

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



ECOLE DOCTORALE :

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

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Laboratoire de Chimie de Coordination Organique

Année : 2019 N° d'ordre :

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie Moléculaire Option : Chimie Inorganique

Présentée par :

Thierno Moussa SECK

**Titre : Complexes de métaux 3d, 4f à partir de ligands symétriques et dissymétriques
dérivés du carbonohydrazide. Synthèse, détermination structurale et étude des
propriétés physiques.**

Soutenu le 17-01- 2020 devant le jury composé de :

Président :	Pr. Abdou Salam SALL	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar
Rapporteurs :	Pr. Aliou Hamady BARRY	Université de Nouakchott de Mauritanie
	Pr. Ass. Farba Bouyagui TAMBOURA	Université Alioune DIOP de Bambey
	Pr. Ass. Ibrahima El hadji THIAM	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar
Examineurs :	Pr. Mohamed Lamine GAYE	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar
	Dr. Valérie MARVAUD	Université Pierre et Marie Curie de Paris
	Pr. Ass. Mayoro DIOP	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar
Directeur de thèse :	Pr. Ousmane DIOUF	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar

IN MEMORIUM

Mes grands-pères : Demba Seydou SY et Yero SECK

Ma grand-mère : Racky BA

Mes oncles : Abda SY et Moussa LOM

Mes tantes : Hapssa HANNE, Aminata SY et Awo Daouda TALL

Je ne cesse de prier afin qu'ALLAH les accueille dans son paradis éternel.

DÉDICACES

A ma mère, le printemps de ma vie, mon Père, ma patience sucrée.

A mes sœurs, Binta SECK, Racky SECK, Ouleye SECK et Dieynaba SECK et mes frères Ass Bamba SECK, Amadou SECK, Cheikhou oumar NDONGO, Mamoudou SECK et Laye SECK qui m'ont beaucoup soutenu, Je vous aime très fort.

A mes pères Samba SECK et Amadou (Directeur I. T. A) et leurs familles.

A mes oncles Djiby SY, Daouda SY, Moussa SY, Ablaye SY pour leur soutien affectif et moral.

A Amadou Malick TALL, sa femme Maly TALL, Abou Ibra TALL, Moussa Ibra Tall, Ibrahima Bokhoum et Djiby THIAM, Ablaye THIAM qui sont toujours présents à mes côtés surtout les moments difficiles.

A mes grands-pères Djiby TALL, Ibrahima TALL, Thierno moussa TALL, Daouda TALL, Ysmaila TALL.

A mes grands-mères Hawo Abou TALL, Thilo LOME, Dieyna DIALLO

A tous les membres de la famille TALL, SY, SECK et THIAM.

A mes tantes et particulièrement Thilo TALL et Bintou BADJI pour ses soutiens sans failles.

A ma fille Oumou Gaye, Kiné TALL, Dieynaba TALL, Oumou Ndiaye

A koudy BA et sa famille.

A Moussa DIALLO, Oussou, Dicko DIALLO, Mamadou DIALLO et Adama FALL

*A tous les membres et mes collègues joueurs de l'ASC **Takander** ou j'ai emporté beaucoup de trophées en particulier Maguaye BARRY.*

A mes Amis en particulier Bocandé, Babacar LY, Khalifa SOW et Adama GAYE.

*A tous les membres de la **Feddé Rendubbe Mijo**.*

A tous mes Amis d'enfance

A tous ceux qui m'ont enseigné en particulier Masser FALL et Mouhamed Lamine DIONGUE.

A tous ceux qui m'ont aidé ou soutenu

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je rends grâce à dieu de m'avoir donné la santé, la patience et le courage d'affronter les difficultés de la vie quotidienne.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie de Coordination Organique (L.C.C.O.) du département de chimie de l'université Cheikh Anta Diop de Dakar dont le responsable est le professeur Mohamed Lamine Gaye que je remercie du fond du cœur pour m'avoir accueilli dans le laboratoire et porté un regard paternel sur ma personne. Professeur, je prie ALLAH pour qu'il vous accorde longue vie, santé, prospérité et beaucoup de bonheur avec votre famille.

Ce travail a été effectué sous la direction de Messieurs les Professeurs Ousmane DIOUF et Ibrahima El-hadji. THIAM, Professeur Assimilé à l'université Cheikh Anta Diop de Dakar, je tiens à les remercier chaleureusement pour leur rigueur scientifique, leur disponibilité durant ces quatre dernières années et pour l'attention qu'ils ont portée à l'avancement de ce travail ainsi qu'à la rédaction de cette thèse. Monsieur le Professeur Ousmane DIOUF est plus qu'un encadreur mais un parent, sa maison où je passais chaque semaine était comme la mienne. Que LE TOUT PUISSANT vous garde aussi longtemps que possible avec une santé infaillible pour vous et pour toute votre famille. Monsieur Ibrahima El-hadji. THIAM m'avait encadré en Master II, c'est lui qui a guidé mes premiers pas au labo. Il m'a appris et aidé à résoudre certaines structures cristallographiques. Je prie que LE TOUT PUISSANT vous accorde une longue vie.

Je prie que LE TOUT PUISSANT pour qu'il vous accorde une longue vie et une bonne santé ainsi qu'à ta famille.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury qui ont accepté de juger ce travail :

Monsieur Abdou Salam SALL, ancien Recteur de l'université Cheikh Anta DIOP d Dakar et professeur a la faculté des Sciences et techniques qui me fait l'honneur de présider le Jury de thèse malgré son emploi temps chargé. Sa contribution combat sans faille pour la bonne santé de la recherche dans les universités sénégalais et africain ne nous échappe pas. Puis Dieu vous prêter longue vie et bonne santé.

Je remercie également messieurs, Aliou Hamady BARRY, Farba Bouyagui TAMBOURA pour avoir bien voulu accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs.

Mes remerciement vont aussi a l'endroit du professeur Mohamed Lamine GAYE, qui a accepté de participer a ce jury en qualité d'examineur. Mais aussi d'avoir contribué à ma formation scientifique et de me donner gout à la chimie organique. Je tiens aussi à le remercier

pour sa disponibilité et ses conseils. Je lui souhaite beaucoup de bonheur. J'adresse mes plus chaleureux remerciements aux professeurs Valerie MARVAUD, Directeur de recherche de l'université Pierre et Marie Curie et Mayoro DIOP pour avoir accepté de juger ce travail en qualité d'examineur mais aussi pour la réalisation de cette thèse.

J'en profite également pour remercier toutes les personnes formidables que j'ai eu à côtoyer tous les jours, pour les discussions plaisantes que nous avons pu avoir. Un grand merci est réservé aux docteurs et futur(e)s docteurs de notre laboratoire :

*Je n'oublierai pas **Monsieur Mamour SARR**, mon cher ami et docteur, notre chemin a commencé depuis le CEM de Keur Massar et continue au département pour finir au Département de Chimie de la F.S. T, au cours duquel nous avons vécu des larmes et des fou-rires. Je lui souhaite beaucoup de réussite et une bonne continuation.*

Un grand merci à Monsieur Cheikh NDOYE, futur docteur avec qui j'ai partagé ce laboratoire pendant quatre ans.

Un énorme merci à Monsieur Djiby LO qui a consacré énormément de temps à m'expliquer l'utilisation de plusieurs logiciels. Grâce à ses conseils j'ai pu comprendre beaucoup de choses qui me serviront à l'avenir au quotient et dans mon futur professionnel.

Un grand merci à Monsieur Mouhamed Moustapha SOW, Maître Assistant à l'université Alioune DIOP de Bambey pour ses conseils, la correction du document, son soutien inestimable et ses prières.

Je remercie vivement Madame FAYE qui est toujours présente à mes côtés.

Je remercie chaleureusement tous les professeurs, maitres conférences, maitres assistants, docteurs, doctorants et le personnel administratif et technique du département de chimie pour leurs encouragements.

Mes remerciements vont aussi :

A Dr Pascal Retailleau de l'Institut Chimique des Substances Naturelles (ICSN) à Gif sur Yvette et au Professeur Renauld d'université d'Aix Marseille pour leurs aides à l'enregistrement de certaines structures cristallographiques.

Aux Professeurs, Samba Yande DIENG, Abdou Salam SALL, Madame Moussoukhoye Sissokho DIOP, je dis merci beaucoup

A Amadou Malick TALL, un homme incroyable, Je pense grâce à ces conseils avoir compris beaucoup de choses dans ma vie.

Que tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cette thèse, d'une manière directe ou indirecte, soient très sincèrement remerciés. Je souhaite que la lecture qui s'offre à leur curiosité leur procure la satisfaction qu'ils espéraient.

Dédicaces et remerciements

*Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille : votre tendresse, votre amour et votre confiance me portaient et me guidaient tous les jours. **Maman**, le printemps de ma vie. **Papa**, ma patience sucrée. Merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui.*

Table de matière

Introduction générale.....
Chapitre 1 : Etude bibliographique.....	5
I. Introduction.....	6
II. La méthode étape par étape (building-block).....	6
II.1. Synthèse des complexes homopolynucléaires.....	6
II.2. Synthèse des complexes hétéropolynucléaires.....	12
III. Méthode auto-assemblage ou bottom up.....	20
III.1. Synthèse des architectures carrées et rectangles grilles auto-assemblés.....	22
III.2. Complexes polynucléaires chirale auto-assemblés.....	23
Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation des ligands monocarbonohyrazides et dicarbonohyrazones symétriques et dissymétriques.....	33
I. Introduction.....	34
II. Partie expérimentale.....	38
II.1. Synthèse du ligand N, N'-1,5-bis(2'-acétylpyridinyl)carbonohydrazone (H ₂ L _A).....	39
II.2. Synthèse du ligand N, N'-1,5-bis (pyridylméthylidène)carbonohydrazone (H ₂ L _B).....	40
II.3. Synthèse du ligand 1-(1'-pyridylméthylidène)carbonohydrazone (H ₄ L _C).....	41
II.4. Synthèse du ligand 1-(pyridylméthylidène)carbonohydrazone (H ₄ L _D).....	42
II.5. Synthèse du ligand 1-(2'-hydroxybenzylidène)-5-(1'-pyridylethylidène)carbonohydrazone (H ₃ L _E)....	43
II.6. Synthèse du ligand 1-(2'-hydroxy-3-méthoxybenzylidène)-5-(1'-pyridylethylidène)carbonohydrazone (H ₃ L _F)	44
II.7. Synthèse du ligand 1-(pyridylméthylidène)-5-(1'-pyridylethylidène)carbonohydrazone (H ₂ L _G).....	45
III. Résultats et discussions.....	46
III.1. Etude structural ligand H ₂ L _A	46
III.2. Etude structural du ligand H ₂ L _B	53
III.3. Etude structurale du ligand H ₄ L _C	59
III.4. Etude structurale du ligand H ₄ L _D	64
III.5. Etude du ligand H ₃ L _E	67
III.6. Etude du ligand H ₃ L _F	73
III.7. Etude structurale du ligand H ₂ L _G	80
IV. Conclusion.....	84

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation des complexes de métaux de transition 3d à partir des ligands monocarbonohyrazides H_4L_C et H_4L_D90

I.	Introduction.....	91
II.	Partie expérimentale.....	92
II.1.	Synthèse des complexes de métaux de transition à partir du ligand H_4L_C	92
II.2.	Synthèse des complexes de métaux de transition à partir du ligand H_4L_D	93
III.	Résultats et Discussions.....	94
III.1.	Etude structurale des complexes du ligand H_4L_C	94
III.1.1.	Etudes spectroscopiques, conductimétrique et magnétique à la température ambiante ..	94
III.1.2.	Etude par diffraction aux rayons X du complexe $[Mn_2(H_4L_C)_2(H_2O)_4] \cdot 4Cl$	103
III.1.3.	Structures proposées des complexes C_2 , C_3 et C_4	108
III.2.	Etude des complexes derivant du ligand H_4L_D	109
III.2.1.	Etude spectroscopique, conductimétrique et magnétique à la température ambiante	109
III.2.2.	Etude cristallographique du complexe $[Co(H_4L_D)(H_2O)_2(NO_3)] \cdot NO_3$	114
III.2.3.	Structures proposées pour les complexes D_1 , D_2 et D_3	119
III.3.	Etude des propriétés magnétique du complexe $[Mn_2(H_4L_C)_2(H_2O)_2] \cdot 4Cl$	120
IV.	Conclusion.....	122

Chapitre 4 : Synthèse et étude des complexes de metaux de transition derivant des ligands dicarbonohyrazones symetriques..... 127

I.	Introduction.....	128
II.	Partie expérimentale.....	129
II.1.	Synthèse des complexes de métaux de transition 3d à partir du ligand H_2L_A	129
II.2.	Synthèse des complexes de métaux de transition 3d à partir du ligand H_2L_B	131
III.	Résultats et Discussions.....	132
III.1.	Etude du complexe mononucléaire $[Mn(H_2L_A)(H_2O)Cl_2] (A_1)$	132
III.1.1.	Etudes spectroscopiques, conductimétrique et magnétique à la température ambiante	132
III.1.2.	Etude cristallographique du complexe $[Mn(H_2L_A)(H_2O)Cl_2] (A_1)$	134
III.2.	Etude des complexes dinucléaires de cuivre (II) (A_2) et de cobalt (III) (A_3).....	138
III.2.1.	Etudes spectroscopiques, conductimétrique et magnétique à la température ambiante.....	138
III.2.2.	Etude cristallographique du complexe $[Cu_2(HL_A)(H_2O)Cl_3] \cdot 2(H_2O) (A_2)$	142

III.2.3.	Etude des propriétés magnétiques à la température variable du complexe $[\text{Cu}_2(\text{HL}_A)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A_2)	148
III.2.4.	Etude cristallographique du complexe $[\text{Co}_2(\text{HL}_A)_2(\mu\text{-OH})]\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A_3)	150
III.2.5.	Etude des propriétés magnétiques à température variable du complexe $[\text{Co}_2(\text{HL}_A)_2(\mu\text{-OH})]\text{Cl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (A_3)	154
III.3.	Etude du complexe $[\text{Cu}_4(\text{HL}_A)_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}(\text{ClO}_4)_5] \cdot 3(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2(\text{CH}_3\text{OH})$ (A_4)	156
III.3.1.	Etudes spectroscopiques, conductimétrique et magnétique à température ambiante.....	156
III.3.2.	Etude cristallographique du complexe tétranucléaire de cuivre (II) A_4	159
III.4.	Etude des complexes tétranucléaires grilles carrées et rectangles.....	164
III.4.1.	Etudes spectroscopiques, conductimétrique et magnétique à la température ambiante.....	164
III.4.2.	Etude cristallographique des complexes A_5 et A_6	173
III.4.3.	Etude cristallographiques des complexes A_7 et A_8	180
III.4.4.	Etude cristalline du complexe A_9	187
III.4.5.	Etude cristallographique du complexe A_{10}	190
III.4.6.	Etude des propriétés fluorescences du complexe $[\text{Zn}_4(\text{HL}_A)_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	195
III.4.7.	Etude des propriétés magnétiques du complexe A_9	197
III.4.8.	Etude des propriétés magnétiques du complexe A_{10}	200
III.5.	Etude du complexe mononucléaire de manganèse dérivant du ligand H_2L_B	203
III.5.1.	Etudes spectroscopiques, conductimétrique et magnétique à la température ambiante.....	203
III.5.1.	Etude cristallographique du complexe $[[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}_B)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	205
III.6.	Etude du complexe tétranucléaire grille rectangle de nickel (II) dérivant du ligand H_2L_B	209
III.6.1.	Etude spectroscopiques, conductimétrique et magnétique à la température ambiante	209
III.6.2.	Etude cristallographique du complexe $[\text{Ni}_4(\text{HL}_B)_4]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B_2).....	211
III.6.3.	Etude des propriétés magnétiques du complexe $[\text{Ni}_4(\text{HL}_B)_4]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B_2).....	217
III.7.	Etude du complexe tétranucléaire de zinc (II) dérivant du ligand H_2L_B	219
III.7.1.	Etudes spectroscopiques, conductimétrique et magnétique à la température ambiante	219
III.7.2.	Etude cristallographique du complexe B_3	221

IV.	Conclusion	226
Chapitre 5 : Synthèse et étude des complexes avec les ligands dicarbonohydrzones dissymétriques H₃L_E, H₃L_F et H₂L_G.....235		
I.	Introduction.....	236
II.	Partie expérimental.....	238
II.1.	Synthèse des complexes de métaux de transition à partir du ligand H ₃ L _E	238
II.2.	Synthèse des complexes à partir du ligand H ₃ L _F	239
II.3.	Synthèse des complexes à partir du ligand H ₃ L _G	240
III.	Résultats et Discussions.....	241
III.1.	Etude des complexes dérivant du ligand H ₃ L _E	241
III.1.1.	Etudes spectroscopiques, conductimétrique et magnétique à la température ambiante	241
III.1.2.	Proposition des structures pour les complexes E ₁ , E ₂ et E ₃	249
III.2.	Etude des complexes dérivant du ligand H ₃ L _F	249
III.2.1.	Etudes spectroscopiques, conductimétriques et magnétique à la température ambiante	249
III.2.2.	Etude cristallographique du complexe [Cu ₂ (HL _F)(H ₂ O)Cl] ₂ ·2(ClO ₄)·H ₂ O	256
III.2.3.	Etude des propriétés magnétiques du complexe F ₁	261
III.2.4.	Proposition des structures pour les complexes F ₂ , F ₃ et F ₄	264
III.3.	Etude des complexes dérivant du ligand H ₂ L _G	265
III.3.1.	Etudes spectroscopiques, conductimétrique et magnétique à la température ambiante.....	265
III.3.2.	Etude cristallographique du complexe G ₃	270
III.3.3.	Etude cristallographique du complexe G ₂	275
III.3.4.	Etude des propriétés magnétiques du complexe G ₁	280
IV.	Conclusion	283
Chapitre 6 : Synthèse et étude des complexes de lanthanides dérivant des ligands dicarbonohydrzones symétriques H₂L_A et H₂L_B290		
I.	Introduction.....	291
II.	Partie expérimentale	292
II.1.	Synthèse du complexe tétranucléaire de dysprosium (III) à partir du ligand H ₂ L _A	292
II.2.	Synthèse des complexes de lanthanide à partir du ligand H ₂ L _B	292

III.	Résultats et Discussions.....	294
III.1.	Etude du complexe tétranucléaire de dysprosium (III) du ligand H_2L_A	294
III.1.1.	Etude spectroscopie infrarouge et mesure conductivité molaire.....	294
III.1.2.	Etude cristallographique du complexe tétranucléaire de dysprosium	295
III.2.	Etude des complexes L_2 - L_5 dérivant du ligand H_2L_B	300
III.2.1.	Etude spectroscopie infrarouge, mesure conductimétrique et magnétique à la température ambiante	300
III.2.2.	Etude cristallographique du complexe L_4	303
III.2.3.	Proposition de structure pour les complexes L_2 , L_3 et L_5	308
III.3.	Etude du complexe polynucléaire de terbium (III)	309
III.3.1.	Etude spectroscopie infrarouge et mesure conductimétrique	309
III.3.2.	Etude cristallographique du complexe polynucléaire de terbium (III) L_6	310
III.3.3.	Etude des propriétés magnétique du complexe L_6	315
IV.	Conclusion	317
	Conclusion générale.....	

