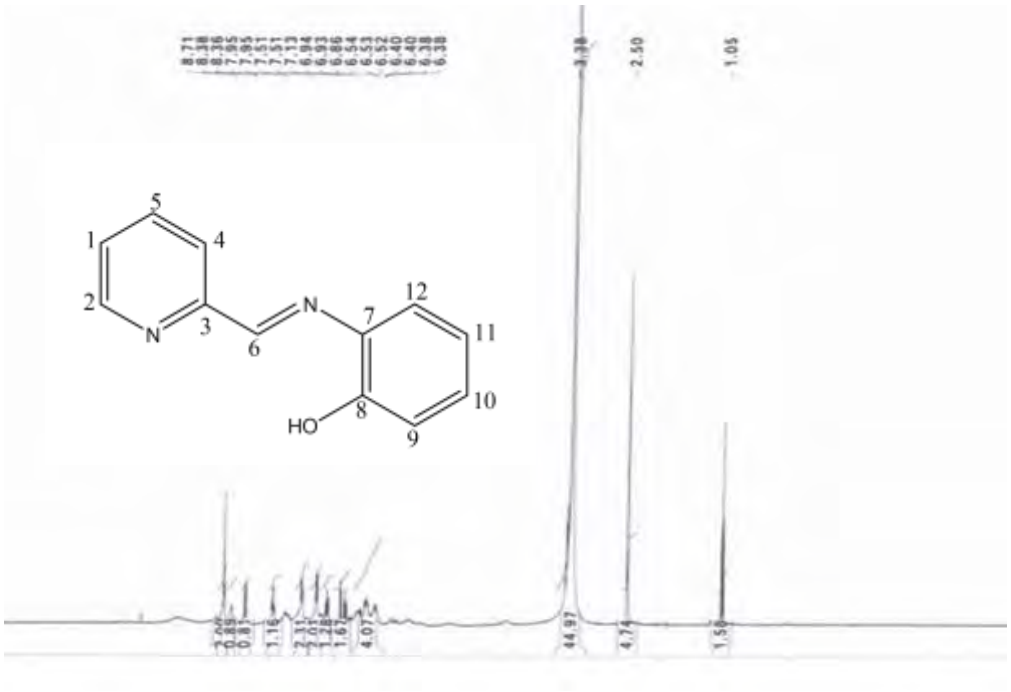


Figure 26 : Spectre RMN ^{1}H du ligand H_2L_B

V.1.1.6 Étude du spectre J-modulé

Sur le spectre J–modulé du ligand (figure 27), on observe un signal à 159,3 ppm attribué à l'atome de carbone C–3. Le signal qui sort à 151,42 ppm est attribué à l'atome de carbone C–6. Le signal observé à 150,28 ppm est attribué à l'atome de carbone C–8. Le signal observé à 137,71 est attribué à l'atome de carbone C–7. Le signal qui sort à 128,45 ppm est attribué à l'atome de carbone C–5. Le signal observé à 125,41 ppm est attribué à l'atome de carbone C–10.

Le signal de l'atome de carbone C–1 sort à 122,18 ppm. Le signal de l'atome de carbone C–4 sort à 119,68 ppm. Le signal de l'atome de carbone C–12 est observé à 116,43 ppm. Le signal de l'atome de carbone C–11 est observé à 114,44 et celui de C–9 est observé à 113,53 ppm.

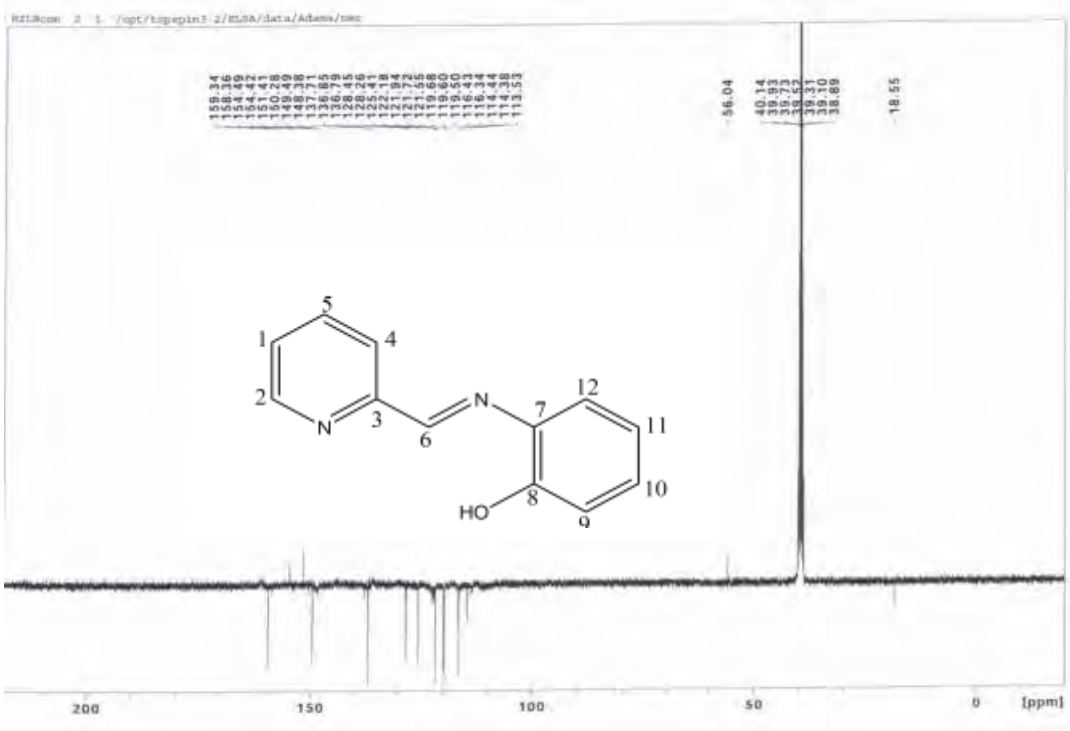


Figure 27 : Spectre J–modulé du ligand H_2L_B

Tableau 7 : Attribution des signaux des spectres RMN du ^1H et J–modulé du ligand

δ_H (ppm)	multiplicité	nombre de protons	Attribution	δ_C (ppm)	Attribution
9,3	S	1H	O–H	159, 3	C–3
8,71	S	1H	H(2)	151, 42	C–6
8,38	S	1H	H–C=N	150, 28	C–8
7,95	S	1H	H(5)	137,71	C–7
7,51	S	1H	H(4)	128,45	C–5
7,13	S	1H	H(1)	125,41	C–10
6,94	S	1H	H(12)	122,18	C–1
6,53	S	1H	H(11)	119,68	C–4
6,40	S	1H	H(10)	116,43	C–12
6,38	S	1H	H(9)	114,44	C–11
				113,53	C–9

16. Étude du ligand L

V.1.1.7 Étude du spectre IR du ligand

Le spectre infrarouge du ligand est représenté dans la figure 28. Le spectre infrarouge du ligand L révèle la présence d'une bande large et moyenne entre 3323 et 3058 cm^{-1} correspondant aux vibrations ν(C–H) aromatiques et pyridiniques. L'absence de la bande ν(C=O) de l'acéthylpyridine attendue à 1653 cm^{-1} corrélée à la présence de la bande de vibration ν(C=N) à 1590 cm^{-1} montre que la condensation a bien eu lieu. On note également la présence de bandes entre 1560 et 1420 cm^{-1} correspondant aux vibrations ν(C=C) aromatiques et pyridiniques. On note également la bande intense à 749 cm^{-1} qui montre que nous avons un noyau aromatique substitué en ortho.

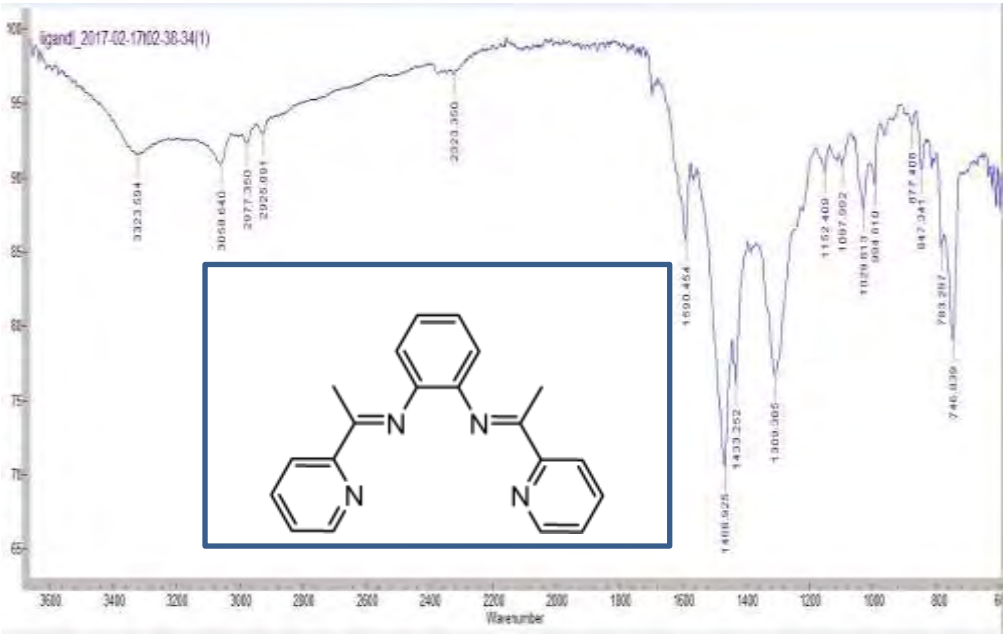


Figure 28 : Spectre IR du ligand

V.1.1.8 Étude du spectre RMN du ^{1}H

Le spectre RMN ^{1}H du ligand est représenté à la figure 29. Il apparait sur le spectre un signal à 7,65 ppm sous forme de singulet attribué au proton H(C–1). Le spectre montre également un signal à 7,6 ppm sous forme de doublet intégrant 1H attribué au proton H(C–7). On observe également un signal entre 7,3 et 7 ppm sous forme de multiplets attribués aux protons H(C–5) et H(C–8). Un signal sous forme de multiplet observé à 6,91 ppm est attribué aux protons H(C–6) et H(C–9). Enfin un signal observé à 2,3 ppm est attribué aux protons méthyliques (Tableau 8).

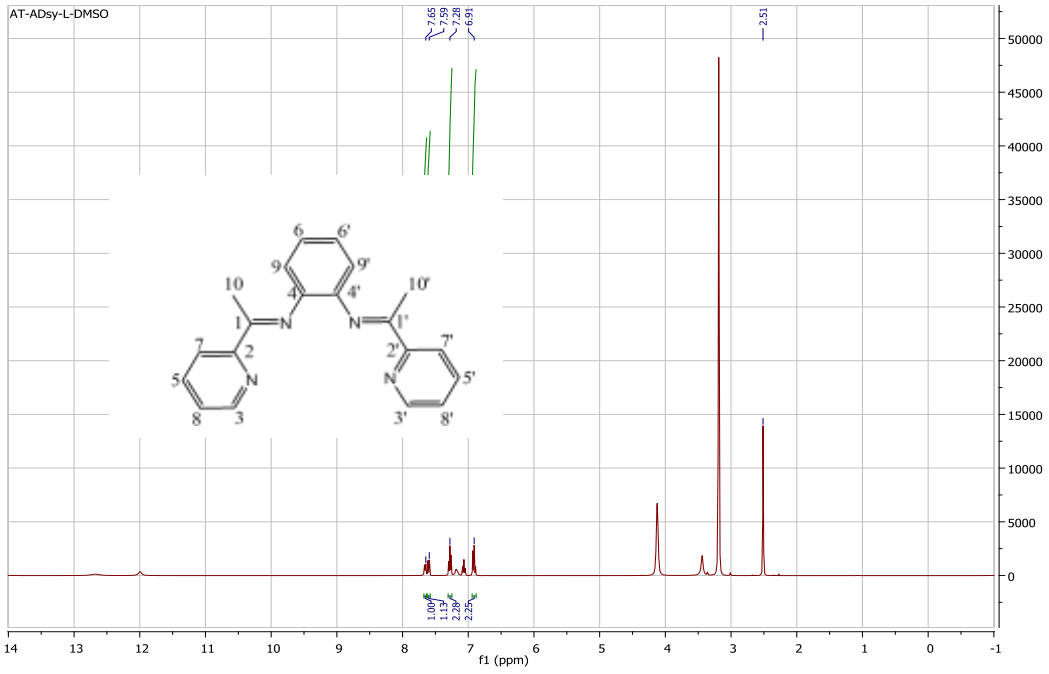


Figure 29 : Spectre RMN ^{1}H du ligand

V.1.1.9 Spectre RMN du ^{13}C du ligand

Le spectre RMN du ^{13} C (figure 30), fait apparaitre 10 signaux du fait de la symétrie de la molécule. Les huit atomes de carbone aromatiques et pyridiniques sont représentés par les huit signaux repérés à 165,15 (C–1); 158,75 (C–2); 130,24(C–3); 128,37(C–4); 126,84 (C–5); 122,67 (C–6); 121,22 (C7); 118,92 (C–8); 116,71 (C–9). Le signal à 13,91 ppm est

attribué à l'atome de carbone méthylique (C–10) alors que le signal à 165, 51 ppm est attribué à l'atome de carbone iminique (Tableau 8).

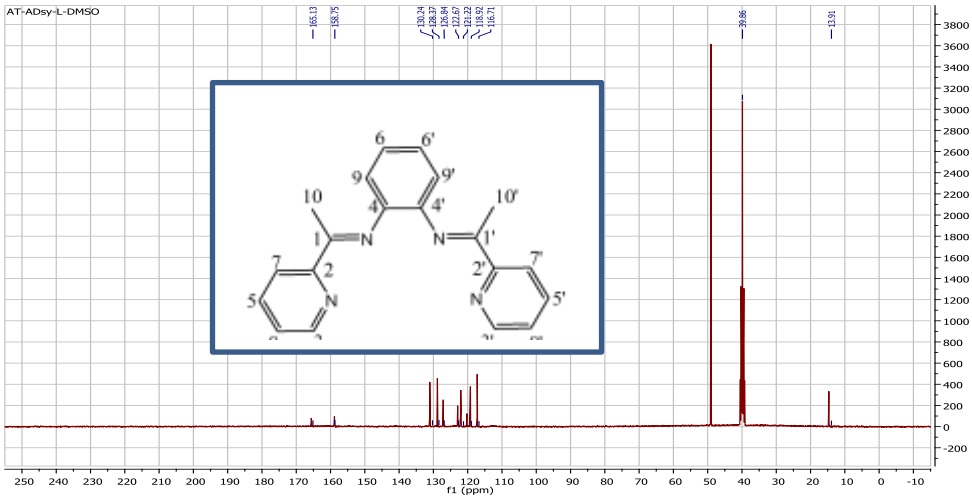


Figure 30 : Spectre R MN ^{13}C du ligand

Tableau 8 : Attribution des signaux des spectres RMN du ^{1}H et J–modulé du ligand.

δ(ppm)	multiplicité	nombre de protons	Attribution	δ (ppm)	Attribution
7,65	S	1H	H (C–1)	165,15	(C–1)
7,6	D	1H	H (C–7)	158,75	(C–2)
7,3 et 7	m	2H	H (C–5) et H (C–8)	130,24	(C–3)
6,91	m	2H	H (C–6) et H (C–9)	128,37	(C–4)
2,3	S	3H	$-CH_3$	126,84	(C–5)
				122,67	(C–6)
				121,22	(C7)
				118,92	(C–8)
				116,71	(C–9)
				13, 91	(C–10)

V.2 Étude des complexes

17. Étude des complexes dérivant du ligand HL

V.2.1.1 Étude des complexes dérivant du ligand HL avec comme co – ligand l'ion acétate

V.2.1.1.1 Étude par infrarouge

Les spectres IR des complexes sont enregistrés dans le DMSO (figure 31). La bande acétate large repérée sur les tous spectres des complexes est certainement due à la somme des bandes de vibration des liaisons ν(OH) des molécules d'eau libres et coordinées (Tableau 9). On observe également une bande nette à environ 825 cm^{-1} due à la déformation des liaisons O–H dans les molécules d'eau [124]. Nous observons sur tous les spectres des complexes le déplacement de la bande de vibration de la liaison ν(C=N) qui apparaissait à 1635 cm^{-1} sur le spectre IR du ligand libre comme cela est observé dans la littérature [111]. Sur le spectre du cérium (Figure 31) cette bande apparaît vers 1602 cm^{-1}. Dans les spectres infrarouges des complexes de lanthanides, des bandes d'absorption affectées aux vibrations ν(C=N–NH) peuvent être comparables à la vibration des ν(C=N–NH) dans le ligand libre. La coordination du ligand via l'atome d'azote de l'azométhine entraîne une diminution de la constance de force de liaison du groupement C=N. Ainsi, la fréquence de la vibration de la liaison C=N diminue lors de la coordination comme observé dans les spectres des complexes (tableau 9). Cette bande est repérée entre 1625 cm^{-1} et 1575 cm^{-1} sur tous les spectres des complexes synthétisés. Ce fait montre que l'atome d'azote iminique est coordiné au métal. En comparant les spectres IR des complexes et celui des ligands libre, nous remarquons l'apparition de nouvelles bandes de vibration entre 1560 et 1300 cm^{-1} (Tableau 9). Ces bandes sont dues à la présence de groupements acétates et/ou nitrates dans les complexes. En effet, la bande nitrate libre apparait entre 1370 cm^{-1} et 1360 cm^{-1} (Tableau 9) alors que les bandes de vibrations des

groupements acétate renvoient à des acétates bidentates chélatants [125]. En effet les bandes $\nu_{as}(COO^{-})$ et $\nu_{s}(COO^{-})$ de l'acétate sont repérées entre 1560 et 1420 cm^{-1} pour tous les complexes [125]. La valeur de la magnitude $\Delta\nu = \nu_{as}(COO^{-}) - \nu_{s}(COO^{-})$ de l'acétate varie dans l'intervalle à 118 - 100 cm^{-1} (Tableau 9) pour les différents complexes. La différence entre les fréquences de vibration asymétrique et symétrique ($\Delta\nu = \nu as - \nu s$) du groupe carboxylate est un critère souvent utilisé pour trouver le mode de coordination du groupe carboxylate [126].

Tableau 9 : Données IR (ν et Δν en cm^{-1}) des complexes dérivant du ligand HL.

Composés	**$\nu(H_2O)$**	**$\nu(C=N)$**	**$\nu_{as}(COO^{-})$**	**$\nu_{s}(COO^{-})$**	**$\Delta\nu$**	**$\nu(NO_3^{-})$**	**$\delta_{OH}(H_2O)$**	**$\nu(N-N)$**
HL		1635						
$[Y(HL)(OAc)_2]\cdot(NO_3)\cdot(H_2O)$	3179	1625	1540	1422	118	1363	828	1143
$[Er(HL)(OAc)_2]\cdot(NO_3)\cdot(H_2O)$	3180	1626	1551	1423	128	1365	827	1142
$[Nd(HL)(OAc)_2(H_2O)_2]_2\cdot(NO_3)_2$	3222	1577	1555	1448	107	1370	828	1144
$[Sm(HL)(OAc)_2(H_2O)_2]_2\cdot(NO_3)_2$	3225	1581	1565	1450	115	1368	850	1147
$[Ce(HL)(OAc)_2(H_2O)_2]_2\cdot(NO_3)_2$	3225	1575	1558	1445	113	1365	821	1444
$[Pr(HL)(OAc)_2(H_2O)_2]_2\cdot(NO_3)_2$	3220	1580	1558	1443	115	1368	826	1142
$[Gd(HL)(OAc)_2(H_2O)_2]_2\cdot(NO_3)_2$	3228	1577	1555	1448	107	1370	835	1152
$[Tb(HL)(OAc)_2]\cdot(NO_3)\cdot(H_2O)$	3195	1604	1550	1420	130	1362	857	1142

Les valeurs de Δν trouvées dans ces cas sont indicatrices de modes de coordination multiples des groupes acétate [127]. En effet les structures de ces complexes déterminées par diffraction des rayons X on trouve des groupements acétates bidentates pontant ou chélatants.

V.2.1.1.2 Analyse par RMN du ^{1}H et du ^{13}C

Le spectre RMN du ligand HL libre a été enregistré dans du DMSO–d_6 (figure 23). Les protons aromatiques des cycles pyridine présentent des signaux sous forme de multiplets dans la région de 8,54 à 6,52 ppm, tandis que le proton **H**–N est situé à 11,18 ppm. Aucun changement pour ce signal n'a été observé dans le spectre des complexes, ce qui indique qu'aucune déprotonation du ligand ne s'est produite. Le proton **H**–C=N montre un singulet à 8,14 ppm. Dans les spectres des complexes, le signal attribué au proton **H**–C=N est légèrement décalé vers les champs forts à partir de 8,144 ppm dans le ligand libre jusqu'à 8,096 ppm. Les protons du cycle pyridine présentent également peu de différence du ligand aux complexes. En outre, les complexes présentent dans leurs spectres un nouveau signal large à environ 5 ppm attribuable aux protons des molécules d'eau (figure 32). Les signaux dus aux groupes méthyles des groupements acétate sont probablement masqués par le signal intense du solvant DMSO–d_6. Les différents atomes de carbone présents dans la base de Schiff HL présentent des signaux dans les régions attendues. Le signal de l'unique atome de carbone non aromatique **C**=N est situé à environ 140 ppm tandis que les atomes de carbone aromatiques présentent des signaux dans la plage 106 à 156 ppm. Lors de la coordination, tous les signaux de l'atome de carbone iminique sont très légèrement décalés. Ainsi, dans les spectres RMN du ^{13}C (figure 33), le signal $\delta_{\mathbf{C}=N}$ est observé aux environs de 139 ppm sur les spectres des différents complexes.

Figure 31 : Spectre IR du complexe Cérium

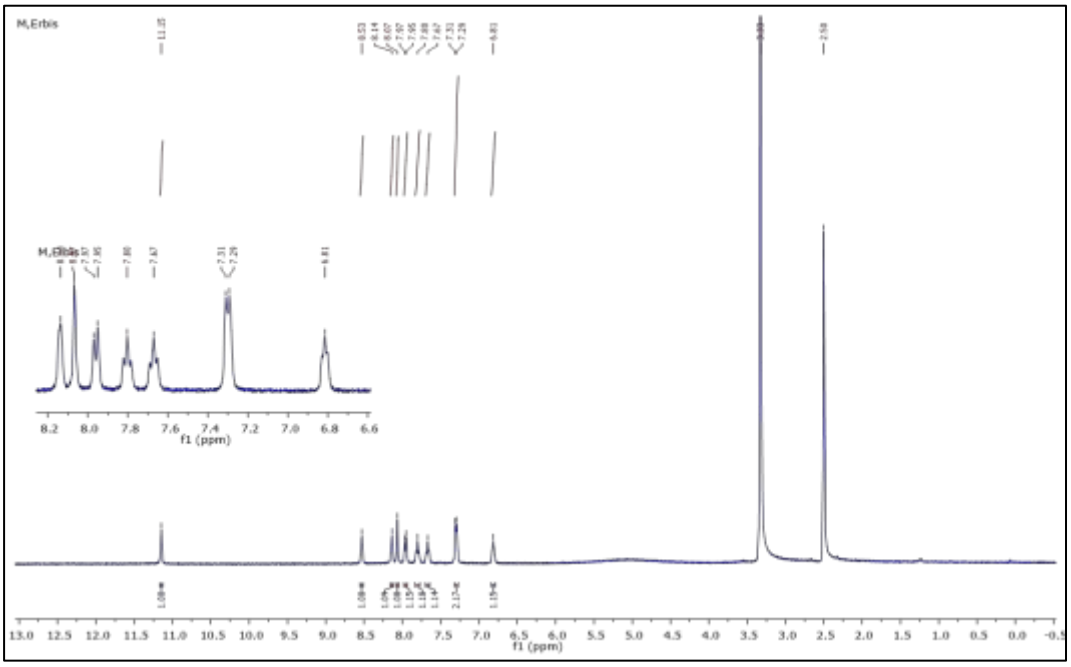


Figure 32 : Spectre RMN ^{1}H du complexe de Y(III).

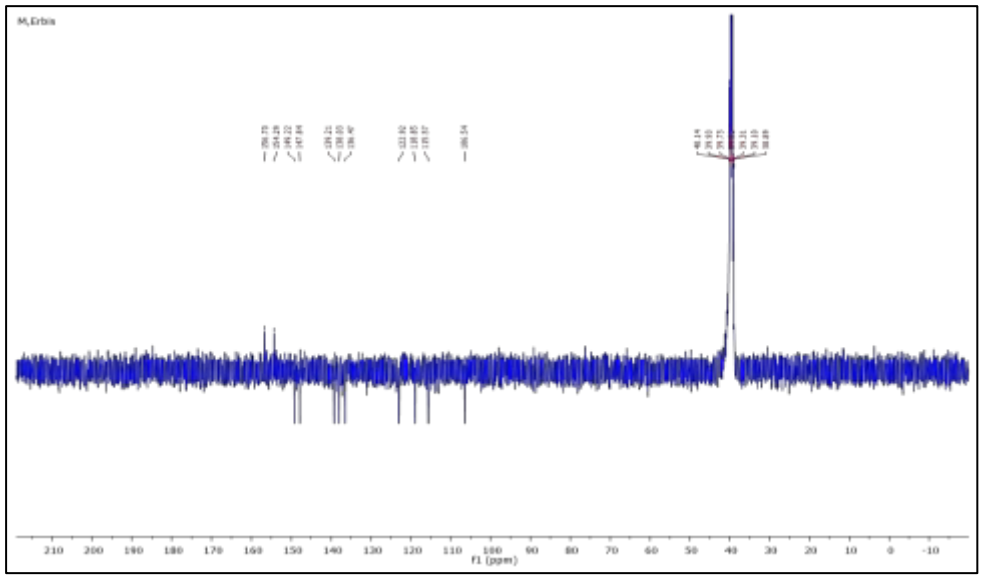


Figure 33 : Spectre J–modulé du complexe du terbium.

V.2.1.1.3 Étude par mesure magnétique à température ambiante

Les susceptibilités magnétiques à température ambiante des échantillons en poudre ont été mesurées à l'aide d'une balance de susceptibilité magnétique scientifique Johnson Matthey (calibrage Hg $[Co(SCN)_4]$). Les résultats des mesures des susceptibilités magnétique, effectuées sur les complexes lanthanides sont consignés dans le tableau 10. Les mesures magnétiques montrent que nous avons deux types de complexes. Le complexe d'yttrium est de nature diamagnétique tandis que les autres complexes présentent une propriété paramagnétique avec des valeurs des μ_{eff}, compatibles avec la présence d'électrons 4f non appariés, consignés dans le tableau 10. Pour les complexes de Er^{3+} et Tb^{3+}, les valeurs des μ_{eff} sont proches des valeurs des ions Er^{3+} et Tb^{3+} libres rapportées par *Van Vleck et Frank* [128]. Le champ de ligand n'affecte pas le moment magnétique de l'ion dans les complexes indiquant qu'il n'y a aucune implication des électrons 4–f dans la coordination et que ces derniers sont mononucléaires. Les valeurs des moments magnétiques des μ_{eff} mesurées pour les complexes de Sm, Ce, Pr et Gd sont le double des valeurs des ions Sm^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+} et Gd^{3+} libres (Tableau 10) et sont compatibles avec une structure binucléaire [128].

Tableau 10 : Valeurs des moments magnétiques des complexes

Complexe	μ_{eff} (μB)	μ_{eff} (μB) ion Ln^{3+} libre
$[Y(HL)(OAc)_2]\cdot(NO_3)\cdot(H_2O)$	diamagnétique	–
$[Er(HL)(OAc)_2]\cdot(NO_3)\cdot(H_2O)$	9,52	9,58
$[Nd(HL)(OAc)_2(H_2O)_2]_2\cdot(NO_3)_2$	6,28	3,62
$[Sm(HL)(OAc)_2(H_2O)_2]_2\cdot(NO_3)_2$	1,44	0,85
$[Ce(HL)(OAc)_2(H_2O)_2]_2\cdot(NO_3)_2$	5,02	2,54
$[Pr(HL)(OAc)_2(H_2O)_2]_2\cdot(NO_3)_2$	6,3	3,58
$[Gd(HL)(OAc)_2(H_2O)_2]_2\cdot(NO_3)_2$	15,5	7,94
$[Tb(HL)(OAc)_2]\cdot(NO_3)\cdot(H_2O)$	9,51	9,94

V.2.1.1.4 Étude des complexes par mesure magnétique à température variable

- **Analyse magnétique du complexe de l'erbium**

L'allure de la courbe χT = f(T) est représentée sur la figure 34 alors que celle de M en fonction de H est montrée à la figure 35. Elle décroit continuellement avec le refroidissement de 300 à 0K. Ceci prouve que le système s'écarte de la loi de Curie qui stipule la constance du produit χT. A 300K, la valeur du produit χT tourne autour de 11,5 emu.K.mol^{-1}. Cette valeur est très proche celle de l'ion Er^{3+} libre qui est de 11,48 emu.K.mol^{-1} [129]. Ce résultat confirme que les électrons f, magnétiquement actifs, ne sont presque pas perturbés par le champ du ligand de telle sorte que les propriétés magnétiques du complexe soient similaires à celles de l'ion libre. A basse température, 2K, le produit χT est égal à 4,6 emu.K.mol^{-1}. Cette valeur de la susceptibilité traduit le fait qu'à cette température, c'est un état excité qui est peuplé. Sous l'effet de l'excitation magnétique, l'état fondamental $^4I_{15/2}$ se décompose en 16 composantes correspondant à 2J+1 ($^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, …$^4L_{13/2}$ et $^4L_{15/2}$). Nous déterminons les états peuplés à la température ambiante tout comme à basse température en utilisant de la loi:

$$\chi T = 0{,}125048644.g_j^2 J\,(J+1).$$

Ainsi, pour un rapport gyromagnétique g_j = 6/5, l'état $^4I_{15/2}$ est peuplé à 300K, tandis qu'à basse température, c'est l'état $^4I_{9/2}$ qui est peuplé par les micro – états. Cette diminution de l'énergie de ces derniers est à l'origine de la décroissance de χT avec le refroidissement.

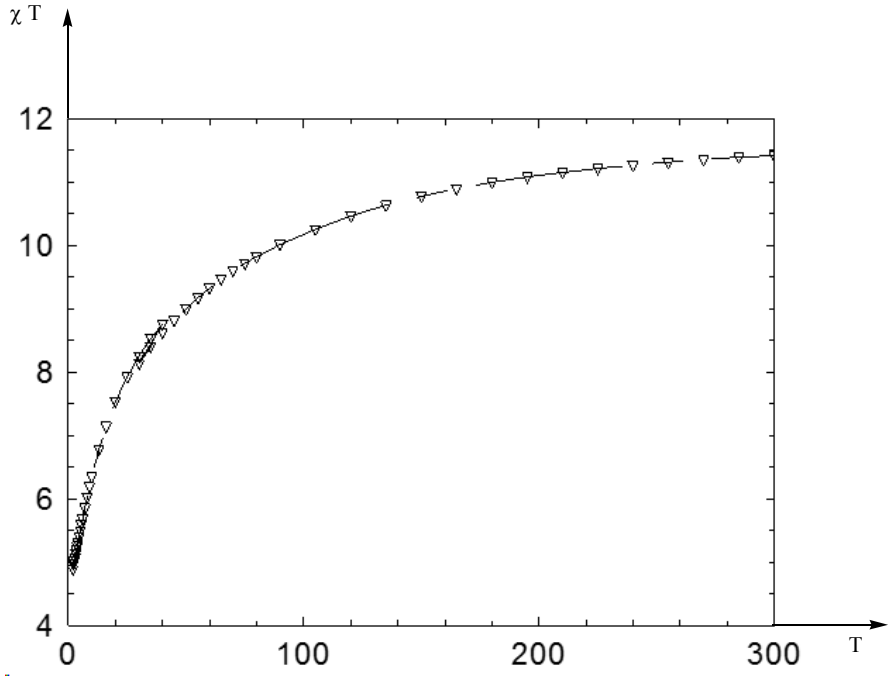


Figure 34 : Variation χT avec la température du complexe d'$Er3^{+}$ avec le ligand HL.

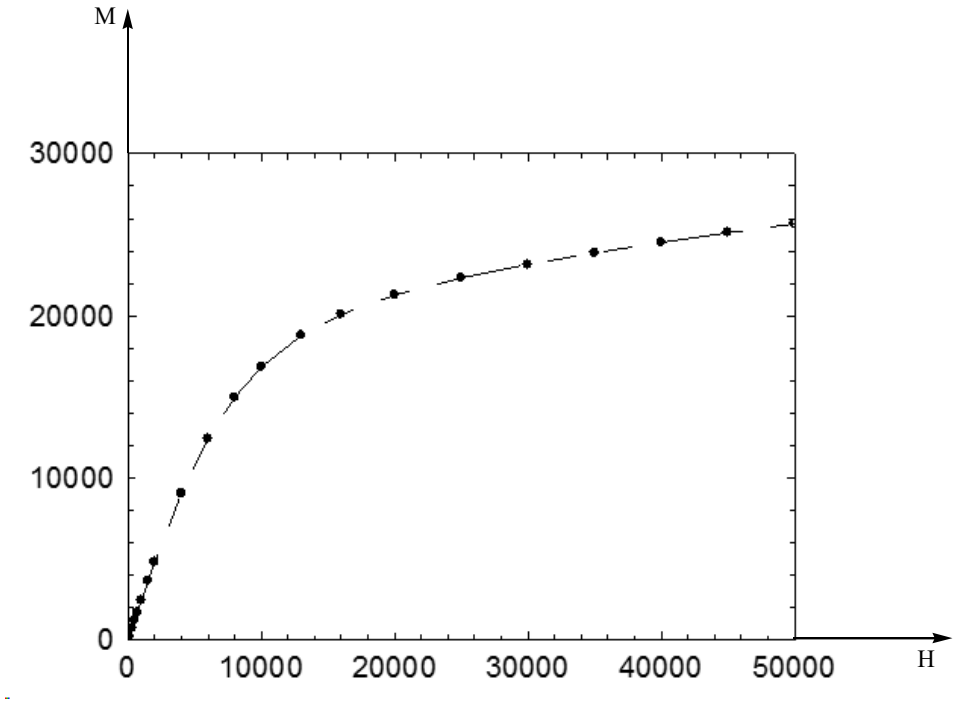


Figure 35 : Variation de l'aimantation M avec l'excitation magnétique H appliquée du complexe d'erbium avec le ligand HL.

- **Analyse magnétique du complexe du terbium**

L'allure de la courbe χT = f (T) représentée sur la figure 36, est constante de 300 à 70 K en accord avec la loi de Curie. La décroissance de χT avec le refroidissement à partir de 70 K est une déviation par rapport à cette loi. A 300 K, la valeur du produit χT tourne autour de 11,08 emu.K.mol^{-1}. Cette valeur est très proche celle de l'ion Tb^{3+} libre qui est de 11,82 emu.K.mol^{-1} [129]. Les électrons 4f, magnétiquement actifs, ne sont presque pas perturbés par le champ du ligand de telle sorte que les propriétés magnétiques du complexe soient similaires à celles de l'ion libre. A basse température, 2K, le produit χT est égal à 10,02 emu.K.mol^{-1}. Cette valeur non négligeable de la susceptibilité prouve qu'à cette température, ce sont des états excités qui sont peuplés. Les propriétés magnétiques sont liées au peuplement thermique de l'état fondamental $^7F_6$. Sous l'effet de l'excitation magnétique, cet état se décompose en 2J+1(13 états) composant ($^7F_6$, $7F_5$, $^7F_4$, $^7F_3$…). Nous déterminons les états peuplés à 300 K et à 2K en usant de la loi suivante**:**

$$\chi T = 0{,}125048644 g_j^2 J (J+1) \quad (\mathbf{1})$$

Ainsi, pour un rapport gyromagnétique g_j = 3/2, l'état $^7F_6$ est peuplé à 300 K, tandis qu'à basse température, c'est l'état $^7F_5$ qui est peuplé par les micro–états. Cette diminution de l'énergie de ces derniers est à l'origine de la décroissance de χT avec le refroidissement. Sur la figure 37 nous avons représenté la courbe de l'aimantation en fonction du champ magnétique H appliqué à basse température. L'allure de la courbe rend compte d'un complexe de terbium(III) présentant des propriétés d'aimant doux avec une pente à l'origine forte de 5 emu.mol^{-1}. L'aimantation augmente en effet rapidement avec le champ pour atteindre une valeur de 22000 emu.mol^{-1} pour H = 10 KOe. Tout ceci a mis en évidence l'existence et le déplacement du mur des domaines magnétiques.

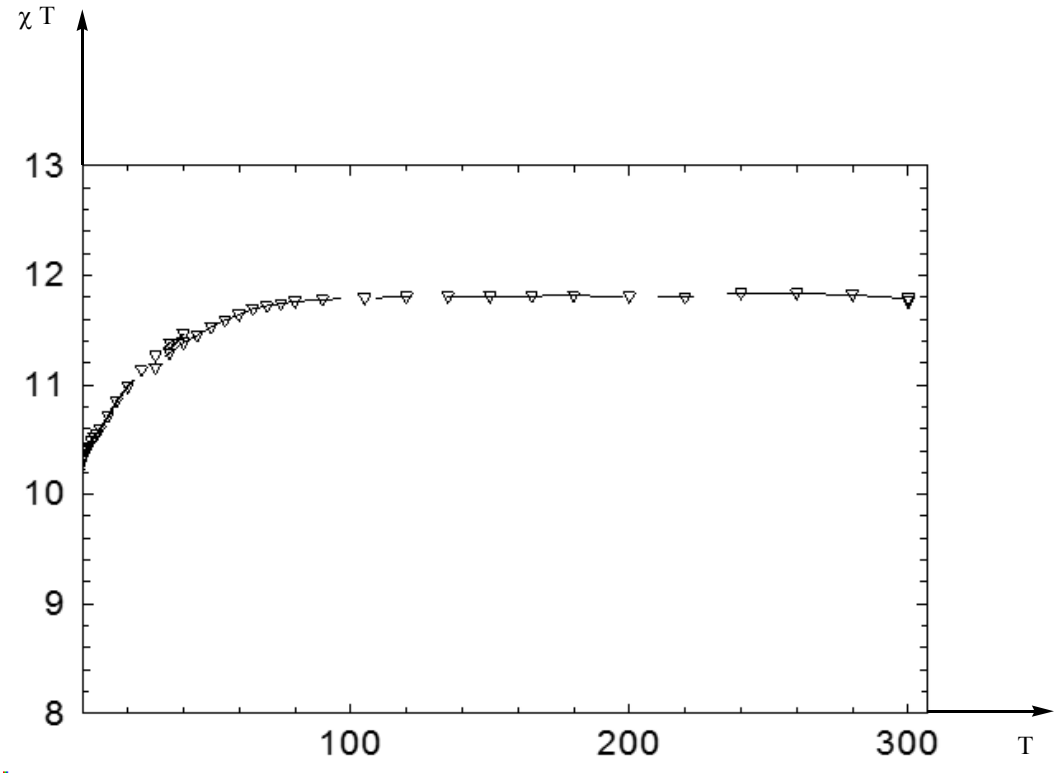


Figure 36 : Variation χT avec la température du complexe de terbium avec le ligand HL.

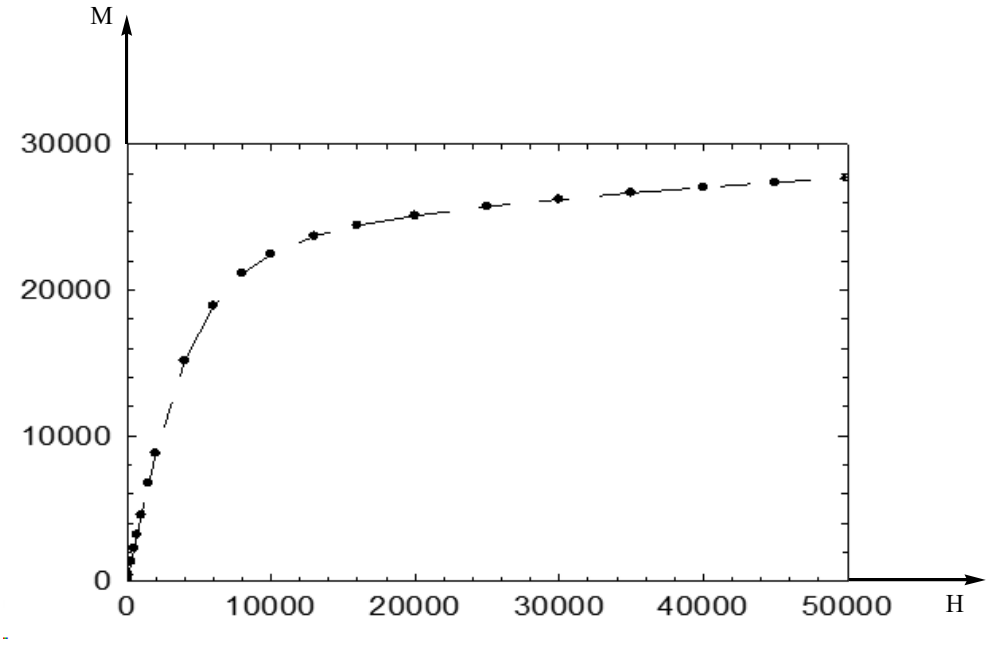


Figure 37 : Variation de l'aimantation M avec l'excitation magnétique appliquée du complexe terbium avec le ligand HL.

V.2.1.1.5 Étude par mesures conductimétriques

La conductance molaire des solutions 10^{-3} M des complexes métalliques dans le DMF a été mesurée à 25°C en utilisant un conductimètre WTW LF–330 avec une cellule de conductivité WTW (Tableau 11). Les complexes se comportent comme un électrolyte 1:1 dans le DMF avec des valeurs de Λ_M qui sont dans l'intervalle (70 –90 $\Omega^{-1}\,cm^2\,mol^{-1}$) indiquée pour un électrolyte 1:1 dans le DMF [130]. La bande de vibration intense attribuée au groupement nitrate ionique repérée sur tous les spectres IR des complexes confirment que ces derniers sont des électrolytes. Ces valeurs ne sont pas conforment avec les structures. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en solution, les ions nitrates ont dû déplacer les molécules d'eau et venir se fixer par chélation sur les ions lanthanides pour donner des complexes de néodynium et de gadolinium plus stables correspondant à des électrolytes de type 1.1 car les ions lanthanides ont une grande affinité avec les atomes d'oxygène et d'azote. Le même phénomène est observé avec le complexe du praséodynium.

Tableau 11 : Valeurs conductances des complexes

Composés	Λ ($\Omega^{-1}cm^2\,mol^{-1}$)	Λ (($\Omega^{-1}cm^2\,mol^{-1}$)	Electrolyte
$[C_{15}H_{20}YN_4O_6]\cdot(H_2O)\cdot(NO_3)$	89	89	1:1
$[C_{15}H_{20}ErN_4O_6]\cdot(H_2O)\cdot(NO_3)$	70	70	1:1
$[C_{30}H_{40}Nd_2N_8O_{12}]\bullet2(NO_3)$	86	136	1:1
$[C_{30}H_{40}Sm_2N_8O_{12}]\bullet2(NO_3)$	89	189	1:1
$[C_{30}H_{40}Ce_2N_8O_{12}]\bullet2(NO_3)$	70	170	1:1
$[C_{30}H_{40}Pr_2N_8O_{12}]\bullet2(NO_3)$	65	90	2:1
$[C_{30}H_{40}Gd_2N_8O_{12}]\bullet2(NO_3)$	70	70	1:1
$[C_{15}H_{20}TbN_4O_6]\cdot(H_2O)\cdot(NO_3)$	89	89	1:1

V.2.1.1.6 Étude cristallographique

Les cristaux des composés sont sélectionnés puis montés avec précaution sur l'appareil *Kappa CCD* avec une radiation $K_\alpha M_0$ (λ = 0, 71073 Å). Les données sont affinées par la méthode des moindres carrés sur F_0^2. Tous les atomes d'hydrogène sont localisés

grâce à la différence de Fourier et affinés avec l'instruction AFIX. Toutes les structures sont déterminées par des méthodes directes avec *SHELXS–97* et affinées sur F^2 par une procédure à moindres carrés à pleine matrice utilisant des paramètres de déplacement anisotropes pour tous les atomes autres que l'hydrogène [131].

Tableau 12 : Données cristallographiques des complexes mononucléaires d'yttrium et d'erbium

Complexes	**Y(III)**	**Er(III)**
Formule	$C_{15}H_{20}YN_4O_6 \cdot NO_3 \cdot H_2O$	$C_{15}H_{20}ErN_4O_6 \cdot NO_3 \cdot H_2O$
M (g/mol.)	521,28	599,64
Forme / couleur de cristal	Prisme / rouge	Prisme / jaune
Taille du cristal (mm)	0,09 × 0,07 × 0,06	0,08 × 0,07 × 0,05
Système cristallin	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a /Å	7,9094(2)	7,9130(14)
b /Å	11,7180(4)	11,7184(19)
c /Å	12,4973(3)	12,4866(18)
α /°	78,907(3)	78,8319(13)
β /°	73,840(3)	73,6743(14)
γ /°	72,074(3)	72,0123(15)
V /Å^3	1051,26(6)	1049,64(3)
Z	2	2
*D*ensité calculée (g cm^{-3})	1,647	1,897
λ (MoKα) / Å	0,71073	0,71073
*T*empérature (K)	293	293
μ (mm^{-1})	2,84	4,06
Indices h, k, l	$-10 < h < 10$; $-10 < k < 16$; $-17 < l < 16$	$-11 < h < 11$; $-15 < k < 16$; $-17 < l < 17$
F(000)	532	590
Angle θ (°) pour la	3 ,42–30,03	3,42–30,30
Nbre de réflexions mesurées	22716	25647
Nbre de réflexions	5395	5545
Nbre de réflexions observées	4404	5100
R_{int}	0,063	0,052
R [$F^2 > 2\zeta(F^2)$]	0,051	0,028
$wR(F^2)$	0,112	0,062
GOF sur F^2	1,07	1,04

Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau et des groupes N**H** ont été localisés dans les cartes de différences de Fourier et affinés.

D'autres atomes H (groupes CH et CH_3) ont été optimisés géométriquement et affinés selon les instructions AFIX. Des structures moléculaires ont été générées en utilisant *ORTEP–32*.

La chaîne pontant les deux cycles pyridine a été trouvée désordonnée de sorte que les longueurs moyennes de liaison dans la chaîne sont loin des valeurs moyennes observées. Ce désordre peut s'expliquer par le fait que la séquence des atomes C (Py) –CH = N–NH–C (py) recouvre la séquence C (py) –NH–N = CH–C (py) signifiant deux orientations du ligand. Dans un tel cas, pour l'affinement, on suppose que l'atome C (du groupe CH) d'une chaîne et l'atome N (du groupe NH) de la deuxième chaîne occupent la même position. Il en va de même inversement. Les instructions EXYZ et EADP de *SHELXL* ont été utilisées pour avoir les mêmes coordonnées atomiques et les mêmes paramètres de déplacement des atomes désordonnés.

Les données cristallographiques des complexes du ligand HL sont consignées dans les tableaux 12 - 29.

Tableau 13 : Longueurs (Å) des liaisons pour les complexes (1) et (2)

Atome–Atome	Longueur liaison	Atome–Atome	Longueur liaison
Y1–O6W	2,320 (3)	Er1–O6W	2,316 (2)
Y1–O5W	2,330 (2)	Er1–O5W	2,321 (2)
Y1–O2	2,366 (2)	Er1–O1	2,360 (2)
Y1–O4	2,424 (3)	Er1–O3	2,419 (3)
Y1–O3	2,453 (2)	Er1–O4	2,443 (2)
Y1–O1	2,455 (2)	Er1–O2	2,455 (2)
Y1–N2	2,522 (3)	Er1–N1	2,507 (3)
Y1–N1	2,554 (3)	Er1–N3	2,540 (3)
Y1–N3	2,557 (3)	Er1–N2	2,543 (3)

Tableau 14 : Angles des liaisons des complexes Y(III) et Er(III).