Liste des Schémas

Schéma 1 : Structure de quelques connecteurs ou espaceurs.....	6
Schéma 2 : Stratégie de synthèse des complexes homopolynucléaires par la méthode étape par étape (building-block)	7
Schéma 3 : Exemple de synthèse de carré moléculaire à base de Platine rapporté par M. Fujita [1, 2] .	9
Schéma 4 : Exemple de synthèse d'un dinucléaire de Dysprosium rapporté par D. Lo [3]	8
Schéma 5 : Structures des complexes dinucléaires de cobalt rapporté par F. El. Khalib [4]	9
Schéma 6 : Complexe photoluminescence d'euporium (III) rapporté par Fernandes et coll., [11].....	10
Schéma 7 : ligand tripode utilisé par Kitagawa et ses collaborateurs pour la mise au point de polymères poreux fonctionnalisés [31].	13
Schéma 8 : Structure de quelques ligands bases de Schiff bicompartimentales	18
Schéma 9 : Stratégie de synthèse des complexes hétérodinucléaire 3d-4f.....	18
Schéma 10 : Structure des complexes [Zn - BS (μ -Dy) Zn - BS] rapporté par W. Sun et coll., [74]	20
Schéma 11 : Stratégie de synthèse des architectures carrées auto-assemblés.....	23
Schéma 12 : Ligand chiral dpa-chxn-R, R rapporté par J. J. Lessmann et coll., [116]	24
Schéma 13 : Structure du ligand H_2L_H isolé par M. Sow et M. Lo [8]	34
Schéma 14 : chemin réactionnel conduisant à la formation d'un ligand monocarbonohydrizide utilisé par M. F. Z. C. Fellah [9].....	35
Schéma 15 : Synthèse d'un ligand monocarbonohydrizide étudié par W. N. Wu et coll., [13].....	35
Schéma 16 : Ligand dicarbonohydrizone dissymétrique étudié par G. B. Pethe et coll., [15]	36
Schéma 17 : Les différentes formes tautomères d'un ligand dicarbonohydrizone symétrique	37
Schéma 18 : Les différentes formes tautomères d'un ligand monocarbonohydrizide	37
Schéma 19 : Synthèse du ligand H_2L_A	39
Schéma 20 : Synthèse du ligand H_2L_B	40
Schéma 21 : Synthèse du ligand H_4L_C	41
Schéma 22 : Synthèse du ligand H_4L_D	42
Schéma 23 : Synthèse du ligand H_3L_E	43
Schéma 24 : Synthèse du ligand H_3L_F	44
Schéma 25 : Synthèse du ligand H_2L_G	45
Schéma 26 : Structure du ligand H_2L_A	46
Schéma 27 : Equilibre entre la forme amide et énolique du ligand	47
Schéma 28 : Structure du ligand H_2L_B	53
Schéma 29 : Structure du ligand H_4L_C	59
Schéma 30 : Structure du ligand H_4L_D	64
Schéma 31 : Structure du ligand H_4L_D	65
Schéma 32 : Structure du ligand H_3L_E	67
Schéma 33 : Structure du ligand H_3L_F	74
Schéma 34 : Structure du ligand H_2L_G	81
Schéma 35 : Structures proposées des complexes C_2 , C_3 et C_4	109
Schéma 36 : Structures proposées des complexes D_1 , D_2 et D_3	120

Table de matière, glossaire, listes des figures, tableaux et schémas

<i>Schéma 37 : Schéma réactionnel de la synthèse d'un complexe dissymétrique par méthode de template rapporté par F. Z. C. FELLAH [8]</i>	<i>236</i>
<i>Schéma 38 : synthèse des complexe dérivant d'un ligand dicarbonohydrazone dissymétrique rapporté par G. B. Pethe et coll., [9]</i>	<i>237</i>
<i>Schéma 39 : Synthèse d'un ligand dicarbonohydrazone dissymétrique</i>	<i>237</i>
<i>Schéma 40 : Synthèse des complexes du ligand H_3L_E</i>	<i>238</i>
<i>Schéma 41 : Chemin réactionnel de la synthèse des complexes du ligand H_3L_F</i>	<i>239</i>
<i>Schéma 42 : Structure proposée des complexes E_1, E_2 et E_3</i>	<i>249</i>
<i>Schéma 43 : Structure proposée des complexes F_2, F_3 et F_4</i>	<i>265</i>
<i>Schéma 44 : Structure proposée pour les complexes L_2, L_3 et L_5</i>	<i>309</i>

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Réactifs utilisés et leurs origines.....	39
Tableau 2 : Données de la microanalyse élémentaire du ligand H_2L_A : $C_{15}H_{16}N_6O$	46
Tableau 3 : Attribution des signaux des spectres RMN 1H et ^{13}C du ligand H_2L_A	50
Tableau 4 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du ligand H_2L_A	52
Tableau 5 : Longueurs de liaison sélectionnées (Å) pour la structure du ligand H_2L_A	52
Tableau 6 : Angles de liaison (°) sélectionnés pour la structure du ligand H_2L_A	53
Tableau 7 : Attribution des signaux des spectres RMN 1H et ^{13}C du ligand H_4L_C	55
Tableau 8 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du ligand H_2L_B	56
Tableau 9 : Longueurs de liaison (Å) sélectionnées pour la structure du ligand H_2L_B	58
Tableau 10 : Angles de liaison (°) sélectionnés pour la structure du ligand H_2L_B	58
Tableau 11 : Résultats de la microanalyse élémentaire du ligand (H_4L_C) : $C_8H_{11}N_5O$	59
Tableau 12 : Attribution des signaux des spectres RMN 1H et ^{13}C du ligand H_4L_C	61
Tableau 13 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du ligand H_4L_C	63
Tableau 14 : Longueurs de liaison sélectionnées (Å) pour la structure du ligand H_4L_C	64
Tableau 15 : Angles de liaison sélectionnés (°) pour la structure cristalline du ligand H_4L_C	64
Tableau 16 : Attribution des signaux des spectres RMN 1H et ^{13}C du ligand H_4L_D	67
Tableau 17 : Attribution des signaux des spectres RMN 1H et RMN ^{13}C du ligand H_3L_E	70
Tableau 18 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du ligand H_3L_E	72
Tableau 19 : Longueurs de liaison (Å) sélectionnées pour la structure du ligand H_3L_E	73
Tableau 20 : Angles de liaison (°) sélectionnés pour la structure du ligand H_3L_E	73
Tableau 21 : Données de la microanalyse élémentaire du ligand H_3L_F : $C_{17}H_{22}N_4O_5$	73
Tableau 22 : Attribution des signaux des spectres RMN 1H et RMN ^{13}C du ligand H_3L_F	77
Tableau 23 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du ligand H_3L_F	79
Tableau 24 : Longueurs de liaison (Å) sélectionnées pour la structure du ligand H_3L_F	80
Tableau 25 : Angles de liaison (°) sélectionnés pour la structure du ligand H_3L_F	80
Tableau 26 : Données de la microanalyse élémentaire du ligand H_2L_G : $C_{14}H_{14}N_6O$	80
Tableau 27 : Attribution des signaux des spectres RMN 1H et RMN ^{13}C du ligand H_2L_G	84
Tableau 28 : Nature, rendement et température de fusion des complexes du ligand H_4L_C	92
Tableau 29 : Nature, rendement et température de fusion des complexes du ligand H_4L_D	93
Tableau 30 : Données de spectre de masse des complexes du ligand H_4L_C	94
Tableau 31 : Données infrarouges des complexes du ligand H_4L_C	97
Tableau 32 : Données conductimétriques des complexes du ligand H_4L_C	100
Tableau 33 : Données UV-visible et magnétiques à température ambiante des complexes du ligand H_4L_C	100
Tableau 34 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe $[Mn_2(H_4L_C)_2(H_2O)_4]Cl_4$ (C_1).....	103
Tableau 35 : Angles (°) sélectionnées pour la structure du complexe C_1	107
Tableau 36 : Distances (Å) sélectionnées pour la structure du complexe C_1	107
Tableau 37 : Liaisons hydrogène (Å, °) pour la structure du complexe C_1	108
Tableau 38 : Données infrarouges des complexes du ligand H_4L_D	109

Tableau 39 : Données conductimétriques des complexes dérivant du ligand H_4L_D	112
Tableau 40 : Données UV-visible et mesure magnétique à température ambiante des complexes du ligand H_4L_D	112
Tableau 41 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe $[Co(H_4L_D)(H_2O)_2(NO_3)] \cdot (NO_3) (D_4)$	115
Tableau 42 : Angles ($^\circ$) sélectionnées pour la structure du complexe D_4	118
Tableau 43 : Longueurs de liaison (Å) sélectionnées pour la structure du complexe D_4	119
Tableau 44 : Liaisons hydrogène (Å , $^\circ$) pour la structure du complexe D_4	119
Tableau 45 : Modes de coordination des ligands dicarbonohydrzones symétriques synthétisés (chapitre II)..	129
Tableau 46 : Aspects, Rendements et points de fusion des complexes du ligand H_2L_A	130
Tableau 47 : Aspects, Rendements et points de fusion des complexes B_1 , B_2 et B_3	132
Tableau 48 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe $[Mn(H_2L_A)(H_2O)Cl_2] (A_1)$	135
Tableau 49 : Angles de liaison ($^\circ$) pour la structure du complexe A_1	136
Tableau 50 : Longueurs de liaison (Å) pour la structure du complexe A_1	137
Tableau 51 : Liaisons hydrogène (Å , $^\circ$) pour le complexe $[Mn(H_2L_A)(H_2O)Cl_2] (A_1)$	137
Tableau 52 : Données infrarouges des complexes A_2 , A_3 et du ligand H_2L_A	138
Tableau 53 : Données conductimétriques des complexes A_2 et A_3 dans l'acétonitrile.....	140
Tableau 54 : Données UV-Visible et magnétiques des complexes A_2 et A_3	140
Tableau 55 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe $[Cu_2(HL_A)(H_2O)Cl_3] \cdot 2H_2O$ (A_2)	143
Tableau 56 : Angles de liaison en ($^\circ$) pour la structure du complexe A_2	144
Tableau 57 : Longueurs de liaison en (Å) pour la structure du complexe A_2	146
Tableau 58 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe $[Co_2(HL_A)_2(\mu-$ $OH)]Cl_3 \cdot 6(H_2O) (A_3)$	150
Tableau 59 : Angles de liaison en ($^\circ$) pour la structure du complexe A_3	152
Tableau 60 : Longueurs de liaisons en (Å) pour la structure du complexe A_3	153
Tableau 61 : Données cristallographiques et les paramètres d'affinement du complexe A_4	159
Tableau 62 : Angles de liaison ($^\circ$) pour la structure du complexe A_4	162
Tableau 63 : Longueurs de liaison (Å) pour la structure du complexe A_4	163
Tableau 64 : Données infrarouge des complexes tétranucléaires grilles carrées et rectangles du ligand H_2L_A	165
Tableau 65 : Données spectrométries de masse des complexes A_6 et A_{10}	168
Tableau 66 : Données conductimétriques des complexes tétranucléaires grilles carrées et rectangles de métaux de transition du ligand H_2L_A	170
Tableau 67 : Données UV-visibles, et magnétiques des complexes tétranucléaires grilles carrées obtenus avec le ligand H_2L_A	170
Tableau 68 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement des complexes A_5 et A_6	174
Tableau 69 : Angles de liaison en ($^\circ$) pour les structures des complexes A_5 et A_6	176
Tableau 70 : Longueurs de liaisons en (Å) pour les structures des complexes A_5 et A_6	177
Tableau 71 : Liaisons hydrogène pour la structure du complexe A_5	178

Tableau 72 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement des complexes A_7 et A_8	181
Tableau 73 : Angles de liaisons en ($^{\circ}$) pour les structures des complexes A_7 et A_8	183
Tableau 74 : Distances en (Å) sélectionnées pour les structures des complexes A_7 et A_8	184
Tableau 75 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe A_9	187
Tableau 76 : Angles de liaisons en ($^{\circ}$) pour la structure du complexe A_9	188
Tableau 77 : Longueurs de liaison en (Å) pour la structure du complexe A_9	189
Tableau 78 : Angles de liaison en ($^{\circ}$) pour la structure du complexe A_{10}	192
Tableau 79 : Longueurs de liaison en (Å) pour la structure du complexe A_{10}	193
Tableau 80 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe A_{10}	195
Tableau 81 : Données infrarouge du complexe B_1 et du ligand H_2L_B	203
Tableau 82 : Données UV-visible et magnétique à la température ambiante du complexe B_1	204
Tableau 83 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe B_1	208
Tableau 84 : Longueurs de liaison en (Å) pour la structure du complexe B_1	208
Tableau 85 : Angles de liaison en ($^{\circ}$) pour la structure du complexe B_1	209
Tableau 86 : Données infrarouges du complexe B_2 dérivant du ligand H_2L_B	209
Tableau 87 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe B_2	212
Tableau 88 : Longueurs de liaison en ($^{\circ}$) pour la structure du complexe B_2	214
Tableau 89 : Angles de liaison en ($^{\circ}$) pour la structure du complexe B_2	216
Tableau 90 : Données infrarouge du complexe B_3 dérivant du ligand H_2L_B	220
Tableau 91 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe B_3	222
Tableau 92 : Angles de liaisons en ($^{\circ}$) sélectionnés pour la structure du complexe B_3	223
Tableau 93 : Distances interatomiques en (Å) pour la structure du complexe B_3	224
Tableau 94 : Liaisons hydrogène (Å ; $^{\circ}$) pour la structure du complexe B_3	225
Tableau 95 : Aspect, Rendement et Température de fusion des complexes du ligand H_3L_E	238
Tableau 96 : Nature, rendement et température de fusion des complexes du ligand H_3L_F	239
Tableau 97 : Aspect, Rendement et Température de fusion des complexes du ligand H_2L_G	241
Tableau 98 : Données de spectre de masse des complexes du ligand H_3L_E	242
Tableau 99 : Données infrarouge des complexes du ligand H_3L_E	244
Tableau 100 : Données conductimétrique des complexes du ligand H_3L_E	246
Tableau 101 : Données UV – visible et magnétiques des complexes dérivant du ligand H_3L_E	246
Tableau 102 : Données infrarouges des complexes du ligand H_3L_F	250
Tableau 103 : Données conductimétriques des complexes du ligand H_3L_F	253
Tableau 104 : Données UV – visible et magnétique à température ambiante des complexes obtenus avec le ligand H_3L_F	253
Tableau 105 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe $[\text{Cu}_2(\text{HL}_F)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]_2 \cdot 2(\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{F}_1)$	256
Tableau 106 : Angles de liaisons en ($^{\circ}$) pour la structure du complexe F_1	259
Tableau 107 : Distances interatomiques en (Å) pour la structure du complexe F_1	260
Tableau 108 : Données infrarouge des complexes du ligand H_2L_G	265
Tableau 109 : Données conductimétriques des complexes du ligand H_2L_G	268

Tableau 110 : Données UV-visible et magnétiques des complexes du ligand H_2L_G	268
Tableau 111 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe $[Zn_4(HL_G)_4] \cdot 4(NO_3) \cdot H_2O$ (G_3)	271
Tableau 112 : Angles de liaison ($^\circ$) sélectionnés pour la structure du complexe G_3	273
Tableau 113 : Distances interatomiques (Å) sélectionnées pour la structure du complexe G_3	273
Tableau 114 : Données cristallographique et les paramètres d'affinement du complexe $[Cu_2(HL_G)Cl_3(H_2O)(CH_3OH)] \cdot H_2O$ (G_1)	276
Tableau 115 : Les angles de liaison ($^\circ$) et angle de torsion ($^\circ$) pour la structure du complexe $[Cu_2(HL_G)Cl_3(H_2O)(CH_3OH)] \cdot H_2O$ (G_1)	278
Tableau 116 : Distances interatomiques (Å) pour la structure du complexe G_1	279
Tableau 117 : Paramètres structuraux et magnétiques du complexe G_1	282
Tableau 118 : Aspect, Rendement et Température de fusion des complexes L_2 , L_3 , L_4 et L_5	293
Tableau 119 : Données infrarouges du complexe tétranucléaire de dysprosium	294
Tableau 120 : Distances interatomique en (Å) pour la structure du complexe L_1	297
Tableau 121 : Angles de liaison en ($^\circ$) pour la structure du complexe L_1	298
Tableau 122 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe L_1	299
Tableau 123 : Données infrarouges des complexes L_2 , L_3 , L_4 et L_5	300
Tableau 124 : Données conductimétriques des complexes L_2 , L_3 , L_4 et L_5	303
Tableau 125 : Données magnétiques des complexes L_2 , L_4 , L_3 et L_5	303
Tableau 126 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe $[Tb(H_2L_B)_2(H_2O)_3] \cdot 3Cl \cdot 4(H_2O) \cdot (C_2H_5OH)$ (L_4)	304
Tableau 127 : Angles de liaisons ($^\circ$) sélectionnés pour la structure du complexe L_4	306
Tableau 128 : Distances interatomiques (Å) sélectionnées pour la structure du complexe L_4	307
Tableau 129 : Liaisons hydrogène (Å , $^\circ$) du complexe L_4	308
Tableau 130 : Données infrarouge du complexe $\{[Tb(H_2L_B)(C_6O_4Cl_2)(H_2O)_4] \cdot Cl \cdot 3(H_2O)\}_n$	309
Tableau 131 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe $\{[(Tb(HL_B)(C_6O_4Cl_2)(H_2O)_2) \cdot Cl \cdot 3(H_2O)]\}_n$ (L_6).....	311
Tableau 132 : Distances interatomiques (Å) sélectionnées pour la structure du complexe L_6	313
Tableau 133 : Angles de liaisons ($^\circ$) sélectionnés pour la structure du complexe L_6	313

Liste des figures

Figure 1 : Structure cristalline du complexe dinucléaire de Dy^{3+} rapporté par D. LO [3]	8
Figure 2 : Exemples d'architectures polymétalliques tridimensionnelles	11
Figure 3 : Stratégie de synthèse d'une architecture cube rapporté par J. Long et coll., [19-21].....	11
Figure 4 : Représentation schématique de la synthèse de polymères hétérométalliques	12
Figure 5 : Architecteur carrée $[Mo(\mu-CN)NiL]_4$ rapportée par N. Bridonneau et coll., [37].....	14
Figure 6 : a) Architecteurs carrés de type $[Fe_2Co_2]$ rapportées par H. Oshio et coll., [23], b) Architecteurs carrés de type $[Fe_2Co_2]$ par R. Lescouezec et coll., [24].	14
Figure 7 : Gauche : Structure du complexe $[EuTb(L)_3(H_2O)_2] \cdot (L')$ rapporté par C. L. Cahill et coll. [50]. Les polyèdres colorés représentent TbO_9 et EuO_9 et les lignes noires, le ligand adipate. Droite : Spectre d'émission des complexes de terbium, d'euporium et du composé mixte	17
Figure 8 : Structure cristalline du complexe Cu-BS-Nd rapporté par T. Gao et coll., [73].....	19
Figure 9 : Structure du complexe trinucléaire Zn-Y-Zn rapporté par M. Sarr et coll., [75].....	20
Figure 10 : Gauche : Auto-assemblage des complexes $[Ln_3((+)-L)_6(\mu-OH)(H_2O)_3]^{2+}$ chiral ; droite : Représentation du processus de reconnaissance homochirale rapporté par Mamula et coll., [117].	24
Figure 11 : Gauche : ligand ((R/S)-2-((2-hydroxy-1-Phényléthyliminométhyl) chiral, droite : Complexe chiral rapporté par Gao et coll., [118], Vue des structures (1R) et (1S) le long d'un axe C_3	25
Figure 12 : gauche : ligands achiraux ; droite : complexe aimant –chiral de Dy(III) rapporté par Murugesu et coll., [120].....	25
Figure 13 : Structure cristalline du ligand H_4L_G isolé par M. Sow et M. Lo [8].....	34
Figure 14 : Mono(salicylidène)carbohydrazide isolé par P. Novak et coll., [14]	36
Figure 15 : Spectre infrarouge du ligand H_2L_A	47
Figure 16 : Spectre RMN 1H du ligand H_2L_A	48
Figure 17 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_2L_A	49
Figure 18 : Spectre DEPT 135 ° du ligand H_2L_A	49
Figure 19 : Structure cristalline du ligand H_2L_A	51
Figure 20 : Liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires du ligand H_2L_A	51
Figure 21 : Spectre infrarouge du ligand H_2L_B	54
Figure 22 : Spectre RMN 1H du ligand H_2L_B	54
Figure 23 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_2L_B	55
Figure 24 : Structure cristalline du ligand H_2L_B	57
Figure 25 : Maille cristalline du ligand H_2L_B stabilisés par des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires.....	58
Figure 26 : Spectre infrarouge du ligand H_4L_C	60
Figure 27 : Spectre RMN 1H du ligand H_4L_C	60
Figure 28 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_4L_C	61
Figure 29 : structure cristalline du ligand H_4L_C	62
Figure 30 : Liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires de type $N \cdots H-N$ et $O \cdots H-N$ du ligand H_4L_C	63
Figure 31 : Spectre infrarouge du ligand H_4L_D	65

Figure 32 : Spectre RMN ^1H du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{D}$	66
Figure 33 : Spectre RMN ^{13}C du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{D}$	66
Figure 34 : Spectre infrarouge du ligand $\text{H}_3\text{L}_\text{E}$	68
Figure 35 : Spectre RMN ^1H du ligand $\text{H}_3\text{L}_\text{E}$	68
Figure 36 : Spectre RMN ^{13}C du ligand $\text{H}_3\text{L}_\text{E}$	69
Figure 37 : Spectre DEPT 135° du ligand $\text{H}_3\text{L}_\text{E}$	70
Figure 38 : Structure cristalline du ligand $\text{H}_3\text{L}_\text{E}$	71
Figure 39 : Maille cristalline du ligand $\text{H}_3\text{L}_\text{E}$ stabilisées par des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires.....	71
Figure 40 : Spectre infrarouge du ligand $\text{H}_3\text{L}_\text{F}$	74
Figure 41 : Spectre RMN ^1H du ligand $\text{H}_3\text{L}_\text{F}$	75
Figure 42 : Spectre RMN ^{13}C du ligand $\text{H}_3\text{L}_\text{F}$	76
Figure 43 : Spectre DEPT 135° du ligand $\text{H}_3\text{L}_\text{F}$	76
Figure 44 : Structure cristalline du ligand $\text{H}_3\text{L}_\text{F}$	78
Figure 45 : Maille cristalline du ligand $\text{H}_3\text{L}_\text{F}$ stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires.....	78
Figure 46 : Spectre infrarouge du ligand $\text{H}_2\text{L}_\text{G}$	81
Figure 47 : Spectre RMN ^1H du ligand $\text{H}_2\text{L}_\text{G}$	82
Figure 48 : Spectre RMN ^{13}C du ligand $\text{H}_2\text{L}_\text{G}$	83
Figure 49 : Spectre DEPT 135° du ligand $\text{H}_2\text{L}_\text{G}$	83
Figure 50 : structure cristalline du complexe $\{\text{Cd}(\text{H}_3\text{L}_\text{A})_2(\text{NO}_3)_2\}_n$ dérivant d'un ligand monocarbonohydrazide.....	91
Figure 51 : Spectre de masse ESI-TOF du complexe $[\text{Mn}_2(\text{H}_4\text{L}_\text{C})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{Cl}_4$ (C_1).....	95
Figure 52 : Spectre de masse ESI-TOF du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{L}_\text{C})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C_2).....	96
Figure 53 : Spectre de masse ESI-TOF du complexe $[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{L}_\text{C})_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (C_3).....	96
Figure 54 : Spectre de masse ESI-TOF du complexe $[\text{Zn}(\text{H}_4\text{L}_\text{C})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C_4).....	96
Figure 55 : Spectre infrarouge du complexe $[\text{Mn}_2(\text{H}_4\text{L}_\text{C})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C_1).....	98
Figure 56 : Spectre infrarouge du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{L}_\text{C})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C_2).....	98
Figure 57 : Spectre infrarouge du complexe $[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{L}_\text{C})_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (C_3).....	99
Figure 58 : Spectre infrarouge du complexe $[\text{Zn}(\text{H}_4\text{L}_\text{C})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C_4).....	99
Figure 59 : Spectre UV –visible du complexe $[\text{Mn}_2(\text{H}_4\text{L}_\text{C})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{Cl}$ (C_1).....	101
Figure 60 : Spectre UV –visible du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{L}_\text{C})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C_2).....	102
Figure 61 : Spectre UV –visible du complexe $[\text{Ni}_2(\text{H}_4\text{L}_\text{C})_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (C_3).....	102
Figure 62 : Spectre UV –visible du complexe $[\text{Zn}(\text{H}_4\text{L}_\text{C})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C_4).....	102
Figure 63 : Structure cristalline du complexe $[\text{Mn}_2(\text{H}_4\text{L}_\text{C})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{Cl}$ (C_1).....	104
Figure 64 : Polyèdre de coordination autour des ions Mn^{I} (II) et Mn^{I} (II) pour le complexe (C_1).....	104
Figure 65 : Arrangement sous forme de losange entre les ions de $\text{Mn}(\text{II})$ et les atomes d'oxygène pontant pour le complexe C_1	105
Figure 66 : Liaisons hydrogène intermoléculaires de type $\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{O}$, $\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{N}$ et $\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{C}$ pour le complexe C_1	106

Figure 67 : Développement du réseau en 3D via des liaisons hydrogène intermoléculaires pour le complexe C_1	106
Figure 68 : Spectre infrarouge du complexe $[Cu(H_4L_D)_2] \cdot (ClO_4)_2 (D_1)$	110
Figure 69 : Spectre infrarouge du complexe $[Zn(H_4L_D)(H_2O)] \cdot (ClO_4)_2 (D_2)$	110
Figure 70 : Spectre infrarouge du complexe $[Mn(H_4L_D)] \cdot (ClO_4)_2 (D_3)$	111
Figure 71 : Spectre infrarouge du complexe $[Co(H_4L_D)(NO_3)(H_2O)_2] \cdot (NO_3) (D_4)$	111
Figure 72 : Spectre UV-visible du complexe $[Cu(H_4L_D)_2] \cdot (ClO_4)_2 (D_1)$	113
Figure 73 : Spectre UV-visible du complexe $[Zn(H_4L_D)(H_2O)] \cdot (ClO_4)_2 (D_2)$	113
Figure 74 : Spectre UV-visible du complexe $[Mn(H_4L_D)] \cdot (ClO_4)_2 (D_3)$	114
Figure 75 : Spectre UV-visible du complexe $[Co(H_4L_D)(NO_3)(H_2O)_2] \cdot (NO_3) (D_4)$	114
Figure 76 : Structure cristalline du complexe $[Co(H_4L_D)(H_2O)_2(NO_3)] \cdot NO_3 (D_4)$	116
Figure 77 : polyèdre de coordination autour de l'ion de cobalt (II) pour le complexe D_4	116
Figure 78 : Liaisons hydrogène intermoléculaires dans la maille cristalline du complexe D_4	117
Figure 79 : Interaction de type $\pi \rightarrow \pi$ entre deux unités asymétriques de la structure cristalline du complexe D_4	118
Figure 80 : Variation du produit χT en fonction de la température pour le complexe C_1	121
Figure 81 : Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le complexe C_1	121
Figure 82 : Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le complexe C_1	122
Figure 83 : Spectre infrarouge du complexe $[Mn(H_2L_A)(H_2O)Cl_2] (A_1)$	133
Figure 84 : Spectre UV-visible du complexe $[Mn(H_2L_A)(H_2O)Cl_2] (A_1)$	134
Figure 85 : Structure cristalline du complexe $[Mn(H_2L_A)(H_2O)Cl_2] (A_1)$	135
Figure 86 : polyèdre de coordination autour de l'ion de manganèse (II) pour le complexe $[Mn(H_2L_A)(H_2O)Cl_2] (A_1)$	136
Figure 87 : Liaisons hydrogène intermoléculaires du complexe $[Mn(H_2L_A)(H_2O)Cl_2] (A_1)$	138
Figure 88 : Spectre IR du complexe $[Cu_2(HL_A)(H_2O)Cl_3] \cdot 2(H_2O) (A_2)$	139
Figure 89 : Spectre IR du complexe $[Co_2(HL_A)_2(\mu-OH)]Cl_3 \cdot 6(H_2O) (A_3)$	139
Figure 90 : Spectre UV-Visible du complexe $[Cu_2(HL_A)(H_2O)Cl_3] \cdot 2(H_2O) (A_2)$	142
Figure 91 : Spectre UV-Visible du complexe $[Co_2(HL_A)_2(\mu-OH)]Cl_3 \cdot 6(H_2O) (A_3)$	142
Figure 92 : Structure cristalline du complexe $[Cu_2(HL_A)(H_2O)Cl_3] \cdot 2H_2O (A_2)$	144
Figure 93 : polyèdre de coordination autour des ions CuI et $Cu2$ pour le complexe A_2	145
Figure 94 : Maille cristalline du complexe $[Cu_2(HL_A)(H_2O)Cl_3] \cdot 2H_2O (A_2)$	147
Figure 95 : Réseau cristallin du complexe $[Cu_2(HL_A)(H_2O)Cl_3] \cdot 2H_2O (A_2)$ stabilisé par des liaisons hydrogène intermoléculaires	147
Figure 96 : a) Evolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température b) Evolution de la susceptibilité en fonction de la température pour le complexe A_2	148
Figure 97 : variation de l'aimantation en fonction de l'excitation magnétique à 2 K pour le complexe A_2	149
Figure 98 : Angle entre les plans moyens portant les deux ions de $Cu(II)$ pour le complexe A_2	150

Figure 99 : Structure cristalline du complexe $[Co_2(HL_A)_2(\mu-OH)]Cl_3 \cdot 6(H_2O)$ (A_3)	151
Figure 100 : polyèdre de coordination autour de $Co1(II)$ et $Co2(II)$ pour le complexe A_3	152
Figure 101 : Liaisons hydrogène intermoléculaires au sein de la structure cristalline du complexe A_3	154
Figure 102 : a) Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température b) variation de χ_M en fonction de la température pour le complexe A_3	155
Figure 103 : a) Variation de l'aimantation en fonction de l'excitation magnétique à 2 K pour le complexe A_3 b) cycle hystérésis du complexe A_3	155
Figure 104 : Spectre de masse ESI-TOF du complexe A_4	156
Figure 105 : Spectre IR du complexe A_4	157
Figure 106 : Spectre UV-visible du complexe A_4	158
Figure 107 : Structure cristalline du complexe tétranucléaire de cuivre (II) (A_4).....	160
Figure 108 : polyèdre de coordination autour des ions de $Cu(II)$ pour le complexe A_4	161
Figure 109 : Liaisons hydrogène intermoléculaires de type $O \cdots H-N$, $Cl \cdots H-O$ et $O \cdots H-O$ pour la structure du complexe A_4	164
Figure 110 : Spectre infrarouge du complexe A_5	166
Figure 111 : Spectre infrarouge du complexe A_6	166
Figure 112 : Spectre infrarouge du complexe A_7	167
Figure 113 : Spectre infrarouge du complexe A_8	167
Figure 114 : Spectre infrarouge du complexe A_9	167
Figure 115 : Spectre infrarouge du complexe A_{10}	168
Figure 116 : Spectre de masse ESI- TOF du complexe A_6	169
Figure 117 : Spectre de masse ESI-TOF du complexe A_{10}	169
Figure 118 : Spectre UV-visible du complexe $[Zn_4(HL_A)_4](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ (A_5).....	171
Figure 119 : Spectre UV-visible du complexe $[Zn_4(HL_A)_4](ClO_4)_4 \cdot 2H_2O$ (A_6).....	172
Figure 120 : Spectre UV-visible du complexe $[Ni_4(HL_A)_4](NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ (A_7).....	172
Figure 121 : Spectre UV – visible du complexe $[Ni_4(HL_A)_4]Cl_4 \cdot 9H_2O$ (A_8).....	172
Figure 122 : Spectre UV-visible du complexe $[Fe_4(HL_A)_4](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ (A_9).....	173
Figure 123 : Spectre UV-visible du complexe $[Mn_4(HL_A)_4](ClO_4)_4 \cdot 3H_2O$ (A_{10}).....	173
Figure 124 : a) Structure cationique des complexe A_5 et A_6 b) Cycle à huit en configuration « Bateau- Bateau » formé par les ions $Zn(II)$ et les atomes d'oxygène pontants	175
Figure 125 : Polyèdre de coordination autour de l'ion $Zn(II)$ dans les complexes A_5 et A_6	177
Figure 126 : Représentation du réseau cristallographique avec les liaisons hydrogène intermoléculaires du complexe $[Zn_4(HL_A)_4](NO_3)_4 \cdot 2(H_2O)$ (A_5)	178
Figure 127 : Maille cristalline du complexe A_6 stabilisée par des liaisons hydrogène intermoléculaires	179
Figure 128 : Structure cristalline du cation $[Zn_4(H_2L_A)_4]^{4+}$ montrant les interactions $\pi-\pi$ entre noyaux pyridine qui font face.....	180
Figure 129 : Interaction $C-H \cdots \pi$ de type T entre les noyaux pyridine les groupes $C-H$ des noyaux pyridines pour le complexe A_5	180
Figure 130 : a) Structure cationique des complexes A_7 et A_8 b) Cycle à huit en configuration « Bateau – Bateau » formé par les ions $Ni(II)$ et les atomes d'oxygène pontants.....	182

Figure 131 : Polyèdre de coordination autour des ions Ni(II) pour les complexes A_7 et A_8	183
Figure 132 : Liaisons hydrogène intermoléculaires de type $O\cdots H-O$ et $O\cdots H-N$ pour la structure cristalline du complexe A_7	185
Figure 133 : liaisons hydrogène intermoléculaires de type $Cl\cdots H-O$, $O\cdots H-O$, $Cl\cdots H-N$ et $O\cdots H-N$ pour le complexe A_8	186
Figure 134 : a) Structure cationique du complexe A_9 b) Cycle à huit en configuration « Bateau - Bateau » formé par les ions Fe(II) et les atomes d'oxygène pontants.....	188
Figure 135 : Polyèdre de coordination autour des ions Fe(II) dans le complexe $[Fe_4(HL_A)_4](NO_3)_4 \cdot 2(H_2O)$ (A_9).....	189
Figure 136 : Liaisons hydrogène intermoléculaires de type $O\cdots H-O$ et $O\cdots H-N$ du complexe A_9	190
Figure 137 : Structure cristalline de la partie cationique du complexe $[Mn_4(HL_A)_4]^{4+}$ (A_{10}).....	191
Figure 138 : a) configuration bateau-chaise b) architecture grille rectangle pour le complexe A_{10}	191
Figure 139 : Polyèdre de coordination autour des ions Mn(II) du complexe A_{10}	193
Figure 140 : Liaisons hydrogène intermoléculaires de type $O\cdots H-O$ et $O\cdots H-N$ pour la structure du complexe A_{10}	194
Figure 141 : a) Spectre fluorescence du ligand H_2L_A dans l'eau pur à différentes concentration à température ambiante b) Spectre fluorescence du complexe A_5 dans l'eau pure à différentes concentration à température ambiante.....	196
Figure 142 : Spectre fluorescence du complexe A_5 dans l'eau pure et dans le méthanol.....	197
Figure 143 : Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le complexe A_9	198
Figure 144 : Variation de la susceptibilité χ_M en fonction de la température T pour le complexe A_9	199
Figure 145 : Variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour le complexe A_9	199
Figure 146 : L'évolution de l'aimantation en fonction de l'excitation magnétique à 2 K pour complexe A_9	199
Figure 147 : grille carrée avec les paramètres structuraux pouvant influencer les propriétés magnétiques du complexe A_9	200
Figure 148 : a) et c) Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température T b) Variation de la susceptibilité χ_M en fonction de la température T pour le complexe A_{10}	201
Figure 149 : Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique extérieur pour le complexe A_{10}	202
Figure 150 : grille rectangle avec les paramètres structuraux pouvant influencer les propriétés magnétiques du complexe A_{10}	202
Figure 151 : Spectre IR du complexe $[Mn(H_2L_B)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (B_1).....	204
Figure 152 : Spectre UV-visible du complexe B_1	205
Figure 153 : Structure cristalline du complexe $[Mn(H_2L_B)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ B_1	206
Figure 154 : polyèdre de coordination autour de l'ion Mn(II) du complexe B_1	206
Figure 155 : Maille cristalline du complexe $[Mn(H_2L_B)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (B_1) stabilisée par des liaison hydrogène intermoléculaires de type $O-H \cdots O$	207
Figure 156 : Spectre infrarouge du complexe $[Ni_4(HL_B)_4]Cl_4 \cdot H_2O$ (B_2).....	210
Figure 157 : Spectre UV-visible du complexe B_2	211
Figure 158 : Structure cristalline de la partie cationique du complexe $[Ni_4(HL_B)_4]Cl_4 \cdot H_2O$ (B_2).....	213

Figure 159 : a) configuration bateau-chaise b) architecture grille rectangle pour le complexe $[Ni_4(HL_B)_4]Cl_4 \cdot H_2O$ (B_2)	214
Figure 160 : polyèdre de coordination autour des ions Ni(II) dans le complexe $[Ni_4(HL)_4]Cl_4 \cdot H_2O$ (B_2).....	215
Figure 161 : Deux unités motifs liés par une liaison hydrogène intermoléculaire	217
Figure 162 : a) Evolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température b) Evolution de la susceptibilité en fonction de la température pour le complexe B_2	218
Figure 163 : Evolution de l'aimantation en fonction de l'excitation magnétique à 2K pour le complexe B_2	218
Figure 164 : grille rectangle avec les paramètres structuraux pouvant influencer les propriétés magnétiques du complexe $[Ni_4(HL_B)_4]Cl_4 \cdot H_2O$ (B_2)	219
Figure 165 : Spectre infrarouge du complexe $\{Zn(HL_B)Cl_2H_2O\}(\mu-Cl)_2 \{Zn(HL_B)Cl_2H_2O\}$ (B_3).....	220
Figure 166 : Spectre UV-visible du complexe B_3	221
Figure 167 : a) Structure cristalline du complexe B_3 b) Entité dinucléaire du complexe B_3	223
Figure 168 : Polyèdre de coordination autour des ions de Zn(II) du complexe B_3	224
Figure 169 : Liaisons hydrogènes intermoléculaires au sein de la structure du complexe B_3	225
Figure 170 : Spectre de masse ESI-TOF du complexe E_1	242
Figure 171 : Spectre de masse ESI-TOF du complexe E_2	243
Figure 172 : Spectre de masse ESI-TOF du complexe E_3	243
Figure 173 : Spectre infrarouge du complexe $[Ni_2(HL_E)(H_2O)_6] \cdot 2(ClO_4)$ (E_1)	245
Figure 174 : Spectre infrarouge du complexe $[Cu_2(H_2L_E)(H_2O)_6] \cdot 2(ClO_4)$ (E_2)	245
Figure 175 : Spectre infrarouge du complexe $[Co_2(HL_E)(H_2O)_6] \cdot 2(ClO_4) \cdot n(H_2O)$ (E_3)	245
Figure 176 : Spectre UV- visible du complexe $[Ni_2(HL_E)(H_2O)_6] \cdot 2(ClO_4)$ (E_1)	248
Figure 177 : Spectre UV- visible du complexe $[Cu_2(HL_E)(H_2O)_6] \cdot 2(ClO_4)$ (E_2)	248
Figure 178 : Spectre UV- visible du complexe $[Ni_2(HL_E)(H_2O)_6] \cdot 2(ClO_4) \cdot n(H_2O)$ (E_3)	248
Figure 179 : Spectre infrarouge du complexe $[Cu_2(HL_F)(H_2O)Cl]_2 \cdot 2(ClO_4) \cdot H_2O$ (F_1)	251
Figure 180 : Spectre infrarouge du complexe $[Ni_2(HL_F)(H_2O)_6] \cdot 2(ClO_4)$ (F_2)	251
Figure 181 : Spectre infrarouge du complexe $[Zn_2(HL_F)(H_2O)_2] \cdot 2(ClO_4)$ (F_3).....	252
Figure 182 : Spectre infrarouge du complexe $[Co_2(HL_F)(H_2O)_6] \cdot 2(ClO_4)_2$ (F_4).....	252
Figure 183 : Spectre UV-visible du complexe $[Cu_2(HL_F)(H_2O)Cl]_2 \cdot 2(ClO_4) \cdot H_2O$ (F_1)	254
Figure 184 : Spectre UV-visible du complexe $[Ni_2(HL_F)(H_2O)_6] \cdot 2(ClO_4)_2 \cdot n(H_2O)$ (F_2).....	255
Figure 185 : Spectre UV-visible du complexe $[Zn_2(HL_F)_2] \cdot 2(ClO_4) \cdot n(H_2O)$ (F_3).....	255
Figure 186 : Spectre UV-visible du complexe $[Co_2(HL_F)_2] \cdot 2(ClO_4) \cdot n(H_2O)$ (F_4).....	255
Figure 187 : (a) Structure cristalline du complexe tétranucléaire $[Cu_2(HL_F)(H_2O)Cl]_2 \cdot 2(ClO_4) \cdot H_2O$ b) Structure cristalline de l'entité dinucléaire $[Cu_2(HL_F)(H_2O)Cl] \cdot (ClO_4) \cdot 0,5H_2O$	257
Figure 188 : Cycle à quatre formé par les ions CuI(II), CuI'(II) et les ions chlorure pontants pour le complexe F_1	258
Figure 189 : Polyèdre de coordination autour des ions de cuivre (II) du complexe F_1	259
Figure 190 : Liaisons hydrogène intermoléculaires au sein du complexe F_1	261
Figure 191 : Architectures multi-étage de la structure supramoléculaire du complexe F_1	261
Figure 192 : Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le complexe F_1	262

Figure 193 : Variation de la susceptibilité magnétique χ_M en fonction de la température pour le complexe F_1	262
Figure 194 : Distances intermétalliques, angle pontage (θ) et angle dièdre (ϕ) pour le complexe F_1	263
Figure 195 : variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique extérieur pour le complexe F_1	264
Figure 196 : Spectre infrarouge du complexe $[\text{Cu}_2(\text{HL}_G)\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (G_1)	266
Figure 197 : Spectre infrarouge du complexe $[\text{Ni}_4(\text{HL}_G)_4] \cdot \text{Cl}_4 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (G_2)	267
Figure 198 : Spectre infrarouge du complexe $[\text{Zn}_4(\text{HL}_G)_4] \cdot 4(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (G_3)	267
Figure 199 : Spectre UV –visible du complexe G_1	269
Figure 200 : Spectre UV –visible du complexe G_2	270
Figure 201 : Spectre UV –visible du complexe G_3	270
Figure 202 : a) Structure cristalline du complexe G_3 b) L'arrangement en forme « Bateau-Bateau » des ions $\text{Zn}(\text{II})$ et des atomes d'oxygène pontants.	272
Figure 203 : Polyèdre de coordination autour des ions de $\text{Zn}(\text{II})$	272
Figure 204 : Empilement cristallin du complexe G_3 stabilisée par des liaisons hydrogène intermoléculaires	274
Figure 205 : La structure cristalline du cation $[\text{Zn}_4(\text{HL}_G)_4]^{4+}$ du complexe G_3 montrant les interactions $\pi - \pi$ entre noyaux pyridine qui font face	275
Figure 206 : Interaction $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ de type T entre les noyaux pyridine du complexe G_3	275
Figure 207 : Structure cristalline du complexe $[\text{Cu}_2(\text{HL}_G)\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (G_1)	277
Figure 208 : Géométrie autour des ions $\text{CuI}(\text{II})$ et $\text{Cu2}(\text{II})$ pour le complexe G_1	278
Figure 209 : Liaisons hydrogène intermoléculaires au sein de la structure cristalline du complexe de $[\text{Cu}_2(\text{HL}_G)\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (G_1)	280
Figure 210 : Evolution du produit χT en fonction de la température : (\blacktriangledown) la courbe expérimentale ; (---) la courbe correspondant au fittage pour le complexe G_1	281
Figure 211 : Distance intermétallique et angle dièdre ϕ pour le complexe G_1	282
Figure 212 : Variation de l'aimantation avec l'excitation magnétique appliquée à 2 K du complexe G_1	283
Figure 213 : Spectre infrarouge du complexe tétranucléaire de dysprosium (III) (L_1)	295
Figure 214 : Structure cristalline du complexe $[\text{Dy}_4(\text{HL}_A)_4\text{O}_4] \cdot \text{H}_2\text{L}_A \cdot \text{H}_2\text{O}$ (L_1)	296
Figure 215 : polyèdre de coordination autour des ions $\text{Dy}(\text{III})$ du complexe L_1	296
Figure 216 : Configuration entre les ions $\text{Dy}(\text{III})$ et les atomes d'oxygène pontants	297
Figure 217 : Spectre IR du complexe $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{L}_B)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Cl} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (L_2)	301
Figure 218 : Spectre IR du complexe $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{L}_B)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (L_3)	301
Figure 219 : Spectre IR du complexe $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L}_B)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Cl} \cdot 4(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ (L_4)	302
Figure 220 : Spectre IR du complexe $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{L}_B)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Cl} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (L_5)	302
Figure 221 : a) Structure cristalline du complexe $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L}_B)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Cl} \cdot 4(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ (L_4). b) Polyèdre de coordination autour de l'ion de $\text{Tb}(\text{III})$	305
Figure 222 : Maille et réseau cristallin stabilisés par des liaisons hydrogène intermoléculaires du complexe L_4	308
Figure 223 : Structure cristalline de la partie cationique du complexe $\{[\text{Tb}(\text{H}_2\text{L}_B)(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{Cl} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (L_6), les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté	312
Figure 224 : polyèdre de coordination autour de l'ion $\text{Tb}(\text{III})$ du complexe L_6	312

Figure 225 : Maille et réseau cristallin du complexe L_6 stabilisés par des liaisons hydrogène intermoléculaires 314

Figure 226 : Variation du produit χT en fonction de la température T pour le complexe L_6 315

Figure 227 : Variation de l'aimantation en fonction du champ extérieur à 2 K et 5 K pour le complexe L_6 316

Figure 228 : (a) Evolution de la partie réelle de la susceptibilité en fonction de la fréquence (b) Evolution de la partie imaginaire de la susceptibilité en fonction de la fréquence pour le complexe L_6 317

GLOSSAIRE

v : Vibration de valence (stretching)

δ: Déplacement chimique

Λ_M : Conductivité molaire

λ : Longueur d'onde

μ_{eff}: Moment magnétique effectif

χ : Susceptibilité magnétique

Θ : Constante de Weiss

μ_B : Magnéton de Bohr

s : singulet

d : doublet

m : multiplet

TCLM : Transfert de Charge Ligand-Métal

Ar : Aromatique

EtOH: Ethanol

MeOH : Méthanol

DMF : Diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

TMS : Tétraméthylsilane

SMM : Aimant à une molécule unique (Singlet Molecule Magnet)

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

UV-vis : Ultraviolet-visible

IR : Infrarouge

T_C : Température de Curie

T_N : Température de Néel

T_f : Température de fusion

Rdt : Rendement

DEPT : Rehaussement sans Distorsion effectué par Transfert de Polarisation (Distorsionless Enhancement by Polarization Transfert)

BEDT-TTF : (bis-(éthylénedithio)-tétrathiofulvaléne

INTRODUCTION GENERALE :

Dans nos sociétés, la nécessité de trouver de nouveaux matériaux moléculaires est l'un des enjeux majeurs. En effet la chimie de coordination offre une grande diversification et spécification [1]. Ces matériaux sont construits par les chimistes à partir des composés bien choisis. Parmi eux, les complexes de métaux de transitions et de lanthanides sont très ciblés en raison de leurs potentielles applications dans plusieurs domaines tels que la médecine, le magnétisme [2, 3], l'électronique [4, 5] et l'optique [6].