Atome –Atome–Atome	Angle de liaison	Atome–Atome–Atome	Angle de liaison
O2–Y1–O4	142,58 (10)	O1–Er1–O3	142,71 (10)
O2–Y1–O3	146,04 (9)	O4–Er1–O4	145,74 (9)
O4–Y1–O1	146,09 (9)	O3–Er1–O2	146,14 (9)
O3–Y1–O1	137,89 (9)	O4–Er1–O2	137,41 (8)
O6W–Y1–N2	138,83 (11)	O6W–Er1–N1	137,72 (11)
O5W–Y1–N2	137,12 (11)	O5W–Er1–N1	137,21 (11)
O1–Y1–N2	113,41 (12)	O4–Er1–N1	109,07 (11)
O3–Y1–N2	108,69 (12)	O2–Er1–N1	113,51 (11)

Tableau 15 : Liaison hydrogènes dans les complexes Y(III) et Er(III)

D.H….A*	D.H (Å)	H…A (Å)	D…A (Å)	D.H….A (°)
Complexe Y^{3+}				
O5W–H5WA… 09[a]	0,82	2,04	2,852 (4)	171
O5W–H5WA … 08[a]	0,82	2,60	3,195 (4)	130
O5W–H5WB … 01[b]	0,82	1,90	2,710(3)	169
O6W–H6WA … 08	0,83	1,94	2,769(4)	176
O6W–H6WB … 07W	0,82	1,84	2,661(4)	171
O7W–H7WA … 010[C]	0,85	2,21	2,988(5)	152
O7W–H7WB … 09[a]	0,85	2,08	2,914(5)	168
N4–H4N …O4[d]	0,91	2,22	3,009(6)	145
Complexe Er^{3+}				
O5W–H5WA…O10[e]	0,81	2,08	2,855(4)	162
O5W–H5WB…02[f]	0,81	1,91	2,716(3)	174
O6W–H6WA….07W	0,81	1,87	2,659(5)	165
O6W–H6WB…08	0,82	1,95	2,771(4)	175
O7W–H7WA….010[e]	0,81	2,12	2,923(5)	174
O7W–H7WB….09[g]	0,81	2,19	2,984(5)	167
N5–H5N…..03[h]	0,91	2,14	3,004(5)	158

Tableau 16 : Données cristallographiques des complexes dinucléaires du néodyme et du samarium

Formule empirique	$Nd_2C_{30}H_{40}N_{10}O_{18}$	$Sm_2C_{30}H_{40}N_{10}O_{18}$
Couleur/ Forme	Jaune/prisme	Jaune/prisme
Masse moléculaire (g / mol)	1117,20	1129,42
Système/groupe d'espace	Monoclinique, $P2_1/c$	Monoclinique, $P2_1/c$
Température (K)	293	293
Taille du cristal (mm^3)	0,15 × 0,07 × 0,08	0,12 × 0,09 × 0,08
a/Å	11,0927 (8)	11,0477 (8)
b/Å	17,9926 (13)	17,9254 (13)
c/Å	11,9395 (9)	11,9149 (8)
β /°	115,274 (5)	115,489 (5)
V(Å^3)	2154,9 (3)	2129,9 (3)
Z	2	2
Densité calculée (g cm^{-3})	1,722	1,761
μ (mm^{-1})	2,46	2,81
F (000)	1108	1116
Angle θ (°) pour la collecte	3,50–27,57	4,68 –27,52
Réflexions mesurées (observées)	4934 (4492)	4835(4315)
Données/contraintes/paramètres	4934 /7/ 286	4835 /7/ 288
GOF	1,10	1,05
Indices R Final [$I>2\sigma(I)$]	R_1 = 0,0241 ; wR_2 = 0,0522	R_1 = 0,0239 ; wR_2 = 0,0585
indice R (toutes les données)	R_1 = 0,0285 ; wR_2 = 0,0541	R_1 = 0,0280 ; wR_2 = 0,0597
$\Delta\rho$/e Å^{-3}	0,50 – 0,35	0,63 – 0, 88

Tableau 17 : Longueurs et angles de liaisons les complexes dinucléaires du néodyme et du samarium

Atome–Atome	Longueur liaison	Atome–Atome	Longueur liaison
Nd1—O6	2,377 (2)	Sm1—O4	2,345 (2)
Nd1—O4i	2,419 (2)	Sm1—O5i	2,384 (2)
Nd1—O2W	2,506 (2)	Sm1—O2W	2,4767 (19)
Nd1—O1W	2,5130 (19)	Sm1—O1W	2,479 (2)
Nd1—O3	2,522 (2)	Sm1—O3	2,502 (2)
Nd1—O5	2,550 (2)	Sm1—O6	2,520 (2)
Nd1—N2	2,637 (2)	Sm1—N2	2,606 (2)
Nd1—N1	2,639 (2)	Sm1—N1	2,609 (2)
Nd1—N4	2,675 (3)	Sm1—N4	2,647 (3)
O4—C12	1,240 (3)	O4—C12	1,242 (4)
O6—C12	1,245 (3)	O5—C12	1,245 (3)
O3—C14	1,250 (4)	O3—C14	1,249 (4)
O5—C14	1,267 (4)	O6—C14	1,270 (4)
O6—Nd1—O1W	140,49 (8)	O4—Sm1—O2W	140,38 (8)
O2W—Nd1—O3	128,06 (6)	O2W—Sm1—O3	141,67 (8)
O1W—Nd1—O3	141,72 (7)	O1W—Sm1—O3	127,35 (7)
O4i—Nd1—O5	127,80 (8)	O5i—Sm1—O6	128,07 (8)
O2W—Nd1—O5	144.74 (8)	O2W—Sm1—O6	135,25 (7)
O1W—Nd1—O5	134,83 (7)	O1W—Sm1—O6	144,11 (8)
O6—Nd1—N2	127 34 (8)	O4—Sm1—N2	127,60 (8)
O4i—Nd1—N2	128 46 (7)	O5i—Sm1—N2	129,49 (8)
O2W—Nd1—N2	119,35 (7)	O1W—Sm1—N2	120,00 (7)
O3—Nd1—N2	111,85 (7)	O3—Sm1—N2	111,91 (7)
O6—Nd1—N1	143,33 (8)	O4—Sm1—N1	143,04 (8)
O2W—Nd1—N1	142,24 (8)	O1W—Sm1—N1	142,26 (8)
O4i—Nd1—N4	147,02 (8)	O5i—Sm1—N4	146,59 (8)
O3—Nd1—N4	130,16 (8)	N1—Sm1—N4	123,05 (8)

Tableau 18 : Liaisons hydrogènes dans les complexes Nd et Sm

Complexe Nd				
D*—H···*A	*D*—H	H···*A*	*D*···*A*	*D*—H···*A*
O1W—H1WA···O7	0,824 (17)	1,971 (19)	2,789 (4)	172 (3)
O1W—H1WB···O9[b]	0,809 (17)	2,20 (2)	2,966 (4)	158 (3)
O2W—H2WA···O8	0,822 (18)	1,96 (2)	2,764 (4)	167 (3)
O2W—H2WB···O3[a]	0,815 (17)	1,95 (2)	2,737 (3)	163 (4)
N3—H3N···O5[c]	0,939 (18)	2,45 (3)	3 186 (4)	136 (3)
Complexe Sm				
O1W—H1WA···O3[d]	0,815 (17)	1,95 (2)	2,753 (3)	169 (4)
O1W—H1WB···O8	0,803 (18)	1,98 (2)	2,753 (4)	162 (4)
O2W—H2WA···O9[e]	0,811 (17)	2,20 (2)	2,964 (4)	158 (4)
O2W—H2WA···O8[e]	0,811 (17)	2,62 (2)	3,362 (4)	152 (4)
O2W—H2WB···O7	0,811 (18)	2,00 (2)	2,795 (4)	167 (4)
N3—H3N···O6[f]	0,949 (18)	2,56 (3)	3,254 (4)	131 (3)

Tableau 19 : Données cristallographiques du complexe Ce(III).

Formule chimique	$C_{30}H_{40}Ce_2N_8O_{12}\cdot 2(NO_3)$
Couleur/forme	jaune/prisme
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	1108,96
Système cristallin, groupe d'espace	monoclinique, $P2_1/c$
Température (K)	293
Taille du cristal (mm ×mm × mm)	0,10 × 0,08 × 0,07
a, b, c (Å)	11,1127 (9) ; 17,9877 (15) ; 11,9542 (10)
β (°)	114,740 (8)
V ($Å^3$)	2170,2 (3)
Z	2
*D*ensité calculée ($g\ cm^{-3}$)	1,697
μ (MoKα) (mm^{-1})	2,15
λ (Å)	0,71073
F (000)	1100
Contraintes	7
Nombre de réflexions mesurés	19702
Nombre de réflexions indépendantes	4936
Nombre de réflexions observes [$I > 2\sigma(I)$]	4583
Paramètres affinés	288
Indice final R	R1 = 0,0237 ; wR2 = 0,0601
Indice R (toutes données)	R1 = 0,0264 ; wR2 =0,0590
GOF	1,10

Tableau 20 : Longueurs des liaisons du complexe du Cérium Ce(III)

Ce1—O5	2,428 (2)	Ce1—O3	2,582 (2)	O5—Ce1—O6^{i}	105,66	O4—Ce1—N2	110,51
Ce1—O6^{i}	2,454 (2)	Ce1—N1	2,676 (2)	O6^{i}—Ce1—O3	128,24	O5—Ce1—N2	127,16
Ce1—O1W	2,536 (2)	Ce1—N2	2,680 (2)	O4—Ce1—O3	50,29 (7)	O6^{i}—Ce1—N3	147,41
Ce1—O2W	2,545 (2)	Ce1—N3	2,707 (3)	O6^{i}—Ce1—N2	127,14	O4—Ce1—N3	129,19
Ce1—O4	2,556 (2)	N2—C1	1,299 (4)	O3—Ce1—N1	72,18 (8)	N1—Ce1—N3	120,05

Code de symétrie: (i) −x+1, −y+1, −z+1

Tableau 21 : Liaisons hydrogènes dans le complexe du Cérium Ce(III)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O1W—H1WA···O7	0,825 (17)	1,94 (2)	2,751 (4)	166 (3)
O1W—H1WB···O4^{i}	0,822 (18)	1,911 (19)	2,726 (3)	171 (4)
O2W—H2WA···O8^{ii}	0,825 (17)	2,19 (2)	2,985 (4)	162 (3)
O2W—H2WA···O7^{ii}	0,825 (17)	2,63 (3)	3,347 (4)	147 (3)
O2W—H2WB···O9	0,834 (17)	1,966 (19)	2,786 (3)	168 (4)
N4—H4N···O3^{iii}	0,922 (19)	2,52 (3)	3,222 (4)	133 (3)

Codes de symétrie : (i) −x+1, −y+1, −z+1; (ii) x, −y+3/2, z−1/2; (iii) −x+1, −y+1, −z.

Tableau 22 : Données cristallographiques du complexe dinucléaire du praséodyme.

Formule chimique	$C_{30}H_{32}N_{10}O_{14}Pr_2 \cdot 6(H_2O)$
M (g.mol^{-1})	1146,58
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinique, *P*
Taille cristal (mm)	0,09 × 0,07 × 0,06
T (K)	293
a (Å)	9,4073 (6)
b (Å)	10,8511 (5)
c (Å)	11,6136 (4)
α (°)	103,521 (4)
β α (°)	98,235 (4)
γ (°)	107,875 (5)
V (Å^3)	1067,00 (9)
Z	1
λ, Mo *K*α (Å)	0,71073
μ (mm^{-1})	2,35
*D*ensité calculée (g cm^{-3})	1,647
Diffractomètre	Kappa CCD diffractomètre
Nombre de Réflexions mesurées	7523
Nombre de Réflexions indépendantes	3570
Nombre de Réflexions observées [$I>2\sigma(I)$]	2886
Paramètres/Contraintes	303/9
R_{int}	0,113
Indices R	R1 = 0,0658 ; wR2 = 0,1838
Indices finaux R	R1 = 0,0812 ; wR2 = 0,1606
GOF	1,058

$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å^{-3})	1,94 − 2,49

Tableau 23 : Longueurs de liaisons (Å) du complexe dinucléaire du praséodyme.

Pr1—O6	2,463 (6)	Pr1—N3	2,633 (7)
Pr1—O1	2,504 (7)	Pr1—N2	2,665 (8)
Pr1—O7^{i}	2,531 (7)	Pr1—O4	2,682 (7)
Pr1—O3	2,537 (8)	Pr1—N1	2,688 (8)
Pr1—O2	2,540 (7)	Pr1—C12	2,874 (9)
Pr1—O6^{i}	2,585 (6)	Pr1—C14^{i}	2,951 (10)

Tableau 24 : Angles de liaisons (°) dans le complexe dinucléaire du praséodyme.

O6—Pr1—O1	74,9 (2)	O6^{i}—Pr1—N3	123,9 (2)
O6—Pr1—O7^{i}	114,0 (2)	O6—Pr1—N2	115,9 (3)
O1—Pr1—O7^{i}	127,7 (2)	O1—Pr1—N2	68,8 (3)
O6—Pr1—O3	139,7 (2)	O7^{i}—Pr1—N2	130,0 (3)
O1—Pr1—O3	134,8 (2)	O3—Pr1—N2	68,9 (3)
O7^{i}—Pr1—O3	72,4 (3)	O2—Pr1—N2	111,8 (2)
O6—Pr1—O2	80,1 (2)	O4—Pr1—C12	163,3 (3)
O1—Pr1—O2	51,6 (2)	N1—Pr1—C12	116,1 (3)
O7^{i}—Pr1—O2	78,2 (2)	O6—Pr1—C14^{i}	89,7 (2)
O3—Pr1—O2	137,8 (3)	O1—Pr1—C14^{i}	128,0 (3)
O6—Pr1—O6^{i}	64,2 (3)	O7^{i}—Pr1—C14^{i}	24,7 (2)
O1—Pr1—O6^{i}	117,7 (2)	O3—Pr1—C14^{i}	87,7 (3)
O7^{i}—Pr1—O6^{i}	50,3 (2)	O2—Pr1—C14^{i}	77,1 (3)
O3—Pr1—O6^{i}	105,9 (2)	O6^{i}—Pr1—C14^{i}	25,7 (2)
O2—Pr1—O6^{i}	75,8 (2)	N3—Pr1—C14^{i}	101,0 (3)
O6—Pr1—N3	149,3 (2)	N2—Pr1—C14^{i}	153,6 (3)
O1—Pr1—N3	75,8 (3)	O4—Pr1—C14^{i}	65,9 (3)
O7^{i}—Pr1—N3	77,6 (2)	N1—Pr1—C14^{i}	129,3 (2)
O3—Pr1—N3	70,0(2)	O**2**—Pr1—N3	74,6(2)

Symmetry code: (i) −x+1, −y+1, −z+1.

Tableau 26 : Données cristallographiques du complexe mononucléaire du terbium.

Formule chimique	$C_{15}H_{20}TbN_4O_6.NO_3{\cdot}H_2O$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	591,30
Système cristallin, Groupe d'espace	Triclinique, P1
Température (K)	293
Taille cristal (mm x mm x mm)	0,08 x 0,07 x 0,05
a (Å)	7,9184(7)
b (Å)	11,7686(10)
c (Å)	12,5196(10)
α (°)	78,981 (7)
β (°)	73,965 (7)
γ (°)	72,222 (8)
V ($Å^3$)	1060,45 (15)
Z	2
Radiation	Mo K_α
μ (mm^{-1})	3,40
Nombre de Réflexions mesurés	15646
Nombre de Réflexions indépendantes	5172
Nombre de Réflexions observées [$I > 2\zeta(I)$]	4355
Nombre de paramètres/contraintes	394/7
R_{int}	0,069
Indices R	R_1 = 0,039 ; wR_2 = 0,078
Indice R en finaux	R_1 = 0,48 ; wR_2 = 0,83
GOF	0,97
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ ($eÅ^{-3}$)	1,12–1,58

Tableau 27 : Longueurs de liaisons (Å) dans le complexe mononucléaire du terbium.

Tb1–O5W	2,357 (3)	Tb1—O1	2,476 (3)
Tb1–O6W	2,360 (3)	Tb1—N2	2,544 (4)
Tb1–O2	2,401 (3)	Tb1—N3	2,573 (4)
Tb1–O4	2,448 (3)	Tb1—N1	2,589 (4)
Tb1–O3	2,475 (3)		

Tableau 28 : Angles de liaisons (°) du complexe mononucléaire du terbium.

O5W—Tb1—O6W	85,03 (13)	O4—Tb1—O1	146,96 (12)
O5W—Tb1—O2	128,70 (11)	O3—Tb1—O1	137,71 (11)
O6W—Tb1—O2	82,50 (12)	O5W—Tb1—N2	137,18 (14)
O5W—Tb1—O4	81,70 (12)	O6W—Tb1—N2	137,51 (13)
O6W—Tb1—O4	125,77 (12)	O2—Tb1—N2	73,61 (14)
O2—Tb1—O4	142,97 (12)	O4—Tb1—N2	69,37 (15)
O5W—Tb1—O3	72,93 (12)	O3—Tb1—N2	109,08 (14)
O6W—Tb1—O3	73,67 (11)	O1—Tb1—N2	113,19 (14)
O2—Tb1—O3	146,51 (12)	O5W—Tb1—N3	146,82 (12)
O4—Tb1—O3	52,15 (11)	O6W—Tb1—N3	78,74 (12)
O5W—Tb1—O1	75,61 (11)	O2—Tb1—N3	77,78 (11)
O6W—Tb1—O1	76,13 (12)	O4—Tb1—N3	84,64 (12)
O2—Tb1—O1	53,09 (10)	O3—Tb1—N3	74,79 (11)

Tableau 29 : Liaisons hydrogène (Å, °) dans le complexe mononucléaire du terbium.

D*—*H*···*A	***D*—*H***	***H*···*A***	***D*···*A***	***D*—*H*···*A***
O5W—H5WA···O1^{i}	0,820(19)	1,90(2)	2,716(5)	178(6)
O5W—H5WB···O9^{ii}	0,804(19)	2,09(3)	2,844(5)	155(5)
O5W—H5WB···O3	0,804(19)	2,49(5)	2,74(5)	111(4)
O5W—H5WB···O8^{ii}	0,804(19)	2,53(4)	3,182(5)	140(5)
O6W—H6WA···O7W	0,86	1,84	2,653(6)	155,7
O6W—H6WB···O8	0,86	2,03	2,780(5)	145,2
O7W—H7WA···O10^{iii}	0,82(2)	2,16(2)	2,976(7)	170(8)
O7W—H7WA···O9^{iii}	0,82(2)	2,59(7)	3,228(6)	136(8)
O7W—H7WB···O9ii	0,81(2)	2,12(3)	2,922(6)	170(7)
N4—H4N···O4^{iv}	0,90(2)	2,14(2)	3,036(7)	172(9)

Codes de symétrie: (i) −x+1, −y+1, −z+2; (ii) x+1, y, z; (iii) −x, −y+2, −z+2; (iv) −x+2, −y+1, −z+1; (v) −x+1, −y+1, −z+1.

V.2.1.1.7 Structures cristallines des complexes

L'analyse par diffraction des rayons X des monocristaux révèle que les complexes {[Ln(HL) $(OAc)_2$ $(H_2O)_2$]•NO_3•H_2O} (Ln = Y, Er ou Tb) ont des structures similaires avec la même taille . Les structures cristallines de ces trois complexes sont représentées sur la figure **38** (a), (b) et (c) respectivement.

Les structures cristallographiques montrent que les complexes mononucléaires isotypes de Y, Er et Tb cristallisent dans un système triclinique avec un groupe d'espace P_1 avec des paramètres de maille sont a = 7,9094 Å; b = 11,7180 Å; c = 12,4973 Å ; α = 78,907 (3)°, β = 73,840 (3) ° et γ = 72,074 (3) ° pour le complexe **Y**, a =7,9139 Å ; b = 11,7184 Å ; c = 12,5196 Å ; α = 78,832 (1) °, β = 73,674 (1) °, γ = 72,012 (1) ° pour le complexe **Er** et a = 7, 9184Å, b = 11,7686 Å, c = 12,5196 Å, α = 78,981 (1) °, β = 73,965 (1) °, γ = 72,222 (1)° pour le complexe **Tb.** Ces complexes sont isostructuraux. Dans chaque complexe, l'ion Ln^{3+} a une coordinance égale à neuf. L'atome de lanthanide est coordonné par un atome d'azote azométhine, deux atomes d'azote de pyridine à partir du ligand HL, quatre atomes d'oxygène des deux groupes acétate bidentates chélatants et deux atomes d'oxygène des molécules d'eau coordinées donnant ainsi un environnement autour du métal comme un prisme trigonal tri coiffé légèrement déformé. Les polyèdres de coordinations des complexes Y, Er et Tb sont représentés respectivement sur les figures 39 (a), (b) et (c). Dans le cas du polyèdre de coordination du complexe Y, les trois des faces pseudo–rectangulaires sont formées respectivement par :

- deux atomes d'oxygène des groupes carboxylates et par deux atomes d'azote de noyaux pyridines (N1/O2/N3/O4) coiffés par l'atome d'azote iminique N2.
- deux atomes d'oxygène des molécules d'eau coordinées, un atome d'oxygène issu d'un groupement carboxylate et un atome d'azote d'un noyau pyridine (O5w/O6w/O2/N1) coiffé par un atome d'oxygène issu d'un groupement carboxylate O1.

- deux atomes d'oxygène des molécules d'eau coordinées, un atome d'oxygène issu d'un groupement carboxylate et un atome d'azote d'un noyau pyridine (O5w/O6w/O4/N3) coiffés par un atome d'oxygène issu d'un groupement carboxylate O3.

Dans les complexes d'erbium et de terbium, nous avons les mêmes types de faces pour les polyèdres de coordination. La longueur des liaisons Ln–N des trois complexes est Y1–N2 = 2,522 (3) Å, Y1–N1 = 2,554 (3) Å, Y1–N3 = 2,557 (3) Å (Tableau 13), Er1–N1 = 2,507 (3) Å, Er1–N3 = 2,540 (3) Å, Er1–N2 = 2,543 (3) Å (Tableau 13) et Tb1–N1 = 2, 589 Å, Tb1–N2 = 2, 544 Å ; Tb1–N3 = 2,573 Å (Tableau 27). Ces résultats sont en accord avec celles trouvés par *Claire Marchal* [132] où les distances en Å de Tb–N_{pyr} et Er–N_{pyr} sont respectivement 2,553 et 2,542 dans les complexes d'Y (III) et Er (III). Les distances moyennes Ln–N, Ln–O_{Ac} et Ln–OW sont très similaires pour les trois métaux et sont comparables à celles trouvées pour le complexe mononucléaire de [Ln(H_2L)-(NO_3) (H_2O)] où H_2L est le 2,6–diacétylpyridine–bis–(benzoylhydrazone) [134]. Les distances observées pour Tb–OAc [2,401(3)-2,476(3) Å], Tb–Ow [2,357(3)-2,360(3) Å] et Tb-N [2,542(4)-2,588(4) Å] sont légèrement plus longues que celles observées dans les complexes de Y^{3+} et Er^{3+}. En effet ces longueurs de liaisons sont dans les intervalles 2,366(3) – 2,454(2) ; 2,320(2) –2,330(2) et 2,522(3) – 2,557(3) Å pour Y^{3+} et 2,360(2) – 2,455(2) ; 2,316(2) – 2,321(2) et 2,507(3) – 2,543(3) Å pour Er^{3+}. Elles sont légèrement plus longues pour le complexe du terbium en accord avec la taille plus élevée de ce dernier ($r_{Y^{3+}}$ = 90 pm ; $r_{Er^{3+}}$ = 89 pm et $r_{Tb^{3+}}$ = 194 pm). Les moyennes des valeurs des longueurs de liaison Ln – O_{Ac} qui sont de 2,424 Å; 2,419 Å et 2,450 Å respectivement pour les complexes Y(III), Er(III) et Tb (III) indiquent clairement que la liaison Er – O_{Ac} est légèrement plus forte que celle des autres en accord avec *Marchal* où ces liaisons sont respectivement 2,313 Å et 2,299 Å pour Y et Er [132]. La contraction du rayon ionique est également responsable de la diminution de la taille du volume de l'unité (1060,5 $Å^3$ pour Tb^{3+} ; 1051,3 $Å^3$ pour Y^{3+} et 1049,6 $Å^3$ pour Er^{3+}). On observe également une

décroissance similaire de la liaison intermétallique (Tb – Tb = 6,5113(7) Å ; Y – Y = 6.4797(6) Å et Er – Er = 6,4778(3) Å). Les distances dans la chaîne C(Py) – CH =N – NH – C (py) sont dans l'intervalle 1,485(14) – 1,512(17) Å pour C–C; 1,292(17) –1,319(13) Å pour C=N; 1,392(13) – 1,396(13) Å ou N – N et 1,411(13) – 1,417(12) Å pour N – C. Ces distances sont légèrement plus longues que les distances correspondantes consignées dans la base de données CSD (1,450(17) ; 1,283(15) ; 1,349(12) et 1,376(16) Å respectivement). Ces observations sont dues au désordre détecté dans la chaîne C(Py) – CH = N – NH – C(py) reliant les deux noyaux pyridines [133]. La somme des angles coiffant les atomes Y^{3+}, Er^{3+} et Tb^{3+} est égale respectivement à 359, 99° ; 359, 93° et 359.98° [135].

La présence de liaison hydrogène consolident la structure sous forme d'un réseau tridimensionnel comme le montre la figure 40. Dans les liaisons hydrogène, nous avons les atomes d'hydrogène des NH et des OH des molécules d'eaux coordinées et non coordinées qui sont les donneurs alors que les accepteurs sont les atomes d'oxygène des groupements nitrates libres, les atomes d'oxygène des groupements acétates coordinés et l'atome d'oxygène de la molécule d'eau non coordinée (tableaux 15, 18 et 29).

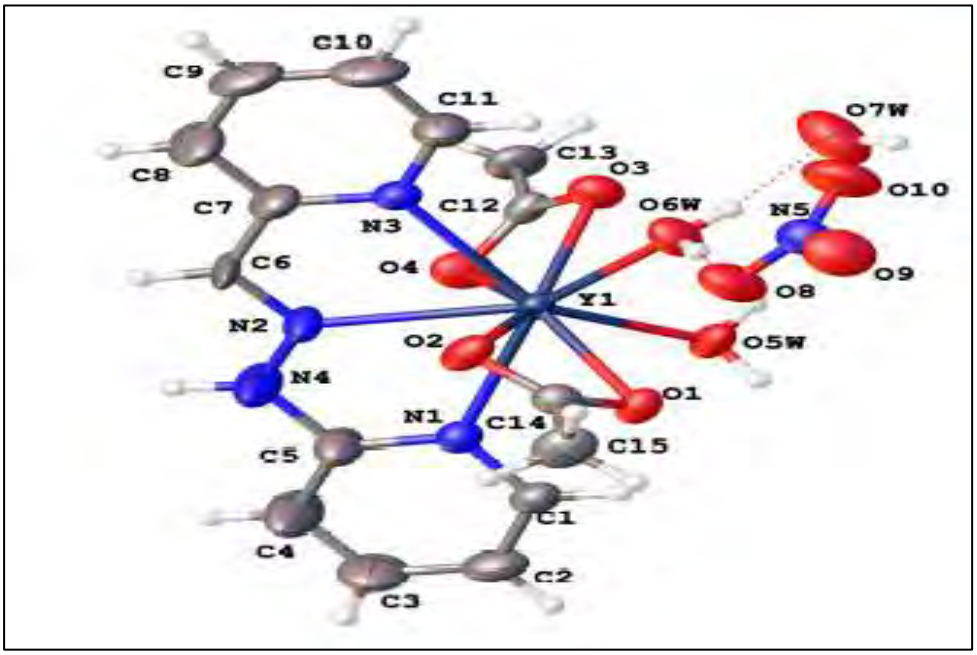


Figure 38 (a) : Structure cristalline du complexe de (Y(III))

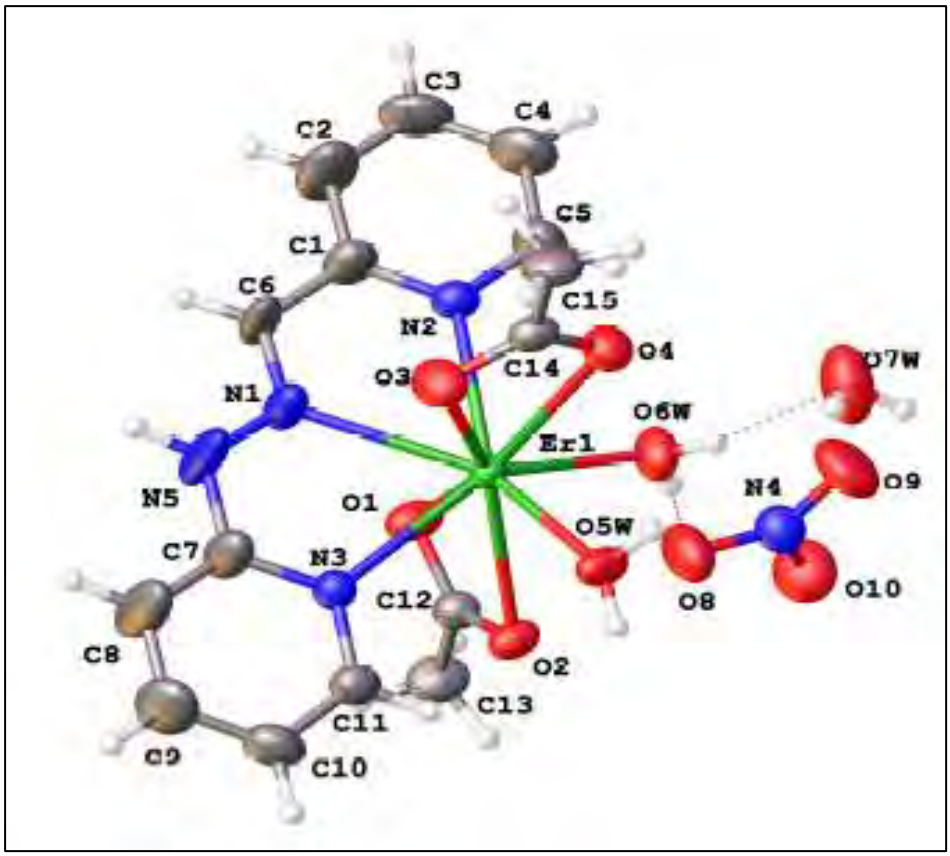


Figure 38 (b) : Structure cristalline du complexe de l'erbium (Er(III))

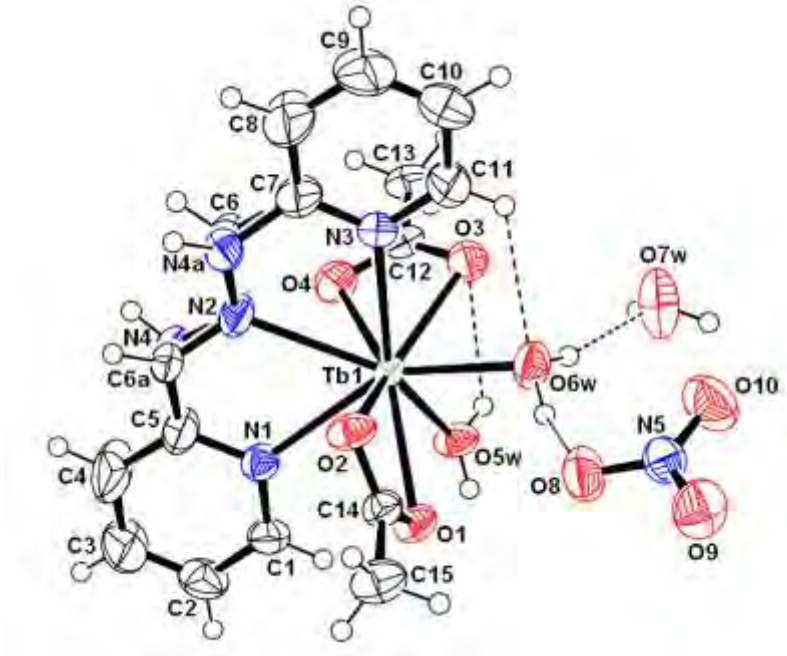


Figure 38 (c) : Schéma ORTEP de l'environnement autour de l'atome de terbium

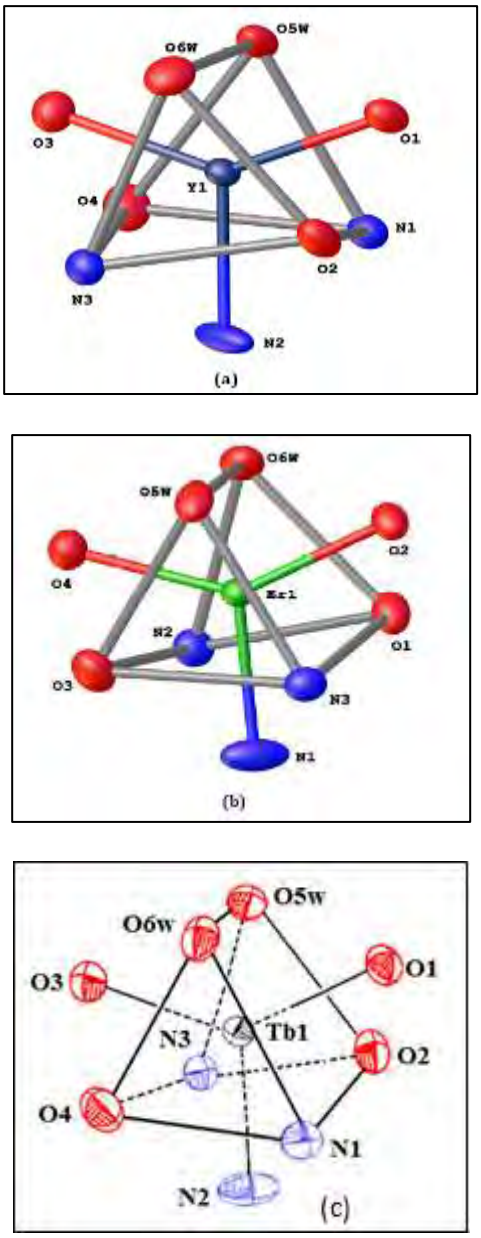
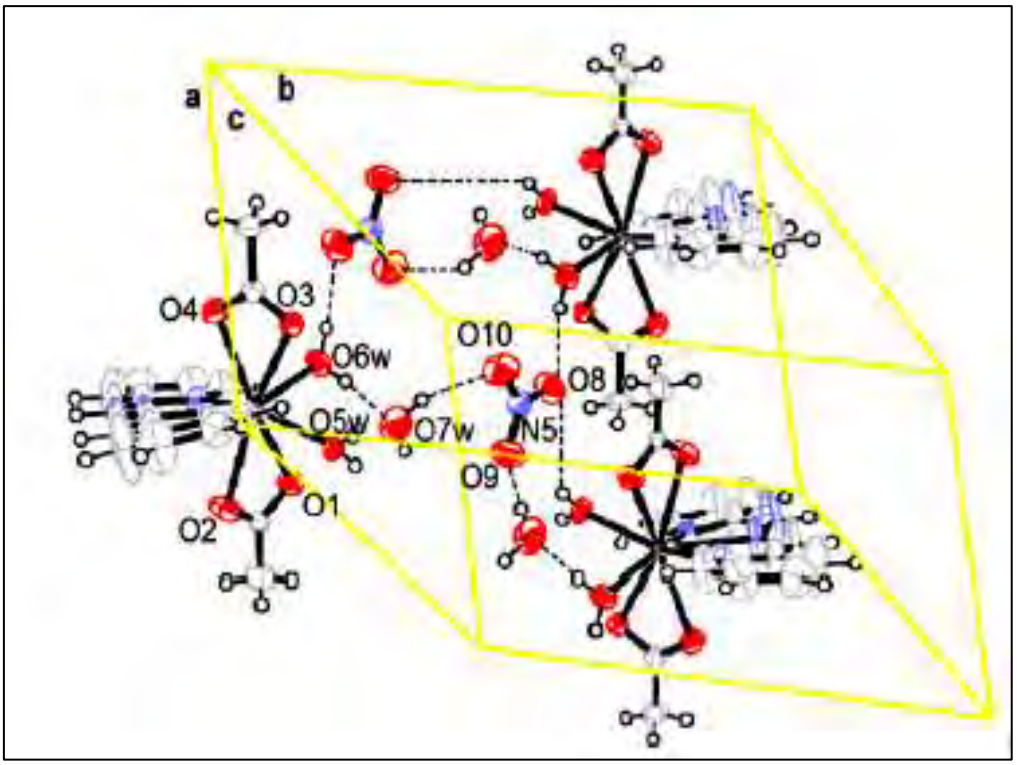


Figure 39 (a), (b) et (c): Polyèdres de coordination des complexes (Y(III), (Er(III) et (Tb(III))

(a)



(b)

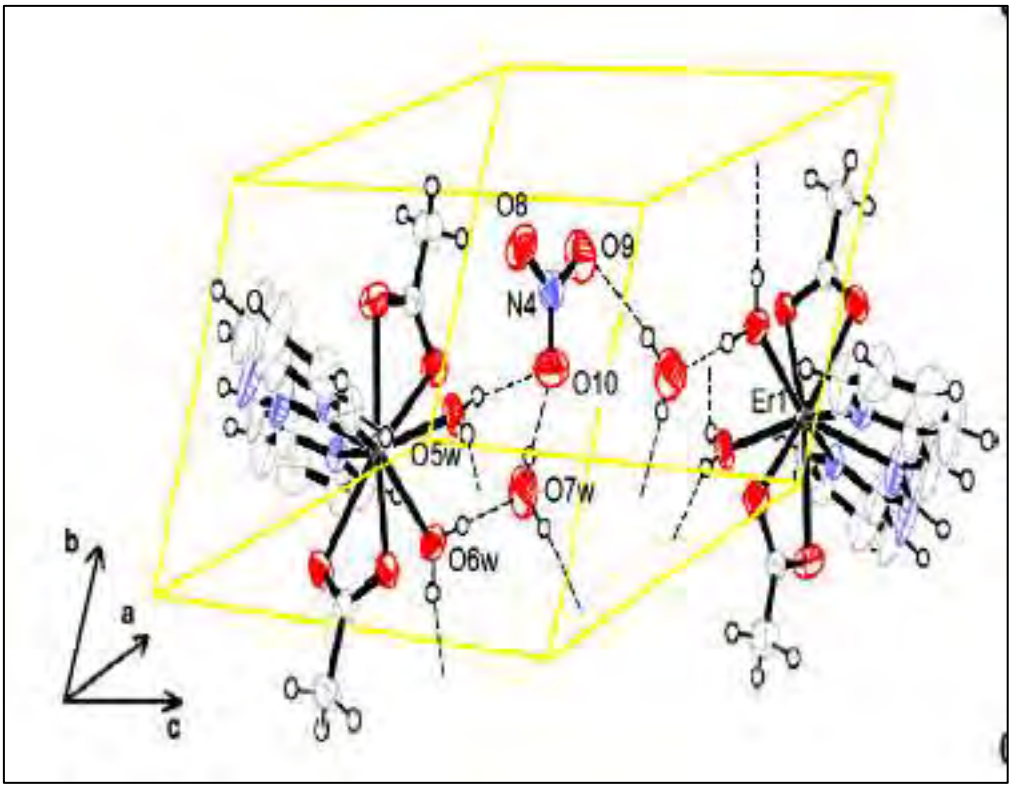


Figure 40 (a) et (b) : Réseau tridimensionnel des complexes d'yttrium Y(III) et d'erbium Er(III).

Les complexes dinucléaires de Nd, Sm, Ce et Pr cristallisent dans un système monoclinique avec un groupe spatial $P2_{1/c}$. Les structures cristallines de ces complexes homodinucléaires de Nd (III), de Sm (III) et de Ce(III) sont représentées respectivement sur la figure 41(a), (b) et (c). Les polyèdres de coordination de autour des ions Nd^{3+}, de Sm^{3+} et de Ce^{3+} sont représentés respectivement sur la figure 42 (a), (b) et (c). Les réseaux tridimensionnels sont représentés par la figure 43(a), (b) et (c). Les distances interatomiques, les angles et les liaisons hydrogènes sont listés dans les tableaux 17, 18, 20, 21, 23 et 25. Les paramètres de maille sont : a = 11,0927 Å, b = 17,9926 Å, c =11,9395 Å ; β = 115,27 °, γ = 90,00° pour le complexe de Nd ; a = 11,0477 Å, b = 17,925 Å, c =11,9149 Å ; β = 115,489 °, de Sm ; a = 11,1127, b = 17,9877, c =11,9542 ; α = 90,00 °, β = 114,740 °, pour le complexe de Ce. Les structures cristallines de ces complexes sont compatibles avec la formule $\{[Ln(HL)(\eta^2–CH_3COO)(H_2O)_2](\mu–CH_3COO)_2[Ln(HL)(\eta^2–CH_3COO)(H_2O)_2]\}^{2+}$ et sont similaires. Trois polyèdres de coordination possibles avec neuf sommets sont connus. L'environnement autour des trois atomes Nd, Sm et Ce est décrit comme un prisme trigonal déformé, dont les trois positions sont occupées par O3, N2 et O2W pour Nd1 ; N1, O6, O1W pour Sm1 et O4 –N1 et O1W pour Ce1 (figure 42(a), (b) et (c). Les longueurs moyennes de liaison dans la chaîne C(Py) – CH = N – NH – C(Py) sont de 1,425, 1,297, 1,309 et 1,416 Å. Ces valeurs de liaison sont significativement différentes des valeurs moyennes correspondantes pour ce ligand trouvées sur les données CSD (1,450(17) 1,283(15) 1,349(12)1,376Å(12). Ceci est indicatif du désordre considérable détecté pour la chaîne C(Py) – CH = N – NH – C(Py) pontant les deux cycles pyridine. Ce désordre peut s'expliquer par le fait que la séquence des atomes C(Py) – CH = N – NH – C(Py) recouvre la séquence C(Py) – CH = N – NH – C(Py) signifiant deux orientations du ligand. Dans un tel cas, pour l'affinement, on suppose que l'atome de carbone **C** (du groupe **C**H) d'une chaîne et l'atome **N** (du groupe **N**H) de la deuxième chaîne occupent la même position. Nous observons deux

anions nitrate non coordonnés par unité contenant deux ions Ln(III). Ces ions nitrates interviennent comme des contre–anions. Ceci est confirmé par l'apparition de la bande intense présente sur tous les spectres infrarouges. Dans chaque complexe, chacun des deux ions Ln^{3+} a une coordinance neuf. L'atome de lanthanide est coordonné par un atome d'azote azométhine, deux atomes d'azote de pyridine à partir du ligand HL, deux atomes d'oxygène d'un groupe acétate bidentate chélatant, deux atomes d'oxygène issus de deux groupes acétates bidentates pontant et deux atomes d'oxygène de molécules d'eau coordinées donnant ainsi une géométrie de type prisme trigonal tri coiffé. La maille élémentaire contient 2 molécules (Z = 2) pour tous les complexes (Z = 2). Les longueurs des liaisons Ln–N des trois complexes sont Nd1 – N1 = 2, 639 (2) Å, Nd1 – N2 = 2, 637 (2) Å, Nd1 – N4 = 2, 675 (3) Å, Sm1 – N1 = 2, 609 (2) Å, Sm1 – N2 = 2, 606 (2)Å , Sm1 – N4 = 2, 647 (3) Å et Ce1 – N1 = 2, 676 (2) Å, Ce1 – N2 = 2680 (2) Å, Ce1 – N3 = 2, 707 (3) Å). Nous remarquons que la longueur de la liaison Ln – N la plus importante, dans les trois complexes, correspond à celle de l'atome d'azote du noyau pyridine substitué en ortho par le groupement hydrazino. Dans les trois complexes, les liaisons Ln – N impliquant les atomes d'azote de la pyridine et de l'azométhine, présentent des valeurs légèrement différentes. Cependant la valeur de la liaison Sm–N étant plus faible suggère que cette dernière est plus solide que celle de Nd – N et Ce – N. En effet les rayons ioniques de ces trois éléments sont : $r(Sm^{3+})$ = 96 pm ; $r(Nd^{3+})$ = 98 pm et $r(Ce^{3+})$ = 100 pm et peuvent être corrélées à la longueur des liaisons qu'ils établissent. Plus le rayon ionique est faible plus les liaisons sont fortes.

Pour les liaisons Ln – O_{Ac} et Ln – O_W des trois complexes, nous constatons que:

- lorsque l'acétate est bidentate chélatant, les longueurs de ces liaisons sont comprises entre 2,522(2) Å et 2,550(2) Å pour Nd; entre 2,502(2) Å et 2, 250(2) Å pour Sm et entre 2,556(2) Å et 2,582(2) Å Ce.

- quand l'acétate est bidentate pontant, les longueurs varient entre 2,377(2) Å et 2,419 (2) Å pour Nd; 2,345(2) Å et 2,384(2) Å pour Sm; 2,428(2) Å et 2,454(2) Å pour Ce. Toutes ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans les complexes d'acétates [136].
- Nous notons également que les longueurs des liaisons Ln – OW sont dans la plage 2,506(2) – 2,513 (2) Å pour le du complexe du néodynium ; 2, 477(2) – 2, 479(2) Å pour le complexe du samarium et 2,536(2 – 2,545(2) Å pour le complexe du cérium. Ces valeurs sont comparables aux valeurs des longueurs de liaisons Ln – O_W dans le complexe $[Ln_2(HL)_6(H_2O)_2]\cdot 2H_2O$ (où Ln = Nd ou Sm et HL = acide 4 – hydroxy – 6 –méthylnicotinique) [137].

Les longueurs de liaison entre les atomes de carbone et d'oxygène observés dans les deux groupes d'acétate [1,240 (3) Å – 1,270 (4) Å] sont plus courtes que celle d'une simple liaison C – O (1,30 Å) et plus longues que celle d'une double liaison C = O (1,220 Å). Ces observations indiquent que la liaison C – O dans un groupement acétate coordiné a un caractère intermédiaire entre C – O et C = O. Les longueurs des liaisons Ln – Ln sont 5,2150 Å pour Nd ; 4,9550 Å pour Sm et 4,8568 Å pour Ce. Cette variation de la longueur de liaison Ln – Ln est compatible avec la variation du rayon ionique des ions lanthanides. Ces observations sur les longueurs de liaison intermétallique sont confirmées par *Nikolay* [138]. Les distances C = N dans tous ces complexes sont compatibles avec le caractère de double liaison.

Les angles des liaisons entre les atomes donneurs du ligand et les ions Nd(III) et Ce(III) sont respectivement N1 – Nd1 – N2 (61,03(8)°), N2 – Nd1 – N4 (60,79 (9)°) ; N1 – Sm1 – N2 (61,54(8)°), N2 – Sm1 – N4 (61,59(8)°) et N1 – Ce – N2 (59,99(8)°), N2 – Ce1 – N3 (60,12(9)°). Les valeurs de ces angles sont légèrement plus grandes que celles des atomes d'oxygène des groupes acétates bidentés chélatant O5 – Nd1 – O3 (51,08°(7)) ; O6 – Sm1 –

O3 (51,53 (7)°) et O4 – Ce1 – O3 (50,29°(7)) et plus petites que ceux des atomes d'oxygène des groupements acétates pontant : O6 – Nd1 – O4i (104,18°(8)) ; O5 – Sm1 – O4 (102,91(7)°) et O5 – Ce1 – O6(105,66(8)°) . Les ensembles d'atomes donneurs [(N1, O1W, O6); (N2, O3, O2W) et (O5, O4i, N4)] dans le complexe Nd ; [(N1, O1W, O6); (N2, O5, N4) et (O4, O3, O2W)] dans le complexe Sm et [(N3, O3, O6i), (N1, O5, O2W) et (N2, O4, O1W)] dans le complexe Ce forment trois plans. Les sommes des angles formés par les trois ensemble d'atomes donneurs à Nd Sm et Ce sont respectivement [359,69°; 359,26 °et 359,81°] pour Nd ; [359,97° ; 337,55° et 354,49°] pour Sm et [359,98°; 359,85° et 359,14°] pour Ce. L'environnement autour de chaque atome de Ln(III) est un prisme trigonal déformé dont les trois positions coiffées sont occupées par les atomes O3, N2 et O2W pour Nd1 ; N1, O6, O1W pour Sm1 et N2, O4, O1W pour Ce1 (figure 42 (a), 42(b) et 42 (c)). Les réseaux tridimensionnels sont représentés par les figures 43a, b et c pour Nd, Sm et Ce respectivement.

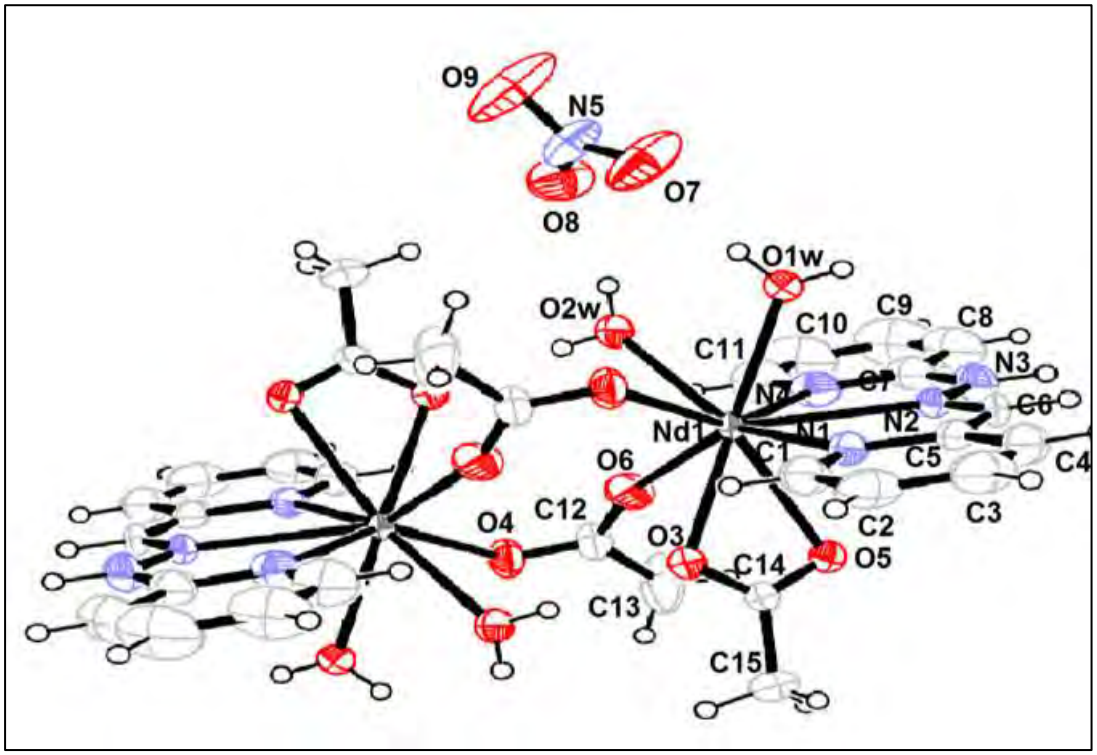


Figure 41 (a) : Svhéma *ORTEP* de la structure du complexe de Nd.