Dans le domaine de l'électronique, ils sont de bons précurseurs moléculaires pour obtenir de nouveaux matériaux. Ils sont utilisés comme des conducteurs, semi-conducteurs, diodes, transistors, fibres optiques, lasers, amplificateurs, etc. [7-10].

Dans le domaine du magnétisme moléculaire, ils sont utilisés comme aimant pour le stockage de données et le traitement de l'information.

Dans le domaine de la médecine, les complexes de gadolinium Gd(III) sont utilisés en Imagerie Résonance Médicale (IRM) comme agent de contraste tandis que le complexe cis-platine est utilisé pour le traitement du cancer.

Dans le domaine des matériaux électroluminescents, les écrans plats ou les téléphones portables nécessitent des dispositifs luminescents plus versatiles et performants qui demandent une faible énergie d'excitation. Aujourd'hui, les complexes de lanthanides (III) et de zinc (II) occupent une place privilégiée dans ce domaine grâce à leurs propriétés luminescentes [6, 11].

Le but de ce travail de thèse est de contribuer au développement de la chimie des matériaux moléculaires. Notre intérêt est porté à la conception, à la synthèse et à l'étude d'une nouvelle classe de matériaux moléculaires magnétiques et fluorescentes.

Ce manuscrit de thèse est divisé en six chapitres :

Le premier chapitre est dédié à une étude bibliographique centrée sur les méthodes de synthèses et propriétés des complexes polynucléaires (homo et hétéro).

Le deuxième chapitre traite de la synthèse et de la caractérisation des bases de Schiff carbonohydrazones. Ces bases de Schiff carbonohydrazones qui sont au nombre de sept (07) sont énoncées ci-dessous :

- ✓ N, N'-1,5-bis(2'-acétylpyridinyl)carbonohydrazone (**H₂L_A**).
- ✓ N, N'-1,5-bis(pyridylméthylidène)carbonohydrazone (**H₂L_B**).

- ✓ 1-(1'-acétylpyridinyl)carbonohydrazone (**H₄L_C**).
- ✓ 1-(pyridylméthylidène)carbonohydrazide (**H₄L_D**).
- ✓ 1-(2'-hydroxybenzylidène)-5-(1'-pyridylethylidène)carbonohydrazone (**H₃L_E**).
- ✓ 1-(2'-hydroxy-3-méthoxybenzylidène)-5-(1'-pyridylethylidène)carbonohydrazone (**H₃L_F**).
- ✓ 1-(pyridylméthylidène)-5-(1'-pyridylethylidène)carbonohydrazone (**H₂L_G**).

Ces ligands bases de Schiff carbonohydrazones sont caractérisés par différentes techniques usuelles à savoir la spectroscopie infrarouge, la RMN ¹H et ¹³C, le DEPT 135 °, l'analyse élémentaire et la diffraction des rayons X. Afin de mieux comprendre le comportement de ces ligands comportant des sites donneurs N et O, nous avons entrepris d'exploiter leurs réactivités avec les métaux 3d et 4f. Ceci fera l'objectif des quatre derniers chapitres.

Dans le chapitre trois, deux séries de complexes ont été synthétisées à partir des sels de métaux de transition et des ligands monocarbonohydrazides (**H₄L_C** et **H₄L_D**). Les complexes obtenus sont caractérisés par différentes techniques tels que l'infrarouge, l'UV-visible, les mesures conductimétriques et magnétiques à température ambiante. Deux structures cristallines ont été élucidées, l'une est un complexe dinucléaire de manganèse (II) heptacoordiné et l'autre un complexe mononucléaire de cobalt (II) heptacoordiné. Ces structures cristallines avec des géométries particulières sont étudiées de façon très succincte.

Dans le chapitre quatre, treize complexes ont été synthétisés à partir de deux ligands dicarbonohydrazones symétriques (**H₂L_A** et **H₂L_B**). Les structures cristallines de tous les complexes ont été déterminées par la diffraction des rayons X. Parmi ces treize structures nous avons cinq (5) complexes tétranucléaires grilles carrées, deux (2) grilles rectangles, un tétranucléaire de cuivre (II), un tétranucléaire de zinc (II), un dinucléaire de cuivre (II), un dinucléaire de cobalt (III) et deux (2) mononucléaires de manganèse (II). Les propriétés magnétiques à température variable de certains complexes polynucléaires paramagnétiques ont été étudiées. L'étude des propriétés fluorescentes d'un complexe tétranucléaire grille carré de zinc (II) a été également faite.

Le chapitre cinq est centré sur la synthèse et sur l'étude structurale des complexes dissymétriques obtenus à partir des ligands dicarbonohydrazones dissymétriques (**H₃L_E**, **H₃L_F** et **H₂L_G**). Trois séries de complexes ont été préparées et caractérisées. Parmi ces complexes, trois structures cristallines sont mises en évidence par la diffraction des rayons X. Les résultats montrent qu'il s'agit d'un complexe tétranucléaire de cuivre (II), un dinucléaire

de cuivre (II) et un tétranucléaire grille carrée de zinc (II). L'étude des propriétés magnétiques à température variable des complexes tétranucléaires de cuivre (II) et dinucléaire de cuivre (II) a été réalisée.

Les chapitres trois, quatre et cinq, nous ont permis de comprendre les aptitudes de la complexation des bases de Schiff carbonohydrzones avec les ions de métaux de transitions 3d.

Le dernier chapitre concerne la synthèse et étude de six complexes de lanthanide (III) avec les ligands dicarbonohydrzones symétriques (H_2L_A et H_2L_B). Trois structures cristallines ont été élucidées : la première est un complexe tétranucléaire de dysprosium (III) et les deux autres sont des complexes mononucléaire et polynucléaire de terbium (III). Les propriétés magnétiques à température variable du complexe polynucléaire de terbium (III) ont été étudiées.

Enfin, nous ferons la synthèse de l'ensemble des résultats puis proposer des perspectives susceptibles d'affiner les connaissances dans ce domaine.

Référence :

- [1] Y. Lu, W. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, (2012), 3594-3623.
- [2] G. Aromí, D. Aguilà, P. Gamez, F. Luis, O. Roubeau, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, (2012), 537-546.
- [3] B. Cristóvão, Z. Hnatejko, *J. Mol. Struct.*, **1088**, (2015), 50–55.
- [4] M. A. Rawashdeh-Omary, M. D. Rashdan, S. Dharanipathi, O. Elbjeirami, P. Ramesh, H. V. R. Dias, *Chem. Commun.*, **47**, (2011), 1160-1162.
- [5] G. Uden, S. Nilkens, M. Singenstreu, *Dalton Trans.*, **42**, (2013), 3082-3087.
- [6] 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), 357–363.
- [7] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K. H. Kim, C. M. Lieber, *Science.*, **294**, (2001), 1307-1313.
- [8] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. J. Jones, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science (80).*, **271**, (1996), 1705-1707.
- [9] R. C. O'Handley, "Modern Magnetic Materials: Principles and Applications," *John Wiley Sons, New York*, **2000**.
- [10] A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, "Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future," *Science (80-)*, **294(5546)**, (2001), 1488– 1495.
- [11] 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), 357–363.

Chapitre I. ETUDE BIBLIOGRAPHIE

I. Introduction

Notre étude bibliographique est consacrée aux principales stratégies de synthèse des complexes polynucléaires (homo et hétéro) et leurs propriétés.

Aujourd'hui deux voies de synthèse sont très suivies pour préparer des complexes polynucléaires (homo et hétéro). Il s'agit de la méthode étape par étape (building-block) et la méthode auto-assemblage (bottom-up).

II. La méthode étape par étape (building-block)

Elle est très avantageuse du fait qu'elle permet d'obtenir des espèces comprenant un plus grand nombre de centres métalliques, en vue d'aller vers des édifices multifonctionnels. Sa stratégie va vers deux axes différents. L'un des axes est orienté vers la synthèse des complexes homopolynucléaires et l'autre vers des complexes hétéropolynucléaires.

II.1. Synthèse des complexes homopolynucléaires

Ces types de complexes sont obtenus à partir d'un complexe monométallique préformé en présence d'un connecteur appelé relais ou espaceur. Les liaisons engagées entre le connecteur (pont) et les complexes monométalliques via l'ion métallique étant des liaisons de coordination, leur formation est réversible et le système peut donc s'auto-corriger afin d'obtenir le produit le plus stable thermodynamiquement. Ces types de réactions se passent en général dans des conditions douces et conduisent en général à de hauts rendements. Parmi ces connecteurs, nous avons 4,4'-bipyridine, le cyanure, l'azoture, l'acétate, chloroanilate, le téréphtalate, l'oxalate, etc.

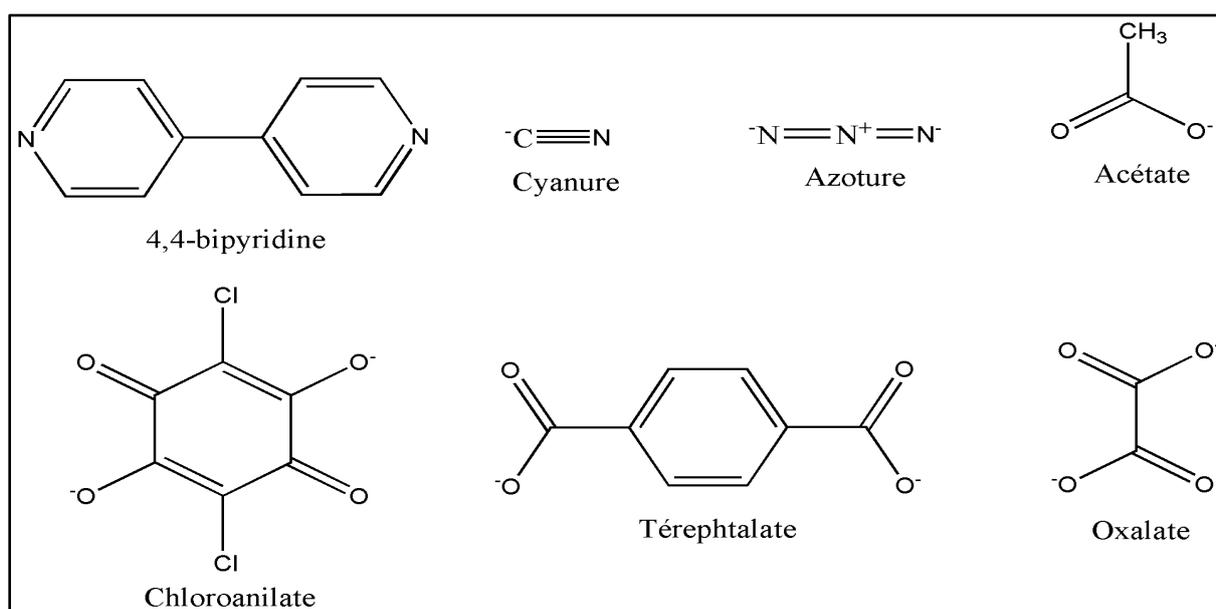


Schéma 1 : Structure de quelques connecteurs ou espaceurs

Suivant le mode de coordination du métal (sa géométrie) et la nature du connecteur qui lui est associé, on obtient ainsi une architecture homo polynucléaire de topologie spécifique : carrés, rectangles, triangles, *etc* (*Schéma. 2*).

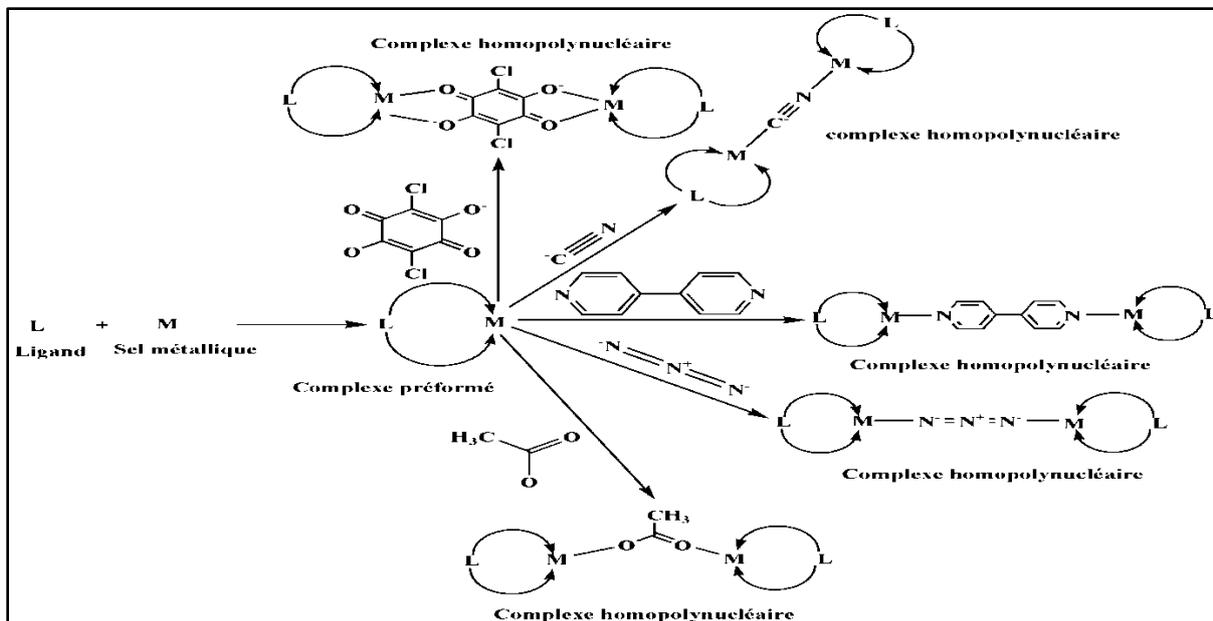


Schéma 2 : Stratégie de synthèse des complexes homopolynucléaires par la méthode étape par étape (building-block)

Exemples de quelques complexes homopolynucléaires obtenus par la méthode building-block.

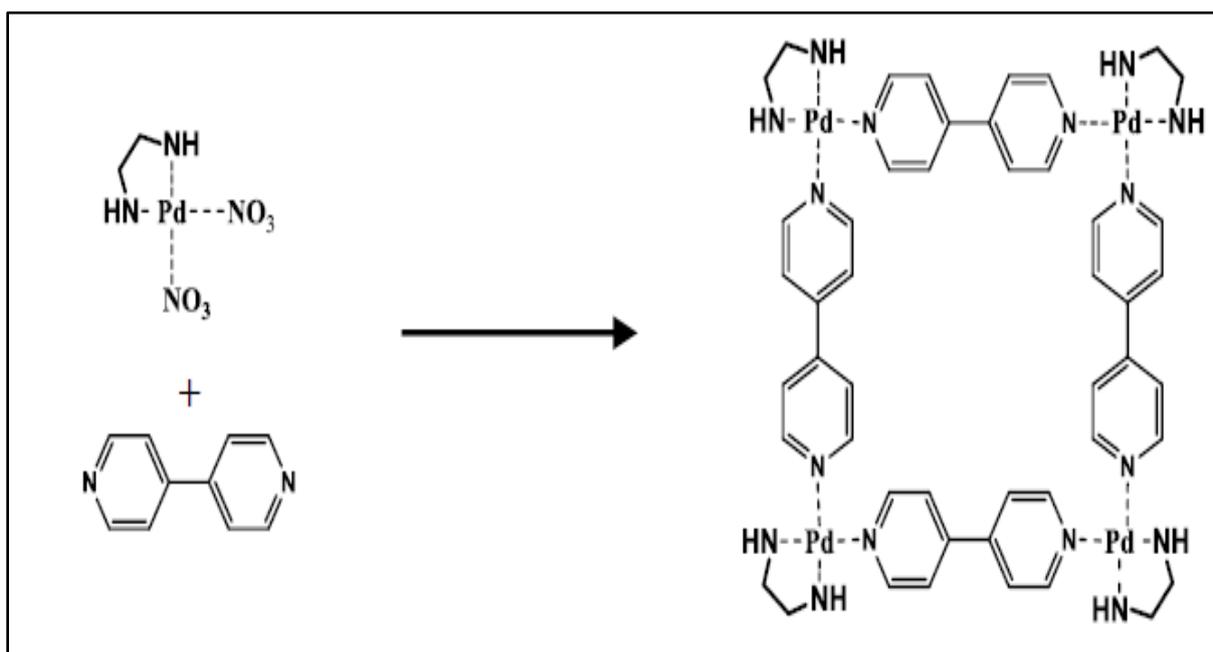


Schéma 3 : Exemple de synthèse de carré moléculaire à base de Platine rapporté par M. Fujita [1, 2]

Ce complexe est l'un des premiers exemples d'architectures métalliques carrées en utilisant l'approche étape par étape (building-block) par M. Fujita [1, 2]. Les « coins » des carrés sont occupés par des ions palladium (II) possédant des ligands laissant deux positions disponibles à 90 ° l'une de l'autre. Les métaux sont ensuite complexés à des ligands rigides comme la bipyridine qui servent de côtés au carré (*Schéma. 3*).

Un autre exemple est un complexe dinucléaire de Dy³⁺ rapporté au sein de notre laboratoire par D. Lo [3]. Dans ce complexe, deux sous unités sont reliées par l'ion chloroanilate. Ce dernier a été ajouté après la formation du mononucléaire.

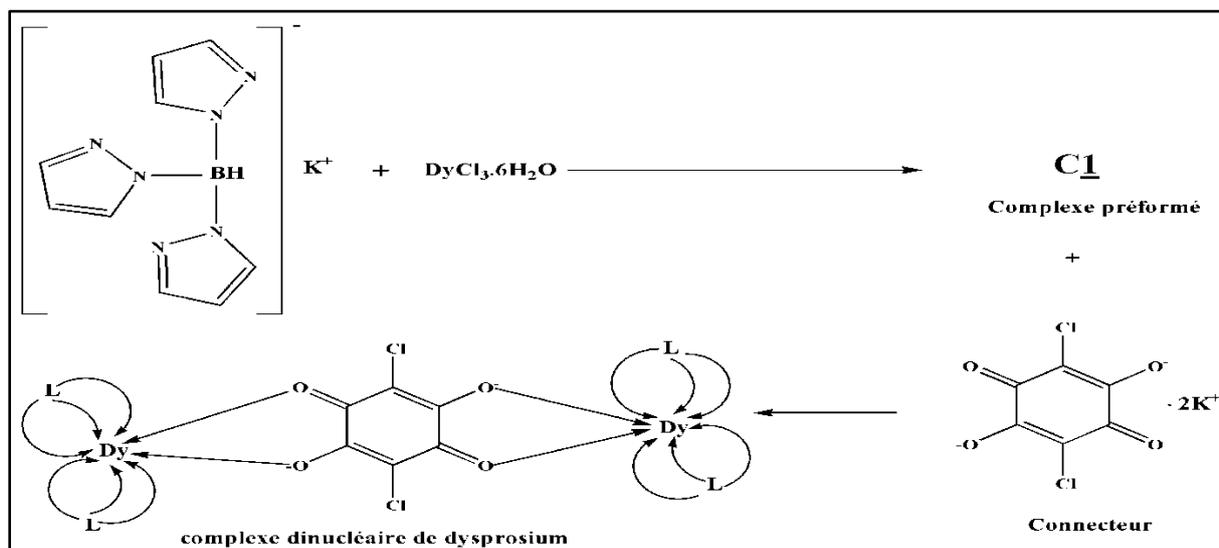


Schéma 4 : Exemple de synthèse d'un dinucléaire de Dysprosium rapporté par D. Lo [3]

La structure cristalline du complexe est représentée ci-dessous.

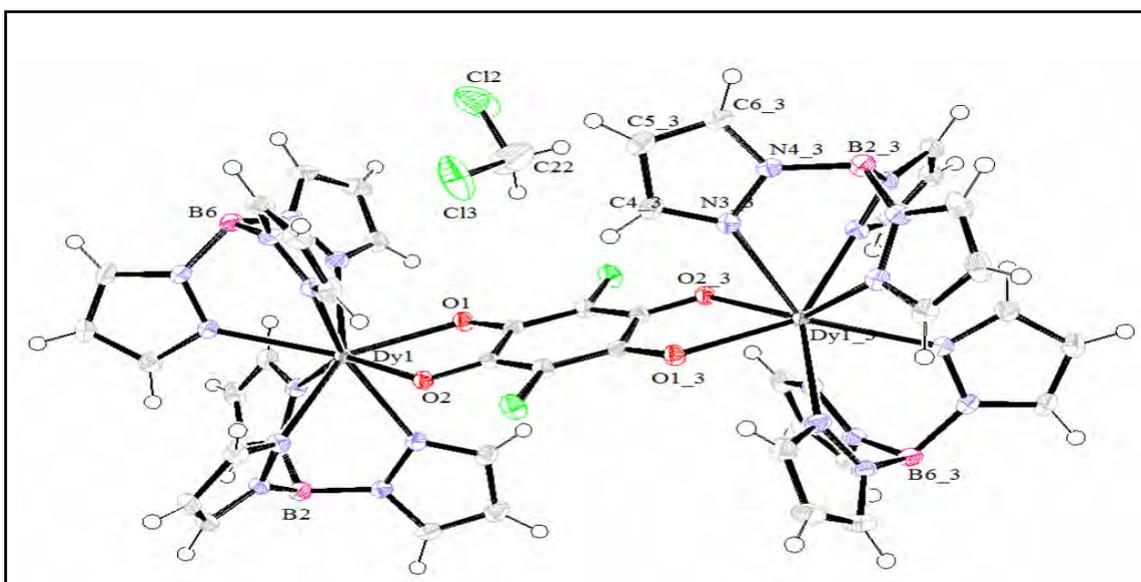


Figure 1 : Structure cristalline du complexe dinucléaire de Dy^{3+} rapporté par D. LO [3]

Le dernier exemple est la synthèse de deux complexes dinucléaires de cobalt (II) $[\text{Co}_2(\mu\text{-N}_3)\text{L}]\text{Cl}_3$ et $[\text{Co}_2(\mu\text{-CO}_3)\text{L}](\text{NO}_3)_3$ avec L : Tris-para-xylylBistren (*para*-Bistren) rapporté par F. El. Khalib [4] lors de ses travaux de recherche pour l'obtention du grade de docteur (*Schéma. 5*). Elle a choisi comme connecteur l'azoture de sodium et le carbonate de sodium. L'ajout de ces derniers a été effectué après la formation du mononucléaire de cobalt (II).



Schéma 5 : Structures des complexes dinucléaires de cobalt rapporté par F. El. Khalib [4]

Ces complexes trouvent leurs intérêts pour des applications diverses. En ce qui concerne le domaine du magnétisme moléculaire, les ligands pontant sont utilisés à la fois pour coupler magnétiquement les ions métalliques entre eux et faciliter la construction d'édifice de haute nucléarité. Le choix du ligand pontant est prépondérant pour contrôler la nature et l'amplitude des interactions magnétiques entre les ions métalliques [5-7]. Cette interaction magnétique dépend de nombreux facteurs tels que la distance métal-métal, l'angle de pontage, la nature du ligand pontant, etc. [8, 9]. Dans le but de concevoir des complexes homopolynucléaires de fortes interactions d'échanges par la méthode étape par étape, il est nécessaire de lier les centres paramagnétiques par un ligand pontant pouvant transmettre facilement l'interaction d'échange. En effet, le choix d'un pont à courte distance par exemple le cyanure, l'acétate et l'azoture permet de prévoir une interaction magnétique [5, 4, 10]. Par exemple un comportement antiferromagnétique est observé dans le complexe dinucléaire de cobalt (II) $[\text{Co}_2(\mu\text{-N}_3)\text{L}]\text{Cl}_3$ présentés précédemment. L'origine de cette interaction est due à l'angle de pontage N-Co-N qui est de 178° [4]. En revanche dans les complexes homopolynucléaires avec des connecteurs à longue distance par exemple la chloroanilate et le 4, 4- bipyridine, l'interaction d'échange magnétique est absente ou faible. Dans ces composés, l'interaction d'échange magnétique est assurée par la symétrie des orbitales π du ligand pontant et leur aptitude à délocaliser la densité électronique. Ce comportement magnétique a été rapporté dans un complexe dinucléaire de Dy^{3+} isolé par D. Lo [3]. Ce complexe ne présente aucune interaction d'échange magnétique entre les centres paramagnétiques Dy^{3+} .

Ceci pourrait s'expliquer par la distance relativement longue (8,7 Å) qui sépare les ions Dy^{3+} . Néanmoins l'activation du chloroanilate pourrait exalter des propriétés magnétiques importantes. Cette activation est possible en raison des propriétés redox de l'ion chloroanilate [3].

Dans le domaine de l'optique avec cette méthode de synthèse, Fernandes et coll., [11] ont récemment synthétisé et étudié les propriétés photoluminescence d'un complexe d'euprium, construit à partir d'un ligand β -dicétonato en présence d'un espaceur (*Schéma. 6*). A l'état solide, le complexe présente des propriétés photoluminescences importantes avec un rendement électroluminescence de 39 % [11].

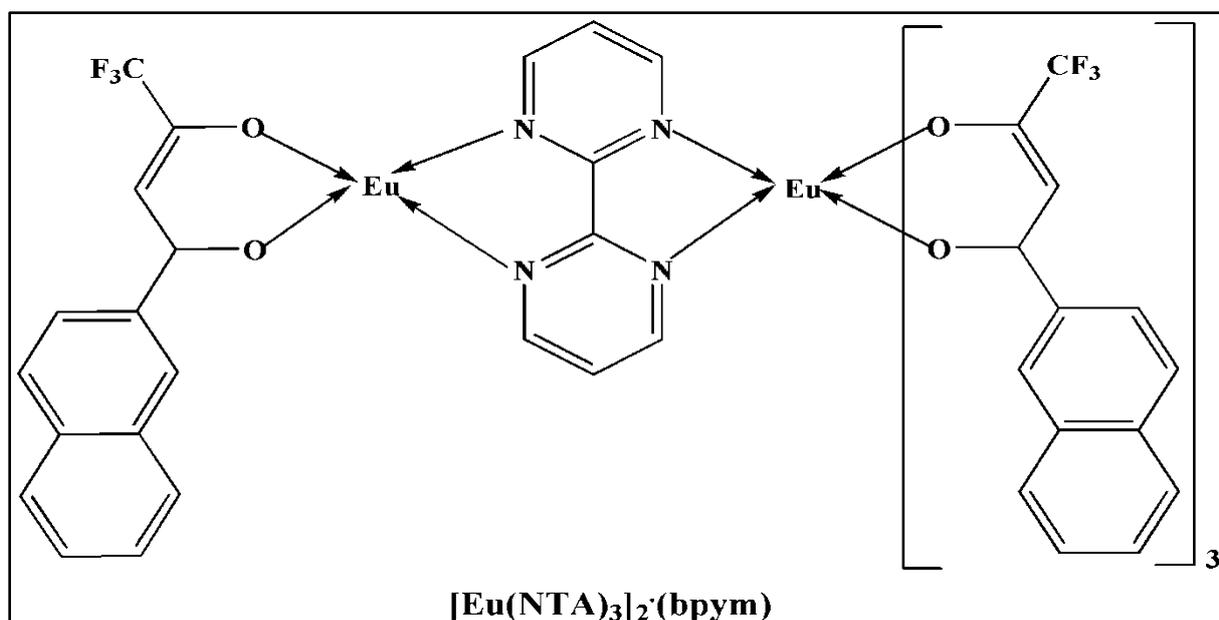


Schéma 6 : Complexe photoluminescence d'euprium (III) rapporté par Fernandes et coll., [11]

Néanmoins, même s'il présente de bonnes propriétés de photoluminescence, le rendement d'électroluminescence reste faible. Ceci est généralement dû à une mauvaise adéquation entre les états triplets du polymère hôte et ceux du complexe. Donc de manière générale, il reste encore beaucoup à faire pour optimiser l'adéquation entre les états triplets des polymères hôtes et des complexes de lanthanides afin d'obtenir de meilleurs transferts énergétiques [12]. Une approche récente, destinée à améliorer les transferts énergétiques et éviter les phénomènes d'agrégation, consiste à lier de manière covalente une matrice polymérique aux complexes luminescents [13]. Bien que très attrayante, cette méthode reste encore très peu développée et la plupart des polymères utilisés jusqu'à présents étaient non conducteurs [14, 15].

Avec cette stratégie de synthèse, des architectures beaucoup plus complexes (cubes, octaèdres ou autres) peuvent être obtenues. L'obtention de ces types de composé est un défi de la science des matériaux. Quelques exemples sont présentés ci-dessous [16].

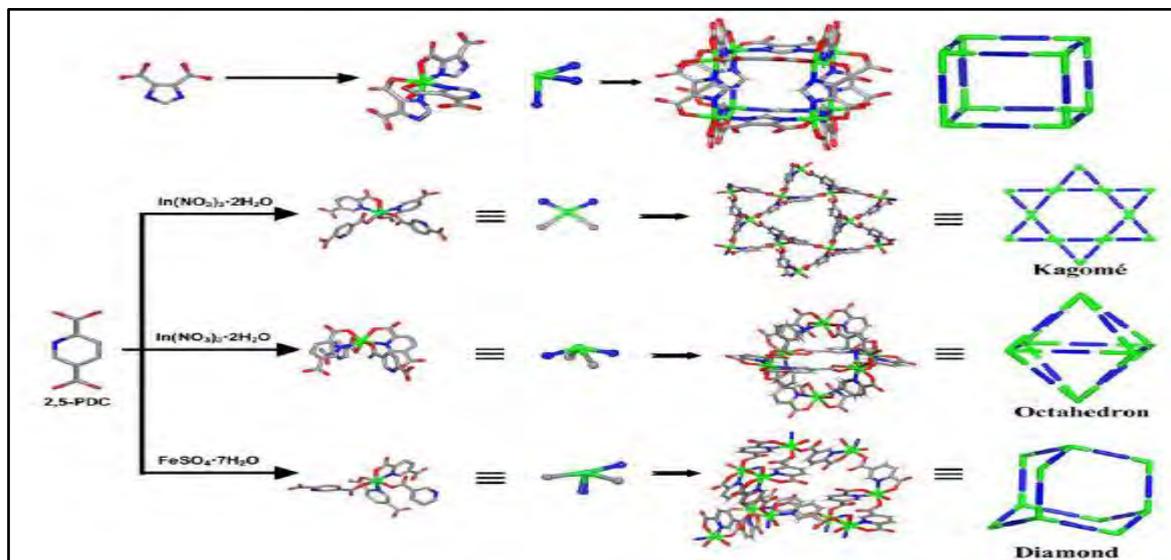


Figure 2 : Exemples d'architectures polymétalliques tridimensionnelles

L'intérêt principal de telles structures, outre leur complexité, est qu'elles permettent de former des cages moléculaires monodisperses [17]. Les cavités permettent l'encapsulation de molécules réactives et peuvent donc être utilisées pour des applications catalytiques. Une des architectures les plus représentées dans la littérature est l'arrangement en cube [18].

Un des exemples d'un tel arrangement est rapporté par J. Long et coll., [19-21] où les centres métalliques sont reliés par des ions cyanure.

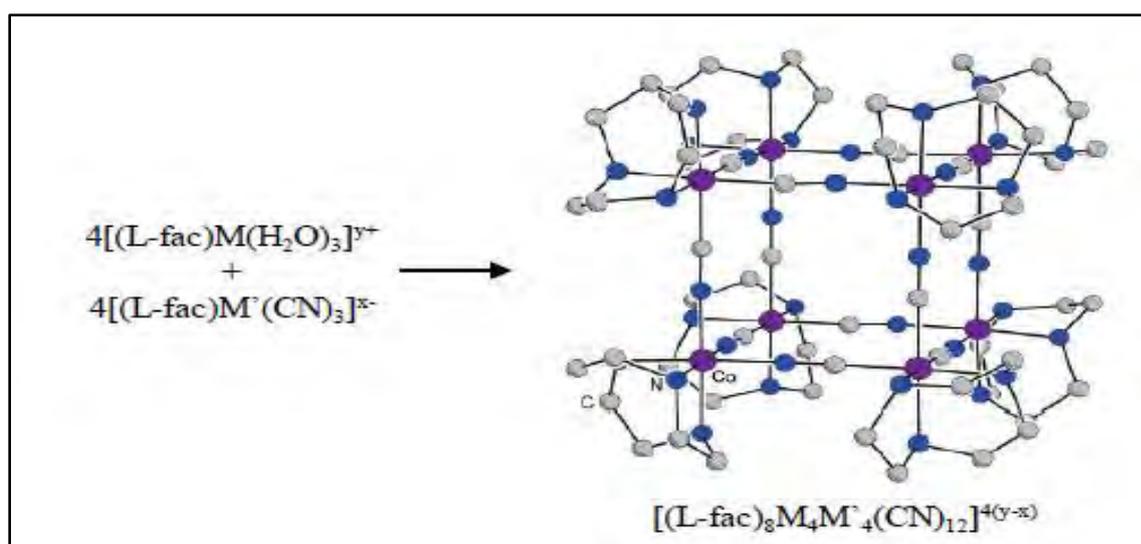


Figure 3 : Stratégie de synthèse d'une architecture cube rapporté par J. Long et coll., [19-21]

II.2. Synthèse des complexes hétéropolynucléaires

La chimie des complexes hétéropolynucléaires a occupé une place importante dans divers domaines à savoir le magnétisme moléculaire, l'optique, la catalyse et la photomagnétique [22- 27]. Dans cette chimie, l'idée est alors de partir d'un métalloligand appelé «*complexe comme ligand* » préformé, pour obtenir des espèces hétéromultimétalliques de type 3d-3d ou 3d-4f ou 4f-4f. Les métalloligands sont des systèmes hybrides organiques-inorganiques, en général composés d'un ou plusieurs ligands organiques et d'un ou plusieurs ions métalliques. L'addition d'un deuxième ion métallique permet alors l'assemblage de complexes à haute nucléarités (*Fig. 4*). Ils présentent le grand avantage de pouvoir mettre au point des polymères hétérométalliques (3d-3d ou 3d-4f ou 4f-4f) dont les propriétés sont plus facilement contrôlées [28-30].

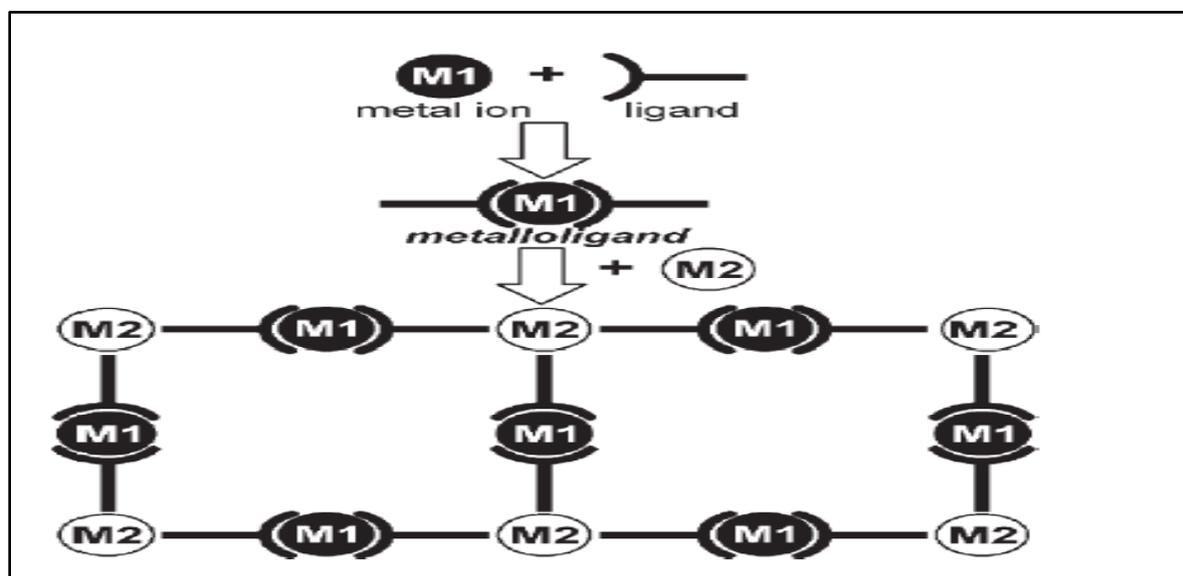


Figure 4 : Représentation schématique de la synthèse de polymères hétérométalliques à partir de métalloligands

Les contre anions, selon leurs natures plus ou moins coordinants, ils peuvent influencer l'environnement des ions métalliques mais aussi la structure globale du composé finale, en interagissant avec ce dernier par des liaisons faibles ou en jouant le rôle de molécules hôtes dans des cavités du réseau. Les complexes hétéropolynucléaires possédant des anions au sein de leur chaîne peuvent présenter des propriétés d'échange d'anions.

Les solvants utilisés en général co-cristallisent en augmentant le nombre d'interactions faibles (liaisons hydrogène intermoléculaires) possibles avec le réseau cristallin. Ils jouent un rôle crucial lors de la mise au point de composés poreux, en remplissant les cavités de ces derniers. La fonctionnalisation de la surface des pores consiste à inclure des sites de

reconnaissance spécifique ou des sites catalytiques au sein de la structure polymérique. Deux stratégies sont généralement employées pour la fonctionnalisation de la surface des pores. La première consiste en l'introduction d'un groupement fonctionnel, accessible aux molécules hôtes, au niveau du ligand organique. Cette stratégie reste encore peu employée dans les complexes 3d-4f du fait des difficultés liées au contrôle de la sphère de coordination de l'ion de lanthanide.

Un exemple représentatif de cette stratégie est le polymère 3D synthétisé par le groupe de Kitagawa [31] avec le ligand tripode possédant des groupements amides (*Schéma. 7*). Ces derniers jouent un rôle crucial pour la sélectivité du polymère lors de l'absorption de molécules hôtes ou de la catalyse de la réaction de condensation de Knoevenagel [31].

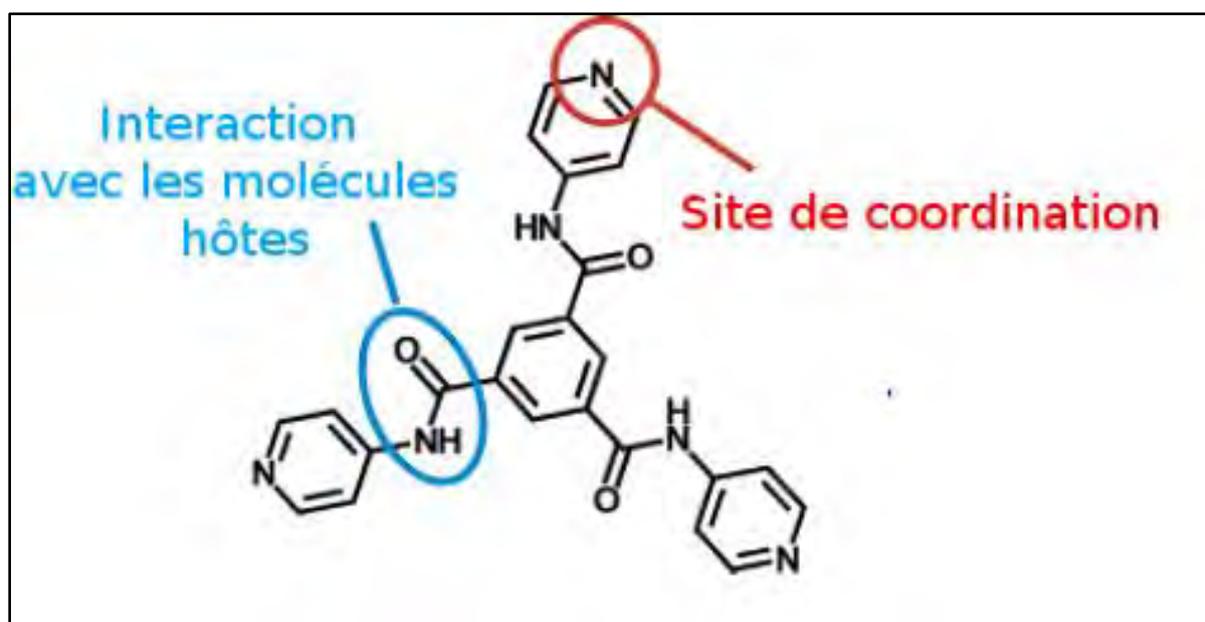


Schéma 7 : ligand tripode utilisé par Kitagawa et ses collaborateurs pour la mise au point de polymères poreux fonctionnalisés [31].

La seconde stratégie consiste à créer des sites métalliques insaturés en enlevant, par exemple, une molécule de solvant coordonnée au métal [32-35] ou en utilisant des métalloligands [36]. Par ailleurs, la majorité des composés poreux ne réabsorbe que des molécules de solvant. Or l'absorption de gaz présente un des grands intérêts des composés poreux, en particulier pour des processus de dépollution.

✚ Synthèse des macrométallocycliques hétéronucléaires de type 3d-3d

Un métallomacrocycle est une architecture cyclique contenant des fragments organiques (ligands) et des centres métalliques. L'une des méthodes de synthèse de ces types de complexes est de partir d'un métalloligand. Les métalloligands les plus utilisés sont à base

cyanure (CN^-) du fait que l'ion cyanure est non symétrique et peut être monodentate ou ambidentate, ce qui lui permet de coordonner deux métaux de nature différente.

La stratégie de synthèse de ces architectures est dans un premier temps de préparer un complexe mononucléaire appelé parfois assembleur puis additionner ce dernier avec le métalloligand [22-27]. L'étude cinétique et thermodynamique de ce type de réaction a montré qu'elle est rapide et se passe dans des conditions douces avec un rendement très élevé. Elle a été démontrée par N. Bridonneau et coll., [37], S. Holmes et coll., [11], H. Oshio et coll., [23] lors de la synthèse des architectures carrées hétéronucléaires $[\text{Mo}(\mu\text{-CN})\text{NiL}]_4$ avec L : 1,4,7,10-tétrazacyclododecane, $[\text{Fe}_2\text{Mn}_2]$ et $[\text{Fe}_2\text{Co}_2]$ respectivement.