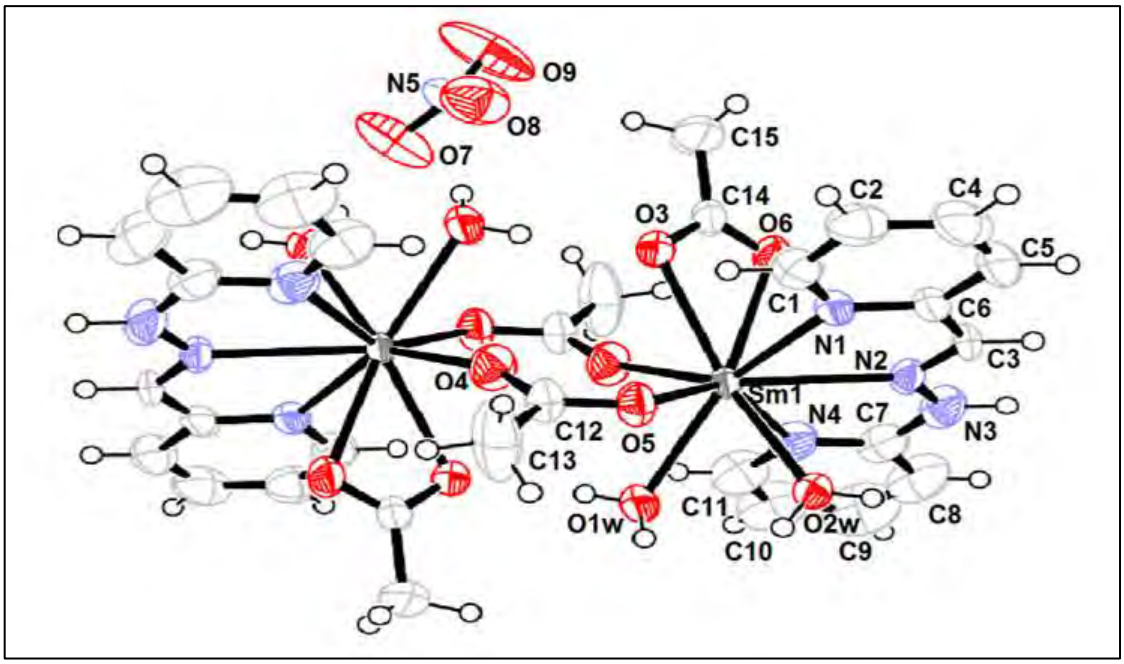


Figure 41 (b) : Schéma *ORTEP* de la structure du complexe de Sm.

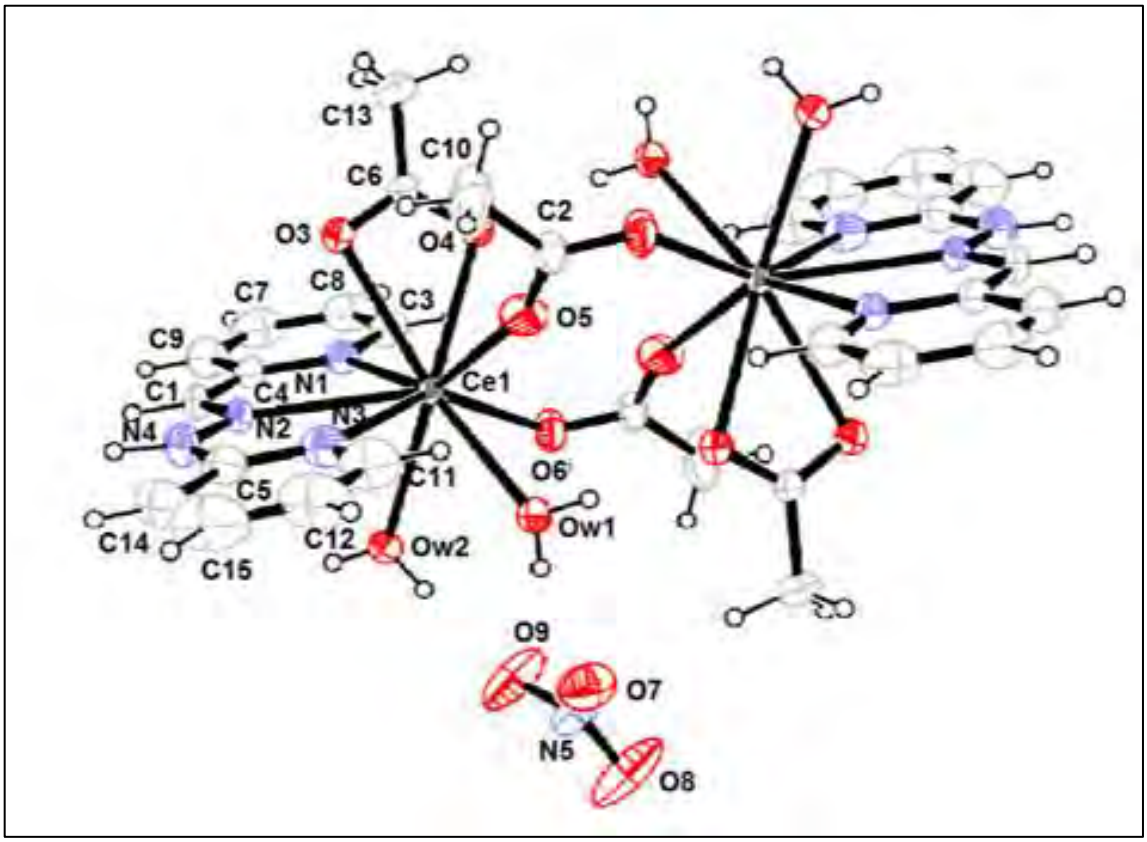


Figure 41 (c) : Schéma *ORTEP* de la structure du complexe de Ce.

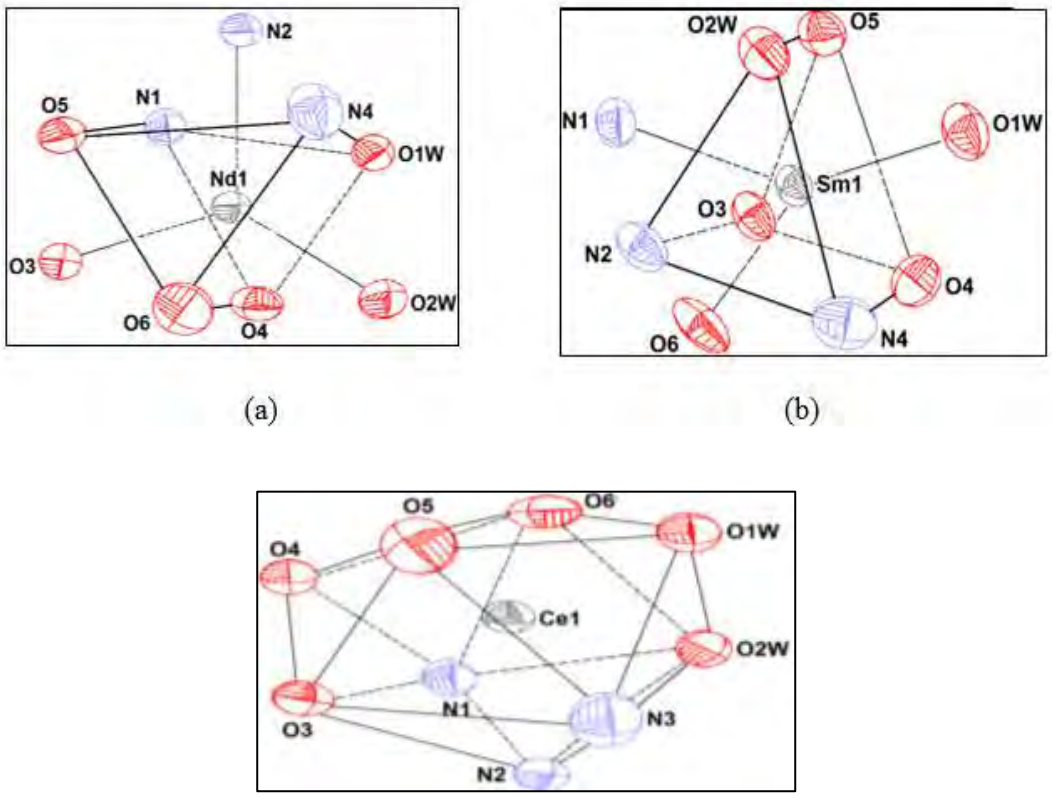


Figure 42 : Schéma montrant la sphère de coordination de Nd (a) et Sm (b) et Ce (c).

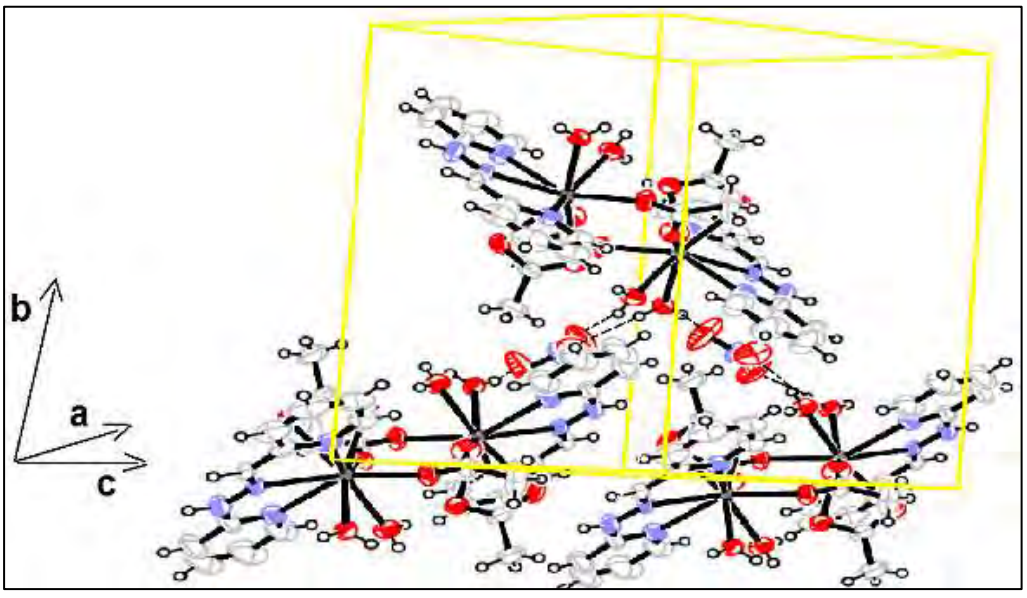


Figure 43 (a) : Chaines de liaison hydrogène dans le réseau cristallin du complexe de Nd.

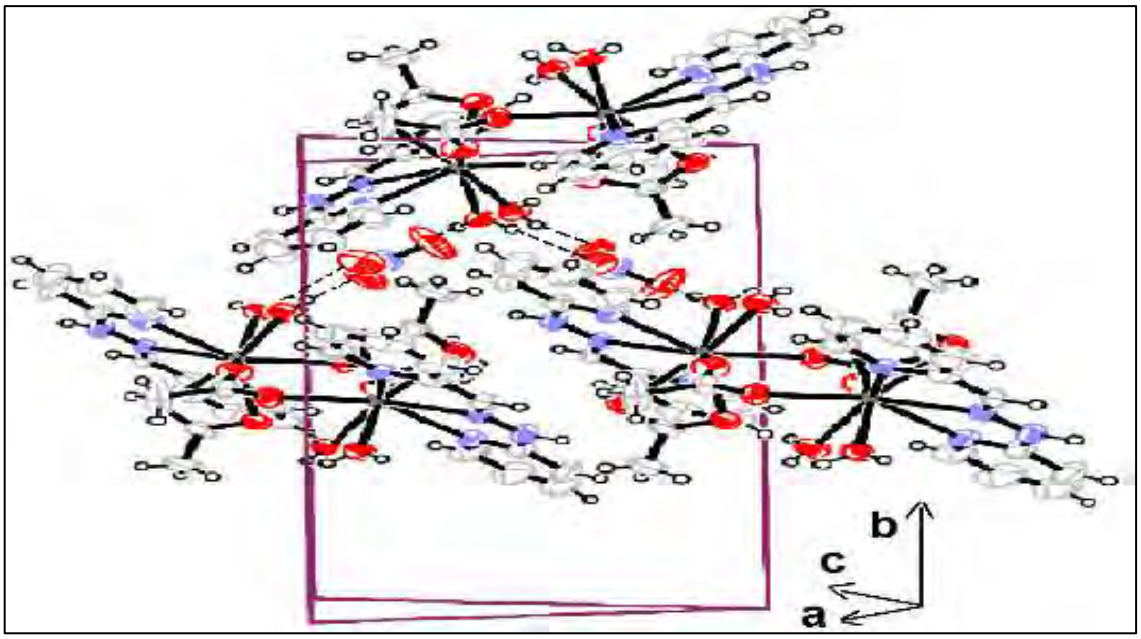


Figure 43 (b) : Chaines de liaison hydrogène dans le réseau cristallin du complexe de Sm.

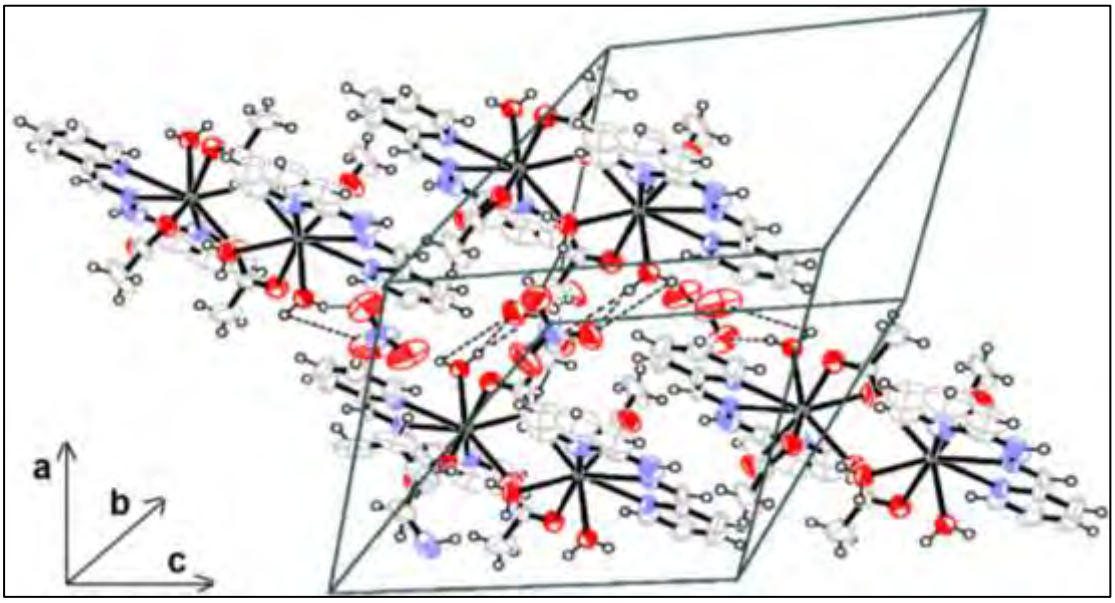


Figure 43 (c) : Chaines de liaison hydrogène dans le réseau cristallin du complexe de Ce.

Le complexe du praséodyme quant à lui, cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace P_1. Les paramètres de la maille élémentaire sont : a = 9,4073 Å, b = 10,8511 Å, c = 11,6136 Å ; α = 103,521 °, β = 98,235 °, γ = 107,875°. La maille élémentaire contient une unité (Z = 1). La structure cristalline du complexe (figure 44**)** est binucléaire.

L‘environnement autour de chaque atome de Pr(III) est un prisme trigonal tricoiffé. On trouve deux atomes de Pr(III) décacoordinés liés par un pont carboxylate. Chaque atome de Pr(III) est coordiné avec un atome d‘azote imino, deux tomes d‘azote des noyaux pyridines issu du ligand, deux atomes d‘oxygène d‘un groupement nitrate bidentate chélatant, deux atomes d‘oxygène d‘un groupement carboxylate bidentate chélatant et deux atomes d‘oxygène d‘un groupement carboxylate bidentate pontant. Dans cette structure, les molécules d‘eau ne se coordonnent pas au centre métallique et sont seulement présentes en tant que molécules hôtes. La structure est compatible avec la formule : $\{[Pr(HL)(\eta^2–CH_3COO)(\eta^2–NO_3)](\mu_2:\eta^1,\eta^2–CH_3COO)_2[Pr(HL)(\eta^2–CH_3COO)(\eta^2–NO_3)]$. Les longueurs des liaisons sont : Pr1 – N1 = 2,288 Å; Pr1 – N2 = 2,665 Å; Pr1 – N3 = 2,633 Å. Les liaisons Pr – N sont plus longues que les liaisons Ln – N dans les complexes binucléaires de Nd, Sm et Ce. Pour les liaisons Pr – O_{Ac}, nous constatons que lorsque l‘acétate est bidentate chélatant, les longueurs des liaisons, sont comprises entre 2,504 (7) et 2,540(7) Å et sont plus longues que dans les liaisons Pr – O_{Ac} quand l‘acétate est bidentate chélatant pontant (2,463(6) – 2,531(7) Å). Toutes ces valeurs sont en accord avec celles trouvées dans les complexes avec les acétates. Ceci est confirmé par *Yu et al.* [136] dans un complexe binucléaire du Pr.

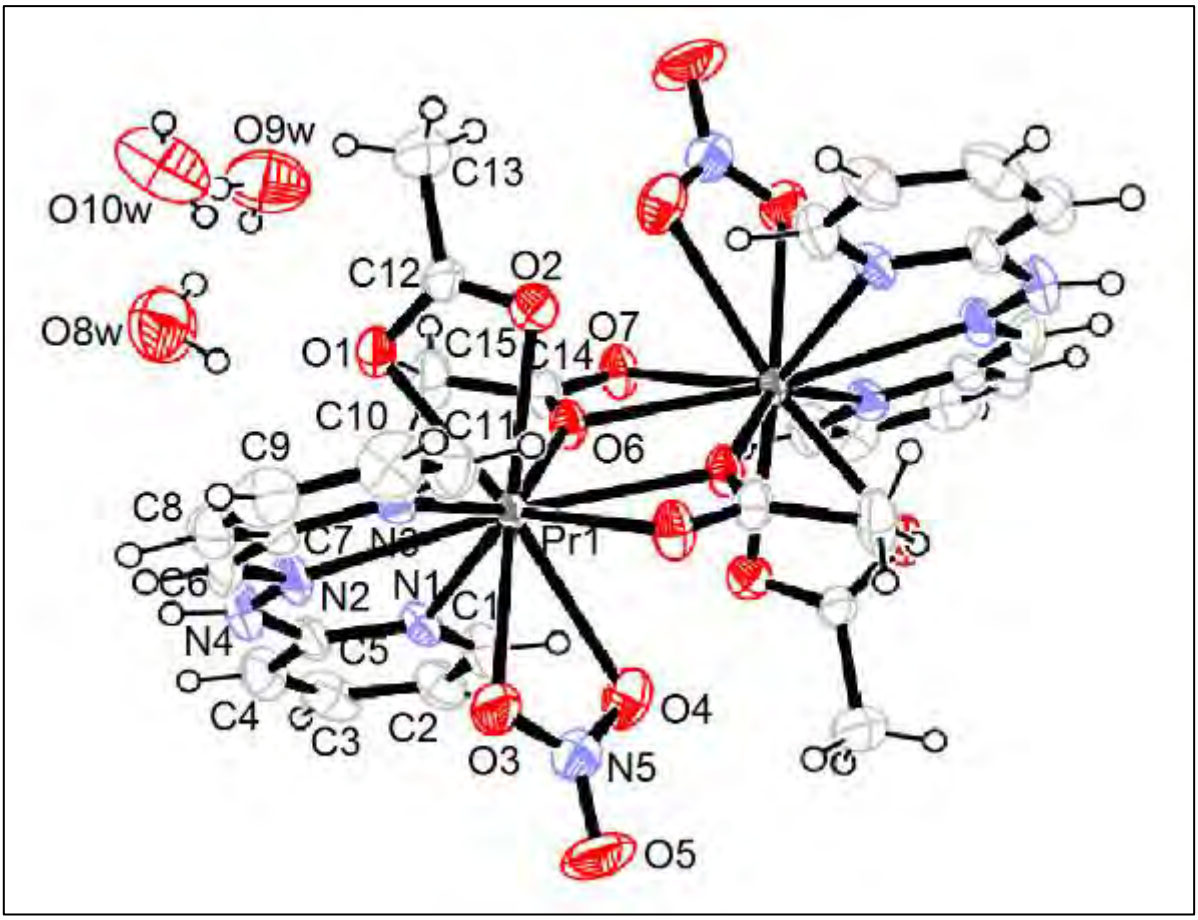


Figure 44 : Schéma *ORTEP* de la structure du complexe du Pr.

V.2.1.1.8 Étude de l'activité antioxydante des complexes

Pour évaluer l'activité antioxydante des composés organiques ou inorganiques, la méthode de balayage DPPH$^{\bullet}$ est largement utilisée dans la littérature [139, 140]. Les activités antioxydantes du ligand HL et de ses complexes ont été étudiées de manière approfondie. L'activité est définie par l'indice de la réduction de l'activité antiradicalaire en pourcentage I% ou RSA% (Radical Scavenger Activity) déterminé par la relation suivante [141–148]:

$$\textbf{\textit{Activité de balayage}}\ (\%\ \textbf{\textit{de témoin}}) = \frac{A_{témoin} - A_{échantillon}}{A_{témoin}} \times 100$$

où A $_{témoin}$ est l'absorbance de la solution témoin et A $_{échantillon}$ est l'absorbance du composé à tester.

Les essais ont été effectués en triplicata. L'acide ascorbique a été utilisé comme témoin positif. L'effet antioxydant du DPPH$^{\bullet}$ est dû à son aptitude à accepter un atome d'hydrogène. Le DPPH$^{\bullet}$ est un radical libre instable et accepte un électron ou un radical hydrogène pour devenir une molécule stable (figure 45).

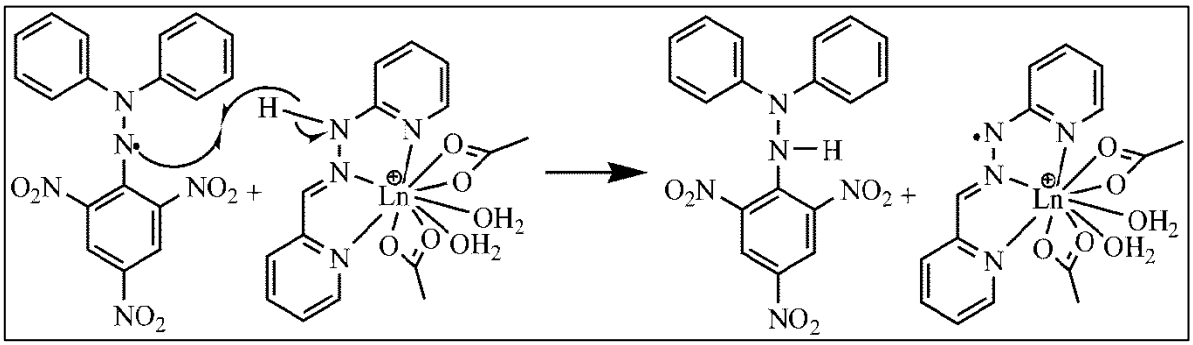


Figure 45 : Mécanisme de l'activité de piégeage du DPPH$^{\bullet}$ par {[Ln (HL) $(OAc)_2$ $(H_2O)_2$]•NO_3• H_2O}.

Nous avons d'abord étudié l'activité antioxydante du ligand 1– (pyridin – 2 – yl) –2– (pyridine – 2 – ylméthylène) hydrazine (HL). Comme les ions lanthanides sont très utilisés dans le domaine médical, nous avons par la suite, étudié le pouvoir antioxydant des complexes de : Y(III), Er(III), Nd(III), Sm(III), Ce(III), Pr(III) et Gd(III). Ceci, dans le but de voir l'influence de ces ions Ln(III) sur le pouvoir antioxydant du ligand HL. La solution d'alcool de DPPH$^{\bullet}$ est de couleur violette caractérisée par son spectre UV avec un maximum d'absorbance à 517 nm. Sous l'action d'un antioxydant, le DPPH$^{\bullet}$ est réduit en DPPH-H. La cinétique de la réaction varie selon l'antioxydant utilisé [142, 143]. Les courbes des pourcentages d'activités antioxydantes de tous les composés sont tracées en fonction de la concentration de l'échantillon contre le pourcentage de l'inhibition en prenant comme référence l'acide ascorbique. Nous avons, par la suite, déterminé les valeurs d'IC50 graphiquement (figure 46 (a), (b) et (c)). Les activités de piégeage en pourcentage des échantillons sont calculées selon la procédure standard. La valeur d'IC50 de l'acide ascorbique est de 0,980 ± 0,005 µM tandis que les composés synthétisés éliminent le radical

DPPH• avec des valeurs de CI50 de 16,32 ± 0,03 ; 12,05 ± 0,04 ; 10,65 ± 0,02 ; 8,95 ± 0,01 ; 8,01 ± 0,01 et 3,72 ± 0,02 mA respectivement pour le ligand HL et les complexes Pr, Gd, Y, Er et Ce respectivement. Sur toutes les courbes tracées, nous remarquons que l'activité antioxydante des complexes augmente avec la concentration jusqu'à atteindre un palier (figures 68 (a) et (b)). Le complexe du cérium a une plus petite valeur d'IC50. Ce fait montre que ce complexe a un pouvoir antioxydant plus important. Ces données impliquent que l'acide ascorbique a une plus grande capacité à réduire le DPPH• que le ligand HL et ses complexes Ln (III). Lors du criblage de ces résultats, il devient clair que l'effet inhibiteur du ligand et de ses complexes augmente rapidement avec la concentration dans la plage de 0 à 50 µM, comme le montre les figures 68 (a) et (b). En effet, après la complexation, le métal lié à l'atome d'azote de l'azométhine du groupe chromophore C=N–NH exerce un effet de drainage électronique qui rend le lien NH plus polarisé [145].

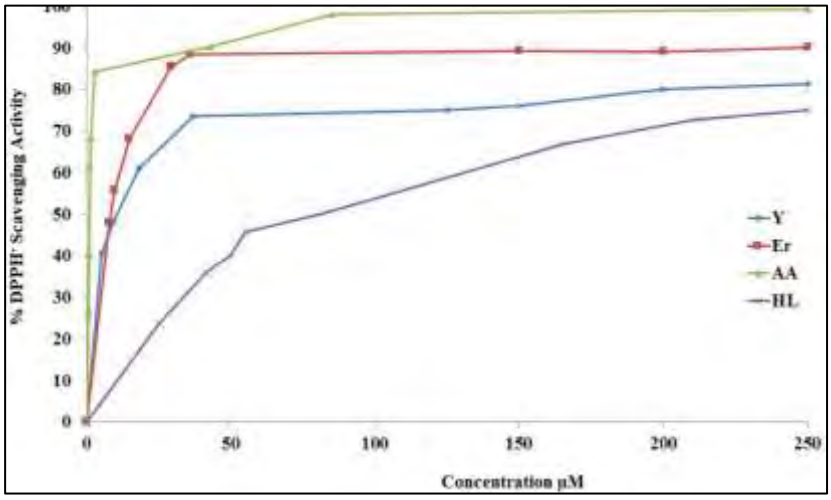


Figure 46 (a) : Activité antioxydante de l'acide ascorbique (AA), du ligand HL et des complexes Y (III) et Er (III) avec HL

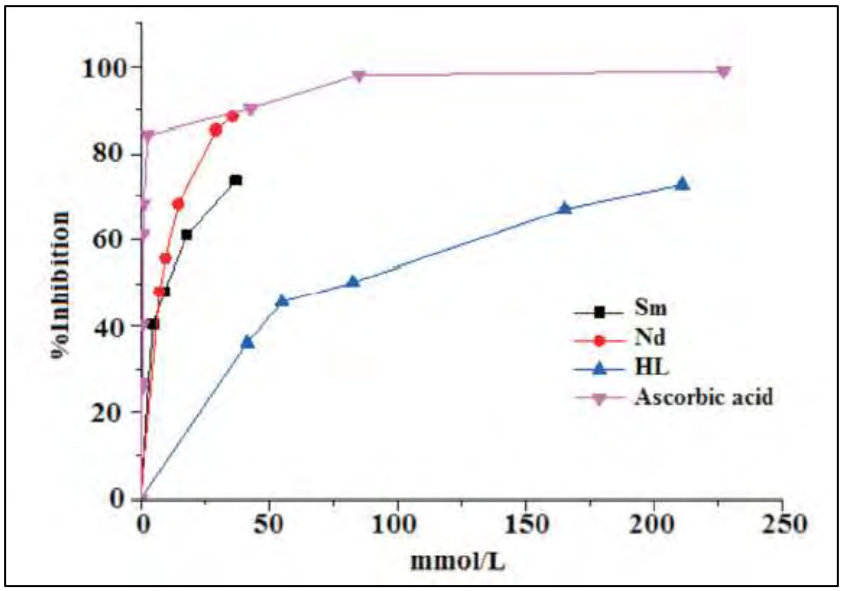


Figure 46 (b) : Activité antioxydante de l'acide ascorbique (AA), du ligand HL et des complexes Nd (III) et Sm (III) avec HL

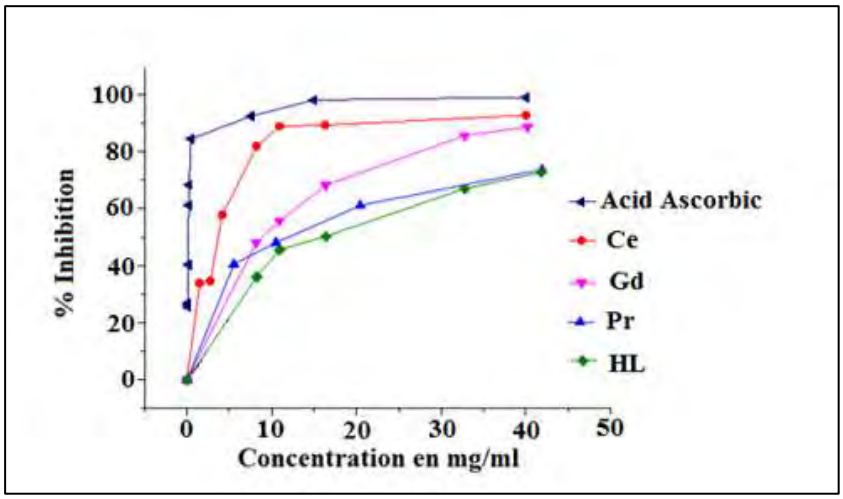


Figure 46 (c) : Activité antioxydante de l'acide ascorbique (AA), du ligand HL et des complexes Ce (III), Gd(III) et Pr(III) avec HL

V.2.1.1.9 Étude de l'activité antimicrobienne des complexes

Depuis leur apparition, les antibiotiques sont restés le moyen privilégié de lutte contre les infections bactériennes. Ce test a été motivé par le fait que les composés pyridiniques ont des cycles aromatiques insaturés souvent utilisés comme agents bactériens. L'activité

antibactérienne des solutions a été déterminée par la méthode de diffusion en milieu gélosé cité [146]. Dans un premier temps, nous avons fait un screening par la méthode des cylindres pour voir d'abord si les échantillons avaient une activité antibactérienne contre trois souches de référence provenant du laboratoire de bactériologie de l'hôpital ***Aristide le Dantec***: *Pseudomonas aeruginosa* figure 47a*, Staphylococcus aureus* figure 47b et *Escherichia coli* figure 47c dont les références ATCC respectives sont: 27853, 38213 et 25923. Après l'ajustement de la turbidité de la suspension servant d'inoculum, on a trempé un écouvillon dans la suspension et on a étalé la surface entière avec la gélose *Mueller Hinton* à quatre reprises. Après chaque application, on a tourné la boîte de 60° environ en vue d'assurer une distribution homogène de l'inoculum. Enfin, on a écouvillonné partout autour du bord de la surface de la gélose. Des cylindres stériles (6 mm de diamètre) environ sont remplis de solutions dans du diméthyle sulfoxyde (DMSO) de concentrations (6mg/mL) et appliqués, à l'aide d'une pipette, sur la surface du milieu du cylindre. L'activité antibactérienne a été déterminée en mesurant à l'aide d'une règle, le diamètre de la zone d'inhibition. Les différentes souches bactériennes ont été repiquées par la méthode des stries, puis incubées dans des boîtes de pétri à 37°C pendant 24 heures afin d'obtenir une culture jeune et des colonies isolées qui ont servi par la suite à préparer l'inoculum en les trempant dans des tubes de solution d'eau distillée stérile afin d'avoir une densité cellulaire initiale ou une turbidité voisine à celle de 0,5 *McFarland*. Les résultats obtenus nous ont permis de déterminer les CMI. Les valeurs 3 ; 3/2 ; 3/4, 3/8 etc., correspondent aux différentes dilutions (sous forme d'une suite géométrique de raison 2 de la concentration initiale de chaque extrait sec dissout dans le DMSO qui est de 6 mg / ml.

Les milieux de Mueller Hinton ont été ensemencés par inondation. Une plaque constituée de 10 rangées de 12 puits d'environ 6 mm chacun, a permis d'effectuer ces tests sur les différentes souches de référence. Chaque puits a reçu 100 µL d'inoculum puis 100 µL

de la substance à tester aux concentrations 3 mg/mL; 3/2 (1,5 mg/mL); 3/4 (0,75 mg/mL) ; 3/8 (0,375 mg/mL); 3/16 (0,187 mg/mL); 3/32 (0,094 mg/mL); 3/64 (0,047 mg/mL); 0,023 mg/mL; 0,012 mg/mL; 3/992 (0,006 mg/mL). Les colonnes 1 et 2 ont servi de témoins positif (+) et négatif (–). Nous avons ajouté 10 µL d'antibiotique cipro dans les puits du témoin (+). Après chaque application, on a tourné la boîte de 60° environ en vue d'assurer une distribution homogène de l'inoculum.

Après 30 mn de diffusion à la température du laboratoire, les boîtes de pétri ont été incubées à 37 °C pendant 24 H. Le lendemain, la présence ou non d'une zone inhibitrice a été observé [147]. L'interprétation a été faite selon *Duraffourd et al.* et *Ponce et al*., [148, 149].

Les composés de l'europium, de l'ytterbium, du lanthane, du praséodyme, du samarium, de l'erbium, du terbium, du néodynium et du cérium sont testés sur les trois bactéries de références. Les résultats ((Tableau 30) montrent qu'ils sont tous actifs sur les trois souches (figures 48, 49 et 50).

Contre la bactérie *Pseudomonas aeruginosa*, le ligand HL et les complexes de l'europium, de l'ytterbium et du lanthane sont plus actifs que les complexes du praséodyme et du samarium. Les concentrations minimales inhibitrices (CMI) sont égales à de 3/16 (0,187 mg/mL) et 3/32 (0,094 mg/mL) respectivement les composés du Pr et du Sm ensuite du ligand HL et des trois complexes. Les complexes ont une activité semblable avec une CMI de l'ordre de 3/8 (0,375 mg/mL).

Contre la bactérie *Escherichia. Coli*, les complexes du La, du Pr et du Sm sont plus actifs avec une même valeur de CMI égale à 3/64 (0, 047 mg/mL). Le ligand et le complexe du Sm suivent avec une valeur de CMI égale à 3/32 (0,94 mg/mL); enfin le complexe d'Yb avec une CMI égale à 3/16 (0,187 mg/mL).

Quant à la bactérie *Staphylococcus. Aureus*, les résultats montrent que les solutions ont la même activité avec une valeur de CMI égale à 0,75 mg/mL.

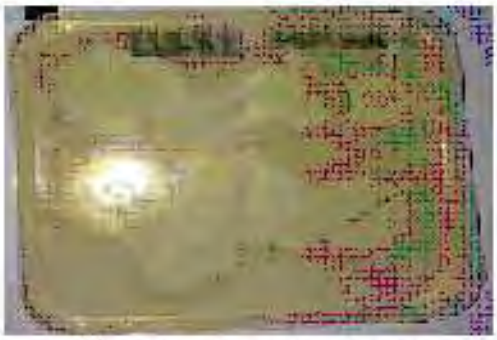
Les valeurs des CMI des complexes sont consignées dans le tableau 30.

Tableau 30 : Valeurs des CMI des différents extraits en mg/L.

Réf.	HL	Eu	Yb	La	Pr	Sm	Er	Tb	Nd	Ce
E. coli	0,094	0,094	0,187	0, 047	0,047	0,094	0,094	0,187	0,187	0,094
Pseudo	0,094	0,094	0,094	0,094	0,094	0,094	0,187	0,375	0,375	0,375
S. aureus	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	> 0, 75	> 0,75	> 0,75	> 0, 75

Ces valeurs montrent que les extraits sont actifs contre toutes les souches de référence mais ils le sont plus contre la bactérie *Escherichia coli*. Contre cette même bactérie, les solutions du lanthane et du praséodynium sont plus actifs que les autres. Ces deux ont la même la même concentration inhibitrice. Le ligand et les autres extraits ont aussi des CMI comparables.

(a). pseudo Aeruginosa
ATCC 27853



(b) Staphylococcus Auréus
ATCC 38213

(c) Eschérichia Coli
ATCC 25923

Figure 47 : Les différentes souches de références (*Pseudomonas aeruginosa* (a), *Staphylococcus aureus* (b) et *Escherichia coli* (c) en présence d'inoculum.

Figure 48 : Test de l'activité antimicrobienne des différents extraits sur la bactérie *Pseudomonas aeruginosa*

Figure 49 : Test de l'activité antimicrobienne des différents extraits sur la bactérie *Escherichia coli*

Figure 50 : Test de l'activité antimicrobienne des différents extraits sur la bactérie *Staphylococcus aureus*

V.2.1.2 Étude des complexes dérivant du ligand HL avec comme co - ligand l'ion téréphtalate

V.2.1.2.1 Étude par infrarouge

Sur tous les spectres IR des complexes (figure 51), il apparait plusieurs bandes autour de 3200 cm^{-1}. Ces bandes correspondent aux vibrations ν(OH) des molécules d'eau (ou de solvant) liées au métal central [150]. Il apparait également sur tous les spectres, une bande intense à 1737 cm^{-1} (Figure 51). Cette bande correspond à la vibration ν(C=O) de l'ion téréphtalate. La bande ν(C=N) est repérée dans les spectres de tous les complexes vers 1602 cm^{-1} alors qu'elle était présente dans le spectre du ligand libre vers 1635 cm^{-1}. Le glissement de cette bande vers les basses fréquences, est la preuve d'une implication de l'atome d'azote iminique dans une coordination avec le métal central. La bande intense correspondante à la vibration ν (NO_3^-) libre est notée sur tous les spectres entre 1365 et 1396 cm^{-1}. Les vibrations des bandes $\nu_{as}(COO^-)$ et $\nu_s(COO^-)$ sont repérées entre 1542 et 1428 cm^{-1} (Tableau 31) et les valeurs des magnitudes $\Delta\nu = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)$ varient entre 68 à 111 cm^{-1} pour tous les complexes. La valeur de la magnitude Δν obtenue dans tous les complexes nous permet de dire que nous avons des téréphtalates bidentates chélatant dans tous les complexes [150].

Sur le spectre du complexe du gadolinium, nous notons également l'apparition de trois bandes ν_1 = 1473 cm^{-1}, ν_5 = 1294 cm^{-1} et ν_2 = 1048 cm^{-1} (Figure 51) correspondant aux vibrations du nitrate lié. La magnitude $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_5$ = 179 cm^{-1} prouve que l'ion nitrate est bidentate chélatant dans la structure du complexe du gadolinium [151]. A basse fréquence, la coordination de l'atome d'azote est confirmée par la présence de la bande vers 418 cm^{-1} [152].

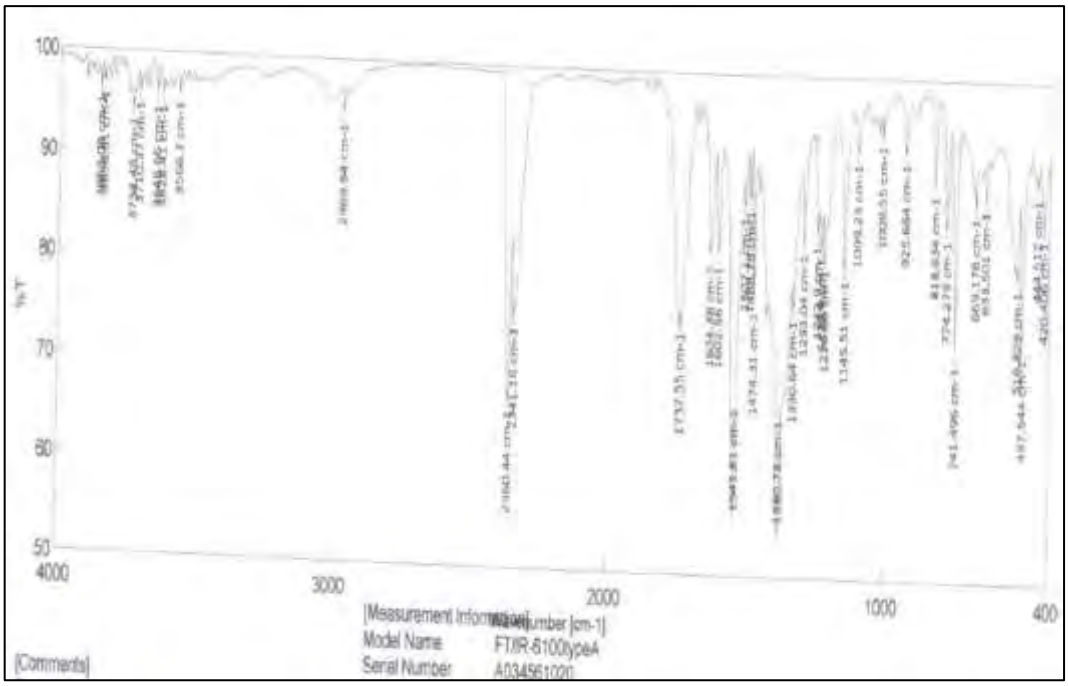


Figure 51 : Spectre IR du complexe du cérium.

Tableau 31 : Valeurs des données IR des complexes

Complexe	ν(C=O)	ν (C=N)	$\nu_{as}(COO^-)$	$\nu_s(COO^-)$	$\Delta\nu(COO^-)$	$\nu(NO_3)$ libre	$\nu(NO_3)$ lié	$\Delta\nu(NO_3)$	$\delta_{(OH)}$
La	1737	1602	1541	1430	111	1385			825
Gd	1737	1602	1542	1473	69	1394	1473 ; 1294 ; 1048	179	842
Y	1737	1602	1542	1473	69	1375			841
Ce	1737	1602	1542	1474	68	1380			818
Nd	1737	1602	1542	1474	68	1396			834
Sm	1737	1558	1541	1428	113	1365			765
Pr	1737	1602	1542	1473	68	1376			835

V.2.1.2.2 Étude magnétique des complexes

Les résultats des mesures de la susceptibilité magnétique effectuées sur les complexes de lanthanides, sont consignés dans le **tableau 32**. Les mesures magnétiques montrent que nous avons deux types de complexes :

- Les complexes qui sont diamagnétiques: le lanthane et l'yttrium qui ne possèdent pas d'électrons célibataires.
- Les complexes qui sont paramagnétiques comme: Ce(III), Nd(III), Gd(III), Sm(III) et Pr(III) qui possèdent des électrons célibataires. Les valeurs des moments magnétiques effectifs mesurées pour ces complexes et les valeurs données pour les ions Ln^{3+} sont consignées dans le tableau 32. La comparaison de ces valeurs indique que les complexes du Gd, Sm et Pr sont homodinucléaires contrairement aux complexes du Ce et Nd qui sont mononucléaires.

Tableau 32 : Valeurs moment magnétique effectif des complexes

Complexe	μ_{eff} (μB)	μ_{eff} (μB) ion Ln^{3+}
La	diamagnétique	-
Gd	15,32	7,94
Y	diamagnétique	-
Ce	2,41	2,57
Nd	3,03	3,62
Sm	3,12	0,85
Pr	8,59	3,58

V.2.1.2.3 Étude conductimétrique des complexes

Les mesures conductimétriques des solutions millimolaires des complexes ont été effectuées dans du diméthylformamide (DMF). Deux séries de mesures à intervalle de quinze jours ont été réalisées pour suivre la stabilité du complexe en solution. Les résultats sont consignés dans le tableau 33. La conductivité des composés ne change pas substantiellement

quinze jours après. Cela montre la stabilité des complexes formés en solution. Les mesures des conductivités molaires des solutions fraîchement préparées, indiquent des valeurs qui [152] sont conformes à des électrolytes de types 1:1 ou 2:1 [152]. Ceci montre que les complexes se forment avec au moins un anion NO_3^- qui ne participe pas à la coordination et jouent le rôle de contre – anion.

Tableau 33 : Valeurs conductimétriques des composés

	Solution fraîche			15 jours après		
Complexe	T (°C)	Λ ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$)	Electrolyte	T (°C)	Λ ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$)	Electrolyte
La	27,5	36	neutre	22,3	38	neutre
Gd	27,2	78	**1:1**	22,1	79	**1:1**
Y	27,3	88	**1:1**	22,2	89	**1:1**
Ce	27, 3	106	**2:1**	22,5	107	**2:1**
Nd	27,2	123	**2:1**	22,5	119	**2:1**
Sm	27,5	112	**2:1**	22,6	116	**2:1**
Pr	27,3	98	**2:1**	22,5	102	**2:1**

Cette observation est corroborée par l'apparition de la bande d'absorption ν3 du groupement nitrate sur tous les spectres infrarouge des composés. Ces valeurs ne variant que très légèrement après quinze jours, nous pouvons conclure qu'il n'y a pas de dissociation en solution et que les groupements nitrate coordinants sont fortement liés aux centres métalliques et ne peuvent pas être déplacés par les molécules du solvant (DMF) [153].

V.2.1.2.4 Structures proposées pour les complexes

Les analyses physico–chimiques réalisées ont permis de proposer trois types de structures.

Pour le complexe du gadolinium qui se comporte en solution comme un électrolyte **1:1**, nous proposons une structure homodinucléaire (Schéma 5) confirmée par les études magnétiques qui ont révélé la présence de deux centres métalliques par molécule. Les centres

métalliques Gd^{3+} sont coordinés par les trois atomes donneurs du ligand, un groupement nitrate bidentate chélatant et deux atomes d'oxygène de l'ion téréphtalate bidentate chélatant comme le montre le spectre infrarouge. Les complexes du samarium et du praséodyme sont également homodinucléaires pour les mêmes raisons. Ils sont isostructuraux et leur structure est différente de celle du complexe du gadolinium par l'absence d'un groupement nitrate bidentate chélatant et qu'ils se comportent comme des électrolytes de type **2 :1** en solution. Nous proposons une structure dans laquelle les centres métalliques (Sm^{3+} ou Pr^{3+}) sont liés à deux molécules de ligand, un ion téréphtalate servant de pont entre les métaux et bidentate chélatant, une molécule d'eau et quatre ions nitrates libres (Schéma 6).

Pour les complexes du cérium et du néodyme qui sont de type **2:1**, nous proposons des structures mononucléaires (Schéma 6). En effet les mesures magnétiques indiquent la présence d'un unique centre métallique par molécule. Nous proposons une structure dans laquelle le composé est constitué d'un centre métallique, de deux molécules du ligand, un ion téréphtalate bidentate chélatant, une molécule d'eau et deux ions nitrates libres jouant le rôle de contre–ion et de molécules d'eau libres complètent la formule du composé.

Les complexes du lanthane et de l'yttrium sont diamagnétiques. Les mesures conductimétriques montrent des électrolytes de type neutre pour le lanthane et **1:1** pour l'yttrium(III). Ces complexes peuvent être mono ou dinucléaires. Cependant, nous proposeront une structure dinucléaire comme pour les complexes de Sm(III) et Pr(III) (Schéma 6).

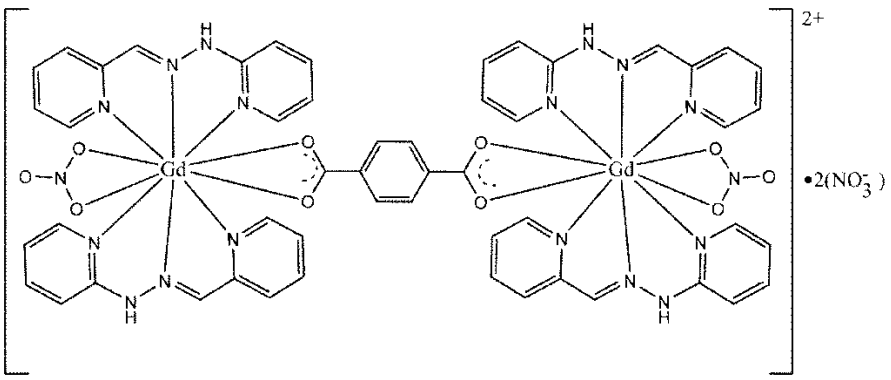


Schéma 5 : Structure du complexe du gadolinium.

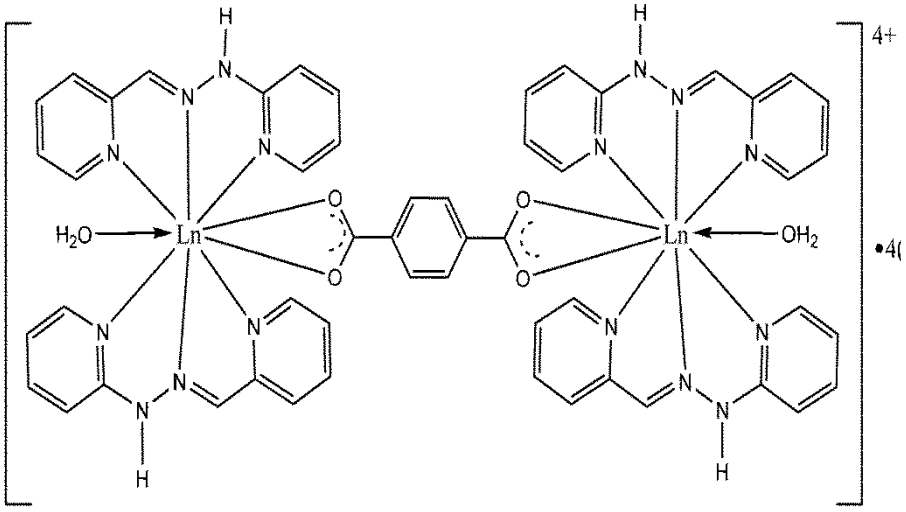


Schéma 6 : Structure des complexes du Sm, Pr.