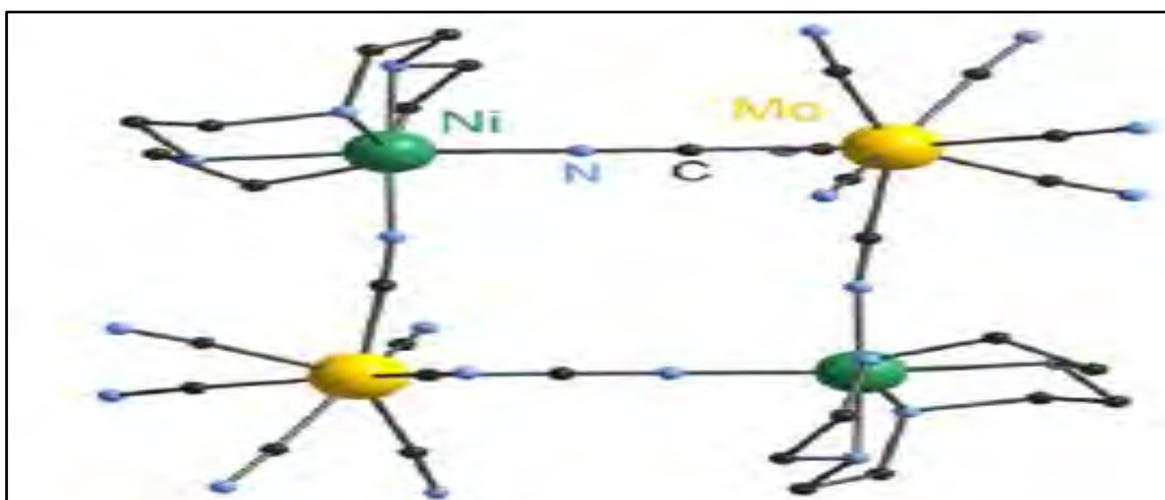


Figure 5 : Architecteur carrée $[\text{Mo}(\mu\text{-CN})\text{NiL}]_4$ rapportée par N. Bridonneau et coll., [37]

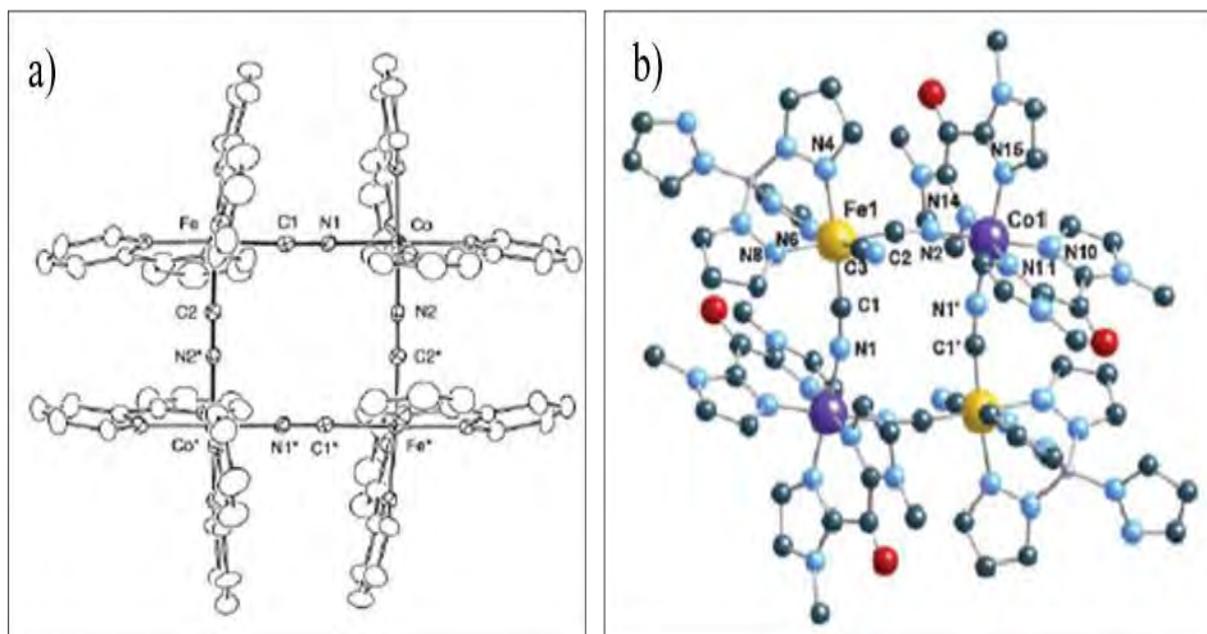


Figure 6 : a) Architecteurs carrées de type $[\text{Fe}_2\text{Co}_2]$ rapportées par H. Oshio et coll., [23], b) Architecteurs carrées de type $[\text{Fe}_2\text{Co}_2]$ par R. Lescouezec et coll., [24].

L'intérêt principal de telles structures, est qu'elles possèdent des propriétés magnétiques et photomagnétiques importantes. L'étude des propriétés magnétiques de ces complexes a montré que les interactions d'échange via un pont cyanure sont moins intenses que celles observées pour des ponts de type μ -oxo ou μ -hydroxo et que le choix des ions métalliques permet un contrôle de la valeur du spin de l'état fondamental de l'édifice. En utilisant par exemple un coeur métallique de Cr(III) ($3d^3$, $S = 3/2$), l'addition de métaux tels que le Ni(II) (d^8 , $S = 1$) ou le Cu(II) (d^9 , $S = 1/2$) favorise un couplage ferromagnétique (les orbitales sont orthogonales entre elles). En revanche, si le même coeur Cr(III) est couplé à des ions Mn(II) (d^5 haut spin, $S = 5/2$) le couplage est antiferromagnétique (présence de recouvrement orbitalaire). D'autre part, les ions métalliques périphériques peuvent être choisis de manière à apporter une composante anisotrope au système, par l'utilisation d'ions tels que le Co(II), le Ni(II) ou le Mn(III). A titre d'exemple l'architecture carrée $[\text{Fe}_2\text{Mn}_2]$ rapportée par de S. Holmes et coll., [22] présente une interaction antiferromagnétique entre les ions Fe^{3+} et Mn^{2+} et une forte anisotropie. Une caractéristique inhérente à ces molécules issues de la chimie de coordination est la possibilité de rendre leurs propriétés magnétiques dépendant de stimuli extérieurs tels que la lumière ou la température. De telles propriétés pourraient être mises en œuvre dans la fabrication de détecteurs, de capteurs, [38] de mémoires, [39] ou bien encore, dans la conception de dispositifs optoélectroniques [40]. L'exemple est le passage d'un comportement paramagnétique à un comportement ferromagnétique après irradiation lumineuse pour une architecture $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Cu}_2^{\text{II}}]$ [41]. Dans le domaine photomagnétique, l'architecture $[\text{Fe}_2\text{Co}_2]$ montrant une transition de spin photo-induite couplée à un transfert électronique est l'une des architectures carrées les plus étudiées en raison du contrôle de ses propriétés magnétiques par l'irradiation à la lumière et ses applications dans ce domaine [23-27].

Dans le but d'utiliser les systèmes magnétiques comme matériaux moléculaires pour le stockage et le traitement de l'information, il est nécessaire de pouvoir les déposer sur une surface, pour ensuite les adresser une à une. Dans ce but le premier objectif est donc de s'assurer que ces systèmes magnétiques conservent leurs propriétés une fois déposés aux surfaces. De plus, l'anisotropie des systèmes jouant un grand rôle sur leurs propriétés, il est important d'avoir un contrôle sur l'orientation des molécules déposées. Actuellement, différentes techniques de dépôts sur surface existent. Une des approches consiste à fonctionnaliser la molécule pour qu'elle ait une interaction spécifique avec la surface visée ; ou encore de pré-fonctionnaliser la surface pour qu'elle s'adapte à la molécule [42]. Une autre technique est utilisée la méthode Langmuir-Blodgett [43, 44], qui consiste à organiser une

monocouche de molécules sur une surface liquide, puis à transférer celle-ci sur un substrat. Cette technique permet un dépôt de monocouche ou de multicouches sur différents types de substrats (hydrophiles ou hydrophobes). Avec cette technique, différents groupes de recherche ont montré qu'il est possible de déposer des aimants moléculaires sur la surface [45, 46]. Un des exemples est le dépôt de molécules photo-magnétiques de type « Molybdène-Cuivre » sur les films Langmuir-Blodgett pour vérifier, d'une part, si le complexe conserve son intégrité une fois déposé et d'autre part, si ses propriétés photo-magnétiques sont conservées [37].

Autres les complexes hétéropolynucléaires 3d-3d à base de cyanures, les composés hétéropolynucléaires 3d-3d à base d'oxalate sont très exploités pour l'élaboration de matériaux multifonctionnelles. Les principaux efforts ont été portés sur la combinaison et la synergie entre le magnétisme et la conduction électronique. Ainsi l'insertion par exemple des cations conducteurs tel que le BEDT-TTF (bis-(éthyléedithio)-tétrathiofulvalène) à la place des cations organiques électroniquement inactif permet d'élaborer des systèmes hybrides possédant à la fois des propriétés magnétiques et conductrices [47-48]. L'équipe de recherche E. Coronado [49] a réalisé ce travail par électrocristallisation dans une solution contenant un complexe tri-oxalate de chrome (III) et de Mn(II) en suspension avec BEDT-TTF (bis-(éthyléedithio)-tétrathiofulvalène pour conduire au complexe $[\text{BEDT-TTF}]_3[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Ce composé combine de matière non coopérative ordre ferromagnétique en dessous de $T_c = 5,5 \text{ K}$ et une conductance métallique qui atteint une valeur de 250 S.cm^{-1} à température ambiante. La synthèse de ces types de composés à base d'oxalate est un défi à relever pour non seulement combiner les aimants moléculaires à haute température et une conduction électrique métallique mais aussi pour faire interagir ces deux propriétés au sein du matériau hybride de façon coopérative.

Synthèse des complexes macrométallocycliques de type 4f-4f

En ce qui concernent ces types de complexes, seulement deux exemples de polymères de coordination possédant différents ions lanthanides ont été reportés à ce jour [50, 51].

A notre connaissance le groupe de Cahill [50] a étudié les propriétés photoluminescences du complexe mixte Eu/Tb obtenu, pour montrer le phénomène de columinescence des ions Tb(III) et Eu(III). Les études des propriétés luminescentes à l'état solide de ce complexe ont démontré l'existence d'un transfert énergétique Tb→Eu très efficace, permettant d'augmenter la luminescence d'Eu(III) d'un facteur de deux [50, 52].

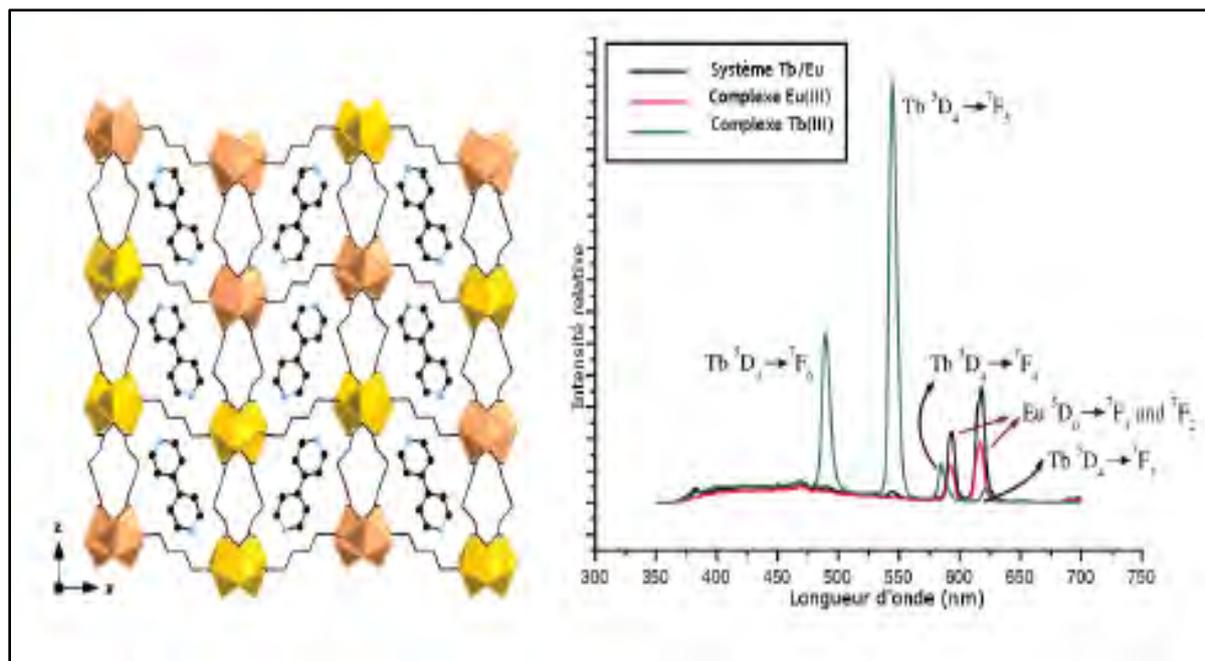


Figure 7 : Gauche : Structure du complexe $[EuTb(L)_3(H_2O)_2] \cdot (L')$ rapporté par C. L. Cahill et coll. [50]. Les polyèdres colorés représentent TbO9 et EuO9 et les lignes noires, le ligand adipate. Droite : Spectre d'émission des complexes de terbium, d'euporium et du composé mixte

La possibilité d'enlever le ligand L' fera probablement de ce complexe un bon candidat pour la détection par fluorescence des cations toxiques (Cadmium, Plomb Césium) pour l'environnement ou et utile en catalyse.

✚ Synthèse complexes hétéropolynucléaire 3d-4f

Durant cette décade, les complexes hétéropolynucléaires 3d-4f ont fait l'objet de plusieurs publications dans des revues internationales à cause de leurs potentielles applications dans le domaine du magnétisme [53-58], l'optique [59-70] et la catalyse [71, 72]. Leur mode de synthèse consiste d'abord à isoler un ligand base de Schiff bicompartimentale (en général les ligands valen) qui servent à fabriquer un métalloligand, puis incorporer un autre ion métallique. Les ligands les plus ciblés sont obtenus à partir d'une réaction de condensation entre une diamine et l'orthovanilline. Quelques structures de ligands bicompartimentales sont représentées ci-après.

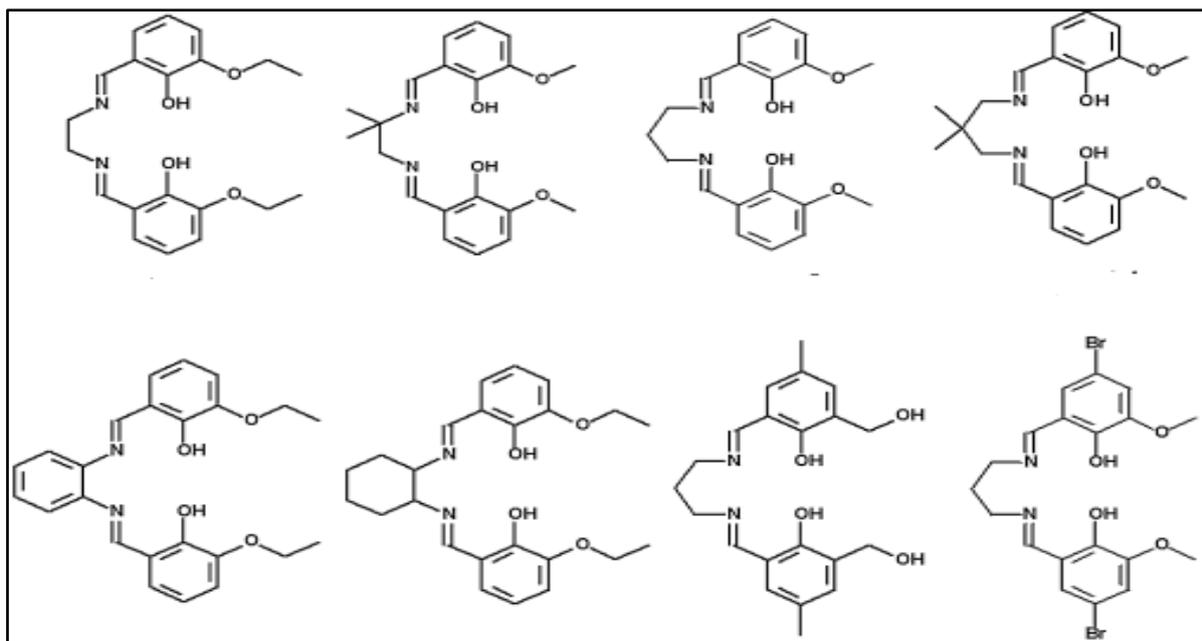


Schéma 8 : Structure de quelques ligands bases de Schiff bicompartimentales

En utilisant ces types de ligands, les ions métalliques sont complexés de manière sélective : le métal de transition 3d se place préférentiellement dans l'environnement N_2O_2 du ligand, alors que l'ion lanthanide (III) plus oxophile se trouve dans le site de coordination O_4 . Donc il est préférentiel de réagir le métal de transition avec le ligand base de Schiff (BS) pour former d'abord le métalloligand. Ensuite introduire l'ion de lanthanide (III). Il est à noter que le ligand base de Schiff (BS) est sous forme dianionique dans les complexes 3d-4f. La stratégie de synthèse est représentée ci-dessous.

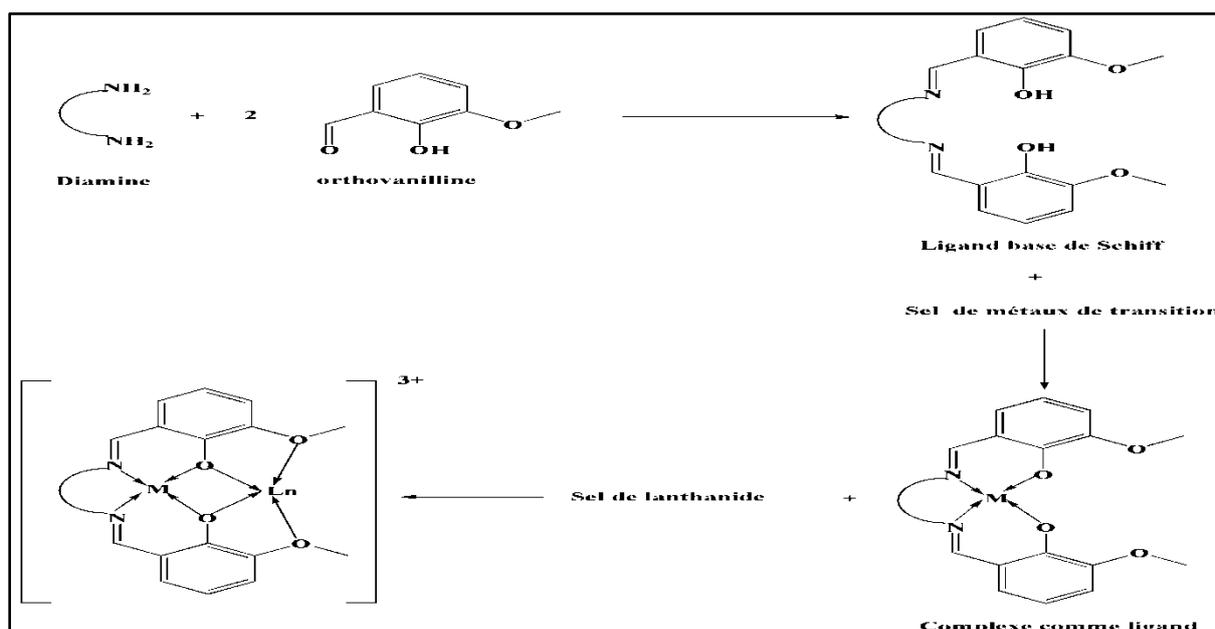


Schéma 9 : Stratégie de synthèse des complexes hétérodinucléaire 3d-4f

Dans ces complexes la sphère de coordination autour de l'ion Ln^{3+} sera complétée par un anion ou des molécules du solvant. En revanche le rapport 2 : 1, métalloligand: sel de lanthanide peut conduire à la formation d'architectures trinuéclaires de type $[\text{M-BS}(\mu\text{-Ln})\text{M-BS}]$ avec M : métal de transition, BS : base de Schiff bicompartimentale et Ln : lanthanide. La construction de ces derniers reste un challenge en chimie de coordination. Le peu d'exemples relevés dans la littérature traduit le défi synthétique engagé. Parmi eux nous citons :

Les complexes Cu-BS-Nd avec BS= N, N-bis(3-methoxy-5-p-tolylsalicylidene) éthylène - 1,2-diamine) et $[\text{Zn-BS}(\mu\text{-Dy})\text{BS-Zn}]$ rapportés respectivement par T. Gao et coll., [73] et W. Sun et coll., [74]. L'étude des propriétés magnétiques de ces complexes montre qu'ils présentent des propriétés magnétiques importantes.

Le complexe $[\text{Y}\{(\text{Zn}(\text{LD})(\text{SCN})\}_{\text{SCN}})_2] \cdot [\text{Y}\{(\text{Zn}(\text{LD})(\text{SCN})\}_2(\text{DMF})_2] \cdot (\text{NO}_3)$ avec LD : Base de Schiff bicompartiment rapporté par M. Sarr et coll., [75]. La structure cristalline montre que ce composé consiste en un co-cristal qui cristallise dans le système triclinique avec un groupe d'espace P-1. L'unité asymétrique de ce composé renferme deux fragments distincts. Une fraction hétérodinucléaire neutre $[\text{Y}\{\text{Zn}(\text{LD})(\text{SCN})\}_{\text{SCN}})_2]$ qui co-cristallise avec une unité hétérotrinuécléaire mono-chargée $[\text{Y}\{\text{Zn}(\text{LD})(\text{SCN})\}_2(\text{DMF})_2]^+$ et un nitrate qui assure l'électronéutralité (*Fig. 9*).