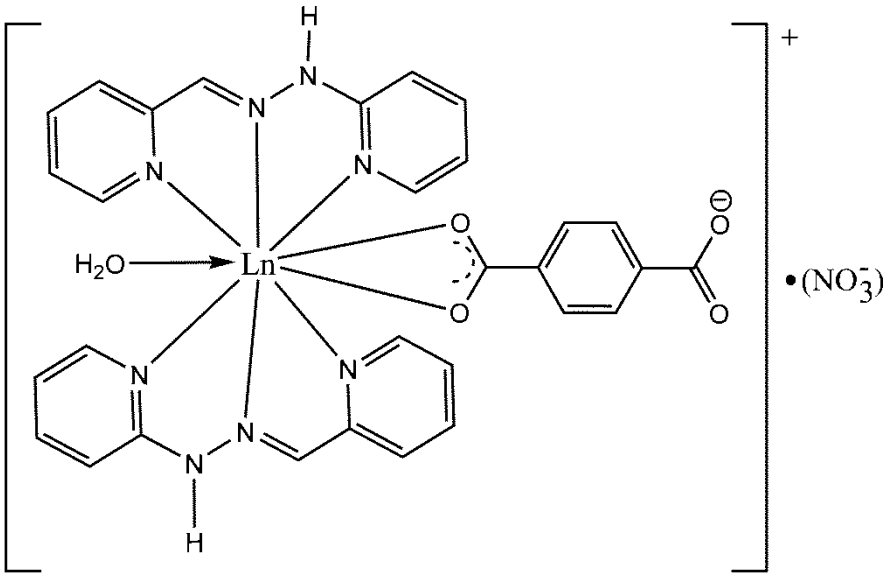


Schéma 7 : Structure des complexes du Ce et du Nd

V.2.1.3 Étude des complexes dérivant du ligand HL avec comme co-ligand l'ion chloranillate

V.2.1.3.1 Étude par infrarouge

Les spectres IR des composés du ligand HL présentent des bandes d'absorption assez larges vers 3365, 3204 et 2900 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations de valence ν(OH), ν(NH) et ν(CH) (Tableau 34). La bande de vibration ν(C=N) est repérée entre 1571 et 1605 cm^{-1} sur tous les spectres alors qu'elle était observée vers 1635 cm^{-1} sur le spectre du ligand libre. Comme constaté dans les autres complexes, ce glissement vers les basses fréquences prouve la coordination de l'atome d'azote iminique au métal central. Ceci est confirmé par le déplacement de la bande due à la vibration de la liaison N – N à 1046 cm^{-1} sur le spectre du ligand libre vers les hautes fréquences entre 1057 et 1103 cm^{-1}. Sur les spectres des complexes (figures 52 - 55), apparaissent également deux bandes d'absorption dans la région 1440 –1580 cm^{-1} attribuées respectivement aux deux vibrations du groupement C = O de l'ion chloranillate. La valeur de la magnitude Δν varie entre 85 et 100 cm^{-1}. Ce fait prouve que dans tous les complexes, l'ion chloranillate est bidentate chélatant. La bande intense de l'ion nitrate libre est observée sur les complexes de lanthane, de néodyme et d'europium à 1380 cm^{-1}, alors qu'elle est observée sur le spectre du complexe de l'ytterbium, du gadolinium et de l'erbium respectivement à 1376 cm^{-1}, 1374 cm^{-1} et à 1386 cm^{-1}. Les trois bandes du nitrate lié sont repérées à 1425 cm^{-1} (ν_1), 1242 cm^{-1} (ν_5) et à 1002 cm^{-1} (ν_2) sur le complexe de l'ytterbium, à 1467 cm^{-1}, 1311 cm^{-1} et 1040 cm^{-1} sur le spectre du néodynium et à 1463 cm^{-1}, 1313 cm^{-1} et 1015 cm^{-1} sur le spectre de l'europium avec des valeurs de la magnitude $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_5$ est égale à 183 cm^{-1}, 152 cm^{-1} et 153 cm^{-1} respectivement sur les trois complexes d'ytterbium(III) ,de néodynium(III) et d'europium(III). Ce fait prouve que l'ion nitrate est bidentate chélatant sur ces trois complexes. Les bandes de déformation des molécules d'eau sont observées respectivement vers 860 cm^{-1} et 747 cm^{-1} [154]. La bande repérée vers 1240

cm^{-1} est attribuée à la vibration ν(C–O). Les figures ci–dessous représentent les spectres IR des complexes:

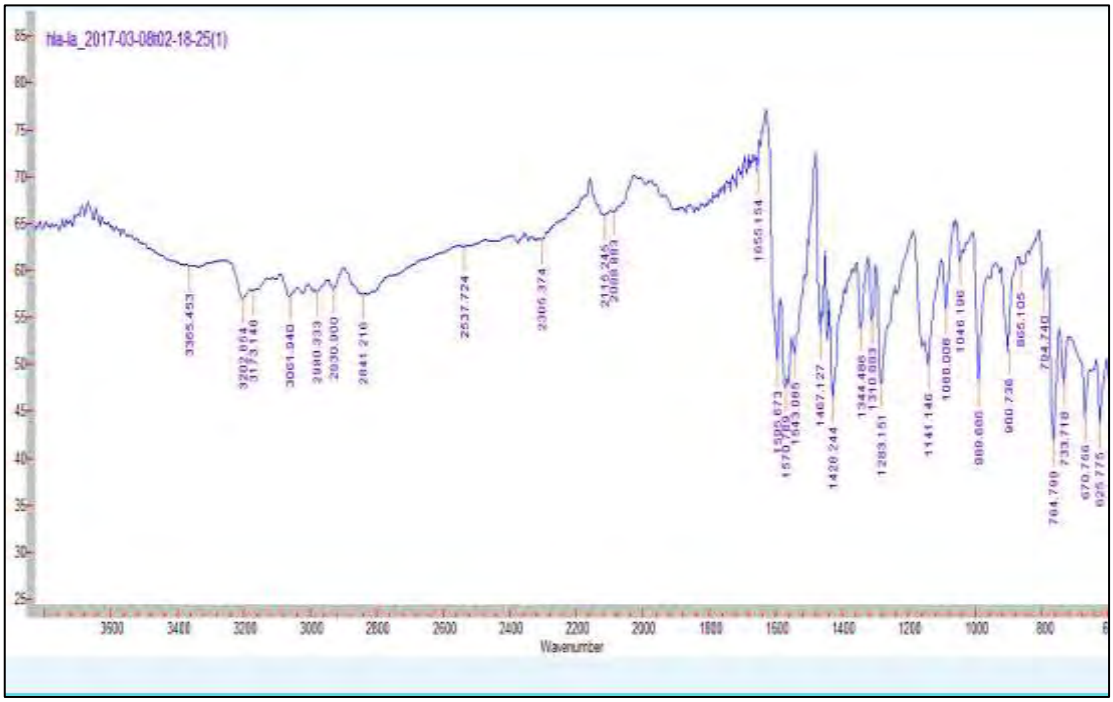


Figure 52 : Spectre IR du complexe du lanthane(III).

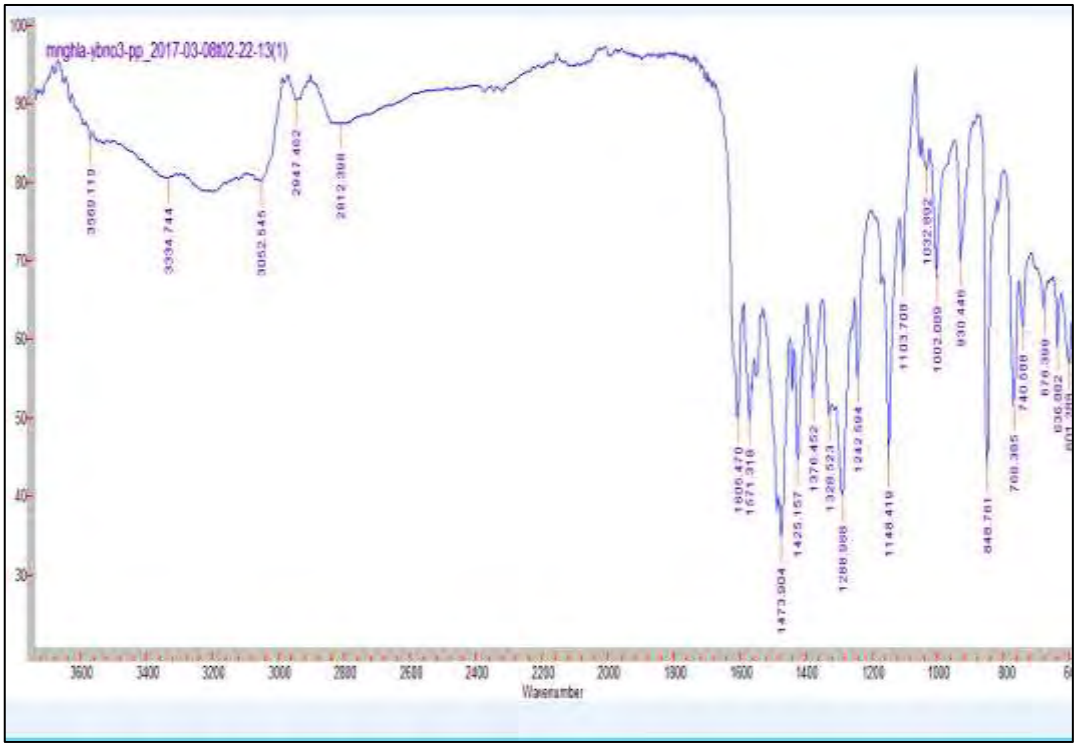


Figure 53 : Spectre IR du complexe de l'ytterbium(III).

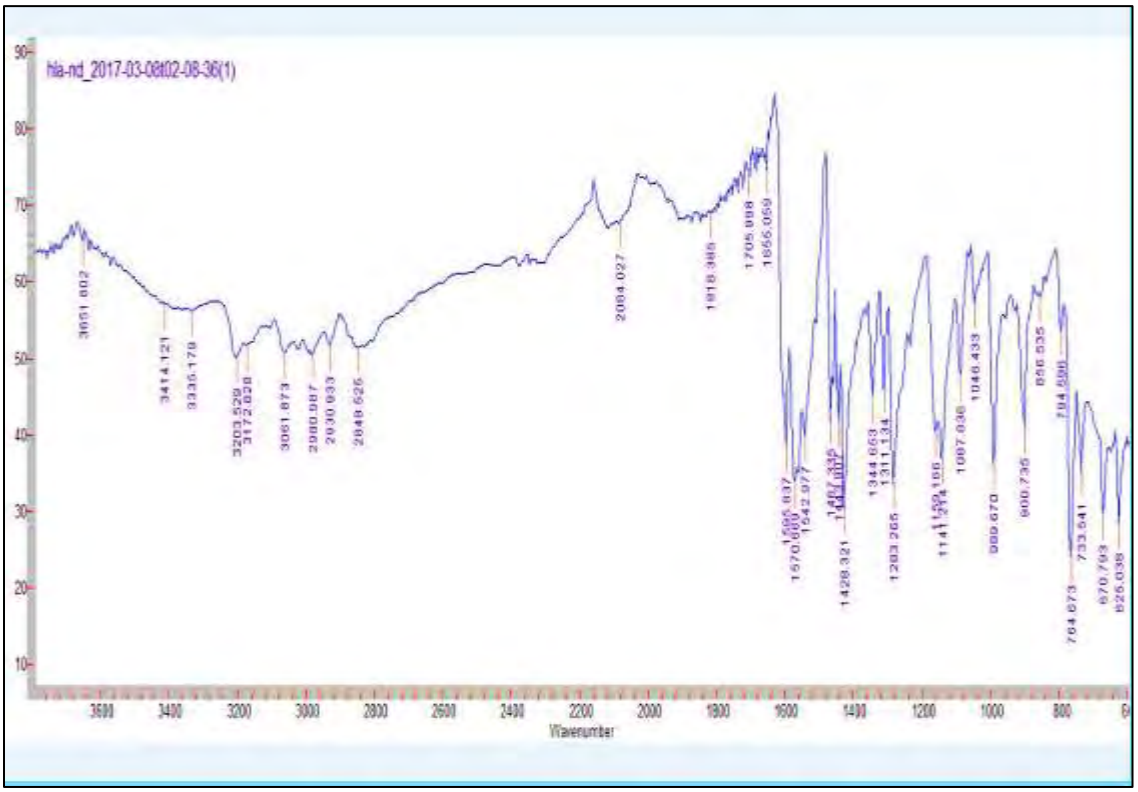


Figure 54 : Spectre IR du complexe du néodyme(III).

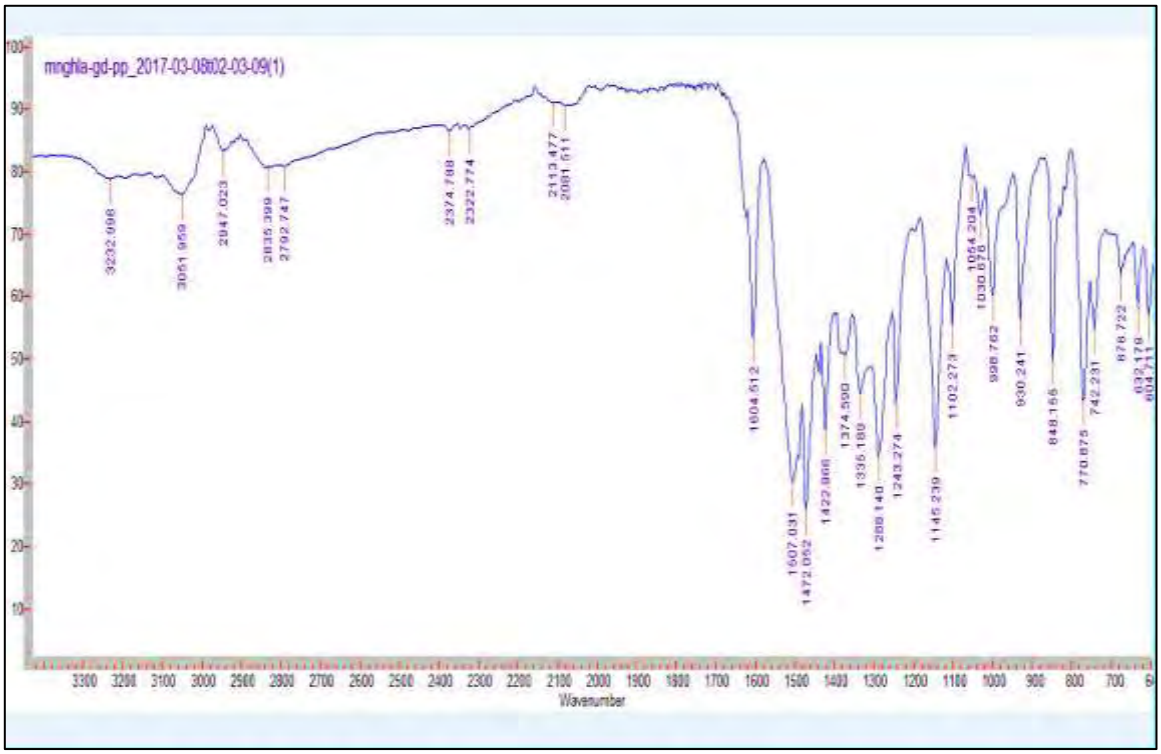


Figure 55 : Spectre IR du complexe du gadolinium(III).

Tableau 34 : Les valeurs des données IR.

Composés	ν(C=N)	ν(CO)		Δν	ν(NO_3) libre	$\delta_{(OH)}$	NO_3 lié		
							ν_1	ν_5	ν_1
HL	1650								
La	1571	1543	1458	85	1380	865			
Yb	1605	1525	1425	100	1376	848	1425	1242	1002
Nd	1571	1543	1444	99	1380	856	1467	1311	1040
Gd	1604	1507	1422	85	1374	848	1472	1331	1030
Eu	1571	1543	1448	95	1380	856	1463	1313	1025
Er	1603	1578	1490	88	1386	850			

V.2.1.3.2 Étude magnétique des complexes

Les résultats des mesures de la susceptibilité magnétique effectuées sur les complexes sont consignés dans le tableau 35. Le complexe du La^{3+} est diamagnétique et le moment magnétique effectif de l'ion Eu^{3+} libre est nul. Les valeurs des moments magnétiques des ions libres sont: 4, 54 μ_B; 3, 62 μ_B ; 7, 94 μ_B ; 9, 58 μ_B respectivement pour l'ytterbium (III), le néodyme(III), le gadolinium (III) et l'erbium (III). Les moments magnétiques effectifs mesurés pour les complexes de ces ions sont de 10, 09; 6, 28; 15, 27 et 9, 19 μ_B respectivement. Ces valeurs montrent que nous avons des complexes dinucléaires pour Yb^{3+}, Nd^{3+} et Gd^{3+} alors que le Complexe de Er^{3+} est mononucléaire. Cependant les données magnétiques des complexes de La^{3+} et Eu^{3+} ne permettent pas de tirer une conclusion.

Tableau 35 : Valeurs des moments magnétiques effectifs des complexes et des ions libres

Complexe	μeff (μB)	μeff (μB) de Ln^{3+}
La	diamagnétique	---
Yb	10,09	4,54
Nd	6,28	3,62
Gd	15,27	7,94
Eu	0	0
Er	9,19	9,58

V.2.1.3.3 Étude conductimétrique des complexes

Les mesures conductimétriques des solutions millimolaires de complexes ont été effectuées dans du diméthylformamide (DMF). Deux séries de mesures à intervalle de quinze jours ont été réalisées pour suivre la stabilité du complexe en solution. Les résultats sont consignés dans le tableau 36. La conductivité des complexes ne change pas substantiellement quinze jours après pour tous les composés. Cela montre la stabilité des complexes formés en solution.

Tableau 36 : Valeurs conductimétriques des complexes dans le DMF.

Complexe	Solution fraîche			15 jours après		
	T (°C)	Λ ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$)	Electrolyte	T (°C)	Λ ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$)	Electrolyte
La	26,5	68	1:1	24,3	69	1:1
Yb	26,2	76	2:1	24,1	76	2:1
Nd	26,5	136	2:1	24,6	134	2:1
Gd	26,2	163	2:1	24,5	163	2:1
Eu	26,3	172	2:1	24,5	169	2:1
Er	26,3	108	2:1	24,2	109	2:1

V.2.1.3.4 Structures proposées pour les complexes

Les études conductimétriques et magnétiques ainsi que la spectroscopie infrarouge des composés ont permis de proposer:

- ✓ Une structure homodinucléaire pour les complexes Nd^{3+} ,Gd^{3+} ,Eu^{3+} et Yb qui correspondent à des électrolytes de type 2:1 (Schéma 8)
- ✓ Une structure mononucléaire pour Er (Schéma 9)
- ✓ Le lanthane et l'europium peuvent être mono ou dinucléaires. Nous proposons alors une structure mononucléaire pour le lanthane (Schéma 10) qui est un électrolyte 1:1 et

pour l'europium une structure dinucléaire comme Nd^{3+} compte tenu de la similitude de leurs spectres IR et de leur comportement comme électrolyte.

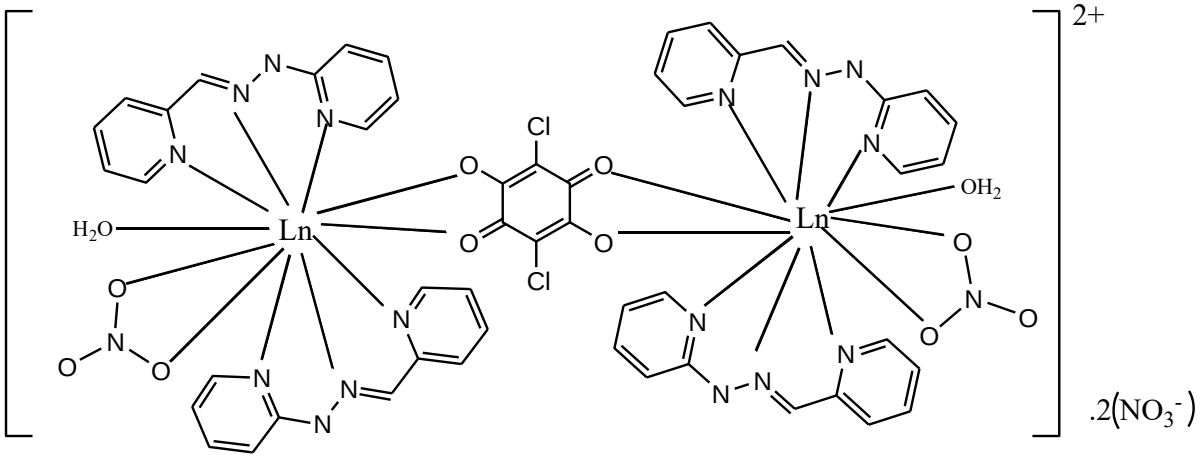


Schéma 8 : Structure proposée pour les complexes de Nd^{3+}, Gd^{3+}, Eu^{3+} et Yb

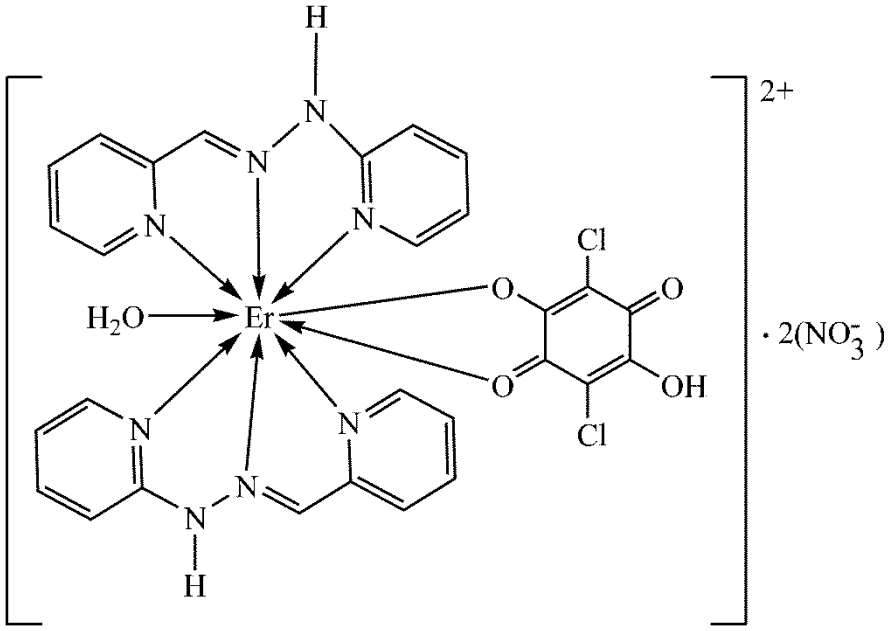


Schéma 9 : Structure proposée pour le complexe Er^{3+}.

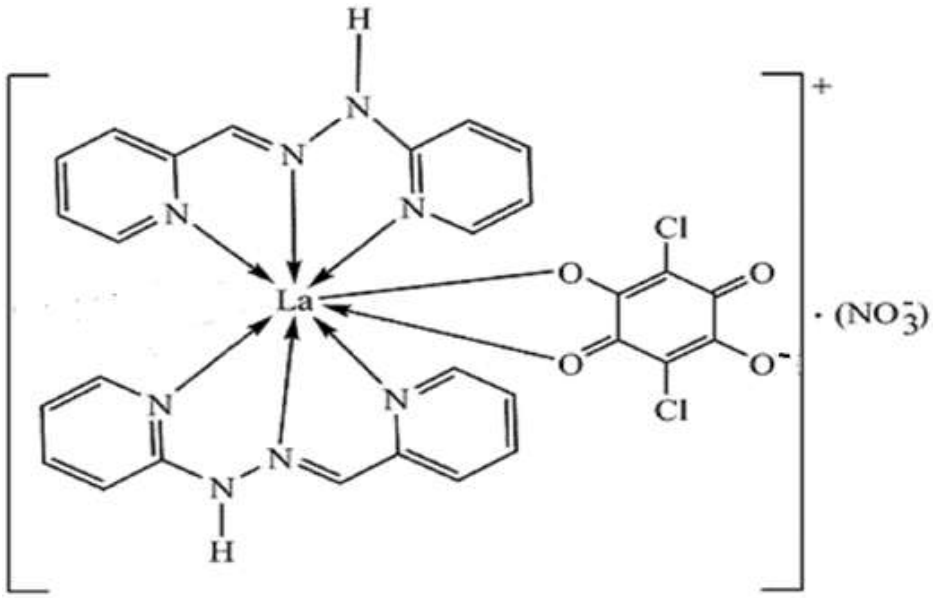


Schéma 10 : Structure proposée pour les complexes de La^{3+}

18. Étude des complexes du ligand H_2L_B

V.2.1.4 Étude par infrarouge

Tous les spectres sont enregistrés dans du KBr (figures 56-60). Les fréquences des principales bandes des complexes et du ligand (H_2L_B) libre sont regroupées dans le tableau 37. Sur les spectres IR des complexes, il apparaît des bandes d'absorption vers 3330 cm^{-1}; 1620 cm^{-1}; entre 1550 et 1541 cm^{-1}, entre 1456 et 1411 cm^{-1}, 1367 cm^{-1}, 1160 cm^{-1}, 870 cm^{-1} et 744 cm^{-1} attribuables respectivement aux vibrations ν(OH) des molécules d'eau ou de solvant; ν(C=N) ; ν_{as} (COO^-) ; $\nu_s(COO^-)$; $\nu(NO_3^-)$ libre ; ν(C–O) phénolique ; $\delta_{OH}(H_2O)$ et $\delta(COO^-)$. La bande ν(C=N) de l'imine glisse également vers les basses fréquences. Elle passe de 1633 cm^{-1} sur le spectre du ligand libre à environ 1620 cm^{-1} sur les spectres des complexes. Cette baisse opérée par la vibration ν(C=N), suggère la participation des atomes d'azote des fonctions imines dans la coordination du cation [155]. La vibration de valence ν(C – O) phénolique passe de 1242 cm^{-1} sur le spectre du ligand libre à environ 1180 cm^{-1} sur les spectres des complexes. La baisse effectuée par cette fréquence, montre que l'atome d'oxygène du groupe phénolique participe à la coordination du métal. Les valeurs des magnitudes $\Delta\nu = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)$ sont 98; 131; 89; 99 et 95 cm^{-1} respectivement pour les complexes de l'erbium, du cérium, du gadolinium, de l'ytterbium et du terbium. Ce fait spectral prouve que l'acétate est bidentate chélatant dans tous les complexes sauf dans le complexe du cérium pour lequel l'acétate est bidentate pontant ($\Delta\nu$ = 129 cm^{-1}) [156, 157]. La bande de vibration ν (NO_3^-) libre est observée sur tous les spectres autour de 1370 cm^{-1}. Nous notons sur les spectres du terbium, du gadolinium et du cérium, les trois bandes du nitrate lié. Ces bandes sont repérées à 1456 (ν_1), 1307 (ν_5) et 1008 (ν_2) cm^{-1} pour le complexe du terbium et à 1458, 1321 et 1009 cm^{-1} pour le complexe du gadolinium. La valeur de la magnitude $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_5$ vaut 149 cm^{-1} et 137 cm^{-1} respectivement pour les

complexes de Tb et Gd prouve que l'ion nitrate lié est bidentate chélatant [158, 159]. Le glissement de la bande ν(C – O) repéré à 1242 cm^{-1} sur le spectre du ligand libre vers les basses fréquences sur les spectres des complexes, prouve que l'oxygène phénolique participe à la coordination du métal.

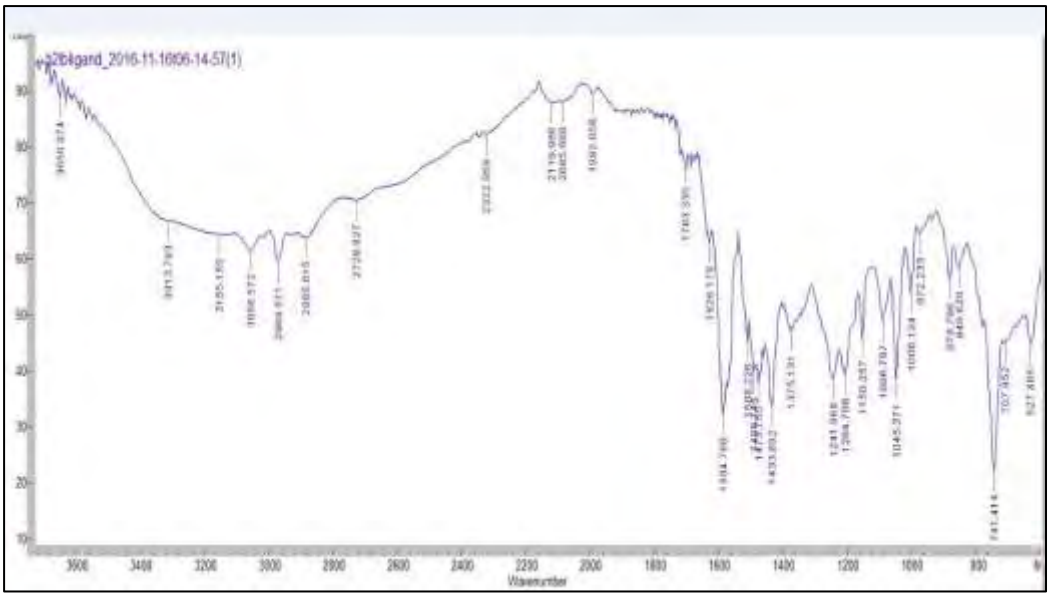


Figure 56 : Spectre IR du ligand H_2L_B

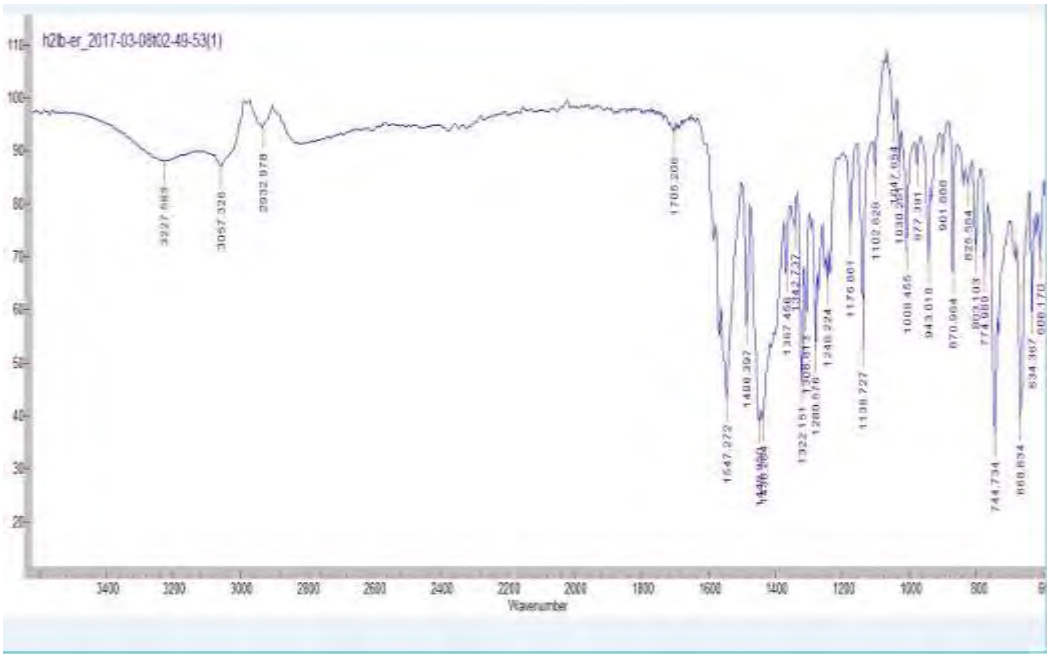


Figure 57 : Spectre IR du complexe d'Er (III).

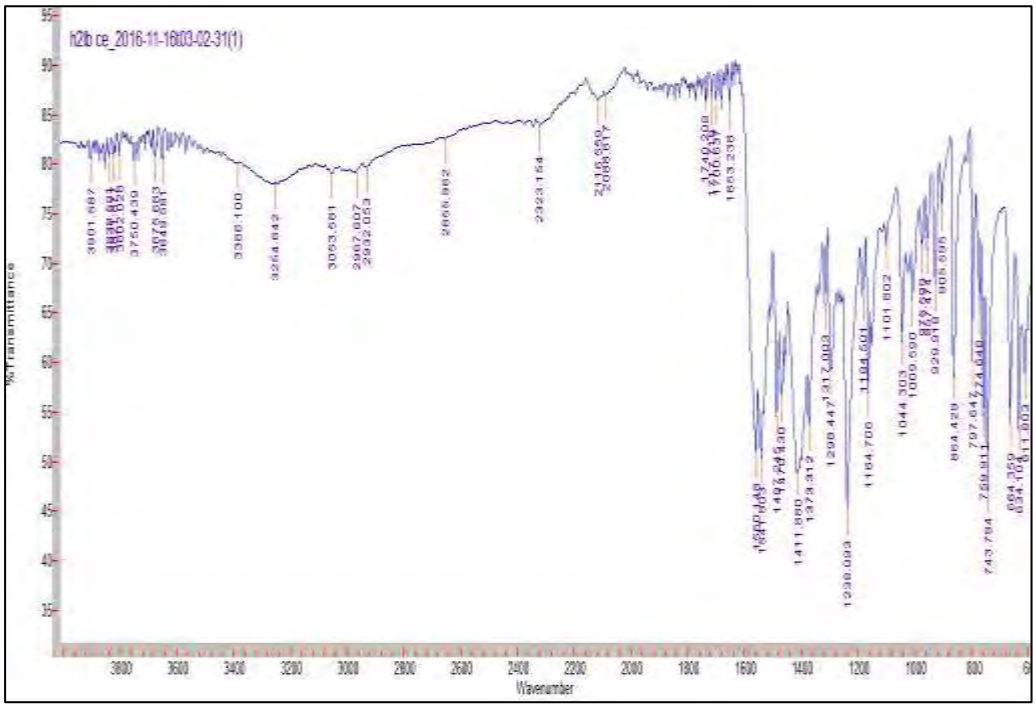


Figure 58 : Spectre IR du complexe de Ce(III).

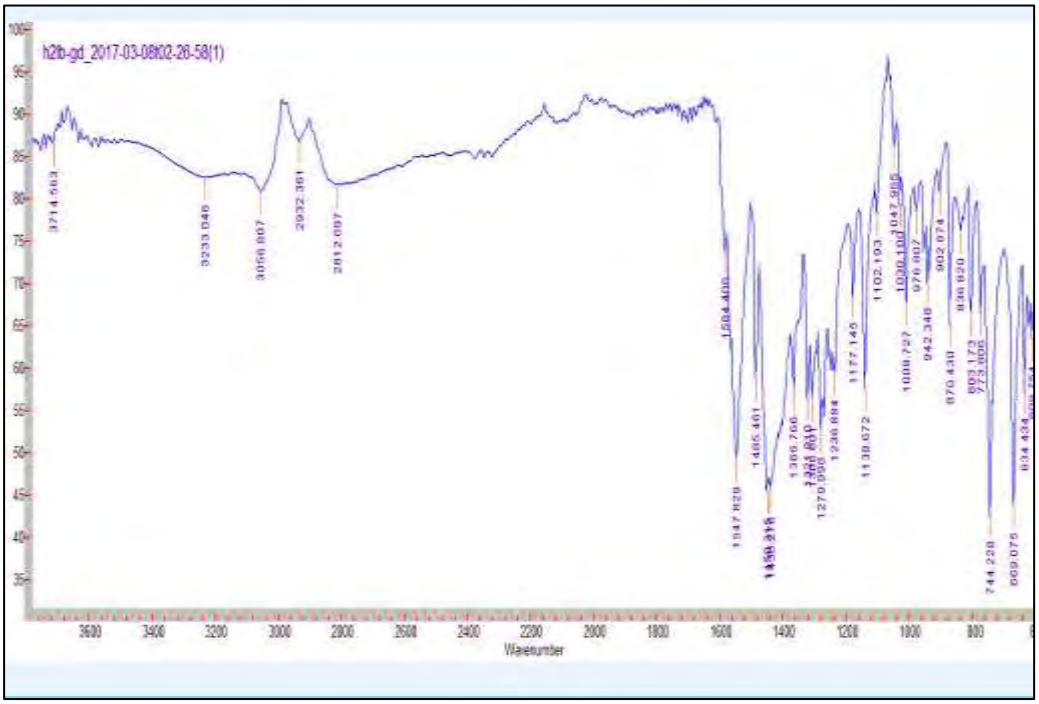


Figure 59 : Spectre IR du complexe du Gd(III).

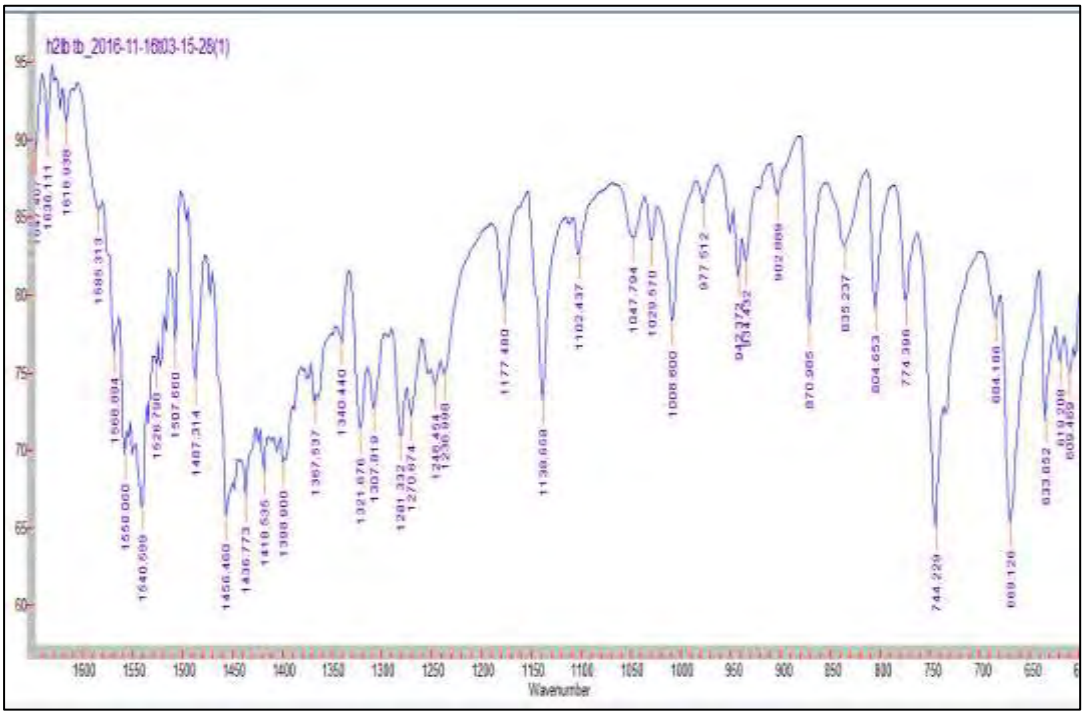


Figure 60 : Spectre IR du complexe de Tb (III).

Tableau 37 : Valeurs des données infrarouges des complexes du ligand H_2L_B.

Complexe	ν(OH)	ν(C=N)	ν_{as}(COO)	ν_s(COO)	Δν(COO)	ν(NO_3)	ν(C–O)	δ_{OH}	ν(NO_3)		
									ν_1	ν_5	ν_2
H_2L_B	3313	1633				–	1242	–			
Er	3227	1610	1547	1449	98	1367	1138	870			
Ce	3386	1623	1541	1411	131	1373	1164	864			
Gd	3334	1620	1547	1458	89	1366	1139	870	1420	1321	1009
Yb	3335	1610	1549	1450	99	1360	1142	869			
Tb	3264	1616	1541	1456	95	1367	1139	836	1456	1307	1008

V.2.1.5 Étude magnétique des complexes

Les résultats des mesures de la susceptibilité magnétique effectuées sur les complexes sont consignés dans le tableau 38. Ces valeurs correspondent à des complexes mononucléaires pour tous les composés sauf pour le cérium qui est dinucléaire avec des ions métalliques bas spin. Le complexe est dinucléaire avec un acétate bidentate pontant.

Tableau 38 : Données magnétiques des complexes du ligand H_2L_B.

Complexe	$\mu_{eff}(\mu_B)$	$\mu_{eff}(\mu_B)$ Ln^{3+}
Er	9,97	9,58
Ce	5,90	2,54
Gd	7,69	7,94
Yb	4,28	4,54
Tb	8,68	9,72

V.2.1.6 Étude conductimétrique des complexes

Les mesures conductimétriques des solutions millimolaires des complexes ont été effectuées dans du diméthylformamide (DMF) en utilisant un conductimètre WTWLF–330 à température ambiante. Deux séries de mesures à intervalle de 15 jours ont été réalisées pour suivre la stabilité des complexes en solution. Les résultats des mesures sont consignés dans le tableau 39. Les mesures effectuées sur des solutions millimolaires fraiches des composés donnent des valeurs de Λ égales à 53, 23, 87, 68 et 71 respectivement pour les complexes d'erbium, de cérium, de gadolinium, d'ytterbium et de terbium. Quinze jours après, nous retrouvons environ les mêmes valeurs. La valeur de la conductivité ne variant presque pas, nous concluons que ces complexes sont stables en solution. Tous les complexes sont des électrolytes de type 1:1 excepté celui du cérium qui est neutre.

Tableau 39 : Valeurs des mesures conductimétriques des complexes.

Complexe	Solution fraîche			15 jours après		
	T (°C)	Λ ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$)	Electrolyte	T (°C)	Λ ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$)	Electrolyte
Er	22,5	53	1:1	23	53	1:1
Ce	25,2	23	neutre	22,5	38	neutre
Gd	22,5	87	1:1	23	89	1:1
Yb	22,5	68	1:1	23	69	1:1
Tb	24,5	71	1:1	22,5	73	1:1

V.2.1.7 Structures proposées

L'interprétation des données spectroscopiques magnétiques et conductimétriques a permis de proposer trois structures discrètes.

- ✓ Une structure mononucléaire pour les complexes d'erbium et d'ytterbium (Schéma 11). Dans ces complexes, le nitrate est ionique et l'électrolyte est de type 1:1 avec un acétate bidentate chélatant.
- ✓ Une structure mononucléaire également pour les complexes de gadolinium et du terbium avec un électrolyte de type 1:1, un nitrate bidentate chélatant, un nitrate ionique et un acétate bidentate chélatant (Schéma 12).
- ✓ Une structure homodinucléaire pour le complexe du cérium qui est un électrolyte neutre présentant des groupements acétate bidentates pontant (Schéma 13).

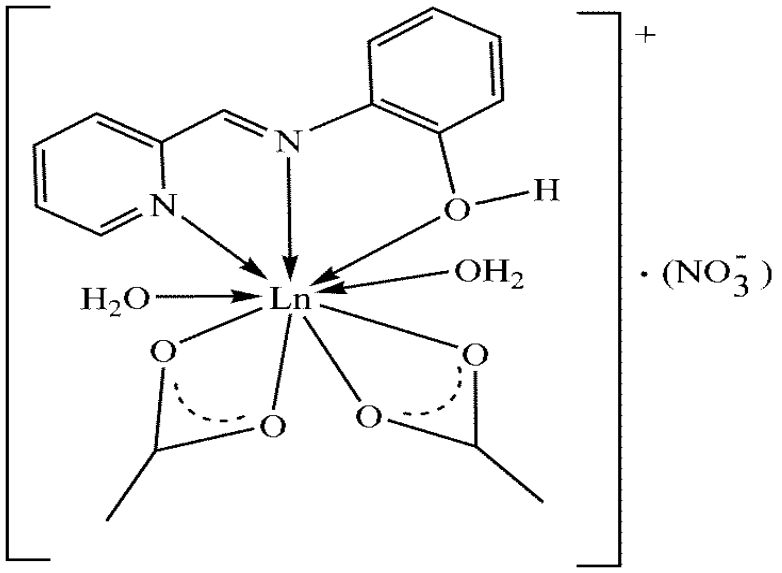


Schéma 11 : Structure des complexes Ln = Er, Yb.

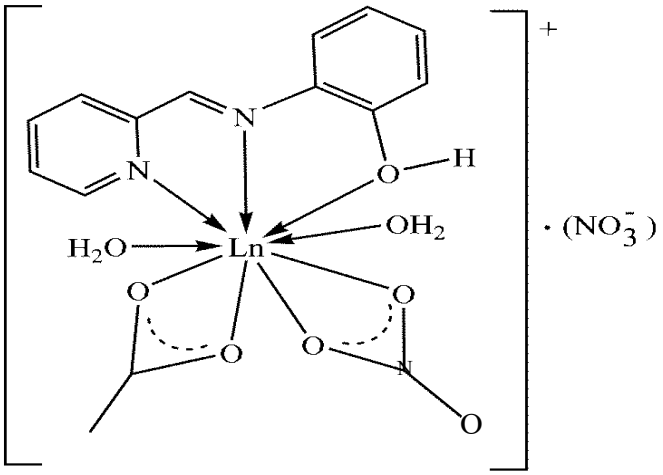


Schéma 12 : Structure des complexes du Tb et du Gd

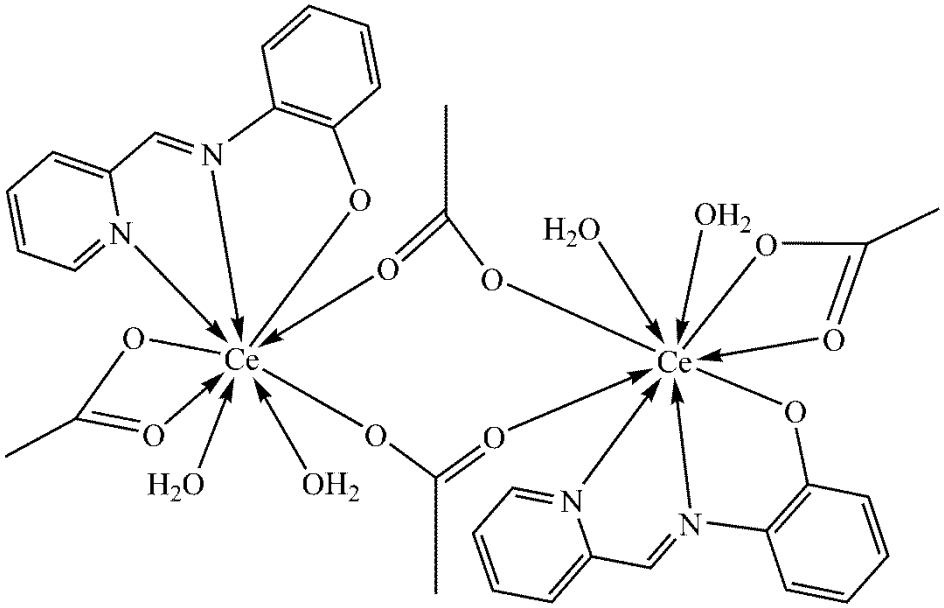


Schéma 13 : Structure du complexe du cérium.

19. Étude des complexes du ligand L

V.2.1.8 Étude par infrarouge

Les spectres IR des complexes sont enregistrés dans du KBr (figures 61 à 64) et les valeurs des fréquences sont enregistrés dans le tableau 40. Sur tous les spectres IR des composés, on observe une bande large correspondant à la vibration des molécules d'eau. On observe également la présence de la bande de vibration des ν(C=O) des groupements carbonyles entre 1622 cm^{-1} et 1617 cm^{-1} sur les spectres des complexes Y, Yb, Nd, La, Ce, Eu, Gd et Er. La bande ν(C=N) est repérée entre 1541 cm^{-1} et 1489 cm^{-1}. Cette bande qui était repérée vers 1590 cm^{-1} sur le spectre du ligand libre L opère un glissement vers les bases fréquences indiquant ainsi l'implication de l'atome d'azote iminique dans la coordination du métal central. Les bandes ν(CO) sont repérées entre 1620 et 1455 cm^{-1} pour les différents complexes alors que la magnitude Δν varie entre 70 et 115 cm^{-1}. Cette valeur nous indique que l'ion chloranilique est bidentate chélatant. La bande intense observée à 848 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation des molécules d'eau.

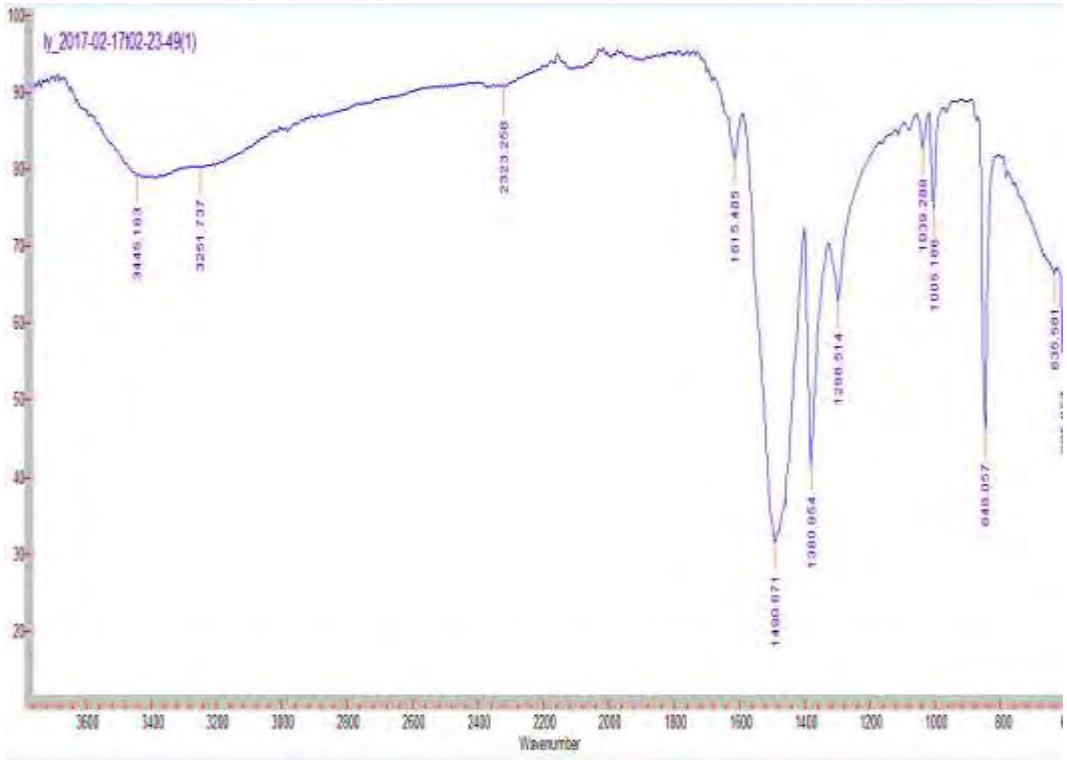


Figure 61 : Spectre IR du complexe de Y(III).