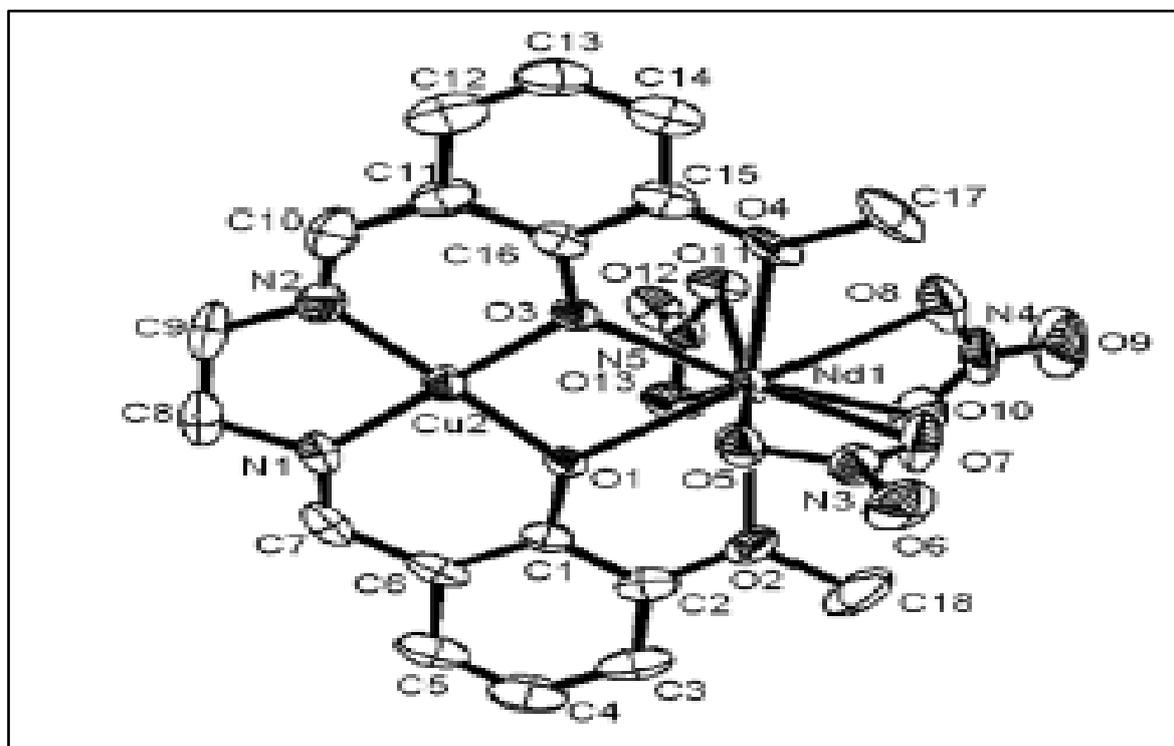


Figure 8 : Structure cristalline du complexe Cu-BS-Nd rapporté par T. Gao et coll., [73]

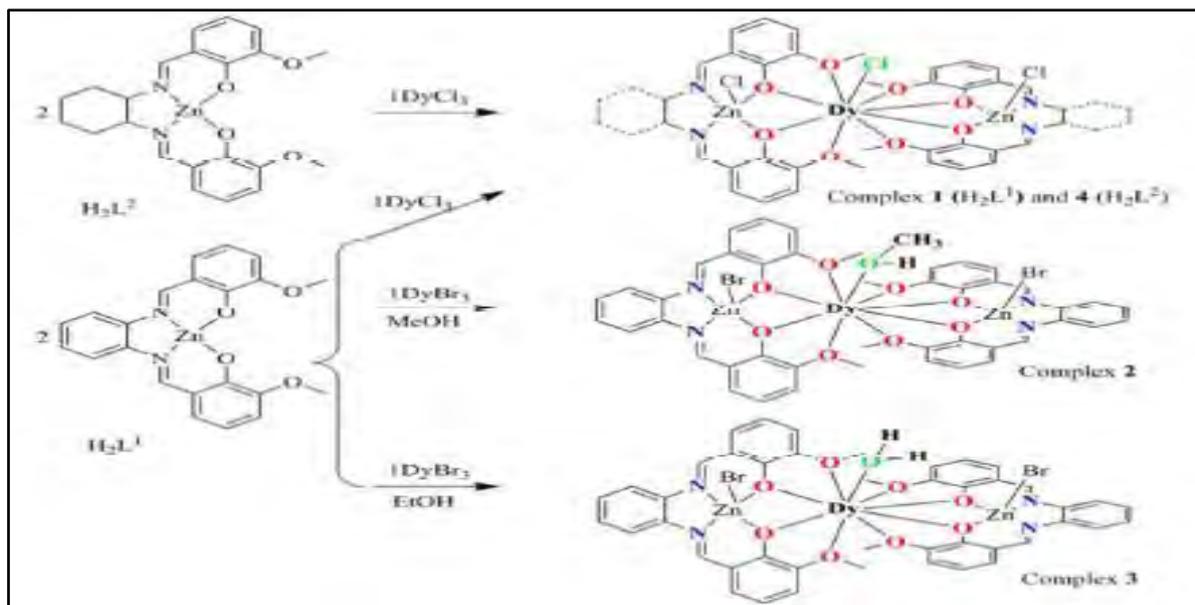


Schéma 10 : Structure des complexes $[Zn - BS (\mu-Dy) Zn - BS]$ rapporté par W. Sun et coll., [74]

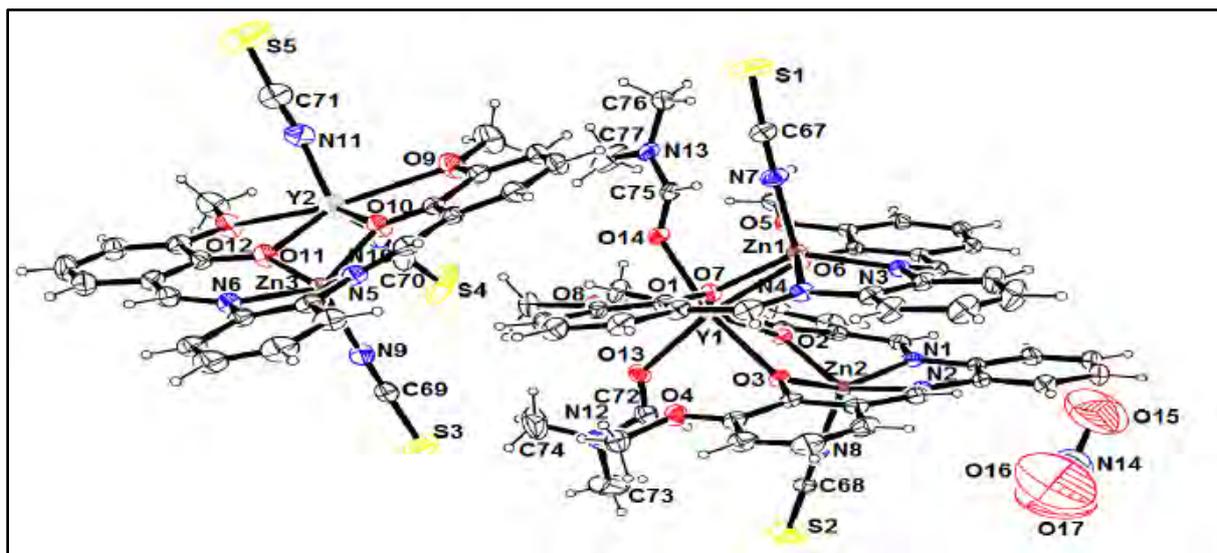


Figure 9 : Structure du complexe trinuéaire Zn-Y-Zn rapporté par M. Sarr et coll., [75]

III. Méthode auto-assemblage ou bottom up

Le processus d'auto-assemblage représente une méthodologie de synthèse très puissante pour l'élaboration des complexes de hautes nucléarités, construits à partir des ions métalliques et un ligand organique multidentate [76]. L'intérêt croissant porté à ces complexes est lié à leur capacité à former des matériaux multifonctionnels présentant, des structures originales et des propriétés optiques, magnétiques ou catalytiques [76]. Parmi les techniques les plus communément utilisés dans le domaine de l'auto-assemblage, la méthode de diffusion lente est très fréquente. Elle se passe dans des conditions douces en présence d'un solvant approprié

(solvant polaire) et conduit en général à la formation de cristaux. Deux types de diffusion sont possibles :

- diffusion de contre-solvant
- diffusion lente des réactifs

La diffusion à travers des gels est parfois utilisée, essentiellement pour ralentir le processus de diffusion. Cette méthode de synthèse permet un plus grand contrôle des conditions de cristallisation (en jouant, par exemple, sur la température, le pH ou les solvants ...). En revanche, l'obtention de monocristaux dans ces conditions est plus difficile.

La notion d'auto-assemblage est une notion sous-jacente de la « chimie supramoléculaire » qui elle-même définit l'organisation des molécules dans de larges structures, liées entre elles par des interactions faibles telles que les liaisons hydrogène, les interactions π - π , les liaisons de Van der Waals etc.

Jean-Marie Lehn (prix Nobel de chimie en 1987) définit la chimie supramoléculaire comme une science « informative » : des sous-unités moléculaires contenant certaines informations s'auto-assemblent en un composé spécifique de taille plus importante [77]. Ainsi, un complexe auto-assemblé présente des caractéristiques uniques ne pouvant pas être trouvées chez les molécules individuelles. Ces propriétés dépendent à la fois de la nature des constituants et des interactions existant entre eux. Par conséquent, en chimie de coordination, un choix judicieux du ligand organique, du solvant et du centre métallique joue un rôle essentiel sur la formation de matériaux supramoléculaires fonctionnels, pouvant atteindre des tailles nanométriques.

Les métaux de transition sont les métaux les plus communément utilisés pour la construction d'assemblages spécifiques : carrés, rectangles, triangles, etc., car leur géométrie de coordination définie permet de prévoir la structure finale de manière relativement précise. Alors que les systèmes polymétalliques à base d'éléments f auto-assemblés restent encore peu nombreux du fait des difficultés liées au contrôle de leur sphère de coordination. Par ailleurs, les processus de formation des assemblages ne sont pas toujours bien compris. Pourtant, ils présentent de nombreuses applications en chimie des matériaux (convertisseurs de lumière) [78, 79], mais aussi en imagerie médicale [80, 81], biologie (catalyse de l'hydrolyse de l'ADN et de l'ARN) [82-84], en catalyse asymétrique [85, 86] et dans le retraitement du combustible nucléaire (séparation Actinide/Lanthanide) [87, 88]. A travers de différents exemples, nous voyons que les applications potentielles des complexes de lanthanides auto-assemblés sont nombreuses dans le domaine des matériaux luminescents. La mise au point d'assemblages polymétalliques de lanthanide (III) pourrait conduire à des composés plus

performants. Par exemple, la luminescence d'un complexe homopolymétallique peut être augmentée du fait de la présence de plusieurs centres émetteurs. En effet, dans de tels assemblages, la distance entre les métaux peut être contrôlée plus finement afin d'éviter l'auto-désactivation inter-métallique. A l'inverse, la communication intermétallique au sein d'assemblages hétéro-polymétallique 3d-4f permet d'améliorer les propriétés de luminescence des ions émettant dans le proche infrarouge [89]. Par ailleurs, le développement de complexes hétéropolymétalliques 4f-4f offre de nouvelles perspectives quant à la mise au point de composés fonctionnels tels que, par exemple, des sondes «bimodales» jouant le rôle de sonde luminescente et magnétique, ou encore de sondes luminescentes émettant à des longueurs d'ondes différentes. Outre ces applications, les complexes de lanthanide auto-assemblés peuvent trouver des applications en tant que catalyseurs chiraux et sondes luminescentes de substrats chiraux [90-92]. La synthèse de ces types de complexes par la méthode auto-assemblage reste un défi à relever.

Cette stratégie de synthèse est très puissante pour l'élaboration des architectures auto-assemblées chiraux.

III.1. Synthèse des architectures carrées et rectangles grilles auto-assemblés

Les complexes tétranucléaires grilles carrées ou rectangles les plus fréquents dans la littérature sont à base de métaux de transition. L'obtention de ces derniers dépend de la nature du ligand, le centre métallique et le solvant. L'utilisation d'un ligand pontant et multidenté en présence d'un solvant polaire (méthanol, éthanol etc.) est une stratégie très importante pour la mise au point d'architecture carrée ou rectangle auto-assemblé. Parmi les ligands, les bases de Schiff carbonohydrazone symétriques sont les plus communément utilisées en raison de leur pouvoir tautomérique et de leurs capacités à se lier aux ions métalliques.

Dans un complexe, ils sont sous forme énolique et ou cétone et peuvent adopter une configuration Cis-énol ou S-trans. La configuration cis-énol favorise en général la formation d'une architecture grille carrée alors que la coexistence de ces deux formes Cis-énol et S-trans conduit à une architecture grille rectangle.

Aujourd'hui, la construction des architectures grilles carrés ou rectangles par la méthode auto-assemblage reste un domaine de recherche populaire en chimie des matériaux [93] en raison de leurs nombreuses applications dans le domaine du magnétisme, de l'optique, de la catalyse [94-101], en chimie analytique [102, 103] et leurs propriétés cytotoxiques [104].

Dans le domaine de l'optique, le complexe grille carré $[Zn_4(HL)_4] \cdot (BF_4)_4 \cdot 10H_2O$ avec (H_2L = bis (2-benzoylpyridinécétone) carbohydrazone) rapporté par E. P. Manoj et coll., [105] a été un bon candidat en raison de ses propriétés fluorescentes importantes. En ce concerne le domaine du magnétisme moléculaire, des grilles carrées et rectangles de nickel (II), cobalt (II), cuivre (II) et fer (II) ont été rapportés respectivement par M. M. Sow et coll., [106], J. L. L. Zhang et coll., [107], L. Zhang et coll., [108] et R. Bikas et coll., [109]. Les études de leurs propriétés magnétiques et magnéto-structurale ont révélé la présence d'une forte interaction antiferromagnétique et une influence des facteurs structuraux sur les propriétés magnétiques [110, 111].

La stratégie de synthèse d'une architecture tétranucléaire est représentée ci-dessous.

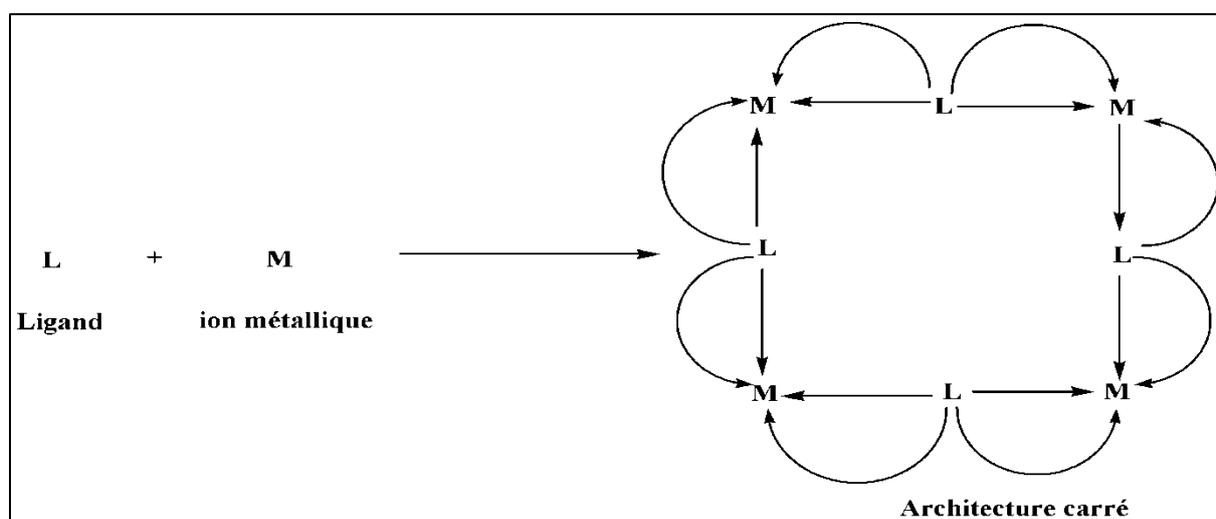


Schéma 11 : Stratégie de synthèse des architectures carrées auto-assemblées

Dans ce travail de thèse, de nombreuses architectures grilles carrées et rectangles avec les ligands carbonohydrzones symétriques ont été rapportées.

III.2. Complexes polynucléaires chirale auto-assemblés

La chiralité est un champ de recherche important en chimie plus précisément en chimie des matériaux. Elle peut imprimer une autre propriété à un complexe de coordination présentant un comportement SMM ou une propriété luminescente [112]. Le phénomène de reconnaissance chirale est défini par l'auto-assemblage, à partir d'un mélange racémique, de composés ayant la même chiralité, on parlera dans ce cas d'assemblage homochiral. Dans le cas contraire, l'assemblage est hétérochiral. Les assemblages homochiraux sont les plus fréquents, du fait de leur plus grande stabilité [113].

Les architectures chirales auto-assemblées sont utilisées en tant que matériaux fonctionnels (aimant ou dispositifs électroniques) lorsqu'elles présentent une pureté et une

stabilité énantiomérique. Ainsi, le contrôle de la chiralité de ces composés est primordial. Cependant, en chimie de coordination, la méthode la plus communément employée pour contrôler la chiralité supramoléculaire est l'utilisation de ligands chiraux [114, 115]. L'utilisation du ligand chiral dpa-chxn-R, par l'équipe de recherche Lessmann et Horrocks a permis à ce dernier de préparer un complexe chiral auto-assemblé où les deux cations métalliques présentent la même chiralité (configurations $\Delta\Delta$ ou $\Lambda\Lambda$) [116]. Même si aucune structure cristallographique n'a été isolée, les études de dichroïsme circulaire ont confirmé la présence d'un seul énantiomère $\Delta\Delta$ ou $\Lambda\Lambda$ en solution.

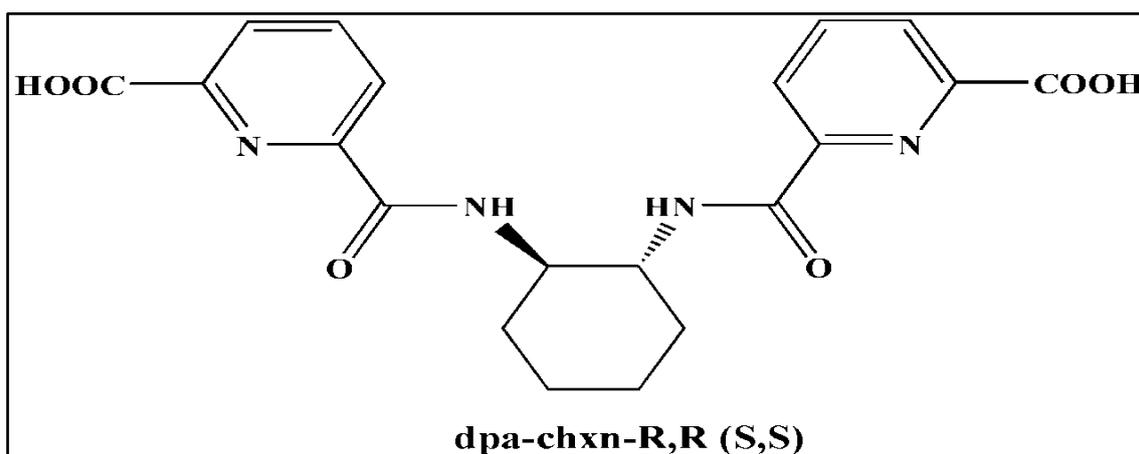


Schéma 12 : Ligand chiral dpa-chxn-R, R rapporté par J. J. Lessmann et coll., [116]

L'équipe de recherche de Mamula et coll., [117] a également rapporté des assemblages polymétalliques chiraux à base de lanthanide (III) à partir d'un ligand tridenté chirale. En effet la réaction entre le ligand et l'ion lanthanide (III) résulte en la formation d'un complexe trinucéaire $[Ln_3((+)\text{-L})_6(\mu\text{-OH})(H_2O)_3]^{2+}$ chiral (*Fig. 9*).

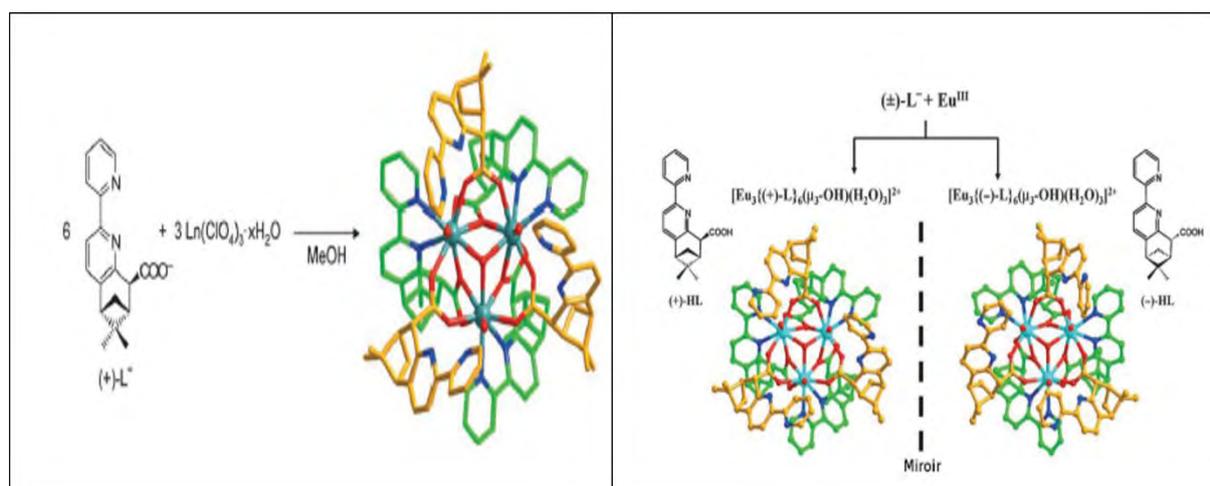


Figure 10 : Gauche : Auto-assemblage des complexes $[Ln_3((+)\text{-L})_6(\mu\text{-OH})(H_2O)_3]^{2+}$ chiral ; droite : Représentation du processus de reconnaissance homochirale rapporté par Mamula et coll., [117].

Le ligand ((R/S)-2-((2-hydroxy-1-Phényléthyliminométhyl) dont sa chiralité est gouvernée par une entité amino-alcool, a été utilisé par le groupe de recherche de Gao et coll., [118] pour fabriquer un complexe tétranucléaire de fer (II) chiral ayant un comportement d'aimant moléculaire. Les propriétés magnéto-optiques de ce complexe changent suivant la polarisation de la lumière ou l'orientation de l'aimantation.

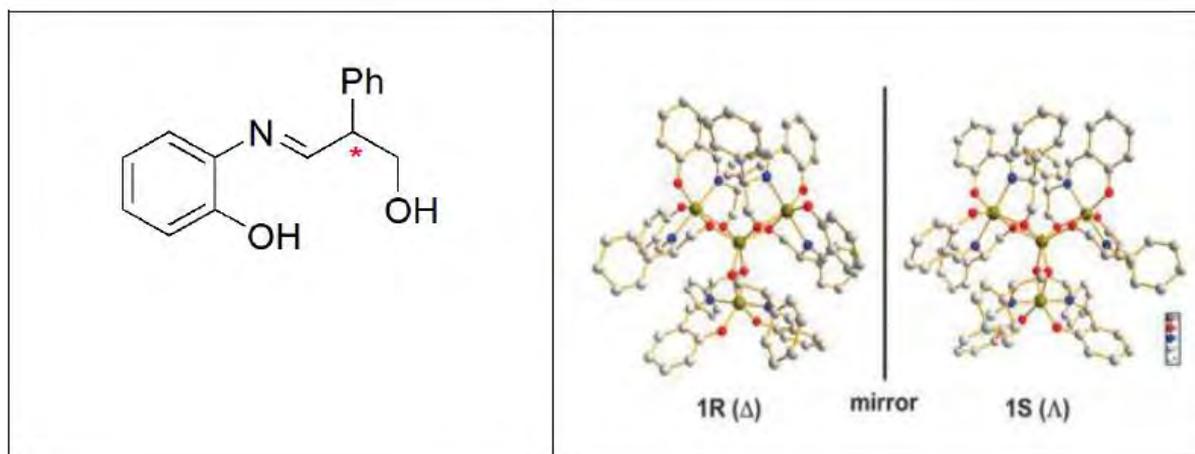


Figure 11 : Gauche : ligand ((R/S)-2-((2-hydroxy-1-Phényléthyliminométhyl) chiral, droite : Complexe chiral rapporté par Gao et coll., [118], Vue des structures (1R) et (1S) le long d'un axe C3

La méthode de partir d'un ligand chiral pour préparer un composé auto-assemblé optiquement actif [118, 119] est la méthode la plus répandue. Néanmoins, l'obtention d'un composé de coordination optiquement actif peut s'effectuer aussi en absence d'un ligand chiral pendant sa cristallisation. Un exemple d'une telle stratégie a été mentionné dans la littérature par Murugesu et coll., [120] dans le but de préparer une molécule aimant chirale tétranucléaire de dysprosium (III), construit à partir de deux bases de Schiff achirales (Fig. 12).