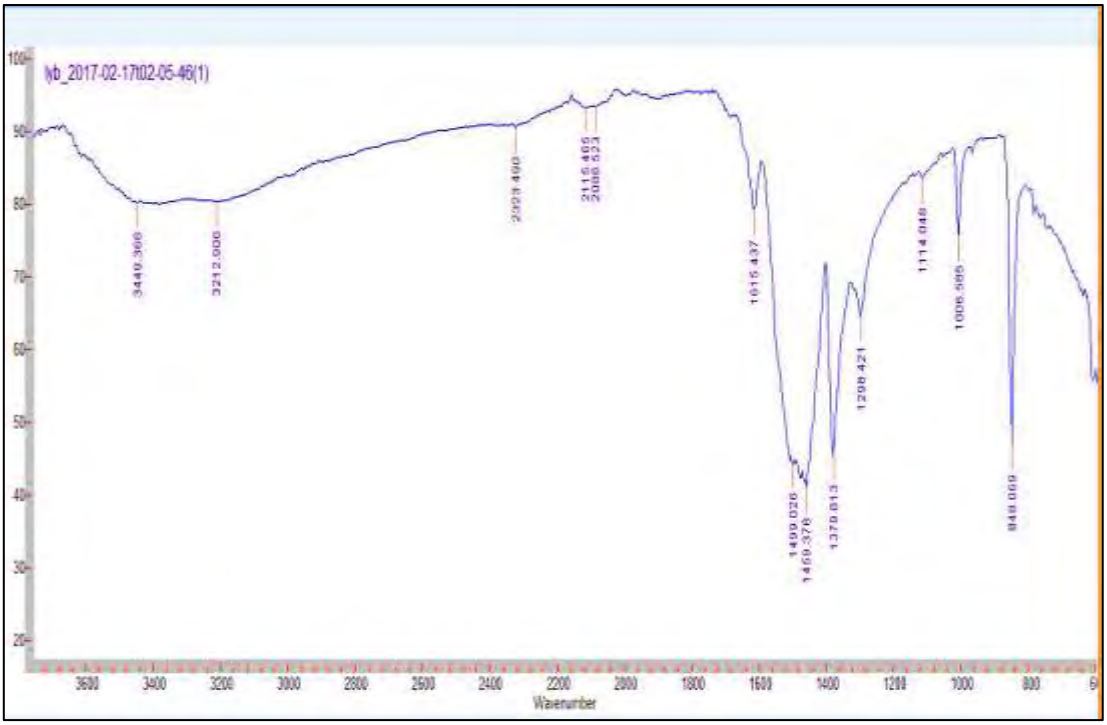


Figure 62 : Spectre IR du complexe d'Yb (III).

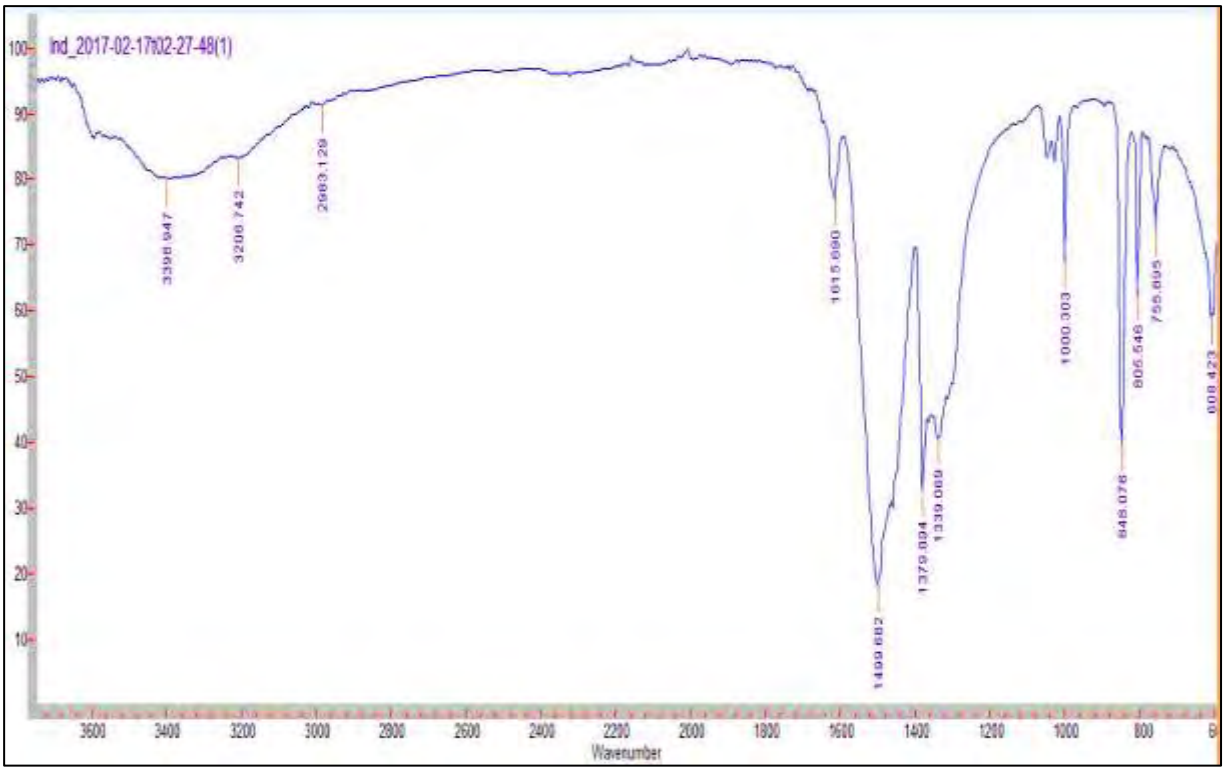


Figure 63 : Spectre IR du complexe de Nd(III).

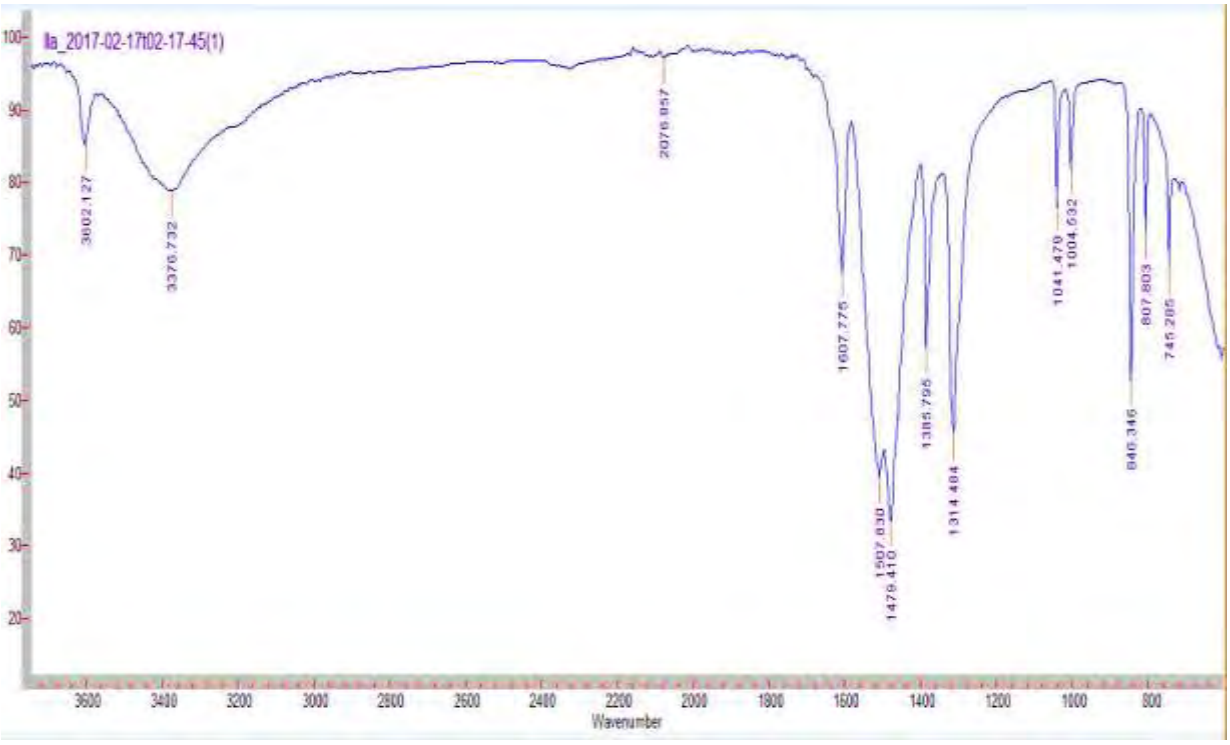


Figure 64 : Spectre IR du complexe de La(III).

Tableau 40 : Résultats des analyses IR des complexes.

Complexes	ν(OH)	ν(C=O	ν(C=N	ν(C=O)	$\nu(NO_3^-)$	$\delta_{OH}(H_2O)$	$\nu(NO_3^-)$lié
L			1590			–	
Y	3445 –	1615	1490		1381	847	1490 - 1298 -1030
Yb	3449 –	1615	1499	1459	1380	848	1459 - 1198 -1006
Nd	3399 –	1616	1500	1480	1380	848	1499 - 1339 -1000
La	3602 –	1607	1508	1474	1385	848	1479 - 1314 -1041
Ce	3600 –	1607	1508	1481	1385	848	1463 - 1315 -1008
Eu	3332	1622	1506	1458	1385	847	1478 - 1308 -1011
Gd	3394 –	1617	1541	1482	1380	850	1459 - 1299 –
Er	3294	1617	1489	1465	1381	851	1469 - 1322 - 1010

V.2.1.9 Étude magnétique des complexes

Les résultats des mesures de la susceptibilité magnétique des complexes du ligand L sont consignés dans le tableau 41. Les mesures magnétiques indiquent que nous avons plusieurs types de complexes:

- ✓ Un complexe diamagnétique: Il s'agit des complexes du lanthane. Il ne possède pas d'électrons célibataires.
- ✓ Les autres complexes sont paramagnétiques. Les moments magnétiques effectifs mesurés sont 4,95; 7,08; 4,73; 14,58 et 9,37 respectivement pour les complexes Yb, Nd, Ce, Gd et Er. Ces valeurs montrent deux types de complexes:
  - des complexes mononucléaires avec Yb et Er. Les moments magnétiques de ces deux complexes sont presque les mêmes que ceux des ions libres Yb^{3+} (4,54) et Er^{3+} (9,58).
  - Des complexes dinucléaires avec Nd, Ce et Gd où les ions métalliques sont haut spin. Les moments magnétiques de ces trois complexes étant presque égaux au double des moments magnétiques des ions libres Nd^{3+} (3,62), Ce^{3+} (2,54) et Gd^{3+} (7,94).

Tableau 41 : Données magnétiques des complexes du ligand H_2L_B

Complexe	μ_{eff} (μ_B)	μ_{eff} (μ_B) Ln^{3+}
Yb	4,95	4,54
Nd	7,08	3,62
La	—	diamagnétique
Ce	4,73	2,54
Eu	0	0
Gd	14,58	7,94
Er	9, 37	9,58

V.2.1.10 Étude conductimétrique des complexes

Les mesures conductimétriques des solutions millimolaires de complexes ont été effectuées dans du diméthylformamide (DMF). Deux séries de mesures à intervalle de quinze jours ont été réalisées pour suivre la stabilité du complexe en solution. Les résultats sont consignés dans le tableau 42. La conductivité des complexes ne change pas substantiellement quinze jours après pour les complexes. Cela montre la stabilité des complexes formés en solution.

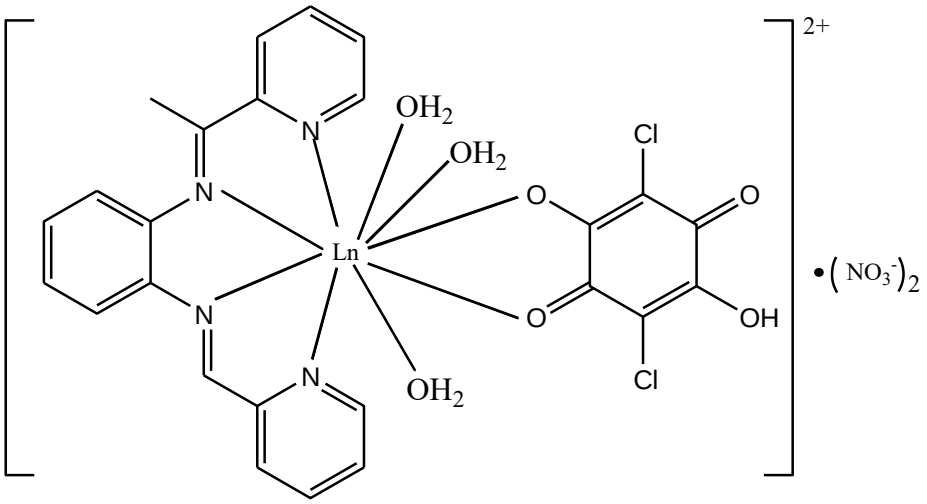
Tableau 42 : Valeurs des mesures conductimétriques des complexes.

Complexe	Solution fraîche			15 jours après		
	T (°C)	Λ ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$)	Electrolyte	T (°C)	Λ ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$)	Electrolyte
Yb	25,2	123	2:1	24,6	125	2:1
Nd	26,5	134	2:1	24,7	134	2:1
La	23,5	138	2:1	24,8	138	2:1
Ce	25,3	116	2:1	24,7	118	2:1
Eu	26,3	167	2:1	24,5	167	2:1
Gd	26,7	111	2:1	25, 7	113	2:1
Er	25,8	109	2:1	25,8	107	2:1

V.2.1.11 Structures proposées

L'interprétation des données spectroscopiques, magnétiques et conductimétrique, a permis de proposer les structures suivantes.

- ✓ Une structure mononucléaire pour les complexes Yb et Er (Schéma 14) avec un ion métallique nonacoordiné lié à un ion chloranillate bidentate chélatant et une molécule du ligand L. Des molécules d'eau complètent la sphère de coordination du métal.
- ✓ Une structure dinucléaire (Schéma 15) pour les autres avec autour de chaque ion métallique, un ion chloranillate bidentate chélatant, une molécule du ligand et des molécules d'eau qui viennent compléter la sphère de coordination du métal central.



Ln = Yb ou Er

Schéma 14 : Structure des complexes d'erbium et d'ytterbium

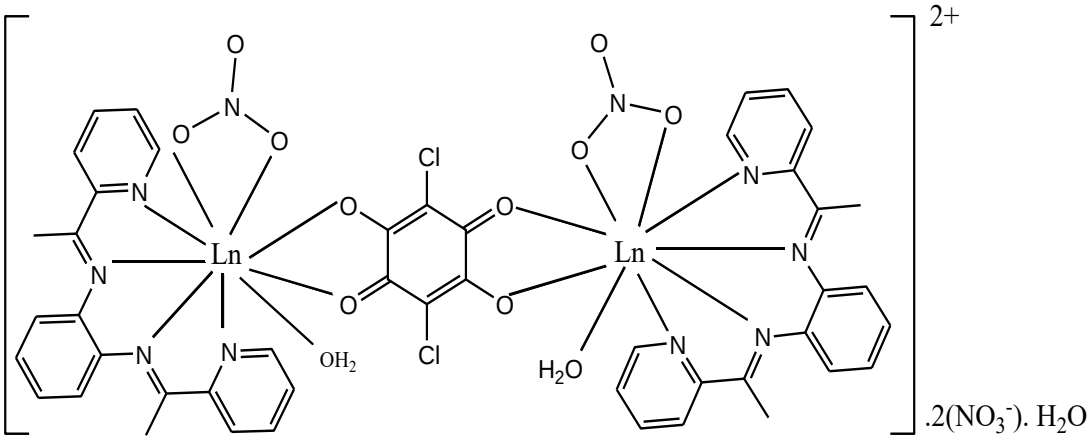


Schéma 15 : Structure des complexes de néodyme, du gadolinium et du cérium

VI. Conclusion

Le but de ce travail de thèse a été de synthétiser des ligands organiques polydentates en particulier tridentates et tétradentates. A partir de ces ligands, nous avons synthétisé des séries de complexes de lanthanides mononucléaires et homodinucléaires. Nous avons utilisé les ions acétates, téréphtalates et chloranillates comme co – ligands pour la synthèse des complexes.

Des monocristaux ont été obtenus pour certains complexes. Nous les avons caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer leurs structures cristallines. Nous avons effectués des tests d'activités antioxydantes et antibactériennes de quelques–uns des produits.

Dans ce travail, nous avons synthétisé trois ligands avec cinq séries de complexes avec les nitrates de lanthanides trivalents. Ceci nous a permis de nous rendre compte de la versatilité des co-ligands que nous avons utilisés qui peuvent avoir différents de modes de coordination. Les méthodes d'analyses spectroscopiques comme la RMN, l'IR, la conductimétrie et les mesures de susceptibilité magnétique à température ambiante et variable nous ont permis de confirmer la formation des complexes et de proposer des structures. Nous avons aussi mis en exergue les interactions interatomiques. Toutes les structures cristallines des complexes de l'erbium, du terbium, de l'yttrium, du néodynium, du cérium, du praséodynium et du samarium avec le ligand HL ont été aussi confirmées par la diffraction des rayons X. Les structures cristallines montrent l'implication des atomes d'azote pyridiniques et de la fonction imine, des atomes d'oxygène des groupes carboxylates dans la coordination des ions métalliques. L'ion Ln^{3+} est nonacoordinné dans les diverses structures obtenues. On trouve dans la sphère de coordination de l'ion Ln^{3+}, deux atomes d'azote du noyau pyridine et un atome d'azote de la fonction imine du ligand organique, quatre atomes d'oxygène des groupes

acétate et deux atomes d'oxygène des molécules d‘eau. On obtient ainsi un environnement autour de Ln^{3+} qui peut être décrit comme un prisme trigonal déformée.

Pour l‘ensemble des complexes synthétisés, le fait de changer le co – ligand ou l‘ion métallique, nous a permis d‘avoir différents types de structures.

L‘étude des propriétés magnétiques a permis de déterminer la nature (anti ou ferromagnétique) de l‘interaction entre deux centres métalliques.

Nous avons étudié les activités antioxydantes et antibactériennes du ligand ((E) –1– (pyridin – 2 – yl) – 2 – (pyridin – 2 – ylmethylene) hydrazine) appelé HL ainsi que celles des complexes formés avec ce ligand.

Pour l‘étude de l‘activité antioxydante, le test au $DPPH^{\bullet}$ a été utilisé. La détermination de l‘IC50 de chaque produit a permis de comparer leur pouvoir antioxydant. Ainsi, nous avons vu que le complexe du Ce(III) avait un pouvoir antioxydant plus élevé. Sa concentration inhibitrice était plus petite et qu‘en parcourant le tableau de classification périodique de la gauche vers la droite, le pouvoir antioxydant diminuait avec la taille de l‘ion Ln(III) et que tous les complexes étaient plus antioxydants que le ligand lui – même.

L‘étude de l‘activité antimicrobienne de ces extraits, nous a permis de constater qu‘ils sont presque tous actifs sur trois souches de référence provenant du laboratoire de bactériologie de l‘hôpital ***Aristide le Dantec***. Il s‘agit de *Escherichia Coli* dont la référence est ATTC: 25923, du *Pseudomonas aeruginosa* (référence: ATTC: 27853) et du *Staphylococcus. Auréus* (référence: 38213).

Les CMI (Concentration Minimale Inhibitrice) représentant la concentrations minimale inhibitrice de 50% de bactéries, sont déterminés pour chaque extrait.

Nous comptons développer les études magnétiques pour ces complexes qui ont montré un excellent potentiel dans ce domaine. Les tests biologiques seront également poursuivis sur

d‘autres souches afin de voir s‘il est possible de développer une application de ces molécules dans nos domaines d‘études.

VII. Références

1. A. Werner, « Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms X. I », *Chem. Ber.* **44** (1911) 1887.
2. J. A. Ibers, R. H. Holm, *Modeling coordination sites in metallobiomolecules,* **209** (1980) 4453.
3. K. Folder, in B12, *ed. D. Dolphin, Wiley, New York*, **1 (**1982**)**, p. 1.
4. J. P. Glusker, in B12, *ed. D. Dolphin, Wiley, New York*, **1** (1982), p. 24.
5. M. Rossi, J. P. Glusker, *in Molecular Structure, Dynamics eds*. J. F. Liebmann, A. Greenberg, *Eds: VCH Publisher: New York,* **10** (1988), p. 1.
6. R. L. Jolley, L. H. Evans, N. Makino, H. S. Mason, *Biol. Chem*. **249** (1974) 335.
7. A. J. M. Schoot, Uiterkamp, H. S. Mason. *Nat. Acad. Sci. USA*. **70** (1973) 993.
8. L. S. Loehr, T. B. Freedman, T. M. Loehr. *Biochem. Biophy. Res. Communn.* **56** (1974) 510.
9. E. 1. Sbiomon, D. M. Dooley, R. H. Wang, H. B. Gray, Cerdonio, Fognon, G. L. Romani, *1. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1029.
10. B. R. M. Reinhammar, T. I. Vänngård, *Eur. J. Biochem*. **18** (1971) 463.
11. O. Farver, M. Godlberg, D. Lancet, I. Petch, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **73** (1976). 494.
12. J. Deinum, T. Vänngård, *Biochim. Biophys. Acta, Protein Struct.* **310** (1973) 321.
13. F. X. R. V. Leeuwen, R. Wever, B. F. V. Gelder, *Biochim. Biophys. Acta, Enzymol.* **315** (1973) 200.
14. K. G. Strothkamp, C. R. Dawson, *Biochem*. **13** (1974) 434.
15. J. Deinum, B. Reinhammar, A. Marchesini, *Febs Lett*. **42** (1974) 241.
16. R. Lontie. "*Inorganic Biochemistry" G. 1. Eichorm, Ed, Elsevier Amsterdam* (1973) P.

344.

17. O. Kahn "*La vie des Sciences"* **Tome 5** (1988) 191.
18. C. Beghidja, *Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, France*. (2005).
19. T. Lis, *Acta Crystallogr.* **B36** (1980) 2042.
20. C. Beghidja, M. Wesolek, R. Welter, *Inorg. Chim. Acta* **358** (2005) 3881.
21. W. Wernsdorfer, *Adv. Chem. Phys.* **118** (2001) 99.
22. C. Beghidja, G. Rogez, J. Kortus, M. Wesolek, R. Welter, *J. Amer. Chem. Soc.* **128** (2006) 3140.
23. N. Bouslimani, N. Clément, G. Rogez, P. Turek,M. Bernard, S. Dagorne, D. Martel, H. N. Cong, R. Welter*, Inorg. Chem.* **47** (2008) 7623.
24. M. Dieng, O. Diouf, M. Gaye, A. S. Sall, P. Pérez-Lourido, L. Valencia, A. Caneschi, L. Sorace, *Inorg. Chim. Acta* **394** (2012) 741.
25. S. Biswas, C. Diaz, A. Ghosh, *Polyhedron* **51** (2013) 96.
26. Z.-G. Gu, C.-Y. Pang, D. Qiu, J. Zhang, J.-L. Huang, L.-F. Qin, A.-Q. Sun, Z. Li, *Inorg. Chem. Commun*. **35** (2013) 164.
27. S. Procházková, J. Hraníček, V. Kubíček, P. Hermann, *Polyhedron* **111 (**2016) 143.
28. X. Yang, R. A. Jones, S. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **273** (2014) 63.
29. S.-D. Han, X.-H. Miao, S.-J. Liu, X.-H. Bu, *Inorg. Chem. Front*. **1 (**2014) 549.
30. D. Tian, Y. Li, R.-Y. Chen, Z. Chang, G.-Y. Wang, X.-H. Bu, *J. Mater. Chem.* **A2 (**2014) 1465.
31. N. Cakić, S. Gündüz, R. Rengarasu, G. Angelovski, *Tetrahedron Lett.* **56** (2015) 759.
32. H. Zhou, Y. Jiang, M. Chen, Y. Wang, Y. Yao, B. Wu, D. Cui, *J. Organomet. Chem*. **763–764** (2014) 52.
33. M. G. Lahoud, R. C. G. Frem, D. A. Gálico, G. Bannach, M. M. Nolasco, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, *J. Lumin.* **170 (**2016) 357.
34. B. Cristóvão, Z. Hnatejko, *J. Mol. Struct*. **1088 (**2015) 155.

35. (a) F. B. Tamboura, P. M. Haba, M. Gaye, A. S. Sall, A. H. Barry, T. Jouini, *Polyhedron* **23 (**2004) 1191.

(b) P. M. Haba, F. B. Tamboura, O. Diouf, M. Gaye, A. S. Sall, C. A. Baldé, C. Slebodnick, *Bull. Chem. Soc. Ethiop*. **20 (**2006) 45.

36. F. B. Tamboura, O. Diouf, A. H. Barry, M. Gaye, A. S. Sall*, Polyhedron* **43 (**2012) 97.

37. E. Baraniak, R. S. L. Bruce, H. C. Freeman, N. J. Hair, J. James, J. *Inorg. Chem*. **15** (1976) 2226.

38. H. Sun, L. Wu, W. Yuan, J. Zhao, Y. Liu, *Inorg. Chem. Commun.* **70** (2016) 164.

39. J.-P. Costes, G. Novitchi, C. Lebrun, *J. Alloys Compd*. **374** (2004) 377.

40. P. A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev*. **248 (**2004) 1717.

41. U. Casellato, S. Tamburini, P. Tomasin, P. A. Vigato, *Inorg. Chim. Acta* **357 (**2004) 4191.

42. C. A. F. de Oliveira, F. F. da Silva, I. Malvestiti, V. R. dos S. Malta, J. D. L. Dutra, N. B. da Costa Jr., R. O. Freire, S. A. Júnior, *J. Solid State Chem.* **197 (**2013) 7.

43. F.-Q. Wang, X.-J. Zheng, Y.-H. Wan, K.-Z. Wang, L.-P. Jin, *Polyhedron* **27 (**2008) 717.

44. M. Ito, D. Hamada, H. Ono, N. Matsumoto, N. Re, *Inorg. Chim. Acta* **443** (2016) 274.

45. M. T. Kaczmarek, R. Jastrząb, M. Kubicki, M. Gierszewski, M. Sikorski, *Inorg. Chim. Acta* **430** (2015) 108.

46. Z. A. Taha, A. M. Ajlouni, A. K. Hijazi, N. A. Al–Rawashdeh, K. A. Al–Hassan, Y. A. Al–Haj, M. A. Ebqaʹai, A. Y. Altalafha, *J. Lumin.* **161 (**2015) 229.

47. A. M. Ajlouni, Z. A. Taha, K. A. Al–Hassan, A. M. A. Anzeh, *J. Lumin.* **132** (2012) 1357.

48. P. Molyneux, *Songklanakarin J. Sci. Techno*. **26** (2004) 211.

49. A. S. Treki, R. Merghem, L. Dehimat, *Sciences et Technologie* ***C*****29** (2009) 25.

50. N. Kaltsoyannis, P. Scott, *The f–elements*. Oxford University Press: *New York*, 1999.

51. R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst.* **B25** (1969) 925.

52. R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32 (**1976) 751.

53. G. R. Choppin, E. N. Rizkalla, *"In Hanbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*", Vol. 18, Eds. K. A. Jr. Gschneider, L. Eyring, G. R. Choppin and G. H. Lander, Amsterdam, Elsevier Science, (1994).

54. E. A. Quadrelli, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 167.

55. K. S. Pitzer. *Acc. Chem. Res*. **12** (1979) 271.

56. S. Cotton, *"Lanthanides*, *Actinides"*. Macmillan Education Ltd, London, **41** (1991) 464.

57. R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **76** (1999) 267.

58. J.-C. G. Bünzli, *"In Rare Earths*"; R. Saez Puche, P. Caro, Eds.; Editorial Complutense S. A., Madrid, 1998, 223.

59. D. Parker, J. A. G. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*. (1996) 3613.

60. R. Wietzke, M. Mazzanti, J.-M. Latour, J. Pécaut, P.-Y. Cordier, C. Madic, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 6690.

61. J.-C. G. Bünzli, A. Milicic-Tang, *"In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths";* K. A. Jr. Gschneidner, L. Eyring, Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1995; Vol. 21 Chapter 145, p 305.

62. E.N. Rizkalla, G.R. Choppin, in: *"Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth"s*, K.A. Jr. Gschneidner. L. Eyring (Eds.),Vol. 15, Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 393, Chapter 103.

63. G. R. Choppin, *"Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences"*. Elsevier: Amsterdam, (1989) 432.

64. J.-C. G. Bünzli, N. André, M. Elhabiri, G. Muller, C. Piguet, *J. Alloys. Compd.* **303-**

304 (2000), 66.

65. R. G. Pearson, *J. Am. Chem*. Soc. **85** (1963) 3533.
66. A. E. Martell, R. D. Hancock, *"Metal complexes in aqueous solution"*, Plenum Press. New York. (1996).
67. B. F. Smith, G. D. Jarvinen, M. M. Jones, P. J. Hay, *Solv. Extr. lon. Exch*. **7** (1989) 749.
68. P. Grondin, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1 (2007)**.**
69. J. C. Maxwell, *On Physical Lines of Force* (1861).
70. B. Diouf, Mémoire de Master 2 en chimie inorganique, UCAD (2014).
71. S. S. Tandon, S. D. Bunge, N. Patel, L. K. Thompson, *Inorg. Chem*. **12** (2009) 1077.
72. S. Petit, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1 (2007)**.**
73. O. Kahn, "Molecular magnetism", Ed. Verlag Chemie, New York, (1993).
74. A. Messai, Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2010).
75. J. Jung, Thèse Université de Rennes 1 (2015).
76. R. Singh, *J. Magn. Magn. Mater.* **346** (2013) 58.
77. W. Heisenberg, *Z. Physik.* **41** (1927) 239.
78. B. Bleoney, K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc*. (*London) Ser. A* **214** (1952) 451.
79. L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi, C*hem. Soc. Rev*. **40** (2011) 3092.
80. K. Kuriki, Y. Koike, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **102** (2002) 2347.
81. J. Kido, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **102** (2002) 2357.
82. J. –C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 1048.
83. H. B. Kagan, *Chem. Rev.* **102** (2002) 1805.
84. C. Piguet, J.-C. G. Bunzli, *Chem. Soc. Rev.* **28** (1999) 347.
85. (a) E. Soini, T. Lövgren, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem*. **18** (1987) 105.

    (b) I. Hemmilä, V.-M. Mukkala, *Crit*. *Rev. Clin. Lab. Sci*. **38** (2001) 441.

(c) Y. C. Lee, *Anal. Biochem*. **297** (2001) 123.

86. S. Freed, S. I. Weissman, F. E. Fortress, H. F. Jacobson, *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 824.
87. S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* **10** (1942) 214.
88. G. A. Crosby, R. E. Whan, R. M. Alire, *J. Chem. Phys.* **34** (1961) 743.
89. G. A. Crosby, R. E. Whan, J. J. Freeman, *J. Phys. Chem.* **66** (1962) 2493.
90. D. Parker, J. A. G. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*. (1996) 3613.
91. K. L. Nash, In *Hanbook on the Physics, Chemistry of Rare Earths*. Vol 18;edts K. A. Jr. Gschneidner, L. Eyring, G. R. Choppin, H. H. Lander, Elsevier Science: Amsterdam (1994).
92. K. L. Nash, M. P. Jensen, *In Handbook on the Physics, Chemistry of Rare earths*. Vol 28, K. A. Jr.Gschneidner, L. Eyring, Elsevier Science: Amsterdam (2000) 311.
93. J.-C. G. Bünzli, G. R. Choppin. *Chap 1. Chemical Properties of the Rare Earth Elements.* Ed. G. R. Choppin, *In Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earths Sciences.* Elsevier Science: Amsterdam (1989) 1–40.
94. A. E. Martell, R. D. Hancock, R. J. Motekaitis, *Coord. Chem. Rev*. **133** (1994) 39.
95. V. Vallet, U. Wahlgren, I. Grenthe, *J. Am. Chem. Soc*. **125** (2003) 14941.
96. Y. B. Wang, X. J. Zheng, W. J. Zhuang, L. P. Jin, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 3572.
97. A. W. H. Lam, W. T. Wang, S. Gao, G. H. Wen, X. X. Zhang, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 149.
98. Z. J. Pikramenou, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 9413.
99. C. Galaup, C. Picard, B. Cathala, L. Cazaux, P. Tisnès, H. Autiero, D. Aspe, *Helv. Chim. Acta* **82** (1999) 543.
100. G. Blasse, G. J. Dirksen, N. Sabbatini, S. Perathoner, *Inorg. Chim. Acta* **133** (1987) 167.
101. L. Prodi, S. Pivari, F. Bolletta, M. Hissler, R. Ziessel, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998)

1959.

102. J.-C. G. Bunzli, F. Ihringer, *Inorg. Chim. Acta* **246** (1996) 195.

103. P. L. Jones, A. J. Amoroso, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, E. Psillakis, L. H. Rees, M. D. Ward, *Inorg. Chem*, **36** (1997) 10.

104. D. A. Bardwell, J. C. Jeffery, P. L. Jones, J. A. McCleverty, E. Psillakis, Z. Reeves, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 2079.

105. B. Murphy, G. Roberts, S. Tyagi, B. J. Hathaway, *J. Mol. Struct.* **698 (**2004) 25.

106. B. J. Hathaway, "*Comprehensive Coordination Chemistry*", Vol 5, Pergamon Press: Oxford UK (1987) 553.

107. C. Belin, M. Chaabouni, J. L. Pascal, J. Potier, J. Roziere, *Chem. Soc. Chem. Comm*. (1980) 105.

108. J. L. Pascal, J. Potier, D. Jones, J. Rozière, A. Michalovicz, *Inorg. Chem*. **23** (1984) 2068.

109. S. V. Loginov, Z. K. Nikitina, V Va. Rosolovskii, *Russ. J. Inorg. Chem*. (Eng. TransI.) **25,** (1980) 508.

110. M. Ito, D. Hamada, H. Ono, N. Matsumoto, Y. Sunatsuki, Re, N. *Inorg. Chim. Acta*, **443** (2016) 274.

111. M. T. Kaczmarek, R. Jastrząb, M. Kubicki, M. Gierszewski, M. Sikorski, *Inorg. Chim. Acta* **430** (2015) 108.

112. N. W. Alcock, V. M. Tracy, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1976) 2243.

113. X. Li, X. Zheng, L. Jin, S. Lu, J. Zhang, *J. Mol. Struct*. **559** (2001) 341.

114. Y. Zheng, J. Z. Wang, ―Progressive display of very high resolution images using wavelets". *Proc AMIA Symp*. (2002) 944.

115. G. K. Shu, G. Kaur, *J. Organomet. Chem*. **388** (1990) 63.

116. H. D. Yin, Q. B. Wang, S. C. Xue, *J. Organomet*. *Chem*. **690** (2005) 831**.**

117. C. L. Huang, B. E. Sumpio. Mediterranean diet, cardiovascular health. *American College of Surgeons* **207** (2008) 408.

118. S. Lalas, V. Athanasiadis, O. Gortzi, M. Bounitsi, I. Giovanoudis, J. Tsaknis, F. Bogiatzis, *Food Chem*. **127** (2011) 1521.

119. R. Japón-Luján, P. Janeiro, M. D. Luque de Castro, *J. Agric. Food Chem.* **56** (2008) 7231.

120. J. B. Harborne, Secondary Plant Products. *Encyclopedia of Plant Physiology*, E. A. Bell, B. V. Charlwood, eds, Springer–Verlag, Berlin, Vol. 8 (1980) 329–402. In: Les composés phénoliques des végétaux : un exemple de métabolites secondaire d'importance économique.

121. J.-J. Macheix, A. Fleuriet, J.-A. Christian, « *Les composés phénoliques des végétaux. Un exemple de métabolites secondaires d'importance économique »* Lausanne, Presses Polytechniques et Universitaires romandes, 2005.

122. I. Beloso, J. Castro, J. A. García-Vázquez, P. Pèrez–Lourido, J. Romero, A. Souza, *Polyhedron*, **25 (**2006) 2673.

123. O. Diouf, Thèse de Doctorat d'Etat ès sciences, UCAD, (2006) 128.

124. Nakamoto, K. *Infrared, Raman Spectra of Inorganic, Coordination Compounds*, 3rd ed., Wiley–Interscience, New York, 1978.

125. G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **33** (1980) 227.

126. Q. L. Xie, S. H. Li, D. K. Zhang, Z. G. Zhang, J. M. Hu, *Acta Chim. Sin*. **49 (**1991) 723.

127. B. Benmerad, K. Aliouane, N. Rahahlia, A. Guehria-Laïdoudi, S. Dahaoui, C. Lecomte, *J. Rare Earths* **31 (**2013), 85.

128. J. H. V. Vleck, A. Frank, *Phys. Rev*. **34** (1929) 1494, 1625.

129. O. Kahn, *Mater. Research Bulletin* **80** (1995) 126.

130. W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev*. **7** (1971) 81.

131. G. M. Sheldrick, –SHELXTL 97. Program for the Refinement of Crystal Structures", University of Göttingen, Germany, 1997.

132. C. Marchal, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I, 2008.

133. a) M. NDiaye-Gueye, M. Dieng, E. I. Thiam, A. H. Barry, M. Gaye, P. Retailleau, *Acta Cryst.* **E73** (2017) 1121.

b) M. NDiaye-Gueye, M. Dieng, E. I. Thiam, D. Lo, A. H. Barry, M. Gaye, P. Retailleau, *Eur. J. Chem*. **8** (2017) 137.

c) M. NDiaye-Gueye, M. Dieng, E. I. Thiam, A. H. Barry, M. Gaye, P. Retailleau, *S. Afr. J. Chem.* **70** (2017) 8.

134. C. A. F. de Oliveira, F. F. da Silva, I. Malvestiti, dos V. R. S. Malta, J. D. L. Dutra, *J. Mol. Struct.* **1041** (2013) 61.

135. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst*. **30** (1997) 565.

136. Q. Yu, X. Zhou, M. Liu, J. Chen, Z. Zhou, X. Yin, Y. Cai, J. *Rare Earths* **26** (2008) 178.

137. Q. Guo, X.-M. Gao, P. Wang, F.-C. Liu, *J. Mol. Struct*. **1024** (2012) 104.

138. a) M. B. Coban, A. Amjad, M. Aygun, H. Kara, *Inorg. Chim. Acta* **455** (2017) 25.

b) U. Casellato, S. Tamburini, P. Tomasin, P. A. Vigato, *Inorg. Chim. Acta* **357 (**2004) 4191.

139. V. Y. Tyurin, A. A. Moiseeva, D. B. Shpakovsky, E. R. Milaeva, *J. Electroanal. Chem.* **756** (2015) 212.

140. S. Roy, S. Mallick, T. Chakraborty, N. Ghosh, A. K. Singh, S. Manna, S. Majumdar, *Food Chem.* **173** (2015) 1172.

141. D. Jing, WangyuanCh, Y. Guangzhong, *J. Food Chem.* **125** (2011) 1430.

142. N. Ito, M. Hirose, S. Fukushima, H. Tsuda, T. Shirai, M. Tatematsu, *Food Chem.*

Toxicol. **24** (1986) 1099.

144. M. S. Bois, *J. Nat.* **181** (1958) 1199.

145. W. Chen, S. Sun, W. Cao, Y. Liang, J. Song, *J. Mol. Struct.* **918** (2009) 194.

146. Q. Meng, A. M. Cross, P. S. May, A. G. Sykes, M. T. Berry, *Acta Cryst.* E**67** (2011) m1514.

147. F. Bssaibis, N. Gmira, M. Meziane, *Rev. Microbiol. Ind. San et Environn*, **3** (2009) 44.

148. C. Duraffourd, L. D'Hervicourt, J. C. Lapraz, «*Cahiers de phytothérapie clinique. Examen de laboratoire galénique, Eléments Thérapeutiques Synergiques*». 2ème Edition, Masson (Paris), (1990) 87.

149. A. G. Ponce, R. Fritz, C. del Valle, S. I. Roura, *LWT--Food Sci. Technol.* **36** (2003) 679.

150. V. Arul, J. Aruna, V. Alexander, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1996) 1867.

151. S. Sanotra, R. Gupta, U Gupta, Y. Khajuria, H. N. Sheikh, *Spectrochim. Acta, Part A* **129** (2014) 392.

152. S. Aime, M. Botta, U. Casellato, S. Tambourini, P. A. Vigato, *Inorg. Chem*. **34 (**1995) 5825.

153. M. M. Sow, O. Diouf, M. Gaye, A. S. Sall, P. Pérez-Lourido, L. Valencia-Matarranz, G. Castro, A. Caneschi, L. Sorace, *Inorg. Chim. Acta* **406** (2013) 171.

154. Z. N. You, L. Q. Jun, L. Y. Ying, *Chin. J. Struct. Chem.* **27**(9) *(*2008) 1055.

155. S. J. Brudenell, L. Spiccia, E. R. T. Tieking, *Inorg. Chem*. **35** (1996) 1974.

156. M. Habibi, S. A. Beyramabadi, S. Allameh, M. Khashi, A. Morsali, M. Pordel, M. Khorsandi-Chenarboo, *J. Mol. Struct.* **1143** (2017) 424.

157. R. L. Dutta, M. M. Hossain, *J. Sci. Ind. Res.* **44** (1985) 635.

158. U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, C. Benelli, *Inorg. Chim. Acta* **207** (1993) 39.

159. R. Bastida, A. De Blas, P. Castro, D. E. Fenton, A. Macias, R. Rial, A. Rodriguez, T. Rodriguez–Blas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1996) 1493.

RESUME DE LA THESE DE MADAME MBOSSE NDIAYE GUEYE

TITRE

NOUVEAUX COMPLEXES DE LANTHANIDES: STRUCTURE, PROPRIETES MAGNETIQUES, ACTIVITE ANTIOXYDANTE ET ACTIVITE ANTIBACTERIENNE

Résumé: Dans ce travail, nous avons préparé trois ligands à partir desquels trente-quatre complexes ont été synthétisées et sept structures cristallines isolées. Il s'agit des ligands :

- HL : (E)-1-(pyridin-2-yl)-2-(pyridin-2-ylmethylene) hydrazine
- H_2L_B : (E) - 2 – (pyridine – 2 –ylmthylèneamino) phenol
- L : (N1E, N2E) – N1, N2 – bis (1 – pyridine – 2 yl)) ethylidene) benzene -1,2 –diamine

Ces molécules organiques sont caractérisées par spectroscopies de résonance magnétique nucléaire et par spectroscopie infrarouge. Les complexes sont identifiées par spectroscopie infrarouge, par mesures magnétiques, conductimétrie et par microanalyse.

Ces ligands renferment des cavités pourvues d'atomes électro - donneurs (N ou O) qui sont capables d'encapsuler un ou plusieurs ions métalliques. La diffraction des rayons X nous a permis de d'élucider 7 structures. En réalité, nous avons soupçonné que l'atome d'hydrogène présent dans la structure du ligand pouvait jouer le même rôle que l'atome d'hydrogène des groupes hydroxyles des polyphénols.

Ceci nous a incités à évaluer les activités antioxydantes et antibactériennes des complexes avec le ligand HL. Les pouvoirs antioxydants et antimicrobiens des composés ont été étudiés par le test au DPPH et par la méthode de diffusion en milieu gélosé. Les tests ont montrés que les extraits avaient non seulement des pouvoirs antioxydants mais aussi des pouvoirs antibactériens car ils sont tous actifs sur les trois souches de référence à savoir Escherichia. Coli (ATTC 25922), Pseudomonas aeruginosa (38213) et Staphylococcus aureus (38213).

Mots clés : *Complexes momo et dinucléaires, Structures cristallines, Magnétisme, DRX, Activités antioxydantes et antibactériennes, ATTC.*

TITLE

NEW COMPLEXES OF LANTHANIDES: STRUCTURE, MAGNETIC PROPERTIES, ANTIOXIDANT ACTIVITY AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY

SUMMARY:

In this work, we have synthesized thirty four complexes from three ligands and seven crystal structures were obtained. These are ligands:

- HL: (E) -1- (pyridin-2-yl) -2- (pyridin-2-ylmethylene) hydrazine
- H_2LB: (E) - 2 - (pyridine-2-ylmethyleneamino) phenol
- L: (N^1E, N^2E) -N^1, N^2-bis (1-pyridin-2-yl)) ethylidene) benzene -1, 2 -diamine

These ligands contain cavities provided with electron donating atoms (N or O) which are capable of encapsulating one or more metal ions. X-ray diffraction allowed us to elucidate seven structures. In fact, we suspected that the hydrogen atom present in the structure of the ligand could play the same role as the hydrogen atom of the hydroxyl groups of the polyphenols.

This prompted us to evaluate the antioxidant and antibacterial activities of the complexes with the HL ligand. The antioxidant and antimicrobial properties of the compounds were studied by the DPPH test and by the diffusion method in agar medium. The tests showed that the extracts had not only antioxidant powers but also antibacterial powers because they were all active on the three reference strains, namely Escherichia. Coli (ATTC 25922), Pseudomonas aeruginosa (38213) and Staphylococcus aureus (38213).

Keywords: *mono and homodinuclear complexes, Crystal structures, Magnetic properties, XRD, antioxidant activity and antibacterial activity.*

ACADEMIA ROMÂNĂ
Revue Roumaine de Chimie
http://web.icf.ro/rrch/

Rev. Roum. Chim.,
2017, *62*(1), 35-41

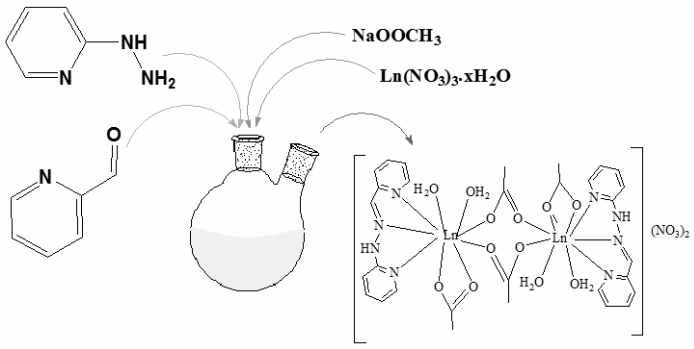
SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF LANTHANIDE(III) COMPLEXES WITH TRIDENTATE SCHIFF BASE LIGAND. X-RAY CRYSTAL STRUCTURE OF THE Ce(III) COMPLEX

Mbossé NDIAYE GUEYE[a], Moussa DIENG[a*], Ibrahima Elhadji THIAM[a], Mouhamadou Moustapha SOW[a], Rokhaya GUEYE SYLLA[a], Aliou Hamady BARRY[b2], Mohamed GAYE[a] and Pascal RETAILLEAU[c]

[a] Department of Chemistry, University Cheikh Anta Diop, Dakar, Sénégal
[b] Department of Chemistry, University of Nouakchott, Mauritania
[c] Centre de Recherche de Gif, Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS-UPR2301, 1 Avenue la Terrasse, 91198 Gif sur Yvette, France

Received July 25, 2016

The tridentate N_4-type Schiff base was synthesized in situ from the condensation reaction of 2-hydrazinopyridine and pyridine-2-carbaldehyde. Novel lanthanide(III) complexes were isolated when lanthanide(III) nitrate salt were added to the solution of the ligand. The complexes were characterized by IR spectra, room temperature magnetic measurement, elemental analyses and the structure of the Ce(III) complex was determined by X-ray single crystal diffraction . The complex crystallizes in the monoclinic system with space group *P*21/*c*. The geometry around the metal center shows distorted tricapped trigonal prism. It is noteworthy that the tridentate Schiff base acts as tridentate ligand leading nine-coordinate complex.



INTRODUCTION

Owing to their low toxicity, the chemistry of the lanthanide ions has been widely studied in the past two decades. Their potential uses as diagnostic tools in biology and their paramagnetic and luminescent properties[1-5] reinforce the interest of chemist in these kind of compounds. A few years ago we initiated a project concerning rare earth metal chemistry[6] in a search for unusual molecular materials. [7] By use of an acyclic Schiff's base it is possible to introduce two identical or different lanthanide ions and to study their physicochemical properties.[8,9] Attention has been devoted to the study of spectroscopic properties and crystal structures. The formation of acyclic complexes depends on the dimension of the cavities, on the flexibility of the arms, on the nature of the donor atoms and on the complexing properties of the anions acting as counter ions.[10] This paper is devoted to the homobinuclear lanthanides species derived from 1-(pyrydin-2yl)-2-(pyridine-2-ylmethylene)hydrazine (HL). HL is an acyclic ligand bearing nitrogen donors containing one coordination cavity which can encapsulate large ions such as lanthanides.[11] In order to understand the coordination chemistry we synthesized a series of binuclear complexes and investigated the

* Corresponding author: mohamedl.gaye@ucad.edu.sn

spectroscopic properties. The results of spectroscopic studies and crystal structure show that the ligand acts as tridentate leading isotype lanthanide complexes of cerium, praseodymium, and gadolinium. The structure of $[\{Ce(HL)(CH_3COO)(H_2O)_2\}_2(\mu\text{-}CH_3COO)_2]\cdot(NO_3)_2$ has been elucidated by X-ray diffraction.

RESULTS AND DISCUSSION

The acyclic polydentate ligand, 1-(pyridin-2-yl)-2-(pyridine-2-ylmethylene)hydrazine, abbreviated as HL, was prepared in situ by the 1:1 condensation reaction of 2-hydrazinopyridine and 2-pyridine carbaldehyde in ethanol. The reaction of the *in situ* prepared ligand solution, $Ln(NO_3)_3{\cdot}xH_2O$, and $NaOOCCH_3$ with a 1:1:3 molar ratio in ethanol gave yellow powder. The formula of these powders are confirmed as $[\{Ln(HL)(CH_3COO)(H_2O)_2\}_2(\mu\text{-}CH_3COO)_2]\cdot(NO_3)_2$, with Ln= Ce, Pr, Gd and Er.

All IR spectra of the complexes show in the range of 1560–1550 and 1448–1435 cm^{-1} bands which are assigned respectively to asymmetric $\upsilon_{as}(COO)$ and symmetric $\upsilon_s(COO)$ stretching vibrations of acetate group.[12] The position of these asymmetric and symmetric bands are very close proximity in all spectra of the complexes indicating that the coordination modes of the different acetate groups are similar in all these compounds. The values of $\Delta\upsilon=\nu as-\nu s$ are in the range admitted for multiple coordination modes of acetate groups.[13] This coordination behaviors of the acetate groups were further confirmed by X-ray studies of the cerium complex. In the X-ray structure of this binuclear complex, each Ce(III) ions have one acetate behaving as bidentate chelating and two others acting as bridge between the two cerium ions. In both spectra medium bands around 1590 cm^{-1} are observed and assigned to the $\nu(C=N)$ vibration. On comparison, the C=N absorption band of the free ligand was expected around 1630 cm^{-1} as observed in the literature.[14] This fact is indicative of a decrease in the stretching force constant of the C=N bond as a consequence of the coordination of the imino nitrogen atom to the lanthanide ion. The broad band of medium intensity that appears at *ca.* 3220 and 820 cm^{-1} are due to the coordinated water molecule.[15] The absorption band at ~1580 cm^{-1} is attributed to stretching vibration of the pyridine ring. The strong and sharp band observed in all the spectra at around 1365 cm^{-1} is characteristic of uncoordinated nitrate ion.[16] Molar conductivities were measured for freshly prepared solutions in DMF and after standing for two weeks. The conductivities increased very slightly with time in DMF for all the complexes. The conductance values lie in the range observed for 1:2 electrolyte (65–90 $cm^2\times^{-1}mol^{-1}$) in DMF.[17] The μ_{eff} values of the lanthanide complexes show that these are paramagnetic. This paramagnetic behavior is consistent with the presence of unpaired 4f electrons. The observed μ_{eff} values are in close proximity to the values for the free metal ions reported by Van Vleck and Frank.[18] This shows that the magnetic moments of the Ln^{3+} ions are not affected by the ligand field. The 4f-electrons are not involved in the coordination. These facts observed from the spectroscopy study are in accordance with the measured molar conductivities.

Owing to these observations and the results of the elemental analysis, the reported four binuclear Lanthanide(III) compounds are isotype and can be formulated as binuclear complexes $[\{Ln(HL)(CH_3COO)(H_2O)_2\}_2(\mu\text{-}CH_3COO)_2]\cdot(NO_3)_2$. These considerations on the geometrical features for these complexes are in complete agreement as that elucidated by X-ray crystallography of the Ce(III) complex.

Partially labeled plot of the half of the centrosymmetric binuclear cerium(III) complex and one nitrate anion is shown in Fig. 1a and the crystal structure of asymmetric unit is presented in Fig. 2. The coordination polyhedra of the Ce(III) ion is shown in Fig. 1b. Selected interatomic distances and angles are listed in Table 1. The structure of the complex is consistence with $[\{Ce(HL)(CH_3COO)(H_2O)_2\}_2(\mu\text{-}CH_3COO)_2]^{2+}$. Two non-coordinated nitrate anions per two Ce-containing unit, intervene as counter anions. Both lanthanide cations in this structure are nine coordinated. The coordination sphere around each ion is composed by two nitrogen pyridine atoms, one imino nitrogen atom, two oxygen atoms from one acetate group acting as bidentate-chelatant, two oxygen atoms from two acetate groups acting in bridging fashion between two lanthanide cations and two oxygen atoms from two coordinated water molecules. The complex crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$. The coordination of the organic ligand to Ce results in the formation of

two five membered (LnNCCN and LnNNCN) chelating rings. In the complex the Ce–N bonds involving the pyridine and the azomethine nitrogen atoms show the largest metal–ligand distances (Ce1–N1 = 2.676(2) Å, Ce1–N2 = 2.680(2) Å and Ce1–N3 = 2.707(3) Å). The Ce–O bonds involving the acetate oxygen atoms acting as bidentatate-chelatant are in the range 2.556(2)–2.582(2) Å while the Ce–O bonds of acetate acting as bridges have the shortest lengths in the range 2.428(2)–2.454(2) Å. All these values are comparable to those found in acetate complexes.[19] The water oxygen atoms acting as monodentate ligand have bonds distances in the range 2.536(2)–2.545(2) Å and are comparable to the values in the complex $[Sm_2(TPTZ)_2(o\text{-}BrBA)_6(H_2O)_2]$ (where TPTZ is 2,4,6-tri(2-pyridyl)-s-triazine and o-BrBA is o-bromobenzoate).[20] The Ce---Ce distance is 4.8568(5) Å. The C1–N2 distance and its related symmetry are consistent with double bond character. The bond angles of the ligands, which involve the Ce(III) ion, are respectively N1–Ce1–N2 (59.99(8)°), N2–Ce1–N3 (60.12(9)°) and are slightly largest than the bidentate oxygen atoms O4–Ce1–O3 (50.29(7)°). The bond angle of the bridged oxygen atoms of the acetate groups, O5–Ce1–$O6^i$, is 105.66(8)°. The three sets of donor atoms [(N3, O3, $O6^i$); (N1, O5, O2W) and (N2, O4, O1W)] form three planes. The angle sum subtended by the three sets of donor atoms at Ce1 are respectively 359.98°, 359.85° and 359.15°. Two possible coordination polyhedra with nine vertexes are known. For Ce1, the best representation of environment geometry is a distorted tricapped trigonal prism, the three cap positions being occupied by O4, N2 and OW1 (Fig. 1b).

Intramolecular hydrogen-bond contacts involve the OH groups of the coordinated water molecules and the O-NO_2 of the ionic nitrate counter-ions. Intermolecular hydrogen-bond contacts involve NH groups of the organic ligand as well as the hydroxyl groups of coordinated water molecule and the coordinated O atoms of the bidentate-chelating acetate (Table 2). Intermolecular hydrogen-bond contacts involving the OH groups of the coordinated water molecules and O atoms of uncoordinated nitrate groups are also observed. (Table 2).The hydrogen bonds connect the chains into a three-dimensional network (Fig. 2.)

To evaluate the antioxidant activity of organic or inorganic compounds, the method of scavenging DPPH is largely used in literature.[21-23] The antioxidant activity of the ligand HL and its Ln(III) complexes (**1** – **3**) have been substantially investigated. Fig. 3 shows the plots of $DPPH^\bullet$ free radical scavenging activity (%) for ascorbic acid, the ligand HL and its four Ln(III) complexes. The effect of antioxidants on $DPPH^\bullet$ radical scavenging is due to their hydrogen donating ability. $DPPH^\bullet$ is a stable free radical and accepts an electron or hydrogen radical to become a stable molecule. It is observed that the scavenging activity increases with increasing lanthanide complex concentration in the range tested. The free ligand HL has scavenging activity between 5% and 60% within the investigated concentration range due to the NH groups which can react with $DPPH^\bullet$ radical by the typical H-abstraction[24] reaction to form a stable radical. As shown in Fig. 3, Ln(III) complexes are significantly more efficient in quenching $DPPH^\bullet$ radical than the free ligand HL. In fact, when the ligand HL is coordinated to the Ln^{3+} the electron density is drawn from the nitrogen atom resulting in N–H bond more polarized. The hydrogen atom has a greater tendency to ionize than those in the free ligand HL in methanol. The H-abstraction reaction possibility is drastically increased.

Table 1

Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for complex Ce

Ce1—O5	2.428 (2)	Ce1—O3	2.582 (2)	O5—Ce1—$O6^i$	105.66 (8)	O4—Ce1—N2	110.51 (7)
Ce1—$O6^i$	2.454 (2)	Ce1—N1	2.676 (2)	$O6^i$—Ce1—O3	128.24 (8)	O5—Ce1—N2	127.16 (8)
Ce1—O1W	2.536 (2)	Ce1—N2	2.680 (2)	O4—Ce1—O3	50.29 (7)	$O6^i$—Ce1—N3	147.41 (8)
Ce1—O2W	2.545 (2)	Ce1—N3	2.707 (3)	$O6^i$—Ce1—N2	127.14 (7)	O4—Ce1—N3	129.19 (7)
Ce1—O4	2.556 (2)	N2—C1	1.299 (4)	O3—Ce1—N1	72.18 (8)	N1—Ce1—N3	120.05 (9)

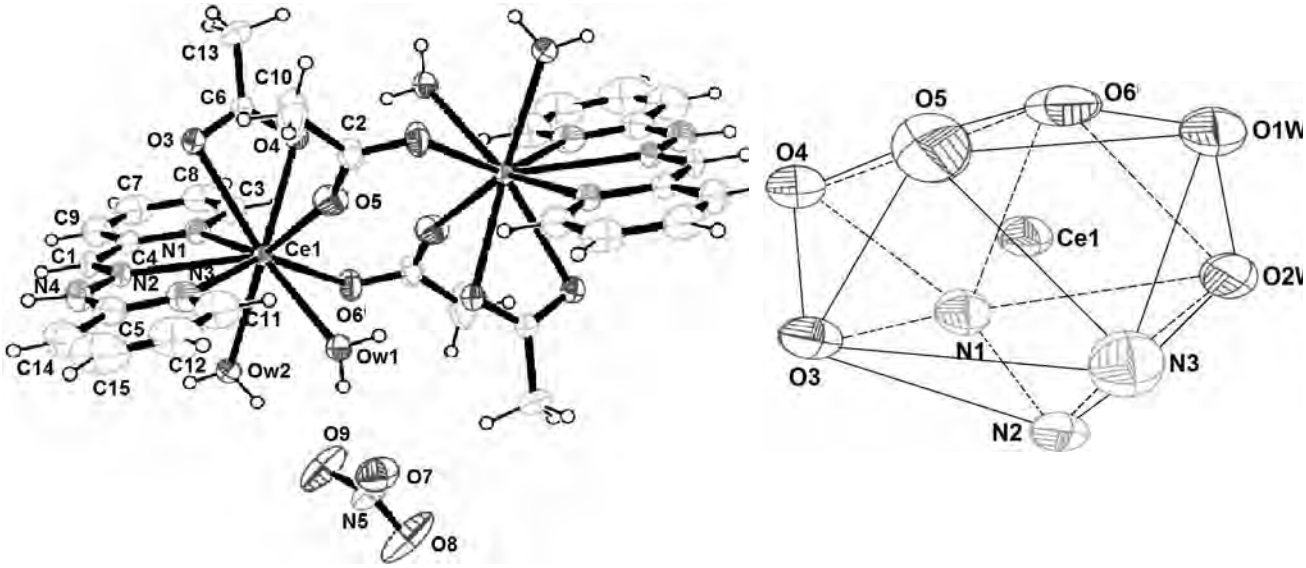
Symmetry code: (i) −x+1, −y+1, −z+1

Table 2

Hydrogen bond in the Ce complex

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O1W—H1WA···O7	0.825 (17)	1.94 (2)	2.751 (4)	166 (3)
O1W—H1WB···O4^{i}	0.822 (18)	1.911 (19)	2.726 (3)	171 (4)
O2W—H2WA···O8^{ii}	0.825 (17)	2.19 (2)	2.985 (4)	162 (3)
O2W—H2WA···O7^{ii}	0.825 (17)	2.63 (3)	3.347 (4)	147 (3)
O2W—H2WB···O9	0.834 (17)	1.966 (19)	2.786 (3)	168 (4)
N4—H4N···O3^{iii}	0.922 (19)	2.52 (3)	3.222 (4)	133 (3)

Symmetry codes: (i) −x+1, −y+1, −z+1; (ii) x, −y+3/2, z−1/2; (iii) −x+1, −y+1, −z.



(**a**) (**b**)

Fig. 1 – (**a**) Crystal structure of the centrosymmetric binuclear Ce (III) complex (the asymmetric unit is represented by half of the binuclear complex and one nitrate anion). (**b**) Plot showing the coordination sphere of Ce (III). Symmetry codes: (i) −x+1, −y+1, −z+1; (ii) x, −y+3/2, z−1/2; (iii) −x+1, −y+1, −z.

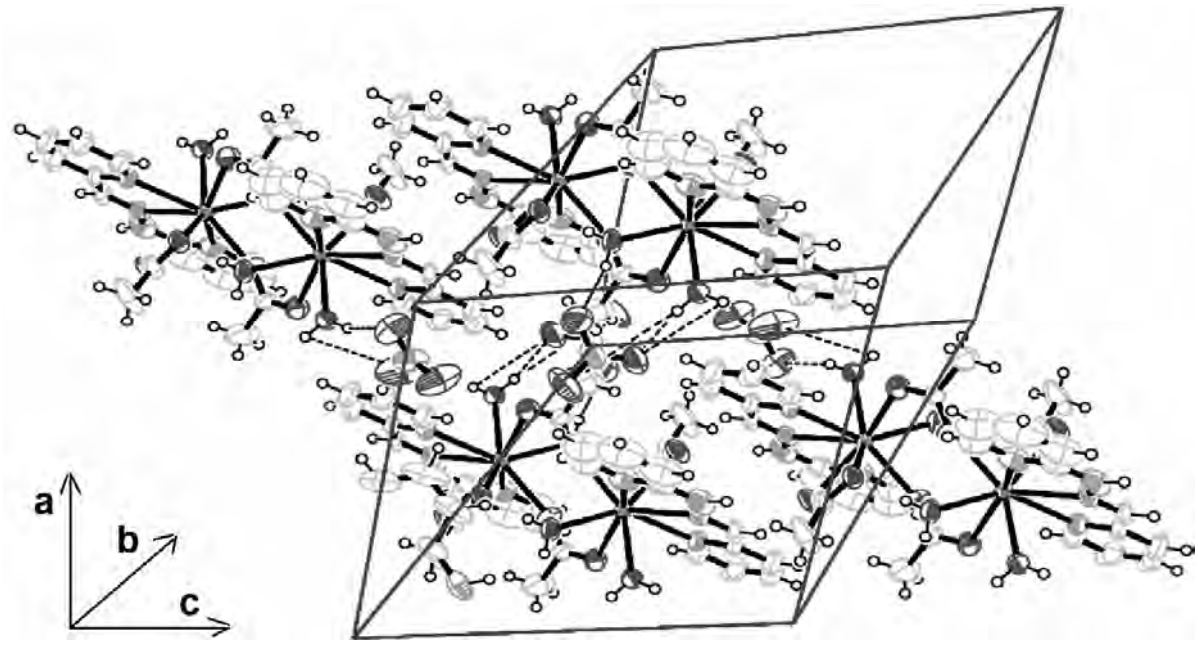


Fig. 2 – Perspective view of the three dimensional supramolecular network constructed by hydrogen bond interactions between Ce (III) complexes.

Table 3

X-Ray single-crystal data

Color/shape	Yellow/plate
Chemical Formula	$C_{30}H_{40}Ce_2N_8O_{12}\cdot 2(NO_3)$
Molecular weight	1108.96
Crystal System, space group	Monoclinic, $P2_1/c$
Temperature (K)	293
Crystal size	0.10 × 0.08 × 0.07
a, b, c (Å)	11.1127 (9), 17.9877 (15), 11.9542 (10)
β(°)	114.740 (8)
V (Å ^{3})	2170.2 (3)
Z	2
D_{calc} (g cm^{-3})	1.697
μ(MoKα) (mm^{-1})	2.15
λ(Å)	0.71073
F (000)	1100
No. of restraints	7
No. of measured reflections	19702
No. of independent reflections	4936
No. of observed reflections [I > 2σ(I)]	4583
Parameters refined	288
Final R indices	R1 = 0.0237, wR2 = 0.0601
R indices for all data	R1 = 0.0264, wR2 =0.0590
Goodness-of-fit	1.10
$\Delta\tilde{e}$(e Å^{-3})	0.72, −0.36

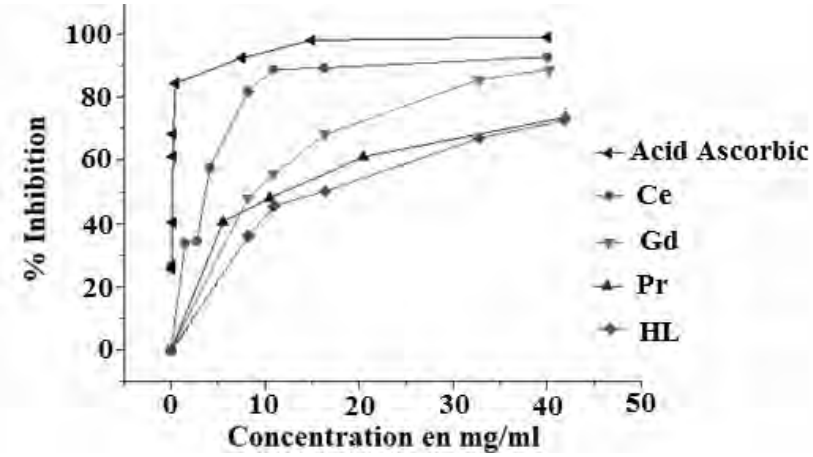


Fig. 3 – Antioxidant activity of the ligand and the lanthanide complexes.

The values of IC50 of the ligand **HL** and complexes **1** – **3** at 40 mg/L on the DPPH$^\bullet$ radical scavenging effects are respectively 16.32 ± 0.03, 3.72 ± 0.02, 12.05 ±0.04 and 8.95 ± 0.01 M, respectively. The values of IC50 present the order **1** < **3** < **2** < **HL**. These observations are indicative that the DPPH$^\bullet$ radical scavenging effects of Ln(III) complexes are much higher than that of the free ligand. We compare these values with the ability of ascorbic acid which is a well-known natural antioxidant compound. The 50% inhibitory concentration (IC50) value of the ascorbic acid is 0.175 ± 0.001 M. These results imply that the ascorbic acid has a preferable ability to scavenge the DPPH$^\bullet$ than the four Ln(III) complexes which have better IC50 than the free ligand. It can be concluded that the less scavenging activity exhibited by the ligand can be explained by the chelation of ligand with the central metal atom.[25]

EXPERIMENTAL

Materials and procedures

2-hydrazinopyridine, 2-pyridinecarbaldehyde and the lanthanide nitrate salts were commercial products (from Alfa and Aldrich) and were used without further purification. Solvents were of reagent grade and were purified by the usual methods. The analyses for carbon, hydrogen and nitrogen were carried out using a LECO CHNS-932 instrument. The IR spectra were recorded as KBr discs on a Bruker IFS-66 V spectrophotometer (4000–400 cm^{-1}). The molar conductance of 10^{-3} M solutions of the metal complexes in methanol were measured at 25 °C using a WTW LF-330 conductivity meter with a WTW conductivity cell. Room temperature magnetic susceptibilities of the powdered samples {calibrant $Hg[Co(SCN)_4]$} were measured using a Johnson Matthey scientific magnetic susceptibility balance.

Preparation of the complexes

A mixture of 2-hydrazinopyridine (1 mmol) and 2-pyridinecarbaldehyde (1 mmol) in ethanol (15 mL) was stirred under reflux during 30 min. A mixture of sodium acetate (3 mmol) and $Ln(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (Ln=Ce, Pr or Gd) (1 mmol) in ethanol (10 mL) was added to a solution. The mixture was stirred for 30 min and the resulting yellow solution was filtered-off and the filtrate was kept at 298 K. Yellow powder began to appear after one day and were collected by filtration.

$[C_{30}H_{40}Ce_2N_8O_{12}{\cdot}2(NO_3)]$ (**1**). Yield 55 %. Anal. calc. C, 32.49; H, 3.64; N, 12.63. Found: C, 32.41; H, 3.69; N, 12.86%. μ_{eff} (μ_B): 2.51. Λ_M(S cm^2 mol^{-1}): 90. IR (cm^{-1}): 3225, 1588, 1575, 1558, 1445, 1365, 820.

$[C_{30}H_{40}Pr_2N_8O_{12}{\cdot}2(NO_3)]$ (**2**). Yield 65 %. Anal. calc.: C, 32.45; H, 3.63; N, 12.61. Found: C, C, 32.48; H, 3.69; N, 12.37%. μ_{eff} (μ_B): 3.15. Λ_M(S cm^2 mol^{-1}): 70. IR (cm^{-1}): 3220, 1593, 1580, 1558, 1443, 1368, 821. $[C_{30}H_{40}Gd_2N_8O_{12}{\cdot}2(NO_3)]$ (**3**). Yield 71%. Anal. calc.: C, 31.52; H, 3.53; N, 12.25. Found: C, 31.45; H, 3.56; N, 12.32 %. μ_{eff}(μ_B): 7.75. Λ_M(S cm^2 mol^{-1}): 89. IR (cm^{-1}): 3228, 1585, 1577, 1555, 1448, 1370, 825.

Antioxidant activities

The methanol solution of 3.9 mL $DPPH^{\bullet}$ (40mg/L) was added to test compounds (100 µL) at different concentrations. The mixture was shaken vigorously and incubated in dark for 30 min at room temperature. After the incubation time, the absorbance of the solution was measured at 517 nm by using UV-vis spectrophotometer mini-1240 SHIMADZU. The $DPPH^{\bullet}$ radical scavenger effect was calculated using the following equation: Scavenging activity (% control) = $[(A_{control} - A_{sample})/A_{control}]\times100$ where $A_{control}$ is the absorbance of the control reaction and A_{sample} is the absorbance of the test compound. Tests were carried out in triplicate. Ascorbic acid was used as positive control.

X-ray crystal structure determination

Slow evaporation of an ethanol solution gave X-ray quality crystals of the cerium complex $[C_{30}H_{40}Ce_2N_8O_{12}{\cdot}2(NO_3)]$. Details of the X-ray crystal structure solution and refinement are given in Table 3. Diffraction data were collected using an ENRAF NONIUS Kappa CCD diffractometer with graphite monochromatized Mo Kα radiation (λ = 0.71073 Å). All data were corrected for Lorentz and polarization effects and for absorption by semi empirical methods based on symmetry-equivalent and repeated reflections. Complex scattering factors were taken from the program package SHELXTL.[26] The structures were solved by direct methods which revealed the position of all non-hydrogen atoms. All the structures were refined on F^2 by a full-matrix least-squares procedure using anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms.[27] The hydrogen atoms were located in their calculated positions and refined using a riding model. Molecular graphics were generated using *ORTEP-3*.[28]

A solution of the cerium(III) complex was dissolved in ethanol solution at room temperature. The solution was left for slow evaporation. Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained after three days and were characterized by X-ray crystallography. CCDC Code: 1494539 contains the supplementary crystallographic data. These data can be obtained from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.).

CONCLUSIONS

In conclusion, tridentate ligand was synthetized and reacted in situ with lanthanide nitrate and sodium acetate to yield binuclear lanthanide compounds of Ce, Pr, Gd and Er. These complexes were characterized by spectroscopic studies, elemental analyses, molar conductivity and room temperature magnetic moment measurements. Suitable X-ray crystal diffraction were obtained for the Ce complex. The X-ray structure determination reveal that the Ce ion is nine coordinated with two pyridine nitrogen atoms, one imine nitrogen atom, four oxygen atoms from acetate groups and two water oxygen atoms resulting in a distorted tricapped trigonal prism geometry. The antioxidant activities of the complexes were investigated. For DPPH, these lanthanide complexes show activity concentration dependence.

REFERENCES

1. R. E. Mewis and S. J. Archibald, *Coord. Chem. Rev*., **2010**, *254*, 1686–1712.
2. S. P. Babailov, P. V. Dubovskii and E. N. Zapolotsky, *Polyhedron,* **2014**, *79*, 277-283.
3. X. Wang, H. Chang, J. Xie, B. Zhao, B. Liu, S. Xu, W. Pei, N. Ren, L. Huang and W. Huang, *Coord. Chem. Rev*., **2014**, *201–212*, 273–274.
4. J.-C. G. Bünzli, *J. Lumin*., **2016**, *170*, 866–878.
5. Y. Zhang, W, Wei, G. K. Das and T. T. Y. Tan, *J. Photochem. Photobiol., C*, **2014**, *20*, 71–96.
6. F. B. Tamboura, P. M. Haba, M. Gaye, A. S. Sall, A. H. Barry and T. Jouini, P*olyhedron*, **2004**, *23*, 1191-1197.
7. F. B. Tamboura, O. Diouf, A. H. Barry, M. Gaye and A. S. Sall*, Polyhedron,* **2012**, *43*, 97-103.

8. H. Sun, L. Wu, W. Yuan, J. Zhao and Y. Liu, *Inorg. Chem. Commun.,* **2016**, *70*, 164-167.
9. J.-P. Costes, G. Novitchi and C. Lebrunk, *J. Alloys Compd.,* **2004***, 374*, 377-381.
10. R. V. Deun and K. Binnemans, *Mater. Sci. Eng.*: *C*, **2001**, *18*, 211-215.
11. E. Baraniak, R.S.L. Bruce, H.C. Freeman, N.J. Hair and J. James, *Inorg. Chem*., **1976**, *15*, 2226-2230.
12. N. C. Anastasiadis, I. Mylonas-Margaritis, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, D. A. Kalofolias, C. J. Milios, N. Klouras and S. P. Perlepes, *Inorg. Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 99-102.
13. B. Benmerad, K. Aliouane, N. Rahahlia, A. Guehria-Laïdoudi, S. Dahaoui and C. Lecomte, *J. Rare Earths*, **2013**, *31*, 85-93.
14. M. T. Kaczmarek, R. Jastrząb, M. Kubicki, M. Gierszewski and M. Sikorski, *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, *430*, 108-113.
15. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3rd edition, Wiley–Interscience, New York, 1978.
16. S. Chandra, M. Tyagi, S. Rani and S. Kumar, *Spectrochim. Acta, Part A*, **2010**, 75, 835–840.
17. W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev*. **1971**, *7*, 81-122.
18. J. H. V. Vleck and A. Frank, *Phys. Rev*. **1929**, *34*, 1494, 1625.
19. Y. Qiongyan, Z. Xiuxia, L. Maosheng, C. Jianqiao, Z. Zhengyuan, Y. Xia and C. Yuepeng, *J. Rare Earths*, **2008**, *26*, 178-184.
20. A.-L. Wang, D. Zhou, Y.-N. Chen, J.-J. Li, H.-X. Zhang, Y.-L. Zhao and H.-B. Chu, *J. Lumin*. **2016**, *177*, 22–30.
21. Z. A. Taha, A. M. Ajlouni, A. K. Hijazi, N. A. Al-Rawashdeh, K. A. Al-Hassan, Y. A. Al-Haj, M. A. Ebqa′ai and A. Y. Altalafha, *J. Lumin*, **2015**, *161*, 229-238.
22. Poonam, R. Kumar, P. Boora, A. Khatkar, S. P. Khatkar and V. B. Taxak, *Spectrochim. Acta, Part A*, **2016**, *152*, 304–310.
23. A. M. Ajlouni, Z. A. Taha, K. A. Al-Hassan and A. M. A. Anzeh, *J. Lumin*, **2012**, *132*, 1357–1363.
24. M. C. Foti, C. Daquino and C. Geraci, *J. Org. Chem*., **2004**, *69*, 2309–2314.
25. Z. A. Taha, A. M. Ajlouni, W. Al-Momani and A. A. Al-Ghzawi, *Spectrochim. Acta, Part A*, **2011**, *81*, 570–577.
26. SHELXTL version, "An Integrated System for Solving and Refining Crystal Structures from Diffraction Data (Revision 5.1)", Bruker AXS Ltd. Wis., USA, 1997.
27. G. M. Sheldrick, "SHELXTL 97. Program for the Refinement of Crystal Structures", University of Göttingen, Germany, 1997.
28. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst*., **1997**, *30*, 565.

S. Afr. J. Chem., 2017, **70**, 8–15,
<http://journals.sabinet.co.za/sajchem/>.

Lanthanide(III) Complexes with Tridentate Schiff Base Ligand, Antioxidant Activity and X-Ray Crystal Structures of the Nd(III) and Sm(III) Complexes

Mbossé Ndiaye Gueye[a], Moussa Dieng[a], Ibrahima Elhadji Thiam[a], Djiby Lo[a], Aliou Hamady Barry[b], Mohamed Gaye[a,*] and Pascal Retailleau[c]

[a]*Department of Chemistry, University Cheikh Anta Diop, Dakar, Sénégal.*

[b]*Department of Chemistry, University of Nouakchott, Mauritania.*

[c]*Centre de Recherche de Gif, Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS-UPR2301, 1 Avenue la Terrasse, 91198 Gif sur Yvette, France.*

Received 13 September 2016, revised 7 November 2016, accepted 24 November 2016.

ABSTRACT

The tridentate N_4-type Schiff base was synthesized from the condensation reaction of 2-hydrazinopyridine and pyridine-2-carbaldehyde. Neodymium and Samarium complexes were isolated when the corresponding nitrate salt was added to the solution of the ligand. The isolated compounds were characterized by elemental analyses, IR study, room temperature magnetic measurements and single X-ray crystal diffraction of the two crystals. Both complexes crystallize in the monoclinic system with space group *P*21/*c*. The cell parameters of the Nd complex are a = 11.0927(8) Å, b = 17.9926 (13) Å, c = 11.9395(9) Å and β = 115.274(5) ° while the Sm complex shows parameters cell of a = 11.0477(8) Å, b = 17.9254(13) Å, c = 11.9149(8) Å and β = 115.489(5) °. The X-ray study reveals isotopic Nd/Sm binuclear structures were each metal ion is nine-coordinated in the same fashion. Both metal centers have distorted tricapped trigonal prism geometry, with the Schiff base acting as tridentate ligand. The DPPH• radical scavenging effects of the Schiff base ligand and its Ln(III) complexes were screened. The Ln(III) complexes were significantly more efficient in quenching DPPH• than the free Schiff base ligand.

KEYWORDS

Lanthanide complexes, hydrazino, antioxidant activity, X-ray structure.

1. Introduction

In the past decade, the lanthanide coordination chemistry was one of the most focused areas of research.[1–3] The intriguing structures[4–6] and the potential uses in a wide variety of areas as diagnostic tools in biology[7] catalysis,[8] luminescence[9] and magnetism[10] reinforce the interest of chemists in these areas of research. A few years ago our research group initiated a project concerning rare earth metal chemistry[11] in a search for unusual molecular materials.[12] By use of an acyclic Schiff's base in presence of acetate groups, it is possible to introduce two identical or different lanthanide ions and to study their physicochemical properties.[13,14] The flexibility and the multiple coordination site of the acyclic ligand provides several possible structure with lanthanide ions.[15,16] The carboxylate groups can adopt various coordination modes, which may cause the generation of novel structures.[17,18] Hydrazones are Schiff base precursors with a triatomic moiety connection of -C = N-NH-. They are widely used in the synthesis of complexes to generate original structures.[19,20] Coordination compounds from this type of ligand have a variety of applications. Many results concerning their antibacterial,[21] antifungal,[22] anticancer[23] and antidepressant[24] activities have been described in the literature. This report presents the synthesis, characterization, and X-ray structures of neodymium(III) and samarium(III) complexes derived from 1-(pyrydin-2yl)-2-(pyridine-2-ylmethylene)hydrazine (HL). HL is an acyclic hydrazine ligand bearing nitrogen donors containing one coordination cavity which can encapsulate large ions such as lanthanides.

2. Materials and Procedures

2-Hydrazinopyridine, 2-pyridinecarbaldehyde and the lanthanide nitrate salts were commercial products (from Alfa and Aldrich) and were used without further purification. Solvents were of reagent grade and were purified by the usual methods. The analyses for carbon, hydrogen and nitrogen were carried out using a LECO CHNS-932 instrument. ^{1}H and ^{13}C spectra of the compounds were recorded in DMSO-d_6 with TMS as internal reference on a Bruker Advance operating at 250 MHz. The IR spectra were recorded as KBr discs on a Bruker IFS-66 V spectrophotometer (4000–400 cm^{-1}). The molar conductance of 10^{-3} M solutions of the metal complexes in methanol were measured at 25 °C using a WTW LF-330 conductivity meter with a WTW conductivity cell. Room temperature magnetic susceptibilities of the powdered samples {calibrant $Hg[Co(SCN)_4]$} were measured using a Johnson Matthey scientific magnetic susceptibility balance.

2.1. Preparation of the Ligand HL

2-Hydrazinopyridine (1.0913 g, 10 mmol) in 20 mL of ethanol was added to a solution of 2-pyridinecarbaldehyde (1.0711 g, 10 mmol) dissolved in 25 mL of ethanol. The resulting mixture was stirred under reflux during 30 min. After cooling, the volume was completed to 100 mL with ethanol and stored in the refrigerator. 10 mL of this solution was evaporated to dryness and the

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: mohamedl.gaye@ucad.edu.sn

ISSN 0379-4350 Online / ©2017 South African Chemical Institute / http://saci.co.za/journal
DOI: http://dx.doi.org/10.17159/0379-4350/2017/v70a2

NMR spectrum of the resulting liquid was recorded. δ_H(250 MHz, DMSO-d_6): 11.185(1H,s, H-N-N); 8.542(1H, d, *J* 4.75 Hz, H-Py); 8,159(1H, d, *J* 1.75 Hz, H-Py); 8.144(1H, s, H-C=N); 7.972(1H, d, *J* 7.75 Hz, H-Py); 7.823(1H, dd, *J* 1.75 and 7.5 Hz, H-Py); 7.766(1H, mult, H-Py); 7.313(2H, d, *J* 7.75 Hz, H-Py); 6.820(1H, dd, *J* 4.75 and 7.25 Hz, H-Py). δ_C (250 MHz, DMSO-d_6): 106.500 (C-8), 115.528 (C-10), 118.810 (C-4), 122.878 (C-2), 136.422 (C-3), 137.989 (C-9), 139.164 (C-6), 147.798 (C-11), 149.180 (C-1), 154.257 (C-7), 156.660 (C-5).

2.2. Preparation of the Complexes

To 10 mL of the solution of the above prepared ligand, a mixture of sodium acetate (3 mmol) and $Ln(NO_3)_3.6H_2O$ (Ln = Nd or Sm) (1 mmol) in ethanol (10 mL) was added. The mixture was stirred for 30 min and the resulting yellow slightly cloudy solution was filtered-off to discard a small quantity of $NaNO_3$ and the filtrate was kept at 298 K. Yellow powder began to appear after one day and was collected by filtration. Recrystallization by slow evaporation of an ethanol solution gave X-ray quality crystals of the two compounds $[Nd_2C_{30}H_{40}N_8O_{12}]\cdot(NO_3)_2$ (**1**) and $[Sm_2C_{30}H_{40}N_8O_{12}]\cdot(NO_3)_2$ (**2**).

$[Nd_2C_{30}H_{40}N_8O_{12}]\cdot(NO_3)_2$ (**1**). Yield 59 %. δ_H (250 MHz, DMSO-d_6) 11.185(2H,s, H-N-N); 8.542(2H, s, H-Py); 8,152(2H, H-Py); 8.096(2H, s, H-C=N); 7.980(2H, d, *J* 7.50 Hz, H-Py); 7.805(2H,d, *J* 8 Hz, H-Py); 7.674(2H, d, *J* 8Hz, H-Py); 7.319(4H, d, *J* 8 Hz, H-Py); 6.826(2H, s, H-Py); 4.722 (s, broad, H_2O). δ_C (250 MHz, DMSO-d_6): 106.526 (C-8), 115.559 (C-10), 118.845 (C-4), 122.912 (C-2), 136.465 (C-3), 138.015 (C-9), 139.171 (C-6), 147.804 (C-11), 149.186 (C-1), 154.241 (C-7), 156.643 (C-5). Anal. calc. C, 32.25; H, 3.61; N, 12.54. Found: C, 32.30; H, 3.58; N, 12.46 %. μ_{eff} (μ_B): 3.14. L_M (S cm^2 mol^{-1}): 89. IR (cm^{-1}): 3222 (ν_{OH}), 1583(ν_{Py}), 1577 ($\nu_{C=N}$), 1555 (ν_{as}(COO$^-$)), 1448 (ν_s(COO$^-$)), 1370 (ν(NO_3^-)), 825 (δ_{OH}(H_2O)).

$[Sm_2C_{30}H_{40}N_8O_{12}]\cdot(NO_3)_2$ (**2**). Yield 62 %. δ_H (250 MHz, DMSO-d_6): 11.171(2H,s, H-N-N); 8.541(2H, d, *J* 5 Hz, H-Py); 8,153(2H, d, *J* 1.75 Hz, H-Py); 8.135 (2H, s, H-C=N); 7.811(2H, d, *J* 1.75 Hz, H-Py); 7.683(2H, mult, H-Py); 7.677(2H, mult, H-Py); 7.304(4H, mult, H-Py); 6.823(2H, mult, H-Py). δ_C (250 MHz, DMSO-d_6):106.508 (C-8), 115.547 (C-10), 118.828 (C-4), 122.897 (C-2), 136.448 (C-3), 138.004 (C-9), 139.153 (C-6), 147.799 (C-11), 149.184 (C-1), 154.239 (C-7), 156.644 (C-5). Anal. calc.: C, 31.90; H, 3.57; N, 12.40. Found: C, C, 31.88; H, 3.52; N, 12.35 %. μ_{eff} (μ_B): 1.44. L_M (S cm^2 mol^{-1}): 70. IR (cm^{-1}): 3225 (ν_{OH}), 1590(ν_{Py}), 1581 ($\nu_{C=N}$), 1565 (ν_{as}(COO$^-$)), 1450 (ν_s(COO$^-$)), 1368 (ν(NO_3^-)), 821 (δ_{OH}(H_2O)).

2.3. Antioxidant Activities

The methanol solution of 3.9 mL DPPH$^\bullet$ (40 mg L^{-1}) was added to test compounds (100 μL) at different concentrations. The mixture was shaken vigorously and incubated in dark for 30 min at room temperature. After the incubation time, the absorbance of the solution was measured at 517 nm by using UV-vis spectrophotometer mini-1240 SHIMADZU. The DPPH$^\bullet$ radical scavenger effect was calculated using the following equation:

$$\text{Scavenging activity (\% control)} = [(A_{control} - A_{sample})/A_{control}] \times 100$$

where $A_{control}$ is the absorbance of the control reaction and A_{sample} is the absorbance of the test compound. Tests were carried out in triplicate. Ascorbic acid was used as positive control.

2.4. X-ray Crystal Structure Determination

Details of the X-rays crystal structure solution and refinement are given in Table 1. Diffraction data were collected using an *ENRAF NONIUS Kappa CCD* diffractometer with graphite monochromatized Mo Kα radiation (λ = 0.71073 Å). All data were corrected for Lorentz and polarization effects. No absorption correction was applied. Complex scattering factors were taken from the program package *SHELXTL*.[25] The structures were solved by direct methods which revealed the position of all non-hydrogen atoms. All the structures were refined on F^2 by a full-matrix least-squares procedure using anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms.[26] The hydrogen atoms of water molecules and NH groups were located in the Fourier difference maps and refined. Others H atoms (CH and CH_3 groups) were geometrically optimized and refined as riding

Table 1 X-Ray single-crystal data.

Empirical formula:	$Nd_2C_{30}H_{40}N_{10}O_{18}$	$Sm_2C_{30}H_{40}N_{10}O_{18}$
Color/shape	Yellow/plate	Yellow/plate
Molecular weight	1117.20	1129.42
Crystal System, space group	Monoclinic, $P2_1/c$	Monoclinic, $P2_1/c$
Temperature/K	293	293
Crystal size/mm × mm × mm	0.15 × 0.07 × 0.08	0.12 × 0.09 × 0.08
a/Å	11.0927 (8)	11.0477 (8)
b/Å	17.9926 (13)	17.9254 (13)
c/Å	11.9395 (9)	11.9149 (8)
α/°	90.00	90.00
β/°	115.274 (5)	115.489 (5)
γ/°	90.00	90.00
V/Å^3	2154.9 (3)	2129.9 (3)
Z	2	2
D_{calc}/g cm^{-3}	1.722	1.761
μ/mm^{-1}	2.46	2.81
F (000)	1108	1116
θ range for data collection/°	3.50–27.57	4.68–27.52
No. reflections/observed	4934/4492	4835/4315
Data/restraints/parameter	4934/7/286	4835/7/288
Goodness-of-fit	1.10	1.05
Refinement method	Full-matrix least squares of F^2	Full-matrix least squares of F^2
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0241, wR2 = 0.0522	R1 = 0.0239, wR2 = 0.0585
R indices (all data)	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0541	R1 = 0.0280, wR2 = 0.0597
$\Delta\rho$/e Å^{-3}	0.50, –0.35	0.63, –0.88

model by AFIX instructions. Molecular graphics were generated using *ORTEP-3*.[27] The chain bridging the two pyridine rings was found to be disordered such that the mean bond lengths in the chain are far from the mean values observed. This disorder may be explained by the fact that the sequence of atoms C(Py)-CH=N-NH-C(py) overlaps with the sequence C(py)-NH-N=CH-C(py), meaning two orientations of the ligand. In such a case for the refinement, one assume that atom C (of CH group) from one chain and atom N (of NH group) from the second chain occupy the same position. The same relates inversely. The instructions EXYZ and EADP of SHELXL were used to have the same atomic coordinates and displacement parameters of the disordered atoms. The occupancy factor refines close to 0.5 in the Nd complex and 60: 40 % occupancy in the Sm complex.

3. Results and Discussion

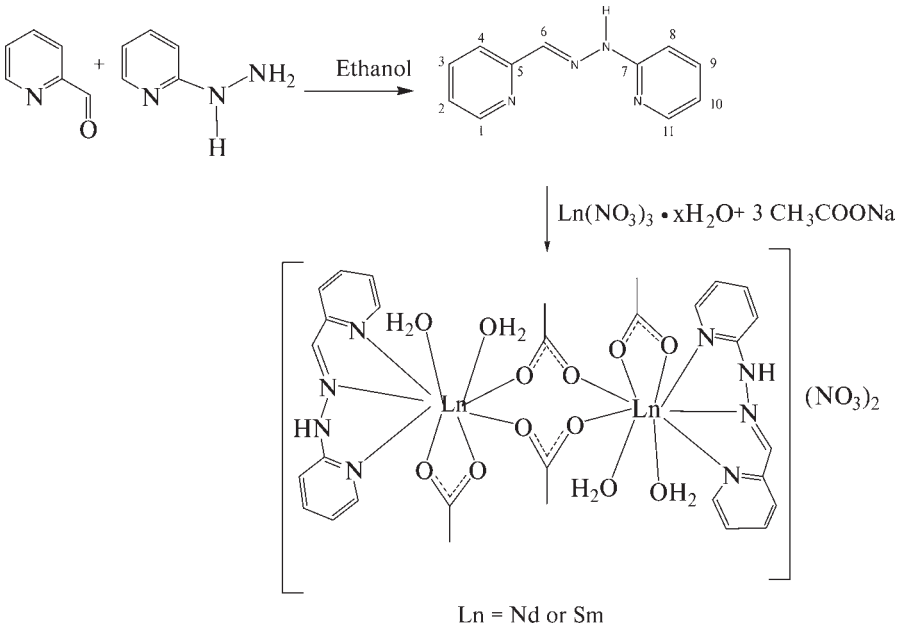
3.1. General Studies

The acyclic tridentate ligand, 1-(pyridin-2-yl)-2-(pyridine-2-ylmethylene)hydrazine, abbreviated as HL, was prepared by the 1:1 condensation reaction of 2-hydrazinopyridine and 2-pyridine carbaldehyde in ethanol. The reaction of $Ln(NO_3)_3.xH_2O$ and $NaOOCCH_3$ with the prepared ligand solution, with a 1:3:1 molar ratio in ethanol gave yellow powder. The formulae of these powders are further confirmed as $\{[Ln(HL)(\eta^2\text{-}CH_3COO)(H_2O)_2](\mu\text{-}CH_3COO)_2[Ln(HL)(\eta^2\text{-}CH_3COO)(H_2O)_2]\}.(NO_3)_2$, with Ln = Nd and Sm (Scheme 1) by spectroscopic and X-ray analysis.

The ^1H and ^{13}C NMR spectra of the hydrazino pyridine derivative ligand and its diamagnetic Nd(III) and Sm(III) complexes are recorded in DMSO-d_6 as shown in experimental section. In the spectrum of the ligand a singlet appearing at 11.185 ppm is attributed to the H-N proton. No shift of this signal was observed in the spectrum of both complexes indicating no deprotonation of the ligand and that the nitrogen atom supporting this proton is not involved in the coordination. The signal attributed to the H-C=N proton is slightly shifted to higher field from 8.144 ppm in the free ligand to 8.096 and 8.135 ppm respectively in the spectra of the Nd and Sm complexes. This fact is indicative of an involvement of the azomethine in the complexation. The pyridine ring protons show also little difference shifts in the spectra of the complexes. Upon complexation the signals of the ^{13}C NMR spectra of the complexes show little difference with those of the spectrum of the free ligand. The signal of C=N carbon atom appearing at 139.164 ppm for the free ligand is slightly shifted to 139.171 ppm for Nd(III) complex and 139.153 ppm for Sm(III) complex. The spectrum of Nd(III) complex shows new broad signal at 4.722 ppm due to the protons of the water molecules. The signals of the methyl groups of the acetate moieties are not observed in the NMR spectra of the complexes. They are probably obscured by the intense signal of the DMSO solvent.

Both IR spectra of the two complexes reveal bands which are assigned respectively to asymmetric ν_{as}(COO) and symmetric ν_s(COO) stretching vibrations of the acetate group[28] in the ranges 1565–1550 and 1450–1440 cm^{-1}. The positions of these asymmetric and symmetric bands are very close proximity in the two spectra of the complexes indicating that the coordination modes of the different acetate groups are similar in all these compounds. The values of $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$ are in the range admitted for multiple coordination modes of acetate groups.[29] This coordination behaviours of the acetate groups were further confirmed by X-ray studies of the complexes. In the X-ray structure of these binuclear complexes, each Ln(III) (Ln=Nd, Sm) ions have one acetate behaving as bidentate chelating and two others acting as bridges between the two lanthanide (III) ions. In both spectra medium bands in the range [1583–1590 cm^{-1}] are observed and assigned to the ν(C=N) stretching vibration which was expected for the free ligand at ~1630 cm^{-1} as observed in the literature.[30] This observation is a consequence of the decrease of the stretching force constant of the C=N bond, indicating the involvement of the imino nitrogen in the lanthanide ion coordination sphere. The presence of band of medium intensity at *ca.* 3220 and 820 cm^{-1} are due to the coordinated water molecules.[31]

The absorption bands at ~1580 cm^{-1} are attributed to stretching vibration of the pyridine rings. The strong and sharp band observed in all the spectra at around 1370 cm^{-1} is characteristic of uncoordinated nitrate ion.[32] Molar conductivities were measured for freshly prepared solutions in DMF and after standing for two



Scheme 1
Synthesis of the Schiff base ligand and the Nd(III) and Sm(III) complexes.

weeks. The conductivities increased very slightly with time in DMF for all the complexes. The conductance values lie in the range observed for 1:1 electrolytes (70–90 $cm^2\ \Omega^{-1}\ mol^{-1}$) in DMF.[33] The μ_{eff} values of the lanthanide complexes show that they are paramagnetic. This paramagnetic behaviour is consistent with the presence of unpaired 4f electrons. The observed μ_{eff} values are in close proximity to the values for the free metal ions reported by Van Vleck and Frank.[34] This shows that the magnetic moments of the Ln^{3+} ions are not affected by the ligand field. The 4f-electrons are not involved in the coordination. These facts observed from the spectroscopy study are in accordance with the measured molar conductivities.

The results of the elemental analysis, IR spectra, magnetic moment measurements and conductivity study lead us to formulate the two binuclear Lanthanide(III) complexes as binuclear isotopic structures {[Ln(HL)(η^2-CH_3COO)(H_2O)$_2$](μ-CH_3COO)$_2$[Ln(HL)(η^2-CH_3COO)(H_2O)$_2$]}$(NO_3)_2$ (Ln = Nd, Sm). These considerations on the geometrical features for these complexes are in complete agreement as that elucidated by X-ray crystallography of the Nd(III) and Sm(III) complexes.

3.2. Molecular Structure of Complexes (1) and (2)

Partially labelled plot of the binuclear structures of Nd(III) and Sm(III) complexes are respectively shown in Fig. 1a and Fig. 1b while the coordination polyhedra of the Nd(III) and Sm(III) ions are shown in Fig. 2a and Fig. 2b. Selected interatomic distances and angles are listed in Table 2. The structure of the complexes are consistence with {[Ln(HL)(η^2-CH_3COO)(H_2O)$_2$] (μ-CH_3COO)$_2$[Ln(HL)(η^2-CH_3COO)(H_2O)$_2$]}$^{2+}$. Two non-coordinated nitrate anions per two Ln-containing unit, intervene as counter anions.

The structures of the Nd and Sm complexes of the 1-(pyridin-2-yl)-2-(pyridine-2-ylmethylene)hydrazine (HL) ligand were determined by X-ray crystallography. {[Nd(HL)(η^2-CH_3COO)(H_2O)$_2$](μ-CH_3COO)$_2$[Nd(HL)(η^2-CH_3COO)(H_2O)$_2$]}$(NO_3)_2$ (**1**) and {[Sm(HL)(η^2-CH_3COO)(H_2O)$_2$](μ-CH_3COO)$_2$[Sm(HL)(η^2-CH_3COO)(H_2O)$_2$]}$(NO_3)_2$ (**2**) are isostructural and crystallize in the monoclinic space group $P2_1/c$.

The crystallographic studies show that HL forms complexes with a 1:1 Ln:ligand ratio, in which the Schiff base acts as tridentate ligand. The coordination of the organic ligand to Ln results in the formation of two five membered (LnNCCN and LnNNCN) chelating rings. In these compounds each asymmetric unit comprises a single Ln^{3+} ion coordinated by one tridentate HL ligand, one bidentate chelating acetate ion, one bidentate bridging acetate ion, two coordinated water molecules and one uncoordinated nitrate group. The second half of the molecule is related by crystallography imposed inversion

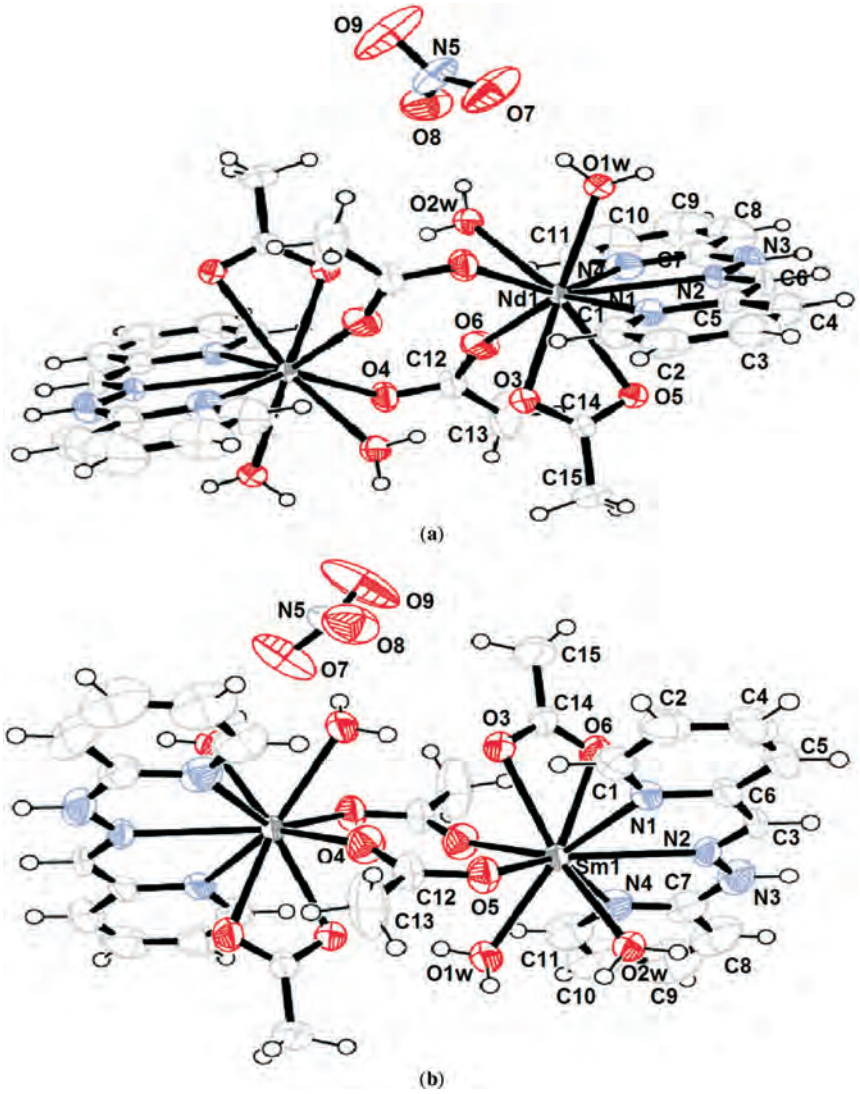


Figure 1 Crystal structure of the centrosymmetric binuclear Nd(III) (**a**) and Sm(III) (**b**) complexes, showing the atom-numbering scheme in the asymmetric unit (half of the binuclear complex and one nitrate anion).

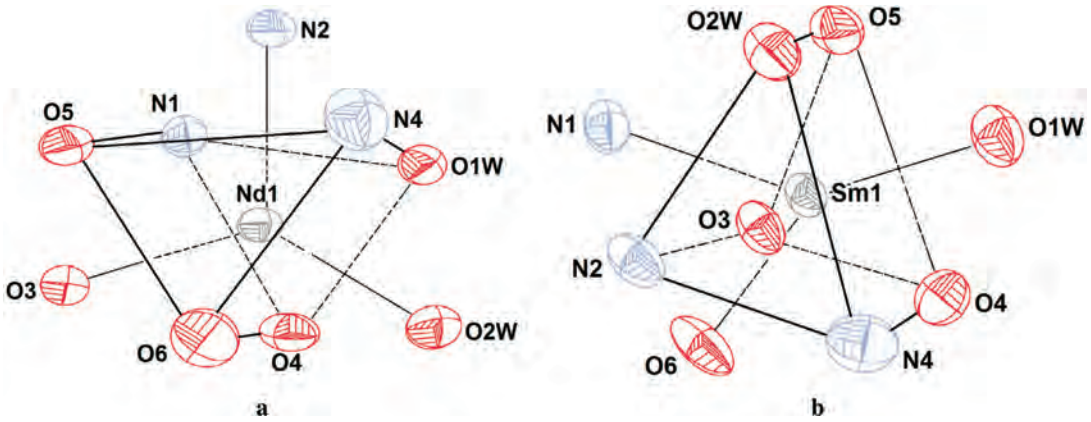


Figure 2 Plot showing the coordination sphere of Nd (**a**) and Sm (**b**).

symmetry (symmetry code: -x, -y, -z). The coordination geometry around each nine-coordinated Ln(III) ion can be described as a distorted tricapped prism formed by the tridentate ligand HL acting through two pyridine nitrogen atoms and one imino nitrogen atom, two oxygen atoms from a bidentate chelating acetate ion, two oxygen atoms from two different bidentate bridging acetate ions and two oxygen atoms from two water molecules. The Nd–N distances are 2.675(3) Å, 2.639(2) Å and 2.637(2) Å while the Sm–N lengths are 2.647(3) Å, 2.609(2) Å and 2.606(2) Å, with the longer distance belonging to the ortho-hydrazino substituted pyridyl nitrogen atom in both complexes. The Ln–O distances, when O is from bidentate cheating acetate, are in the ranges 2.522(2)–2.550(2) Å for **1** and 2.502(2)–2.250(2) Å for **2**, respectively; the Ln–O distances, when O is from bidentate bridging acetate, are in the range of 2.377(2)–2.419(2) Å for **1** and 2.345(2)–2.384(2) Å for **2**. In both complexes the Ln–O distances from bidentate cheating acetate are longer than those from bidentate bridging acetate. These observations are in agreement with those found in literature.[28] The Ln–Ow distances are in the range of 2.506(2)–2.513(2) Å for **1** and 2.477(2)–2.479(2) Å for **2** and are comparable to the values in the complex $[Ln_2(L)_6(H_2O)_2].2H_2O$ (where Ln = Nd or Sm and HL = 4-Hydroxy-6-methylnicotinic acid).[35] The bond lengths between carbon and oxygen atoms which are observed in both acetate groups [1.240 (3) Å-1.270 (4) Å] are shorter than that of a simple C–O bond (1.430 Å) and longer than that of a C=O double bond type (1.220 Å). These observations indicate that the bond CO in coordinate acetate moieties has an intermediate character between C–O and C=O.

Table 2 Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for Nd and Sm complexes.

Nd complex		Sm complex	
Nd1—O6	2.377 (2)	Sm1—O4	2.345 (2)
Nd1—O4i	2.419 (2)	Sm1—O5i	2.384 (2)
Nd1—O2W	2.506 (2)	Sm1—O2W	2.4767 (19)
Nd1—O1W	2.5130 (19)	Sm1—O1W	2.479 (2)
Nd1—O3	2.522 (2)	Sm1—O3	2.502 (2)
Nd1—O5	2.550 (2)	Sm1—O6	2.520 (2)
Nd1—N2	2.637 (2)	Sm1—N2	2.606 (2)
Nd1—N1	2.639 (2)	Sm1—N1	2.609 (2)
Nd1—N4	2.675 (3)	Sm1—N4	2.647 (3)
O4—C12	1.240 (3)	O4—C12	1.242 (4)
O6—C12	1.245 (3)	O5—C12	1.245 (3)
O3—C14	1.250 (4)	O3—C14	1.249 (4)
O5—C14	1.267 (4)	O6—C14	1.270 (4)
O6—Nd1—O1W	140.49 (8)	O4—Sm1—O2W	140.38 (8)
O2W—Nd1—O3	128.06 (6)	O2W—Sm1—O3	141.67 (8)
O1W—Nd1—O3	141.72 (7)	O1W—Sm1—O3	127.35 (7)
O4i—Nd1—O5	127.80 (8)	O5i—Sm1—O6	128.07 (8)
O2W—Nd1—O5	144.74 (8)	O2W—Sm1—O6	135.25 (7)
O1W—Nd1—O5	134.83 (7)	O1W—Sm1—O6	144.11 (8)
O6—Nd1—N2	127.34 (8)	O4—Sm1—N2	127.60 (8)
O4i—Nd1—N2	128.46 (7)	O5i—Sm1—N2	129.49 (8)
O2W—Nd1—N2	119.35 (7)	O1W—Sm1—N2	120.00 (7)
O3—Nd1—N2	111.85 (7)	O3—Sm1—N2	111.91 (7)
O6—Nd1—N1	143.33 (8)	O4—Sm1—N1	143.04 (8)
O2W—Nd1—N1	142.24 (8)	O1W—Sm1—N1	142.26 (8)
O4i—Nd1—N4	147.02 (8)	O5i—Sm1—N4	146.59 (8)
O3—Nd1—N4	130.16 (8)	N1—Sm1—N4	123.05 (8)

Symmetry code: (i) –x+1, –y+1, –z+1.

The average lengths of the Ln–O, when O is from bidentate cheating acetate are 2.536(2) Å for **1** and 2.511(2) Å for **2**, Ln–N are 2.650(2) Å for **1** and 2.621(3) Å for **2** and Ln–O bonds when O is from bidentate bridging acetate (2.509(2) Å for **1** and 2.478(2) Å for **2**. All these values are comparable to those found in carboxylate complexes.[36–39] The Ln–Ln distance are 5.2150 Å for **1** and 4.9550 Å for **2**. The C6–N2 (**1**) and C3–N2 (**2**) distances and there related symmetry are consistent with double bond character. The bond angles of the ligands, which involve the Nd(III) ion, are respectively N1–Nd1–N2 (61.03(8) °), N2–Nd1–N4 (60.79(9) °) and are slightly largest than those with bidentate oxygen atoms O5–Nd1–O3 (51.08(7) °). The bond angle of the bridged oxygen atoms of the acetate groups, O6–Nd1–O4^i, is 104.18 (8) °. The three sets of donor atoms [(N1, O1W, O6); (N2, O3, O2W) and (O5, O4^i, N4)] form three planes in complex **1**. The angle sum subtended by the three sets of donor atoms at Nd1 are respectively 359.69 °, 359.26 ° and 359.81 °. In the complex **2** the angle sum subtended by the three sets of donor atoms at Sm1 are respectively 359.67 °, 359.66 ° and 356.79 °. Two possible coordination polyhedra with nine vertexes are known. For Nd1 and Sm1, the best representation of environment geometry is a distorted tricapped trigonal prism, the three cap positions being occupied by O3, N2 and O2W for Nd1 and N1, O6, O1W for Sm1 (Fig. 2). The mean bond lengths in the chain C(Py)-CH=N-NH-C(py) are 1.425, 1.297, 1.309 and 1.416 Å. These bonds values are significantly far from the corresponding mean values for this ligand found on the CSD data (1.450(17) 1.283(15) 1.349(12) 1.376(16) Å). This is indicative of the considerable disorder detected for the C(Py)-CH=N-NH-C(py) chain bridging the two pyridine rings.

Intramolecular hydrogen-bond contacts involve the OH groups of the coordinated water molecules and the O-NO_2 of the nitrate counter-ions. Furthermore, the intermolecular hydrogen bonds plays an important role in the fabrication of stacking

structure of the complexes. Intermolecular hydrogen-bond contacts involve NH groups of the organic ligand as well as the hydroxyl groups of coordinated water molecule and the coordinated O atoms of the bidentate-chelating acetate (Table 3). Intermolecular hydrogen-bond contacts involving OH groups of the coordinated water molecules and O atoms of uncoordinated nitrate groups are also observed (Table 3). The hydrogen bonds connect the chains into a three-dimensional network (Fig. 3.). The two complexes are isomorphous and have a similar framework.

3.3. Antioxidant Activities Study

To evaluate the antioxidant activity of organic or inorganic compounds, the method of scavenging DPPH• is largely used in literature.[40–42] The antioxidant activities of the ligand HL and its Nd(III) (**1**) and Sm(III) (**2**) complexes have been substantially investigated. Fig. 4 shows the plots of DPPH• free radical scavenging activity (%) for ascorbic acid, the ligand HL and its two Ln(III) complexes. The effect of antioxidants on DPPH• radical scavenging is due to their hydrogen donating ability. DPPH• is a stable free radical and accepts an electron or hydrogen radical to become a stable molecule. It is observed that the scavenging activity increases with increasing lanthanide complex concentration in the range tested. The free ligand HL has scavenging activity between 5 % and 60 % within the investigated concentration range due to the NH groups which can react with DPPH• radical by the typical H-abstraction[43] reaction to form a stable radical. As shown in Fig. 4, Ln(III) complexes are significantly more efficient in quenching DPPH• radical than the free ligand HL. In fact, when the ligand HL is coordinated to Ln^{3+} the electron density is drawn from the nitrogen atom resulting in N–H bond more polarized. The hydrogen atom has a greater tendency to ionize than those in the free ligand HL in methanol. The H-abstraction reaction possibility is drastically increased.

The values of IC50 of the ligand **HL** and complexes (**1**) and (**2**) at 40 mg L^{-1} on the DPPH• radical scavenging effects are 82.38 ± 0.01, 8.01 ± 0.02 and 10.65 ± 0.01 mM, respectively. The values of IC50 present the order **1** < **2** < **HL**. These observations are indicative that the DPPH• radical scavenging effects of Ln(III) complexes are higher than that of the free ligand. These values are compared with the ability of ascorbic acid which is a well-known natural antioxidant compound. The 50 % inhibitory concentration (IC50) value of the ascorbic acid is 0.980 ± 0.005 mM. These results imply that the ascorbic acid has a preferable ability to scavenge the DPPH• than the two Ln(III) complexes which have better IC50 than the free ligand. It can be concluded that the less scavenging activity exhibited by the ligand can be

Table 3 Hydrogen bonds for the complexes.

D—H···*A*	*D*—H	H···*A*	*D*···*A*	*D*—H···*A*
Nd complex				
O1W—H1WA···O7	0.824 (17)	1.971 (19)	2.789 (4)	172 (3)
O1W—H1WB···O9 [b]	0.809 (17)	2.20 (2)	2.966 (4)	158 (3)
O2W—H2WA···O8	0.822 (18)	1.96 (2)	2.764 (4)	167 (3)
O2W—H2WB···O3 [a]	0.815 (17)	1.95 (2)	2.737 (3)	163 (4)
N3—H3N···O5 [c]	0.939 (18)	2.45 (3)	3.186 (4)	136 (3)
Sm complex				
O1W—H1WA···O3 [d]	0.815 (17)	1.95 (2)	2.753 (3)	169 (4)
O1W—H1WB···O8	0.803 (18)	1.98 (2)	2.753 (4)	162 (4)
O2W—H2WA···O9 [e]	0.811 (17)	2.20 (2)	2.964 (4)	158 (4)
O2W—H2WA···O8 [e]	0.811 (17)	2.62 (2)	3.362 (4)	152 (4)
O2W—H2WB···O7	0.811 (18)	2.00 (2)	2.795 (4)	167 (4)
N3—H3N···O6 [f]	0.949 (18)	2.56 (3)	3.254 (4)	131 (3)

Symmetry codes: (a) –x+1, –y+1, –z+1; (b) x, –y+1/2, z–1/2; (c) –x+1, –y+1, –z, (d) –x+1, –y+1, –z+1; (e) x, –y+1/2, z+1/2; (f) –x+1, –y+1, –z+2.

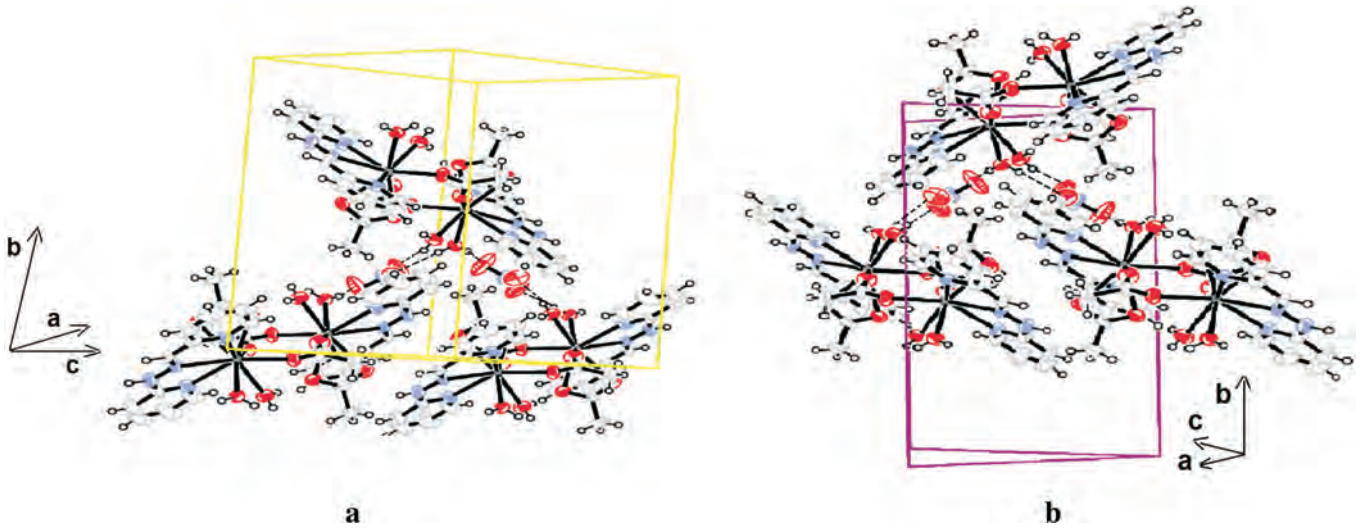


Figure 3 Chains of hydrogen bonding in the crystal lattice in Nd (**a**) and Sm (**b**) complexes.

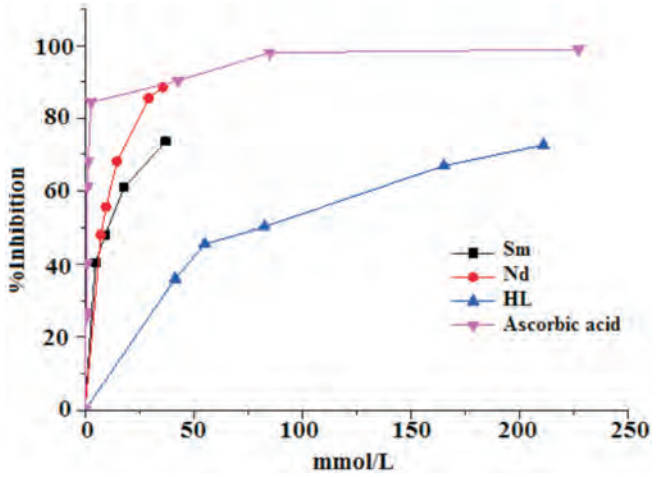


Figure 4 Antioxidant activity of the ligand and the lanthanide complexes.

explained by the chelation of ligand with the central metal atom.[30]

4. Conclusion

In conclusion, a tridentate ligand (N_4) was synthetized and reacted with lanthanide nitrate and sodium acetate to yield binuclear lanthanide compounds of Nd and Sm. These complexes were characterized by spectroscopic studies, elemental analyses, molar conductivity and room temperature magnetic moment measurements. Suitable X-ray crystals diffraction were obtained for the Nd and Sm complexes. The X-ray structure determination reveal that the Ln^{3+} ion is nine-coordinated with two pyridine nitrogen atoms, one imine nitrogen atom, four oxygen atoms from acetate groups and two water oxygen atoms resulting in a distorted tricapped trigonal prism geometry. The antioxidant activities of the complexes were investigated. For DPPH$^{\bullet}$, these lanthanide complexes show activity concentration dependence.

5. Supplementary Data

CCDC 1496016 (**1**) and 1496018 (**2**) contain the supplementary crystallographic data for samarium and the neodymium complexes respectively. These data can be obtained free of charge *via* http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/ retrieving.html, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

References

1 S. Procházková, J. Hraníček, V. Kubíček and P. Hermann, Formation kinetics of europium(III) complexes of DOTA and its bis(phosphonate) bearing analogs. *Polyhedron*, 2016, **111**, 143–149.

2 Z.-Q. Xu, X.-J. Mao, L. Jia, J. Xu, T.-F. Zhu, H.-X. Cai, H.-Y. Bie, R.-H. Chen and T.-L. Ma, Synthesis, characterization and anticancer activities of two lanthanide(III) complexes with a nicotinohydrazone ligand. *J. Mol. Struct.*, 2015, **1102**, 86–90.

3 X. Yang, R.A. Jones and S. Huang, Luminescent 4f and d-4f polynuclear complexes and coordination polymers with flexible salen-type ligands. *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **273–274**, 63–75.

4 S.-D. Han, X.-H. Miao, S.-J. Liu and X.-H. Bu, Magnetocaloric effect and slow magnetic relaxation in two dense (3,12)-connected lanthanide complexes. *Inorg. Chem. Front.*, 2014, **1**, 549–552.

5 R.W. Wen, S.D. Han, G.J. Ren, Z. Chang, Y.W. Li and X.H. Bu, A flexible zwitterion ligand based lanthanide metal–organic framework for luminescence sensing of metal ions and small molecules. *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 10914–10917.

6 D. Tian, Y. Li, R.Y. Chen, Z. Chang, G.Y. Wang and X.H. Bu, A luminescent metal–organic framework demonstrating ideal detection ability for nitroaromatic explosives. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 1465–1470.

7 N. Cakić, S. Gündüz, R. Rengarasu and G. Angelovski, Synthetic strategies for preparation of cyclen-based MRI contrast agents. *Tetrahedron Lett.*, 2015, **56**, 759–765.

8 H. Zhou, Y. Jiang, M. Chen, Y. Wang, Y. Yao, B. Wu and D. Cui, Synthesis and characterization of lanthanide amides bearing phenoxy(quinolinyl)amide ligand and their application in the ring-opening polymerization of 1,4-dioxan-2-one. *J. Organomet. Chem.*, 2014, **763–764**, 52–59.

9 M.G. Lahoud, R.C.G. Frem, D.A. Gálico, G. Bannach, M.M. Nolasco, R.A.S. Ferreira and L.D. Carlos, Intriguing light-emission features of ketoprofen-based Eu(III) adduct due to a strong electron–phonon coupling. *J. Lumin.*, 2016, **170**, 357–363.

10 B. Cristóvão and Z. Hnatejko, Lanthanide(III) compounds with the N_2O_4-donor Schiff base. Synthesis, spectral, thermal, magnetic and luminescence properties. *J. Mol. Struct.*, 2015, **1088**, 50–55.

11 (a) F.B. Tamboura, P.M. Haba, M. Gaye, A.S. Sall, A.H. Barry and T. Jouini, Structural studies of bis-(2,6-diacetylpyridine-bis-(phenylhydrazone)) and X-ray structure of its Y(III), Pr(III), Sm(III) and Er(III) complex. *Polyhedron*, 2004, **23**, 1191–1197. (b) P.M. Haba, F.B. Tamboura, O. Diouf, M. Gaye, A.S. Sall, C.A. Baldé and C. Slebodnick, Preparation, spectroscopic studies and X-ray structure of homobinuclear lanthanide(III) complexes derived from 2,6-diformyl-4-chlorophénol-bis-(2′-hydroxy-benzoylhydrazone). *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 2006, **20**, 45–54.

12 F.B. Tamboura, O. Diouf, A.H. Barry, M. Gaye and A.S. Sall, Dinuclear lanthanide(III) complexes with large-bite Schiff bases derived from 2,6-diformyl-4-chlorophenol and hydrazides: synthesis, structural characterization and spectroscopic studies. *Polyhedron*, 2012, **43**, 97–103.

13 H. Sun, L. Wu, W. Yuan, J. Zhao and Y. Liu, Phenoxo-O bridged dinuclear lanthanide complexes based on a multitooth Schiff base ligand: structures, fluorescence properties and single-molecule magnet behavior. *Inorg. Chem. Commun.*, 2016, **70**, 164–167.

14 J.-P. Costes, G. Novitchi and C. Lebrun, Synthesis and characterization of new heterodinuclear (4f, 4f′) lanthanide complexes. *J. Alloys Compd.*, 2004, **374**, 377–381.

15 P.A. Vigato and S. Tamburini, The challenge of cyclic and acyclic Schiff bases and related derivatives. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 1717–2128.

16 U. Casellato, S. Tamburini, P. Tomasin and P.A. Vigato, Cyclic and acyclic compartmental Schiff bases, their reduced analogues and related mononuclear and heterodinuclear complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 4191–4207.

17 C.A.F. de Oliveira, F.F. da Silva, I. Malvestiti, V.R. dos S. Malta, J.L. Dutra, N.B. da Costa Jr., R.O. Freire and S.A. Júnior, Effect of temperature on formation of two new lanthanide metal-organic frameworks: synthesis, characterization and theoretical studies of Tm(III)-succinate. *J. Solid State Chem.*, 2013, **197**, 7–13.

18 F.-Q. Wang, X.-J. Zheng, Y.-H. Wan. , K.-Z. Wang and L.-P. Jin, Architecture of zero-, one-, two- and three-dimensional structures based on metal ions and pyrazine-2,6-dicarboxylic acid. *Polyhedron*, 2008, **27**, 717–726.

19 J.R. Anacona and M. Rincones, Tridentate hydrazone metal complexes derived from cephalexin and 2-hydrazinopyridine: synthesis, characterization and antibacterial activity. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2015, **141**, 169–175.

20 B. Guhathakurta, A.B. Pradhan, S. Das, N. Bandyopadhyay, L.Lu, M. Zhu and J.P. Naskar, Spectroscopic and molecular docking studies on the interaction of human serum albumin with copper(II) complexes. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2017, **173**, 740–748.

21 M.V. Angelusiu, S.-F. Barbuceanu, C. Draghici and G.L. Almajan, New Cu(II), Co(II), Ni(II) complexes with aroyl-hydrazone based ligand. Synthesis, spectroscopic characterization and in vitro antibacterial evaluation. *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, **45**, 2055–2062.

22 K. Mohanan, B.S. Kumari and G. Rijulal, Microwave assisted synthesis, spectroscopic, thermal, and antifungal studies of some lanthanide(III) complexes with a heterocyclic bishydrazone. *J. Rare Earths*, 2008, **26**, 16–21.

23 Picón-Ferrer, F. Hueso-Ureña, N.A. Illán-Cabeza, S.B. Jiménez-Pulido, J.M. Martínez-Martos, M. J. Ramírez-Expósito and M. N. Moreno-Carretero, Chloro-fac-tricarbonylrhenium(I) complexes of asymmetric azines derived from 6-acetyl-1,3,7-trimethylpteridine-2,4(1H,3H)-dione with hydrazine and aromatic aldehydes: preparation, structural characterization and biological activity

against several human tumor cell lines. *J. Inorg. Biochem.*, 2009, **103**, 94–100.

24 A.B. Thomas, R.K. Nanda, L.P. Kothapalli and S.C. Hamane, Synthesis and biological evaluation of Schiff's bases and 2-azetidinones of isonocotinyl hydrazone as potential antidepressant and nootropic agents. *Arabian J. Chem.*, 2016, **9**, S79–S90.

25 G.M. Sheldrick, SHELXTL Version 5.10, 1997, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

26 G.M. Sheldrick, SHELXTL-97, 1997, University of Göttingen, Göttingen, Germany.

27 L.J. Farrugia, *ORTEP*-3 for Windows – a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *J. Appl. Cryst.*, 1997, **30**, 565.

28 N.C. Anastasiadis, I. Mylonas-Margaritis, V. Psycharis, C.P. Raptopoulou, D.A. Kalofolias, C.J. Milios, N. Klouras and S.P. Perlepes, Dinuclear, tetrakis(acetato)-bridged lanthanide(III) complexes from the use of 2-acetylpyridine hydrazine. *Inorg. Chem. Commun.*, 2015, **51**, 99–102.

29 B. Benmerad, K. Aliouane, N. Rahahlia, A. Guehria-Laïdoudi, S. Dahaoui and C. Lecomte, Studies of two lanthanide coordination polymers built up from dinuclear units. *J. Rare Earths*, 2013, **31**, 85–93.

30 M.T. Kaczmarek, R. Jastrząb, M. Kubicki, M. Gierszewski and M. Sikorski, Supramolecular polymer of Schiff base gadolinium complex: synthesis, crystal structure and spectroscopic properties. *Inorg. Chim. Acta*, 2015, **430**, 108–113.

31 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd edn., Wiley-Interscience, New York, 1978.

32 (a) S. Chandra, M. Tyagi, S. Rani and S. Kumar, Lanthanide complexes derived from hexadentate macrocyclic ligand: synthesis, spectroscopic and thermal investigation. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2010, **75**, 835–840. (b) Z.A. Taha, A.M. Ajlouni, W. Al-Momani and A.A. Al-Ghzawi, Syntheses, characterization, biological activities and photophysical properties of lanthanides complexes with a tetradentate Schiff base ligand. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2011, **81**, 570–577.

33 W.J. Geary, The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.* 1971, **7**, 81–122.

34 J.H.V. Vleck and A. Frank, The Effect of second order Zeeman terms on magnetic susceptibilities in the rare earth and iron groups. *Phys. Rev.* 1929, **34**, 1494, 1625.

35 Q. Guo, X.-M. Gao, P. Wang and F.-C. Liu, Hydrothermal syntheses, crystal structures and properties of lanthanide complexes with 4-hydroxy-6-methylnicotinic acid. *J. Mol. Struct.*, 2012, **1024**, 104–109.

36 M.-L. Chen, Y.-R. Shi, Y.-C. Yang and Z.-H. Zhou, Acidic 1,3-propanediaminetetraacetato lanthanides with luminescent and catalytic ester hydrolysis properties. *J. Solid State Chem.*, 2014, **219**, 265–273.

37 Y. Qiongyan, Z. Xiuxia, L. Maosheng, C. Jianqiao, Z. Zhengyuan, Y. Xia and C. Yuepeng, Syntheses, characterization, and luminescence of two lanthanide complexes $[Ln_2(acetate)_6(H_2O)_4]$üE4$H_2O$ (Ln= Tb(1), Sm(2)). *J. Rare Earths*, 2008, **26**, 178–184.

38 P. Bag, S.K. Maji, P. Biswas, U. Flörke and K. Nag, Macrocyclic lanthanide(III) complexes of iminophenol Schiff bases and carboxylate anions: syntheses, structures and luminescence properties. *Polyhedron*, 2013, **52**, 976–985.

39. M.C. Favas, D.L. Kepert, B.W. Skelton and A.H. White, Crystal structure of gadolinium(III) acetate tetrahydrate. Stereo-chemistry of the nine-co-ordinate $[M(bidentate\ ligand)_3(unidentate\ ligand)_3]^{x\pm}$ system. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1980, 454–458.

40 Z.A. Taha, A.M. Ajlouni, A.K. Hijazi, N.A. Al-Rawashdeh, K.A. Al-Hassan, Y.A. Al-Haj, M.A. Ebqa'ai and A.Y. Altalafha, Synthesis and luminescent spectroscopy of lanthanide complexes with dimethylpyridine-2,6-dicarboxylate (dmpc). *J. Lumin.*, 2015, **161**, 229–238.

41 Poonam, R. Kumar, P. Boora, A. Khatkar, S.P. Khatkar and V.B. Taxak, Synthesis, photoluminescence and biological properties of terbium(III) complexes with hydroxyketone and nitrogen containing heterocyclic ligands. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2016, **152**, 304–310.

42 A.M. Ajlouni, Z.A. Taha, K.A. Al-Hassan and A.M.A. Anzeh, Synthesis, characterization, luminescence properties and antioxidant activity of Ln(III) complexes with a new aryl amide bridging ligand. *J. Lumin.*, 2012, **132**, 1357–1363.

43 M.C. Foti, C. Daquino and C. Geraci, Electron-transfer reaction of cinnamic acids and their methyl esters with the DPPH$^{\bullet}$ radical in alcoholic solutions. *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 2309–2314.

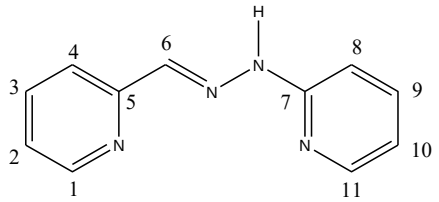
Supplementary material to:

M.N. Gueye, M. Dieng, I.E. Thiam, D. Lo, A.H. Barry, M. Gaye and P. Retailleau,

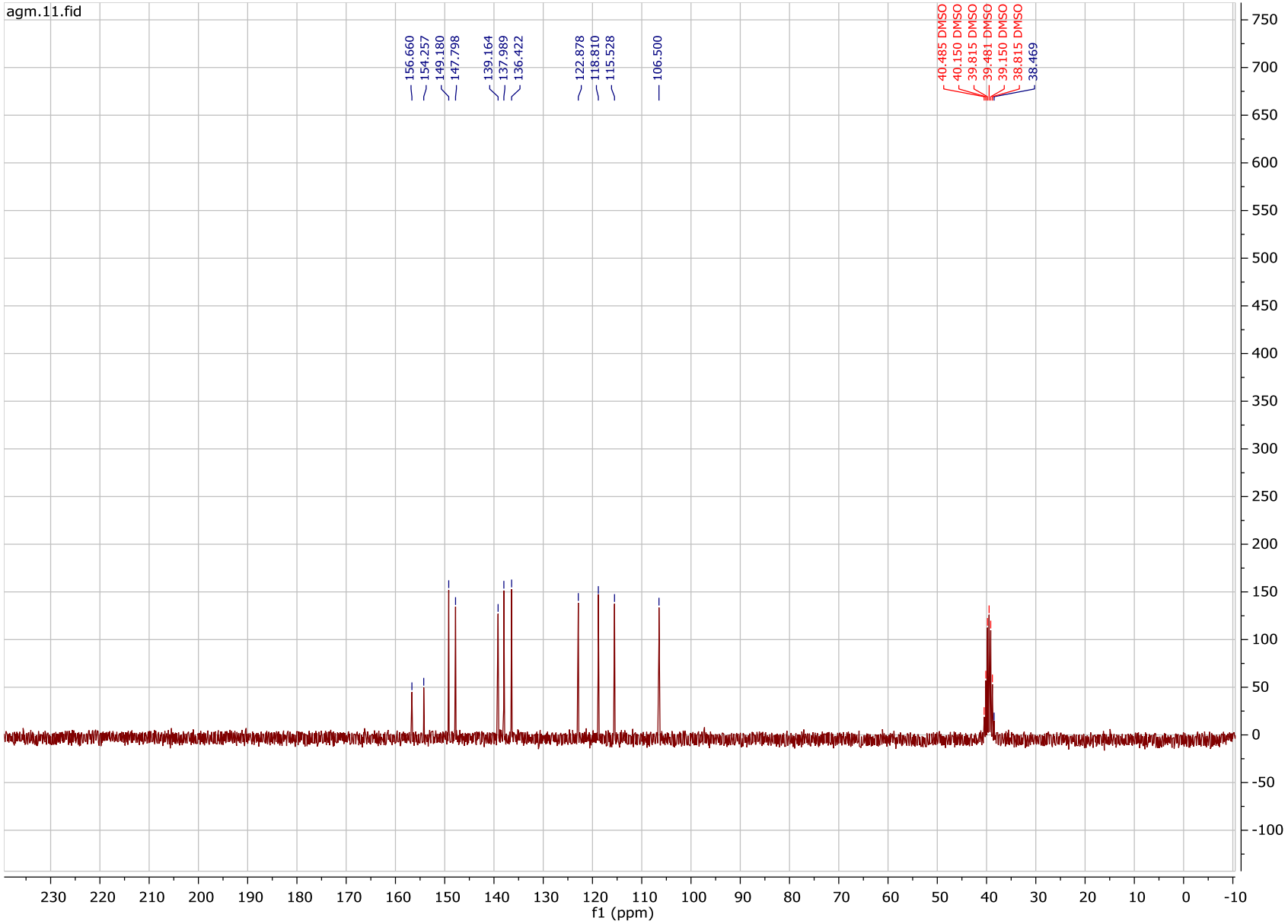
Lanthanide(III) Complexes with Tridentate Schiff Base Ligand, Antioxidant Activity and X-Ray Crystal Structures of the Nd(III) and Sm(III) Complexes,

S. Afr. J. Chem., 2017, **70**, 8–15

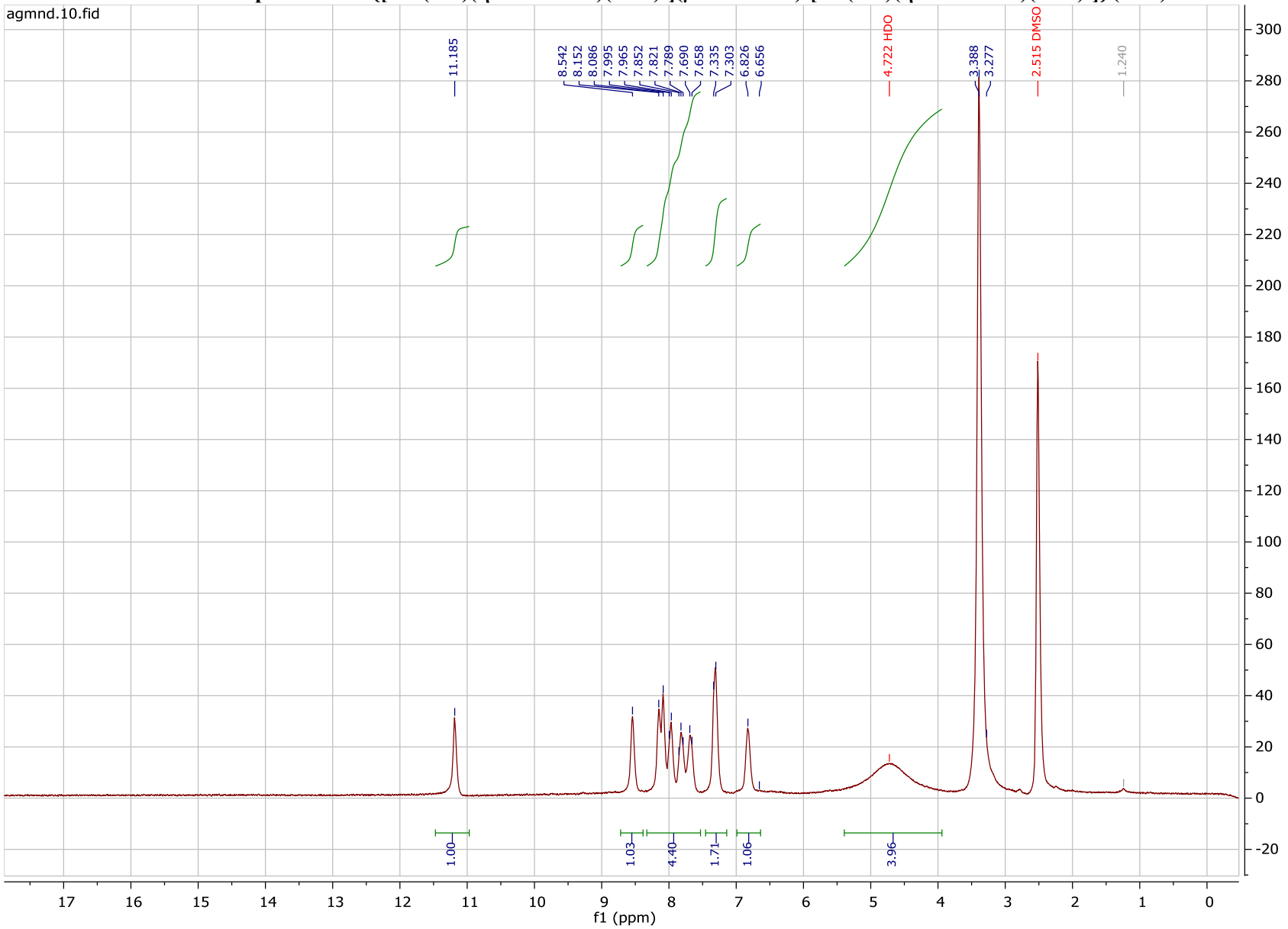
^{1}H NMR of HL ; HL =



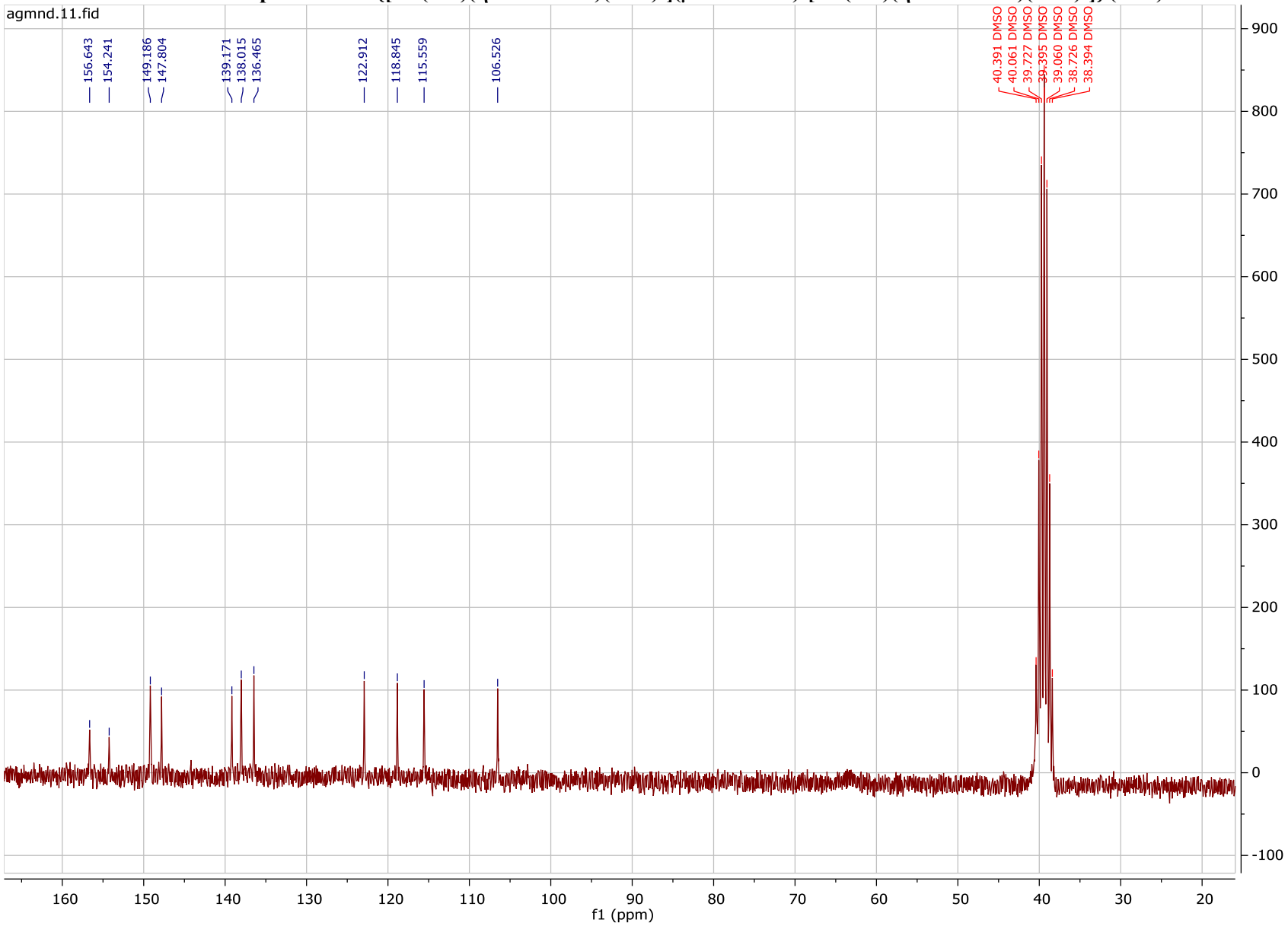
^{13}C NMR of HL


agm.11.fid
156.660
154.257
149.180
147.798
139.164
137.989
136.422
122.878
118.810
115.528
106.500
40.485 DMSO
40.150 DMSO
39.815 DMSO
39.481 DMSO
39.150 DMSO
38.815 DMSO
38.469
f1 (ppm)

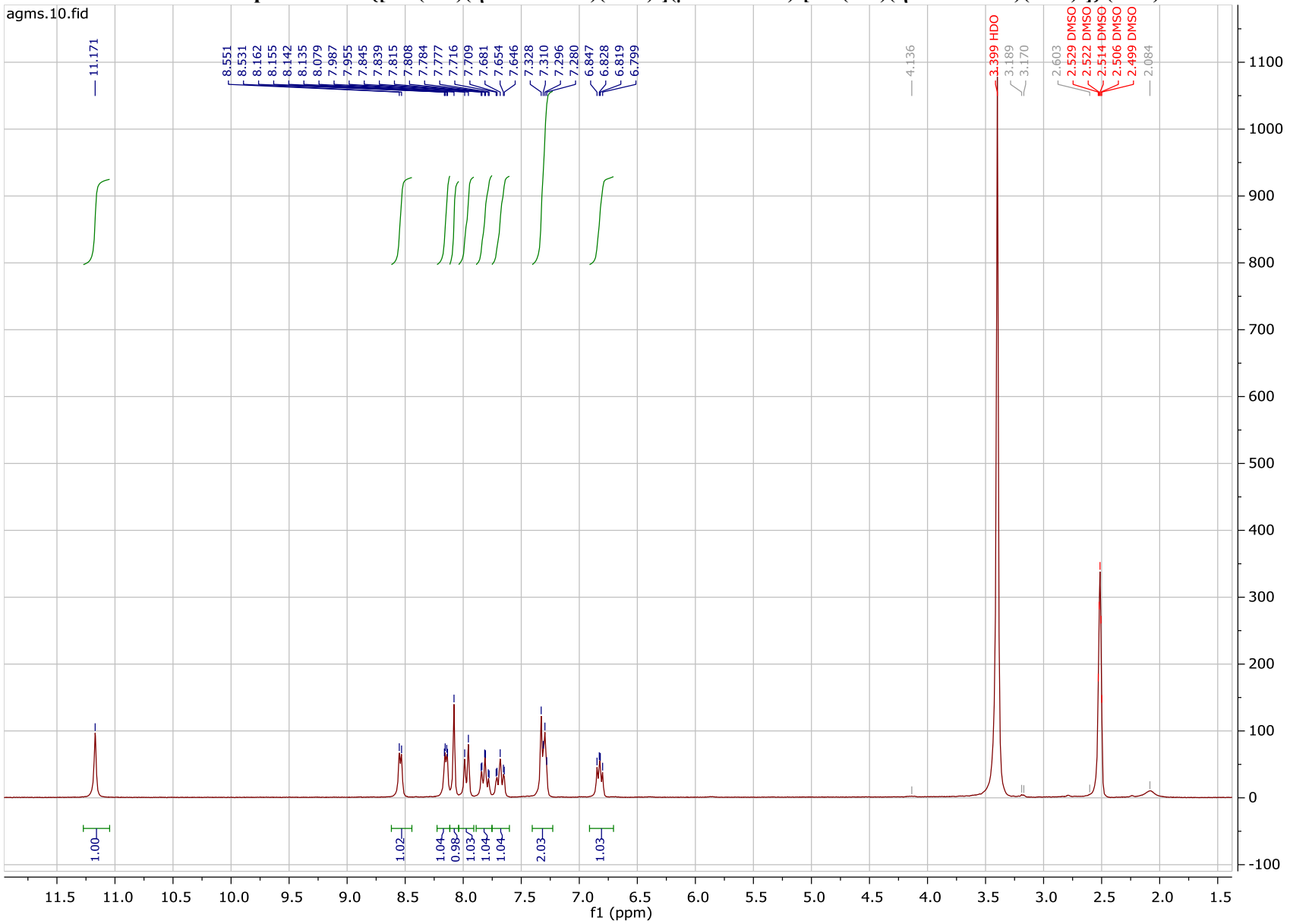
^{1}H NMR spectrum of {[Nd(HL)(η^2-CH_3COO)(H_2O)$_2$](μ-CH_3COO)$_2$[Nd(HL)(η^2-CH_3COO)(H_2O)$_2$]}·(NO_3)$_2$



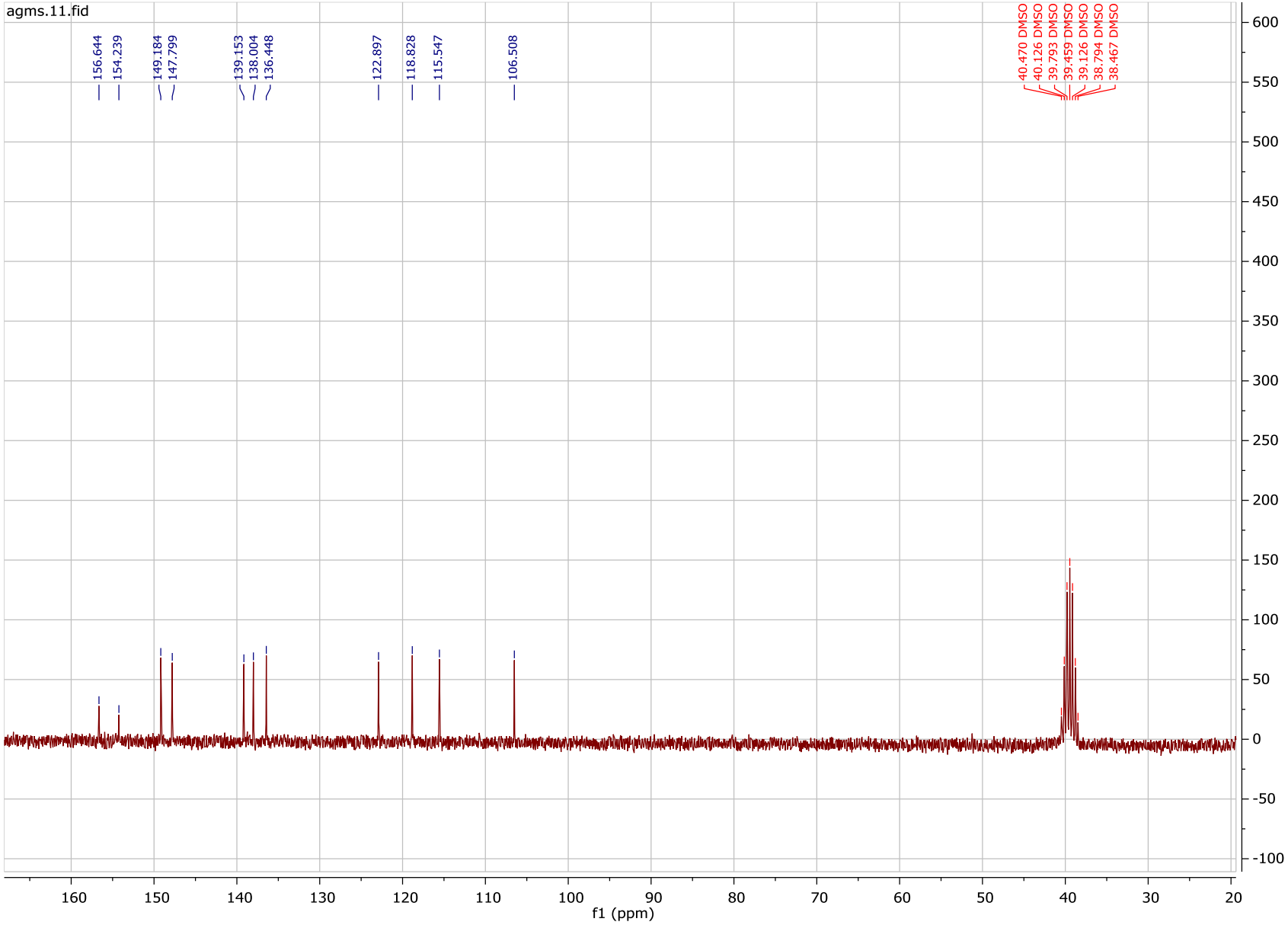
^{13}C NMR spectrum of $\{[Nd(HL)(\eta^2\text{-}CH_3COO)(H_2O)_2](\mu\text{-}CH_3COO)_2[Nd(HL)(\eta^2\text{-}CH_3COO)(H_2O)_2]\}\cdot(NO_3)_2$



^{1}H NMR spectrum of {[Sm(HL)(η^2-CH_3COO)(H_2O)$_2$](μ-CH_3COO)$_2$[Sm(HL)(η^2-CH_3COO)(H_2O)$_2$]}·(NO_3)$_2$



^{1}H NMR spectrum of {[Sm(HL)(η^2-CH_3COO)(H_2O)$_2$](μ-CH_3COO)$_2$[Sm(HL)(η^2-CH_3COO)(H_2O)$_2$]}·(NO_3)$_2$



CRYSTALLOGRAPHIC COMMUNICATIONS

ISSN 2056-9890

Crystal structure of bis(acetato-κ^2O,O')diaqua[1-(pyridin-2-ylmethylidene-κN)-2-(pyridin-2-yl-κN)hydrazine-κN^1]terbium(III) nitrate monohydrate

NDiaye Mbossé Gueye,[a] Dieng Moussa,[a] Elhadj Ibrahima Thiam,[a] Aliou Hamady Barry,[b] Mohamed Gaye[a]* and Pascal Retailleau[c]

[a]Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop, Dakar, Senegal, [b]Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Nouakchott, Nouakchott, Mauritania, and [c]Centre de Recherche e Gif, Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS–UPR2301, 1 Avenue la Terasse, 91198 Gif sur Yvette, France. *Correspondence e-mail: mlgayeastou@yahoo.fr

Received 25 May 2017
Accepted 30 June 2017

Edited by A. V. Yatsenko, Moscow State University, Russia

Keywords: crystal structure; terbium complex; complex; Schiff base; hydrazide; hydrogen bonds.

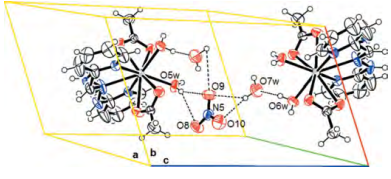
CCDC reference: 1511899

Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e

In the title compound, $[Tb(C_2H_3O_2)_2(C_{11}H_{10}N_4)(H_2O)_2]NO_3\cdot H_2O$, the Tb^{3+} ion is nine-coordinated in a distorted tricapped trigonal-prismatic geometry by the three N atoms of the tridentate 1-(pyridin-2-ylmethylidene)-2-(pyridin-2-yl)-hydrazine ligand, four carboxylate O atoms of two chelating acetate groups and two O atoms of the coordinating water molecules. The organic hydrazine ligand is disordered over two orientations with a refined occupancy ratio of 0.52 (3):0.48 (3). All bond lengths in the coordination environment of the Tb^{3+} ion are slightly larger than those observed in the isostructural Y^{3+} and Er^{3+} complexes. In the crystal, the complex cations are linked by pairs of O—H···O hydrogen bonds into dimers. These dimers, nitrate anions and non-coordinating water molecules are joined by O—H···O and N—H···O hydrogen bonds into a three-dimensional structure.

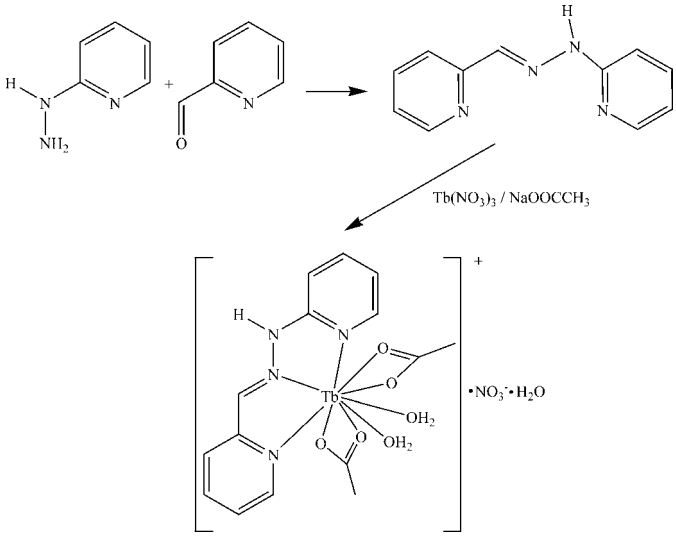
1. Chemical context

As a result of their various architectures and numerous applications (Binnemans, 2005), lanthanide complexes have attracted significant attention, and the synthesis of new complexes of this type has became relevant. Both mononuclear and polynuclear lanthanide complexes reveal specific properties as molecular magnets (Cristóvão & Hnatejko, 2015), luminescence materials (Lahoud *et al.*, 2016) and preparates for medical biology (Zhang *et al.*, 2014). Used as ligands, Schiff bases together with carboxylate anions display large versatility in forming coordination compounds with metal ions and can generate a wide variety of coordination types. Considerable interest is afforded to the development of polydentate ligands containing different (hard and soft) N, O or S binding sites, designed to yield special topological structures (Binnemans, 2005). By appropriate design, the molecular structure of the ligand can be modified in order to coordinate metal ions in diverse modes resulting in specific architectures. The coordination mode also depends on the adopted synthetic procedures. In this context, for synthesis of the terbium(III) complex, the Schiff base 1-(pyridin-2-ylmethylidene)-2-(pyridin-2-yl)hydrazine (HL), which provides three soft-donating N atoms from two pyridine rings and the imino function, was used together with acetate anions, which provide hard-donating O atoms, as co-ligands (Neves *et al.*, 1992;



OPEN ACCESS

Schwingel *et al.*, 1996; Gregório *et al.*, 2015). The ligand HL and acetate groups were used in our previous attempts to prepare new mono- and binuclear lanthanide(III) complexes (Ndiaye-Gueye, Dieng, Thiam, Sow *et al.*, 2017; Ndiaye-Gueye, Dieng, Thiam, Lo *et al.*, 2017; Ndiaye-Gueye, Dieng, Lo *et al.*, 2017). In the present study, mixing of the HL ligand, sodium acetate and hexahydrated terbium nitrate yields a nine-coordinated mononuclear complex of Tb^{3+}.



2. Structural commentary

The crystallographic study shows a 1:1:2 ratio of HL/Tb/acetate in the resulting cationic complex when these components were mixed at room temperature in ethanol with a 1:1:3 ratio. The asymmetric unit comprises a Tb^{3+} ion coordinated by one tridentate HL ligand, two chelating acetate ions, two coordinating water molecules, one non-coordinating nitrate anion and one non-coordinating water molecule (Fig. 1). The Schiff base acts as a tridentate ligand with three donating N atoms, forming two five-membered chelate rings (TbNCCN and TbNNCN). The Tb^{3+} ion is nine-coordinated and its environment can be described as a distorted tricapped trigonal prism with slanted base faces N1, N2, O2 and O3, O5*W*, O6*W*. The Tb—O(Ac) bond lengths lie within the range 2.401 (3)–2.476 (3) Å (Table 1) and are comparable to the average value of 2.46 (6) Å for analogous structures from the Cambridge Structural Database (CSD Version 5.38, November 2016; Groom *et al.*, 2016). The Tb—O*W* bond lengths involving O atoms of the coordinating water molecules of 2.357 (3) and 2.362 (3) Å are also well comparable with the known values [average 2.41 (5) Å from CSD]. In the title structure, the bonds Tb—N differ in length: the distance involving the imino N atom is shorter than those involving the pyridine N atoms: 2.542 (4) Å *vs* 2.574 (4) and 2.588 (4) Å (Table 1). The same relations between the Tb—N(imine) and Tb—N(Py) bond lengths were observed in the structures of {*N*,*N*′-cyclohexane-1,2-diylbis[1-(pyridin-2-yl)methanimine]}-tris(nitrato)terbium (Chen *et al.*, 2013) and {(2,9-diformylphenanthroline)bis[(2-pyridyl)hydrazone]}bis(nitrato)terbium nitrate (Carcelli *et al.*, 2005), though the absolute values of Tb—N distances of the same kind in these three structures are different. The distances Tb—O(Ac), Tb—O*W* and Tb—N in the title structure are slightly larger (by 0.03–0.04 Å) than the corresponding distances observed in isostructural Y^{3+} and Er^{3+} complexes we recently reported (Ndiaye-Gueye, Dieng, Lo *et al.*, 2017). These observations can be correlated with the decrease in the unit-cell volume: 1060.5 (2) $Å^3$ for Tb^{3+} *vs* 1051.3 (2) $Å^3$ for Y^{3+} and 1049.6 (2) $Å^3$ for Er^{3+}. The bond lengths in the disordered chain C—CH═N—NH—C bridging two pyridine rings are 1.484 (14) and 1.513 (17) Å for C—C, 1.293 (17) and 1.319 (13) Å for C═N, 1.393 (13) and 1.396 (13) Å for N—N and 1.411 (13) and 1.417 (12) Å for N—C. These bonds are slightly longer than observed for this ligand in other complexes. This may be related to the disorder detected for this chain. The dihedral angle formed by the planes of two terminal pyridine rings is 11.0 (4)°.

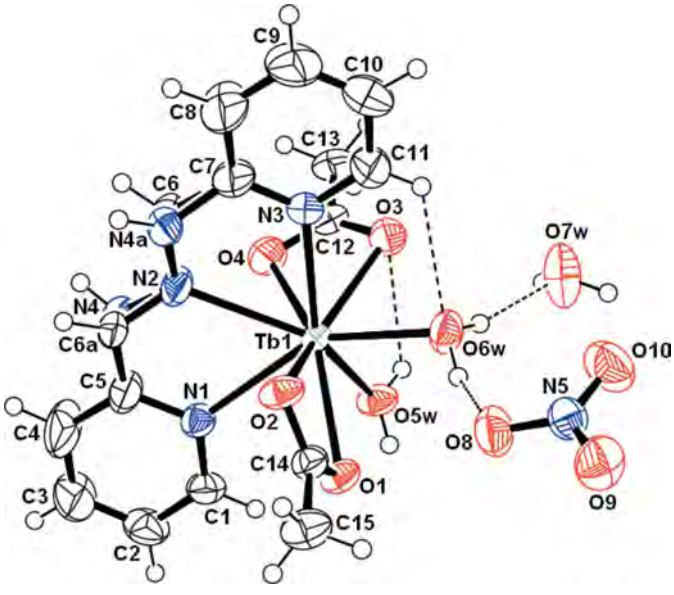


Figure 1
An *ORTEP* view of the title compound, showing some of hydrogen bonds as dashed lines. Displacement ellipsoids are plotted at the 50% probability level.

Table 1
Selected bond lengths (Å).

Tb1—O5*W*	2.357 (3)	N2—C6	1.293 (17)
Tb1—O6*W*	2.362 (3)	N2—C6*A*	1.319 (13)
Tb1—O2	2.401 (3)	N2—N4	1.393 (13)
Tb1—O4	2.447 (3)	N2—N4*A*	1.396 (13)
Tb1—O3	2.476 (3)	N4—C5	1.417 (12)
Tb1—O1	2.476 (3)	C5—C6*A*	1.484 (14)
Tb1—N2	2.542 (4)	C6—C7	1.513 (17)
Tb1—N3	2.574 (4)	C7—N4*A*	1.410 (13)
Tb1—N1	2.588 (4)		

3. Supramolecular features

The crystal structure is stabilized by hydrogen bonds giving rise to a three-dimensional network (Table 2). The complex cations are linked into centrosymmetric dimers by pairs of

Table 2
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O5W—H5WA···O1^{i}	0.82 (2)	1.91 (2)	2.718 (4)	175 (6)
O5W—H5WB···O9^{ii}	0.80 (2)	2.12 (2)	2.849 (5)	153 (5)
O5W—H5WB···O3	0.80 (2)	2.48 (2)	2.874 (5)	112 (4)
O6W—H6WA···O7W	0.86	1.84	2.653 (5)	157
O6W—H6WB···O8	0.86	2.03	2.778 (5)	145
O7W—H7WA···O10^{iii}	0.82 (2)	2.16 (2)	2.975 (6)	172 (6)
O7W—H7WB···O9^{ii}	0.81 (2)	2.13 (2)	2.924 (6)	164 (8)
N4—H4N···O4^{iv}	0.86	2.11	2.938 (11)	163
N4A—H4NA···O2^{v}	0.86	2.04	2.896 (14)	179
C2—H2···O10^{i}	0.93	2.58	3.407 (7)	148
C11—H11···O6W	0.93	2.52	3.125 (7)	123
C13—H13C···O8^{ii}	0.96	2.47	3.227 (7)	136

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $-x, -y+2, -z+2$; (iv) $-x+2, -y+1, -z+1$; (v) $-x+1, -y+1, -z+1$.

O—H···O hydrogen bonds between one of two coordinating water molecules (O5W) and the acetate O1 atom in an $R_2^2(8)$ manner. The second coordinating water molecule (O6W) acts as hydrogen-atom donor, forming hydrogen bonds with the non-coordinating water molecule and the nitrate anion, as shown in Fig. 1. The acetate O atoms act as acceptors in the hydrogen bonds with the HN groups of adjacent complex cation. Furthermore, the non-coordinating water molecule forms hydrogen bonds to the nitrate anions. There are also some C—H···O contacts, which contribute to the crystal architecture and may be considered as weak hydrogen bonds (Fig. 2, Table 2).

4. Database survey

The ligand 1-(pyridin-2-ylmethylidene)-2-(pyridin-2-yl)hydrazine has been widely used in coordination chemistry. The current release of the CSD (Version 5.38, November 2016 + 1 update; Groom *et al.*, 2016) gave 16 hits. Six examples of complexes of the above ligand with *f*-block metal ions are known from the literature (Baraniak *et al.*, 1976; Ndiaye-Gueye, Dieng, Thiam, Sow *et al.*, 2017; Ndiaye-Gueye, Dieng, Thiam, Lo *et al.*, 2017; Ndiaye-Gueye, Dieng, Lo *et al.*, 2017). The other entries are related to complexes with *p*- and *d*-block metal ions. Structures are available for Ca^{2+} (Vantomme *et al.*, 2014), Cu^{2+} (Mesa *et al.*, 1988, 1989; Rojo *et al.*, 1988; Ainscough *et al.*, 1996; Chowdhury *et al.*, 2009; Mukherjee *et al.*, 2010; Chang *et al.*, 2011), Co^{2+} (Gerloch *et al.*, 1966), Ni^{2+} (Chiumia *et al.*, 1999) and Zn^{2+} (Dumitru *et al.*, 2005). In 15 cases, the ligand acts in a tridentate mode through the soft nitrogen atoms of two pyridine rings and the imino function. The hard protonated nitrogen atom remains non-coordinating in all known complexes.

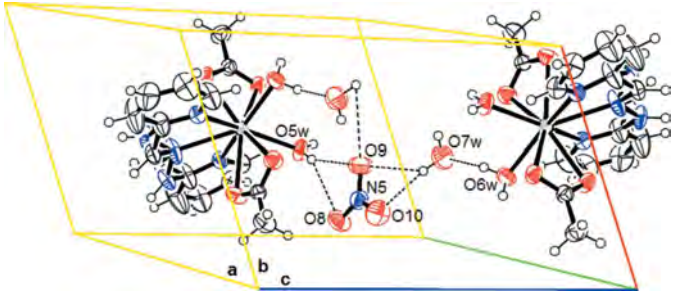


Figure 2
The packing showing the hydrogen bonds as dashed lines.

Table 3
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	$[Tb(C_2H_3O_2)_2(C_{11}H_{10}N_4)(H_2O)_2]$-$NO_3{\cdot}H_2O$
M_r	591.29
Crystal system, space group	Triclinic, $P\overline{1}$
Temperature (K)	293
a, b, c (Å)	7.9184 (7), 11.7686 (10), 12.5196 (10)
α, β, γ (°)	78.981 (7), 73.965 (7), 72.222 (8)
V (Å^3)	1060.45 (16)
Z	2
Radiation type	Mo $K\alpha$
μ (mm^{-1})	3.40
Crystal size (mm)	0.08 × 0.07 × 0.05
Data collection	
Diffractometer	Bruker Kappa APEXII CCD
Absorption correction	Multi-scan (*SADABS*; Bruker, 2016)
T_{min}, T_{max}	0.230, 1.000
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	15646, 5172, 4355
R_{int}	0.069
(sin $\theta/\lambda)_{max}$ (Å^{-1})	0.706
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.039, 0.083, 0.97
No. of reflections	5172
No. of parameters	314
No. of restraints	7
H-atom treatment	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å^{-3})	1.12, −1.58

Computer programs: *APEX3* and *SAINT* (Bruker, 2016), *SHELXT* (Sheldrick, 2015*a*), *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015*b*) and *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012).

5. Synthesis and crystallization

A mixture of 2-hydrazinopyridine (1 mmol) and 2-pyridinecarbaldehyde (1 mmol) in ethanol (15 mL) was stirred under reflux during 30 min. A mixture of sodium acetate (3 mmol) and $Tb(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (1 mmol) in ethanol (10 mL) was added to the solution. The mixture was stirred for 30 min and the resulting yellow solution was filtered and the filtrate was kept at 298 K. A yellow powder appeared after one day and was collected by filtration. $[C_{15}H_{20}TbN_4O_6]NO_3{\cdot}H_2O$. Yield 62%. Analysis calculated C, 30.47; H, 3.75; N, 11.84. Found: C, 30.42; H, 3.69; N, 11.89%. μ_{eff} (μB): 2.51. Λ_M (S cm^2 mol^{-1}): 90. IR (cm^{-1}): 3225, 1588, 1575, 1558, 1445,1365, 820. δ_H (250 MHz, DMSO-d_6) 11.21 (H, *s*, H-N-N); 8.54 (1H, *s*, H-Py); 8.16 (1H, H-Py); 8.10 (1H, *s*, H—C═N); 8.01 (1H, *d*, J = 7.50 Hz, H-Py); 7.81 (1H, *d*, J = 8 Hz, H-Py); 7.69 (1H, *d*, J = 8Hz, H-Py); 7.35 (2H, *d*, J = 8 Hz, H-Py); 6.83 (1H, *s*, H-Py); 4.722 (*s*, broad, H_2O). δ_C (250 MHz, DMSO-d_6): 106.526 (C-8), 115.559 (C-

10), 118.845 (C-4), 122.912 (C-2), 136.465 (C-3), 138.015 (C-9), 139.171 (C-6), 147.804 (C-11).

6. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 3. H atoms of the water molecules were located in difference-Fourier maps. The O—H distances involving the O5*W* and O7*W* water molecules were restrained to 0.82 (2) Å, those involving O6*W* were constrained using the AFIX 7 instruction. Other H atoms (CH and CH_3 groups) were positioned geometrically and refined using a riding model with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ (1.5 for CH_3 groups). The chain bridging the two pyridine rings was found to be disordered. This disorder may be explained by the fact that the sequence of atoms C(py)—CH═N—NH—C(py) overlaps with the sequence C(py)—NH—N=CH—C(py), meaning two orientations for the ligand. For the refinement, we assumed that the C atom of CH group from one chain is situated nearby the N atom of NH group from the second chain, and the same relates inversely, whereas the imino N atoms of both chains occupy the same position. The occupancy factors were refined to a 0.52 (3):0.48 (3) ratio.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Sonatel Foundation for financial support.

References

Ainscough, E. W., Brodie, A. M., Ingham, S. L. & Waters, J. M. (1996). *Inorg. Chim. Acta*, **249**, 47–55.
Baraniak, E., Bruce, R. S. L., Freeman, H. C., Hair, N. J. & James, J. (1976). *Inorg. Chem.* **15**, 2226–2230.
Binnemans, K. (2005). *Rare-Earth Beta-Diketonates*, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 35, ch. 225, edited by K. A. Gschneidner Jr, J.-C. G. Bünzli & V. K. Pecharsky, pp. 107–272. Amsterdam: Elsevier.
Bruker (2016). *APEX3*, *SADABS* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
Carcelli, M., Ianelli, S., Pelagatti, P., Pelizzi, G., Rogolino, D., Solinas, C. & Tegoni, M. (2005). *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 903–911.
Chang, M., Kobayashi, A., Chang, H.-C., Nakajima, K. & Kato, M. (2011). *Chem. Lett.* **40**, 1335–1337.
Chen, Sh., Fan, R.-Q., Gao, S., Wang, X. & Yang, Y.-L. (2013). *J. Lumin.* **149**, 75–85.
Chiumia, G. C., Craig, D. C., Phillips, D. J., Rae, A. D. & Kaifi, F. M. Z. (1999). *Inorg. Chim. Acta*, **285**, 297–300.
Chowdhury, S., Mal, P., Basu, C., Stoeckli–Evans, H. & Mukherjee, S. (2009). *Polyhedron*, **28**, 3863–3871.
Cristóvão, B. & Hnatejko, Z. (2015). *J. Mol. Struct.* **1088**, 50–55.
Dumitru, F., Petit, E., van der Lee, A. & Barboiu, M. (2005). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4255–4262.
Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
Gerloch, M. (1966). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1317–1325.
Gregório, T., Rüdiger, A. L., Nunes, G. G., Soares, J. F. & Hughes, D. L. (2015). *Acta Cryst.* E**71**, 65–68.
Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. (2016). *Acta Cryst.* B**72**, 171–179.
Lahoud, M. G., Frem, R. C. G., Gálico, D. A., Bannach, G., Nolasco, M. M., Ferreira, R. A. S. & Carlos, L. D. (2016). *J. Lumin.* **170**, 357–363.
Mesa, J. L., Arriortua, M. I., Lezama, L., Pizarro, J. L., Rojo, T. & Beltran, D. (1988). *Polyhedron*, **7**, 1383–1388.
Mesa, J. L., Rojo, T., Arriortua, M. L., Villeneuve, G., Folgado, J. V., Beltran-Porter, A. & Beltran-Porter, D. (1989). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 53–56.
Mukherjee, S., Chowdhury, S., Chattopadhyay, A. P. & Stoeckli-Evans, H. (2010). *Polyhedron*, **29**, 1182–1188.
Ndiaye-Gueye, M., Dieng, M., Lo, D., Thiam, I. E., Barry, A. H., Gaye, M., Sall, A. S. & Retailleau, P. (2017). *Eur. J. Chem.* **8**, 137–143.
Ndiaye-Gueye, M., Dieng, M., Thiam, I. E., Lo, D., Barry, A. H., Gaye, M. & Retailleau, P. (2017). *S. Afr. J. Chem.* **70**, 8–15.
Ndiaye-Gueye, M., Dieng, M., Thiam, I. E., Sow, M. M., Gueye-Sylla, R., Barry, A. H., Gaye, M. & Retailleau, P. (2017). *Rev. Roum. Chim.* **62**, 35–41.
Neves, A., Erthal, S. M. D., Vencato, I., Ceccato, A. S., Mascarenhas, Y. P., Nascimento, O. R., Horner, M. & Batista, A. A. (1992). *Inorg. Chem.* **31**, 4749–4755.
Rojo, T., Mesa, J. L., Arriortua, M. I., Savariault, J. M., Galy, J., Villeneuve, G. & Beltran, D. (1988). *Inorg. Chem.* **27**, 3904–3911.
Schwingel, E. W., Arend, K., Zarling, J., Neves, A. & Szpoganicz, B. (1996). *J. Braz. Chem. Soc.* **7**, 31–37.
Sheldrick, G. M. (2015*a*). *Acta Cryst.* A**71**, 3–8.
Sheldrick, G. M. (2015*b*). *Acta Cryst.* C**71**, 3–8.
Vantomme, G., Hafezi, N. & Lehn, J.-M. (2014). *Chem. Sci.* **5**, 1475–1483.
Zhang, Y., Wei, W., Das, G. K. & Yang Tan, T. T. (2014). *J. Photochem. Photobiol. Photochem. Rev.* **20**, 71–96.

supporting information

Acta Cryst. (2017). E**73**, 1121-1124 [https://doi.org/10.1107/S2056989017009653]

Crystal structure of bis(acetato-κ^2O,O')diaqua[1-(pyridin-2-ylmethylidene-κN)-2-(pyridin-2-yl-κN)hydrazine-κN^1]terbium(III) nitrate monohydrate

NDiaye Mbossé Gueye, Dieng Moussa, Elhadj Ibrahima Thiam, Aliou Hamady Barry, Mohamed Gaye and Pascal Retailleau

Computing details

Data collection: *APEX3* (Bruker, 2016); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2016); data reduction: *SAINT* (Bruker, 2016); program(s) used to solve structure: *SHELXT* (Sheldrick, 2015a); program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015b); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015b).

Bis(acetato-κ^2O,O')diaqua[1-(pyridin-2-ylmethylidene-κN)-2-(pyridin-2-yl-κN)hydrazine-κN^1]terbium(III) nitrate monohydrate

Crystal data

$[Tb(C_2H_3O_2)_2(C_{11}H_{10}N_4)(H_2O)_2]NO_3 \cdot H_2O$
$M_r = 591.29$
Triclinic, $P\overline{1}$
$a = 7.9184$ (7) Å
$b = 11.7686$ (10) Å
$c = 12.5196$ (10) Å
$\alpha = 78.981$ (7)°
$\beta = 73.965$ (7)°
$\gamma = 72.222$ (8)°
$V = 1060.45$ (16) Å^3
$Z = 2$
$F(000) = 584$
$D_x = 1.852$ Mg m^{-3}
Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å
Cell parameters from 9920 reflections
$\theta = 2.4$–$28.6°$
$\mu = 3.40$ mm^{-1}
$T = 293$ K
Prismatic, yellow
0.08 × 0.07 × 0.05 mm

Data collection

Bruker Kappa APEXII CCD diffractometer
Radiation source: fine-focus sealed tube
Detector resolution: 9 pixels mm^{-1}
CCD scans
Absorption correction: multi-scan (SADABS; Bruker, 2016)
$T_{min} = 0.230$, $T_{max} = 1.000$
15646 measured reflections
5172 independent reflections
4355 reflections with $I > 2\sigma(I)$
$R_{int} = 0.069$
$\theta_{max} = 30.1°$, $\theta_{min} = 4.2°$
$h = -10 \rightarrow 11$
$k = -16 \rightarrow 14$
$l = -17 \rightarrow 16$

Refinement

Refinement on F^2
Least-squares matrix: full
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.039$
$wR(F^2) = 0.083$
$S = 0.97$
5172 reflections
314 parameters
7 restraints
Primary atom site location: structure-invariant direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier map	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0354P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites	$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.002$
H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement	$\Delta\rho_{max} = 1.12$ e Å^{-3}
	$\Delta\rho_{min} = -1.58$ e Å^{-3}

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	x	*y*	*z*	U_{iso}*/U_{eq}	Occ. (<1)
Tb1	0.57850 (2)	0.62098 (2)	0.74087 (2)	0.02775 (8)	
O1	0.3829 (4)	0.5115 (3)	0.8860 (2)	0.0386 (7)	
O2	0.3445 (4)	0.5452 (3)	0.7157 (3)	0.0425 (7)	
O3	0.6931 (4)	0.7991 (3)	0.7223 (3)	0.0440 (7)	
O4	0.8873 (4)	0.6407 (3)	0.6551 (3)	0.0497 (8)	
O5W	0.6728 (5)	0.6114 (3)	0.9059 (3)	0.0431 (7)	
H5WA	0.650 (8)	0.577 (4)	0.969 (2)	0.065*	
H5WB	0.705 (7)	0.670 (3)	0.903 (4)	0.065*	
O6W	0.3256 (4)	0.7749 (3)	0.8163 (3)	0.0473 (8)	
H6WA	0.359185	0.817289	0.851388	0.071*	
H6WB	0.243852	0.743930	0.862435	0.071*	
O7W	0.3776 (6)	0.9555 (4)	0.8901 (4)	0.0793 (14)	
H7WA	0.308 (7)	0.988 (7)	0.944 (4)	0.119*	
H7WB	0.480 (5)	0.925 (7)	0.901 (6)	0.119*	
O8	−0.0192 (5)	0.7371 (3)	0.8970 (4)	0.0629 (10)	
O9	−0.2955 (5)	0.8218 (4)	0.9709 (4)	0.0666 (11)	
O10	−0.0942 (6)	0.9208 (4)	0.9267 (4)	0.0735 (12)	
N1	0.7632 (5)	0.3976 (3)	0.7525 (3)	0.0368 (8)	
N2	0.7066 (6)	0.5259 (4)	0.5591 (3)	0.0547 (11)	
N3	0.4996 (5)	0.7501 (3)	0.5616 (3)	0.0362 (8)	
N4	0.858 (3)	0.4265 (11)	0.5572 (9)	0.043 (4)	0.48 (3)
H4N	0.946967	0.413835	0.499405	0.051*	0.48 (3)
N5	−0.1358 (5)	0.8281 (4)	0.9303 (4)	0.0440 (9)	
C1	0.7881 (6)	0.3285 (4)	0.8487 (4)	0.0437 (10)	
H1	0.726961	0.361070	0.915405	0.052*	
C2	0.8978 (8)	0.2133 (5)	0.8545 (5)	0.0564 (13)	
H2	0.906526	0.168655	0.923565	0.068*	
C3	0.9929 (10)	0.1656 (6)	0.7589 (6)	0.081 (2)	
H3	1.071840	0.088663	0.760515	0.097*	
C4	0.9705 (12)	0.2330 (6)	0.6591 (6)	0.112 (3)	
H4	1.034318	0.201991	0.591967	0.134*	
C5	0.8520 (8)	0.3480 (5)	0.6585 (4)	0.0620 (15)	
C6	0.712 (3)	0.5933 (16)	0.4644 (13)	0.041 (3)	0.48 (3)

H6	0.804961	0.573789	0.401055	0.049*	0.48 (3)
C7	0.5569 (8)	0.7066 (5)	0.4646 (4)	0.0549 (13)	
C8	0.5096 (12)	0.7717 (7)	0.3673 (5)	0.095 (3)	
H8	0.548346	0.736391	0.301208	0.114*	
C9	0.4057 (9)	0.8881 (6)	0.3695 (6)	0.0730 (18)	
H9	0.375238	0.933981	0.304892	0.088*	
C10	0.3486 (9)	0.9347 (5)	0.4675 (6)	0.0726 (17)	
H10	0.276887	1.013352	0.472204	0.087*	
C11	0.3980 (9)	0.8641 (5)	0.5604 (5)	0.0653 (16)	
H11	0.357923	0.897893	0.627291	0.078*	
C12	0.8521 (5)	0.7497 (4)	0.6718 (4)	0.0337 (9)	
C13	0.9806 (7)	0.8089 (5)	0.6350 (5)	0.0532 (13)	
H13A	0.925944	0.891305	0.611002	0.080*	
H13B	1.070322	0.772725	0.573214	0.080*	
H13C	1.038015	0.805322	0.694267	0.080*	
C14	0.2996 (6)	0.5032 (4)	0.8165 (4)	0.0358 (9)	
C15	0.1467 (7)	0.4436 (5)	0.8522 (5)	0.0532 (13)	
H15A	0.053392	0.483710	0.910406	0.080*	
H15B	0.192431	0.360901	0.879482	0.080*	
H15C	0.096670	0.448175	0.789338	0.080*	
C6A	0.782 (3)	0.4094 (12)	0.5581 (11)	0.039 (3)	0.52 (3)
H6A	0.790310	0.368827	0.499134	0.046*	0.52 (3)
N4A	0.638 (3)	0.5818 (11)	0.4654 (10)	0.043 (4)	0.52 (3)
H4NA	0.643634	0.543027	0.412190	0.052*	0.52 (3)

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Tb1	0.02887 (12)	0.03134 (13)	0.02209 (11)	−0.00834 (8)	−0.00363 (8)	−0.00384 (8)
O1	0.0436 (16)	0.0513 (19)	0.0251 (15)	−0.0198 (14)	−0.0081 (13)	−0.0027 (14)
O2	0.0512 (18)	0.057 (2)	0.0283 (16)	−0.0294 (16)	−0.0129 (14)	0.0028 (15)
O3	0.0420 (17)	0.0430 (18)	0.046 (2)	−0.0133 (14)	−0.0061 (15)	−0.0061 (15)
O4	0.0369 (17)	0.052 (2)	0.051 (2)	−0.0125 (15)	0.0051 (15)	−0.0068 (17)
O5W	0.061 (2)	0.051 (2)	0.0276 (16)	−0.0307 (16)	−0.0136 (15)	0.0012 (14)
O6W	0.0379 (16)	0.0488 (19)	0.052 (2)	−0.0117 (14)	0.0042 (15)	−0.0190 (17)
O7W	0.063 (3)	0.073 (3)	0.102 (4)	0.002 (2)	−0.016 (3)	−0.049 (3)
O8	0.055 (2)	0.049 (2)	0.075 (3)	−0.0056 (18)	0.0004 (19)	−0.020 (2)
O9	0.042 (2)	0.073 (3)	0.082 (3)	−0.0155 (19)	−0.0052 (19)	−0.016 (2)
O10	0.084 (3)	0.051 (2)	0.093 (3)	−0.029 (2)	−0.017 (2)	−0.012 (2)
N1	0.0383 (19)	0.038 (2)	0.032 (2)	−0.0072 (16)	−0.0093 (15)	−0.0028 (16)
N2	0.077 (3)	0.042 (2)	0.025 (2)	0.009 (2)	−0.008 (2)	−0.0065 (18)
N3	0.0401 (19)	0.0336 (19)	0.033 (2)	−0.0116 (16)	−0.0075 (16)	0.0009 (16)
N4	0.049 (8)	0.037 (6)	0.028 (5)	−0.005 (5)	0.009 (5)	−0.005 (4)
N5	0.046 (2)	0.042 (2)	0.046 (2)	−0.0120 (19)	−0.0131 (18)	−0.0086 (19)
C1	0.053 (3)	0.042 (3)	0.036 (3)	−0.016 (2)	−0.010 (2)	0.003 (2)
C2	0.071 (3)	0.046 (3)	0.052 (3)	−0.014 (3)	−0.027 (3)	0.011 (3)
C3	0.097 (5)	0.049 (3)	0.067 (4)	0.024 (3)	−0.023 (4)	−0.002 (3)
C4	0.152 (7)	0.065 (4)	0.055 (4)	0.056 (5)	−0.011 (4)	−0.015 (3)

C5	0.082 (4)	0.047 (3)	0.032 (3)	0.014 (3)	−0.007 (3)	−0.007 (2)
C6	0.045 (8)	0.046 (7)	0.026 (6)	−0.002 (7)	−0.005 (6)	−0.010 (5)
C7	0.074 (4)	0.050 (3)	0.032 (3)	−0.005 (3)	−0.017 (2)	0.003 (2)
C8	0.153 (7)	0.074 (4)	0.036 (3)	0.014 (5)	−0.040 (4)	−0.003 (3)
C9	0.094 (5)	0.064 (4)	0.058 (4)	−0.011 (3)	−0.041 (4)	0.016 (3)
C10	0.089 (4)	0.046 (3)	0.067 (4)	−0.001 (3)	−0.024 (3)	0.013 (3)
C11	0.085 (4)	0.044 (3)	0.048 (3)	0.004 (3)	−0.011 (3)	−0.002 (3)
C12	0.031 (2)	0.044 (2)	0.024 (2)	−0.0123 (18)	−0.0048 (17)	0.0010 (18)
C13	0.055 (3)	0.055 (3)	0.045 (3)	−0.027 (3)	0.001 (2)	0.006 (2)
C14	0.039 (2)	0.039 (2)	0.030 (2)	−0.0115 (19)	−0.0073 (18)	−0.0023 (19)
C15	0.049 (3)	0.069 (4)	0.049 (3)	−0.031 (3)	−0.013 (2)	0.002 (3)
C6A	0.046 (7)	0.037 (6)	0.032 (5)	−0.012 (5)	−0.001 (5)	−0.013 (4)
N4A	0.067 (10)	0.039 (5)	0.029 (5)	−0.009 (6)	−0.026 (6)	−0.006 (4)

Geometric parameters (Å, º)

Tb1—O5W	2.357 (3)	N4—C5	1.417 (12)
Tb1—O6W	2.362 (3)	N4—H4N	0.8600
Tb1—O2	2.401 (3)	C1—C2	1.370 (7)
Tb1—O4	2.447 (3)	C1—H1	0.9300
Tb1—O3	2.476 (3)	C2—C3	1.349 (9)
Tb1—O1	2.476 (3)	C2—H2	0.9300
Tb1—N2	2.542 (4)	C3—C4	1.371 (10)
Tb1—N3	2.574 (4)	C3—H3	0.9300
Tb1—N1	2.588 (4)	C4—C5	1.392 (8)
Tb1—C14	2.812 (4)	C4—H4	0.9300
Tb1—C12	2.865 (4)	C5—C6A	1.484 (14)
Tb1—Tb1^{i}	6.5113 (7)	C6—C7	1.513 (17)
O1—C14	1.261 (5)	C6—H6	0.9300
O2—C14	1.259 (5)	C7—C8	1.390 (8)
O3—C12	1.256 (5)	C7—N4A	1.410 (13)
O4—C12	1.272 (6)	C8—C9	1.367 (9)
O5W—H5WA	0.819 (19)	C8—H8	0.9300
O5W—H5WB	0.800 (19)	C9—C10	1.345 (9)
O6W—H6WA	0.8617	C9—H9	0.9300
O6W—H6WB	0.8617	C10—C11	1.370 (8)
O7W—H7WA	0.82 (2)	C10—H10	0.9300
O7W—H7WB	0.81 (2)	C11—H11	0.9300
O8—N5	1.236 (5)	C12—C13	1.336 (6)
O9—N5	1.245 (5)	C13—H13A	0.9600
O10—N5	1.223 (5)	C13—H13B	0.9600
N1—C5	1.332 (6)	C13—H13C	0.9600
N1—C1	1.345 (6)	C14—C15	1.502 (6)
N2—C6	1.293 (17)	C15—H15A	0.9600
N2—C6A	1.319 (13)	C15—H15B	0.9600
N2—N4	1.393 (13)	C15—H15C	0.9600
N2—N4A	1.396 (13)	C6A—H6A	0.9300
N3—C7	1.317 (6)	N4A—H4NA	0.8600

N3—C11	1.337 (6)		
O5W—Tb1—O6W	85.06 (12)	C6A—N2—N4A	114.0 (9)
O5W—Tb1—O2	128.75 (11)	C6—N2—Tb1	119.8 (8)
O6W—Tb1—O2	82.50 (11)	C6A—N2—Tb1	121.7 (6)
O5W—Tb1—O4	81.62 (12)	N4—N2—Tb1	116.2 (6)
O6W—Tb1—O4	125.77 (11)	N4A—N2—Tb1	119.5 (6)
O2—Tb1—O4	142.99 (12)	C7—N3—C11	115.7 (4)
O5W—Tb1—O3	72.94 (11)	C7—N3—Tb1	121.4 (3)
O6W—Tb1—O3	73.67 (11)	C11—N3—Tb1	122.9 (3)
O2—Tb1—O3	146.48 (11)	N2—N4—C5	114.3 (9)
O4—Tb1—O3	52.15 (11)	N2—N4—H4N	122.8
O5W—Tb1—O1	75.65 (10)	C5—N4—H4N	122.8
O6W—Tb1—O1	76.13 (11)	O10—N5—O8	120.8 (4)
O2—Tb1—O1	53.11 (10)	O10—N5—O9	120.8 (4)
O4—Tb1—O1	146.94 (11)	O8—N5—O9	118.4 (4)
O3—Tb1—O1	137.72 (10)	N1—C1—C2	124.1 (5)
O5W—Tb1—N2	137.14 (13)	N1—C1—H1	117.9
O6W—Tb1—N2	137.52 (13)	C2—C1—H1	117.9
O2—Tb1—N2	73.60 (13)	C3—C2—C1	119.1 (5)
O4—Tb1—N2	69.39 (14)	C3—C2—H2	120.5
O3—Tb1—N2	109.07 (14)	C1—C2—H2	120.5
O1—Tb1—N2	113.20 (13)	C2—C3—C4	118.5 (5)
O5W—Tb1—N3	146.84 (11)	C2—C3—H3	120.8
O6W—Tb1—N3	78.75 (12)	C4—C3—H3	120.8
O2—Tb1—N3	77.73 (11)	C3—C4—C5	119.8 (6)
O4—Tb1—N3	84.69 (12)	C3—C4—H4	120.1
O3—Tb1—N3	74.79 (11)	C5—C4—H4	120.1
O1—Tb1—N3	126.77 (10)	N1—C5—C4	122.0 (5)
N2—Tb1—N3	62.34 (12)	N1—C5—N4	116.7 (6)
O5W—Tb1—N1	81.87 (12)	C4—C5—N4	119.5 (6)
O6W—Tb1—N1	149.42 (12)	N1—C5—C6A	115.0 (6)
O2—Tb1—N1	84.37 (11)	C4—C5—C6A	121.3 (7)
O4—Tb1—N1	79.43 (11)	N2—C6—C7	114.8 (11)
O3—Tb1—N1	127.41 (10)	N2—C6—H6	122.6
O1—Tb1—N1	73.90 (11)	C7—C6—H6	122.6
N2—Tb1—N1	62.72 (12)	N3—C7—C8	123.0 (5)
N3—Tb1—N1	124.96 (11)	N3—C7—N4A	117.3 (6)
O5W—Tb1—C14	102.28 (12)	C8—C7—N4A	118.4 (7)
O6W—Tb1—C14	77.74 (12)	N3—C7—C6	112.5 (8)
O2—Tb1—C14	26.47 (11)	C8—C7—C6	122.9 (8)
O4—Tb1—C14	156.49 (12)	C9—C8—C7	119.5 (6)
O3—Tb1—C14	151.29 (12)	C9—C8—H8	120.3
O1—Tb1—C14	26.64 (11)	C7—C8—H8	120.3
N2—Tb1—C14	93.73 (14)	C10—C9—C8	118.3 (6)
N3—Tb1—C14	102.27 (12)	C10—C9—H9	120.9
N1—Tb1—C14	78.22 (12)	C8—C9—H9	120.9
O5W—Tb1—C12	76.23 (12)	C9—C10—C11	118.8 (6)

O6W—Tb1—C12	99.55 (12)	C9—C10—H10	120.6
O2—Tb1—C12	154.91 (11)	C11—C10—H10	120.6
O4—Tb1—C12	26.23 (12)	N3—C11—C10	124.7 (6)
O3—Tb1—C12	25.92 (11)	N3—C11—H11	117.6
O1—Tb1—C12	151.81 (11)	C10—C11—H11	117.6
N2—Tb1—C12	89.05 (14)	O3—C12—O4	117.7 (4)
N3—Tb1—C12	78.17 (11)	O3—C12—C13	121.8 (5)
N1—Tb1—C12	103.96 (12)	O4—C12—C13	120.5 (4)
C14—Tb1—C12	177.06 (12)	O3—C12—Tb1	59.5 (2)
O5W—Tb1—Tb1^{i}	41.12 (8)	O4—C12—Tb1	58.2 (2)
O6W—Tb1—Tb1^{i}	81.29 (9)	C13—C12—Tb1	177.5 (4)
O2—Tb1—Tb1^{i}	87.80 (7)	C12—C13—H13A	109.5
O4—Tb1—Tb1^{i}	117.10 (9)	C12—C13—H13B	109.5
O3—Tb1—Tb1^{i}	110.91 (8)	H13A—C13—H13B	109.5
O1—Tb1—Tb1^{i}	34.82 (6)	C12—C13—H13C	109.5
N2—Tb1—Tb1^{i}	130.93 (10)	H13A—C13—H13C	109.5
N3—Tb1—Tb1^{i}	156.65 (8)	H13B—C13—H13C	109.5
N1—Tb1—Tb1^{i}	70.70 (8)	O2—C14—O1	119.8 (4)
C14—Tb1—Tb1^{i}	61.39 (9)	O2—C14—C15	119.2 (4)
C12—Tb1—Tb1^{i}	117.28 (8)	O1—C14—C15	120.9 (4)
C14—O1—Tb1	91.7 (3)	O2—C14—Tb1	58.2 (2)
C14—O2—Tb1	95.3 (2)	O1—C14—Tb1	61.7 (2)
C12—O3—Tb1	94.6 (3)	C15—C14—Tb1	177.2 (3)
C12—O4—Tb1	95.5 (2)	C14—C15—H15A	109.5
Tb1—O5W—H5WA	134 (4)	C14—C15—H15B	109.5
Tb1—O5W—H5WB	109 (4)	H15A—C15—H15B	109.5
H5WA—O5W—H5WB	113 (3)	C14—C15—H15C	109.5
Tb1—O6W—H6WA	110.0	H15A—C15—H15C	109.5
Tb1—O6W—H6WB	109.9	H15B—C15—H15C	109.5
H6WA—O6W—H6WB	108.8	N2—C6A—C5	114.7 (9)
H7WA—O7W—H7WB	112 (4)	N2—C6A—H6A	122.7
C5—N1—C1	116.4 (4)	C5—C6A—H6A	122.7
C5—N1—Tb1	119.4 (3)	N2—N4A—C7	115.0 (8)
C1—N1—Tb1	124.0 (3)	N2—N4A—H4NA	122.5
C6—N2—N4	112.9 (10)	C7—N4A—H4NA	122.5

Symmetry code: (i) −*x*+1, −*y*+1, −*z*+2.

Hydrogen-bond geometry (Å, º)

D—H···*A*	*D*—H	H···*A*	*D*···*A*	*D*—H···*A*
O5*W*—H5*WA*···O1^{i}	0.82 (2)	1.91 (2)	2.718 (4)	175 (6)
O5*W*—H5*WB*···O9^{ii}	0.80 (2)	2.12 (2)	2.849 (5)	153 (5)
O5*W*—H5*WB*···O3	0.80 (2)	2.48 (2)	2.874 (5)	112 (4)
O6*W*—H6*WA*···O7*W*	0.86	1.84	2.653 (5)	157
O6*W*—H6*WB*···O8	0.86	2.03	2.778 (5)	145
O7*W*—H7*WA*···O10^{iii}	0.82 (2)	2.16 (2)	2.975 (6)	172 (6)
O7*W*—H7*WB*···O9^{ii}	0.81 (2)	2.13 (2)	2.924 (6)	164 (8)

N4—H4*N*···O4^{iv}	0.86	2.11	2.938 (11)	163
N4*A*—H4*NA*···O2^{v}	0.86	2.04	2.896 (14)	179
C2—H2···O10^{i}	0.93	2.58	3.407 (7)	148
C11—H11···O6*W*	0.93	2.52	3.125 (7)	123
C13—H13*C*···O8^{ii}	0.96	2.47	3.227 (7)	136

Symmetry codes: (i) −*x*+1, −*y*+1, −*z*+2; (ii) *x*+1, *y*, *z*; (iii) −*x*, −*y*+2, −*z*+2; (iv) −*x*+2, −*y*+1, −*z*+1; (v) −*x*+1, −*y*+1, −*z*+1.