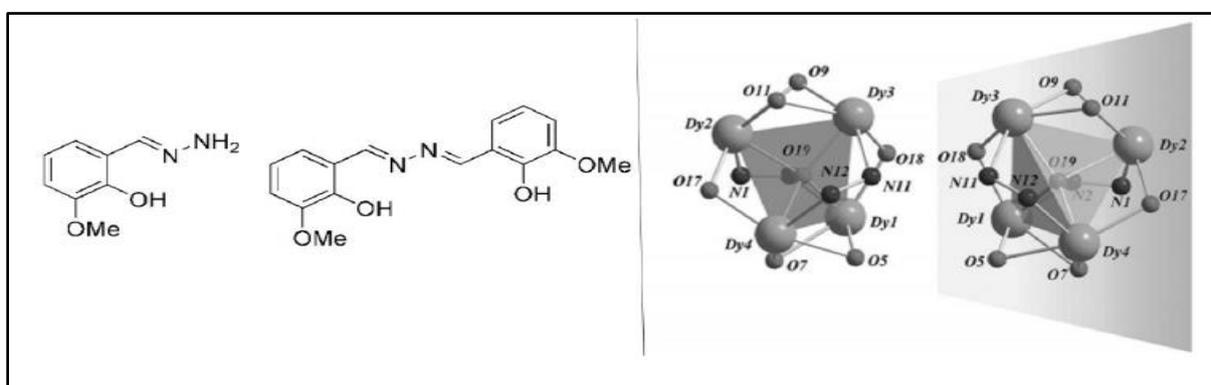


Figure 12 : gauche : ligands achirales ; droite : complexe aimant-chiral de Dy(III) rapporté par Murugesu et coll., [120]

Afin de mieux comprendre les stratégies de synthèse auto-assemblage (bottom-up) et étape par étape (building-block) pour la construction des complexes homopolymétalliques de métaux de transition et de lanthanides, nous nous sommes intéressés, au cours de notre travail de thèse, à la synthèse et à l'étude des complexes de métaux de transition 3d et de lanthanides à partir des bases de Schiffs monocarbonohydrazones et dicarbonohydrazones symétriques et dissymétriques. Différents types d'assemblages discrets à base de métaux de transitions et une structure infinie à base de lanthanide sont obtenus et leurs propriétés magnétiques à température variable et fluorescentes à température ambiante sont étudiées.

Reference :

- [1] M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, T. Kusukawa, K. Biradha., *Chem. Commun.*, **6**, (2001), 509-518.
- [2] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *Am. J. Chem. Soc.*, **112(14)**, (1990), 5645-5647.
- [3] D. LO, *Thèse doctorale unique*, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, **Sénégal**, (2018).
- [4] F. El-Khatib, *Thèse doctorale*, Université Paris-Scalay, **France**, (2017).
- [5] CA
- [6] J. S. Miller, M. Drillon, *Nanosized Magnetic Materiel.*, (2001), 1-36.
- [7] G. Aromí and E. K. Brechin, *Struct. Bond.*, **122**, (2006), 1–67.
- [8] X. Wang, Z. Wang, S. Gao, *Chem. Commun.*, **3**, (2008), 281–294.
- [9] J. A. Mccleverty and M. D. Ward, *Acc. Chem. Res.*, **31(12)**, (1998), 842–851.
- [10] M. Murugesu, J. Caballero-Jiménez, F. Habib, D. Ramírez-Rosales, R. Grande-Aztatzi, G. Merino, I. Korobkov, M. K. Singh, G. Rajaraman, Y. Reyes-Ortega, *Dalton Trans.*, **44**, (2015), 8649–8659.
- [11] J. A. Fernandes, R. A. Sa Ferreira, M. Pillinger, L. D. Carlos, J. Jepsen, A. Hazell, P. R. Claroa, I. S. Gonçalves, *J. Lumin.*, **113**, (2005), 50–63.
- [12] M. A. Baldo, M. E. Thompson et S. R. Forrest, *Pure Appl. Chem.*, **71**, (1999), 2095–2106.
- [13] A. de Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.*, (2007), 2229–2241.
- [14] P. Lenaerts, A. Storms, J. Mullens, J. D’Haen, C. G. Walrand, K. Binnemans, K. Driesen, *Chem. Mater.*, **17**, (2005), 5194–5201.
- [15] Q. Ling, M. Yang, Z. Wu, X. Zhang, L. Wang et W. Zhang, *Polymer.*, **42**, (2001), 4605–4610.
- [16] J. A. Brant, Y. Liu, D. F. Sava, D. Beauchamp, M. Eddaoudi, *J. Mol. Struct.*, **796(1-3)**, (2006), 160-164.
- [17] H. Amouri, C. Desmarets, J. Moussa, *Chem. Rev.*, **112(4)** (2012), 2015-2041.
- [18] S. Roche, C. Haslam, H. Adams, S. L. Heath, J. A. Thomas, *Chem. Commun.*, **16**, (1998), 1681-1682.
- [19] J. L. Heinrich, P. A. Berseth, J. R. Long, *Chem. Commun.*, **11**, (1998), 1231-1232.
- [20] L. M. C. Beltran, J. R. Long, *Accounts. Chem. Res.*, **38(4)**, (2005), 325-334.
- [21] J. Y. Yang, M. P. Shores, J. J. Sokol, J. R. Long, *Inorg. Chem.*, **42(5)**, (2003), 1403-1419.
- [22] D. F. Li, S. Parkin, G. B Wang, G. T Yee, S. M. Holmes, *Inorg. Chem.*, **45(5)**, (2006), 1951-1959.
- [23] H. Oshio, H. Onodera, O. Tamada, H. Mizutani, T. Hikichi, T. Ito, *Eur. J. Chem.*, **6(14)**,

(2000), 2523-2530.

[24] J. Mercuriol, Y Li, E. Pardo, O. Risset, M. Seuleiman, H. Rousseliere, R. Lescouezec, M. Julve, *Chem. Commun.*, **46(47)**, (2010), 8995-8997.

[25] C. P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, J. R. Galan-Mascaros, H. U. Gudel, C. Achim, K. R. Dunbar, *Am. J. Chem. Soc.*, **126(20)**, (2004), 6222-6223.

[26] C. P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, H. U. Gudel, C. Achim, Dunbar, K. R., *Am. J. Chem. Soc.*, **127(18)**, (2005), 6766-6779.

[27] M. Shatruk, A. Dragulescu-Andrasi, K. E Chambers, S. A. Stoian, E. L. Bominaar, C. Achim, K. R. Dunbar, *Am. J. Chem. Soc.*, **129(19)**, (2007), 6104-6116.

[28] R. Gheorghe, P. Cucos, M. Andruh, J. P. Costes, B. Donnadieu, S. Shova, *Eur. J. Chem.*, **12**, (2006), 187–203.

[29] B. D. Chandler, D. T. Cramb, G. K. H. Shimizu, *Am. J. Chem. Soc.*, **128**, (2006), 10403–10412.

[30] B. D. Chandler, J. O. Yu, D. T. Cramb et G. K. H. Shimizu, *Chem. Mater.*, **19**, (2007), 4467–4473.

[31] S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita et S. Kitagawa, *Am. J. Chem. Soc.*, **129**, (2007), 2607–2614.

[32] T. K. Maji, G. Mostafa, H.-C. Chang, S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, **19**, (2005), 2436–2438.

[33] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *Am. J. Chem. Soc.*, **121**, (1999), 1651–1657.

[34] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, (1999), 2590–2594.

[35] L. Pan, K. M. Adams, H. E. Hernandez, X. Wang, C. Zheng, Y. Hattori, K. Kaneko, *Am. J. Chem. Soc.*, **125**, (2003), 3062–3067.

[36] S. Kitagawa, S. I. Noro, T. Nakamura, *Chem. Commun.*, **7**, (2006), 701–707.

[37] N. Bridonneau, *Thèse doctorate, Université Pierre et Marie Curie, France*, (2013).

[38] C. C. Chang, K. W. Sun, S. F. Lee, L. S. Kan, *Biomaterials.*, **28(11)**, (2007), 1941–1947.

[39] M. Cavallini, J. Gomez-Segura, D. Ruiz-Molina, M. Massi, C. Albonetti, C. Rovira, J. Veciana, F. Biscarini, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **44(6)**, (2005), 888–892.

[40] S. Sanvito, *Chem. Soc. Rev.*, **40(6)**, (2011), 3336.

[41] S. Ohkoshi, N. Machida, Z. J. Zhong, K. Hashimoto, *Synthetic Metals.*, **122(3)**, (2001), 523-527.

- [42] M. Mannini, F. Pineider, P. Saintavit, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A. M. Talarico, M. A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Nat. Mater.*, **8(3)**, (2009), 194-197.
- [43] K. Ariga, Y. Yamauchi, T. Mori, J. P. Hill, *Adv. Mater.*, **25**, (2015), 6477-6512
- [44] M. Szekeres, O. Kamalin, R. A. Schoonheydt, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, I. Dékány, *J. Mater. Chem.*, **48**, (2012), 24959 -25506.
- [45] D de Caro, M. B. Basso, J. Sakah, H. Casellas, J. P. Legros, L. Valade, P. Cassoux, *Chem. Mat.*, **12(3)**, (2000), 587
- [46] K. I. Pokhodnya, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Adv. Mater.*, **12(6)**, (2000), 410.
- [47] M. Kurmoo, A. W. Craham ; P. Day, S. J. Coles; M. B. Hursthouse, J. L. Caulfield, J. Singleton;, F. L. Pratte, W. Hayes, *Am. J. Chem. Soc.*, **117**, (1995), 12209.
- [48] E. Coronado, J. R. Gala-Mascare, C. J. Gomes-Garcia, *Mol. Cryst. Liq Cryst.*, **334**, (1999), 679.
- [49] E. Coronado, J. R. Gala-Mascare, C. J. Gomes-Garcia, V. Laukhin, *Nature.*, **408**, (2000), 447.
- [50] D. T. de Lill, A. de Bettencourt-Dias, C. L. Cahill, *Inorg. Chem.*, **46**, (2007), 3960–3965.
- [51] R. Baggio, M. T. Garland, M. Pereg, *Inorg. Chim. Acta*, **281**, (1998), 18–24.
- [52] D. T. de Lill, N. S. Gunning, C. L. Cahill, *Inorg. Chem.*, **44**, (2005), 258–266.
- [53] J. Goura, A. Chakraborty, J. P. S. Walsh, F. Tuna, V. Chandrasekhar, *Cryst. Croissance Des.*, **15**, (2015), 3157-3165.
- [54] E. M. Pineda, T.-N. Chilton, F. Tuna, R. E. P. Winpenny, E. J. L. McInnes, *Inorg. Chem.*, **54**, (2015), 5930-5941.
- [55] J. Goura, A. Chakraborty, J. P. S. Walsh, F. Tuna, V. Chandrasekhar, *Cryst. Croissance Des.*, **15**, (2015), 3157-3165.
- [56] K. Wang, Z. L. Chen, H. H. Zou, Z. Zhang, W. Y. Sun, F. P. Liang., *Cryst. Croissance Des.*, **15**, (2015), 2883-2890.
- [57] A. Chakraborty, P. Bag, J. Goura, A. K. Bar, J. P. Sutter, V. Chandrasekhar, *Cryst. Croissance Des.*, **15**, (2015), 848-857.
- [58] S. J. Liu, X. R. Xie, T. F. Zheng, J. Bao, J. S. Liao, J. L. Chen, H. R. Loupe, *Cryst. Eng. Commun.*, **17**, (2015), 7270-7275.
- [59] C. Yu, Z. Zhang, L. Liu, H. Li, Y. He, X. Lu, W. K. Wong, R. A. Jones, *New J. Chem.*, **39**, (2015), 3698-3707.
- [60] Y. Z. Ma, L. M. Zhang, G. Peng, C. J. Zhao, R. T. Dong, C. F. Yang, H. Deng, *Cryst. Eng. Commun.*, **16**, (2014), 667- 683.

- [61] X. Feng, Y. Q. Feng, J. J. Chen, S. W. Ng, L. Y. Wang, J. Z. Guo, *Dalton Trans.*, **44**, (2015), 804 – 816.
- [62] R. Feng, L. Chen, Q. H. Chen, X. C. Shan, Y. L. Gai, F. L. Jiang, M. C. Hong, *Cryst. Croissance Des.*, **11**, (2011), 1705-1712.
- [63] S. Freslon, Y. Luo, G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou, K. Bernot, V. Michel, X. Fan, *Inorg. Chem.*, **53**, (2014), 1217-1228.
- [64] J. Ruiz, G. Lorusso, M. Evangelisti, E. K. Brechin, S. J. A. Pope, E. Colacio, *Inorg. Chem.*, **53**, (2014), 3586-3594.
- [65] Y. Yao, Y. Che, J. Zheng, *Cryst. Croissance Des.*, **8**, (2008), 2299-2306.
- [66] X. Q. Chanson, P. P. Liu, Y. A. Liu, J. J. Zhou, X. L. Wang, *Dalton Trans.*, **45**, (2016), 8154-8163.
- [67] Z. Zhang, W. Feng, P. Su, X. Lu, J. Song, D. Fan, W. K. Wong, R. A. Jones, C. Su, *Inorg. Chem.*, **53**, (2014), 5950-5960.
- [68] M. Maity, M. C. Majée, S. Kundu, S. K. Samanta, C. E. Sañudo, S. Ghosh, M. Chaudhury, *Inorg. Chem.*, **54**, (2015), 9715-9726.
- [69] S. J. Liu, J. M. Jia, Y. Cui, S. D. Han, Z. Chang, *J. Solid State Chem.*, **212**, (2014), 58-63.
- [70] T.-T. Li, Y.-Y. Tian, R.-H. Zeng, S.-R. Zheng, *Inorg. Chem. Commun.*, **50**, (2014), 75-78.
- [71] T. H. Yang, A. R. Silva, F. N. Shi, *Cryst. Eng. Commun.*, **17**, (2015), 3852-3858.
- [72] T. H. Yang, A. R. Silva, F. N. Shi, *Dalton Trans.*, **42**, (2013), 13997-14005.
- [73] D. D. Ding, T. Gao, O. Sun, G. M. Li, Y. H. Wu, M. Xu, X. Y. Zou, P. F. Yan, *Inorg. Chim. Acta*, **361**, (2008), 2051–2058.
- [74] W-Bin. Sun, P-Fei Yan, S-Da Jiang, B-Wu. Wang, Y-Quan Zhang, H-Fen. Li, P. Chen, Z-Ming. Wang, S. Gao, *Chem. Sci.*, **7(1)**, (2015), 684-691.
- [75] M. Sarr, M. Diop, I. E. Thiam, M. Gaye, A. H. Barry, N. Alvarez J. Ellena, *Eur. J. Chem.*, **9(2)**, (2018), 67-73.
- [76] R. M. Yeh, A. V. Davis, K. N. Raymond, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 7. Permagon. Oxford, UK., (2003).
- [77] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry : Concepts and Perspectives*. VCH, Weinheim, Germany, (1995).
- [78] N. Sabbatini, M. Guardigli, J. M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.*, **123**, (1993), 201–228.
- [79] J. C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.*, **34**, (2005), 1048–1077.

- [80] V.W.-W. Yam, K. K.-W. Lo, *Coord. Chem. Rev.*, **184**, (1999), 157–240.
- [81] D. Parker, J. A. G. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996), 3613–3628.
- [82] E. L. Hegg, J. N. Burstyn, *Coord. Chem. Rev.*, **173**, (1998), 133–165.
- [83] T. Shiiba, K. Yonezawa, N. Takeda, Y. Matsumoto, M. Yashiro et M. Komiyama, *J. Mol. Catal.*, **84**, (1993), L21–L25.
- [84] J. R. Morrow, L. A. Buttrey, V. M. Shelton, K. A. Berback, *Am. J. Chem. Soc.*, **114**, (1992), 1903–1905.
- [85] K. Mikami, M. Terada, H. Matsuzawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, (2002), 3554–3571.
- [86] H. C. Aspinall, *Chem. Rev.*, **102**, (2002), 1807–1850.
- [87] R. Wietzke, M. Mazzanti, J.-M. Latour, J. Pécaut, P. Y. Cordier, C. Madic, *Inorg. Chem.*, **37**, (1998), 6690–6697.
- [88] H. H. Dam, D. N. Reinhoudt, W. Verboom, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, (2007), 367–377.
- [89] D. Imbert, M. Cantuel, J. C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, C. Piguet, *Am. J. Chem. Soc.*, **125**, (2003), 15698–15699.
- [90] G. Muller, J. P. Riehl, K. J. Schenk, G. Hopfgartner, C. Piguet et J.-C. G. Bünzli., *J. Eur. Inorg. Chem.*, **12**, (2002), 3101–3110.
- [91] D. Parker, *Chem. Soc. Rev.*, **33**, (2004), 156–165.
- [92] S. Petoud, G. Muller, E. G. Moore, J. Xu, J. Sokolnicki, J. P. Riehl, S. M. Le, U. N. Cohen et K. N. Raymond, *Am. J. Chem. Soc.*, **129**, (2007), 77–83.
- [93] Y. Lu, W. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, (2012), 3594.
- [94] M. Nandi, P. Roy, H. Uyama, A. Bhaumik, *Dalton Trans.*, **40**, (2011), 12510.
- [95] A. M. Kirillov, M.V. Kirillova, A. J. L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.*, **256**, (2012), 2741.
- [96] T. C. O. Mac Leod, M. N. Kopylovich, M. F. C. Guedes da Silva, K. T. Mahmudov, A. J. L. Pombeiro, *Appl. Catal.*, **A440**, (2012), 15.
- [97] H. Srouf, P. L. Maux, S. Chevance, G. Simonneaux, *Coord. Chem. Rev.*, **257**, (2013), 3030.
- [98] A. Sakakura, K. Ishihara, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, (2011), 163.
- [99] Y. B. Cai, L. Liang, J. Zhang, H. L. Sun, J. L. Zhang, *Dalton Trans.*, **42**, (2013), 5390.
- [100] W. S. Brotherton, P. M. Guha, H. Phan, R. J. Clark, M. Shatruk, L. Zhu, *Dalton Trans.*, **40**, (2011), 3655.
- [101] S. O. Ojwach, T.T. Okemwa, N.W. Attandoh, B. Omondi, *Dalton Trans.*, **42**, (2013), 10735.
- [102] G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. Mcleverty, *comprehensive coordination chemistry*, 2, Pergamon, Oxford, (1987).

- [103] J. Chakraborty, B. Samanta, G. Pilet, S. Nitra, *Struc. Chem.*, **17(6)**, (2006), 585-593.
- [104] A. Bacchi, N. Carcelli, P. Pelagatti, C. Pelizi, G. Pelizzi, F. Zani, *J. Inorg Biochem.*, **75**, (1999), 1.
- [105] E. P. Manoj, M. R. P. Kurup, H. K. Fun, *Inorg. Chem. Commun.*, **10**, (2007), 324 – 328.
- [106] M. M. Sow, O. Diouf, M. Gaye, A. S. Sall, G. Castro, P. P. Lourido, L. Valencia, A. Caneschi, L. Sorace., *Inorg. Chim. Acta*, **406**, (2013), 171 – 175.
- [107] J. Li. Li. Z. Guan, C. Xu. Wan, X. Yu. Dian, Z. Jia., *Inorg. Chem. Commun.*, **45**, (2014), 40 – 43.
- [108] L. Zhang, J. J. Wang, G. C. Xu, *Inorg. Chem. Commun.*, **39**, (2014), 66 – 69.
- [109] R. Bikas, H. Hosseini-Monfared, P. Aleshkech, R. Szczymczak, M. Siczek, T. Lis, *Polyhedron*, **88**, (2015), 48-56.
- [110] K. V. Shuvaev, L. N. Dawe, L. K. Thompson, *Dalton Trans.*, **39**, (2010), 4768-4776.
- [111] D. Y Wu, O. Sato, Y. Einaga, C. Y. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, (2009), 1475 -1478.
- [112] L. D. Barron, J. Vrbancich, *Mol. Phys.*, **51**, (1984), 715-730.
- [113] G. Seeber, B. E. F. Tiedemann, K. N. Raymond, *Top Curr. Chem.*, **265**, (2006), 147–183.
- [114] U. Knof, A. V. Zelewsky, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, (1999), 302–332.
- [115] M. A. M. Timoneda, M. C. Calama, D. N. Reinhoudt, *Chem. Soc. Rev.*, **33**, (2004), 363–372.
- [116] J. J. Lessmann, W. D. Horrocks, *Inorg. Chem.*, **39**, (2000), 3114–3124.
- [117] M. Lama, O. Mamula, G. S. Kottas, F. Rizzo, L. De Cola, A. Nakamura, R. Kuroda, H. Stoeckli-Evans, *J. Eur. Chem.*, **13**, (2007), 7358–7373.
- [118] Y. Y. Zhu, X. Guo, C. Cui, B.-W. Wang, Z.-M. Wang, S. Gao, *Chem. Commun. Camb. Engl.*, **47(28)**, (2011), 8049-8051.
- [119] (a) C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L. M. Chamoreau, N. S. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle, M. Verdaguer, *Nat. Mater.*, **7**, (2008), 729-734.
- (b) E. Q. Gao, S. Q. Bai, Z. M. Wang, C. H. Yan, *Am. J. Chem. Soc.*, **125**, (2003), 4984 – 4985.
- (c) X. L. Tong, T. L. Hu, J. P. Zhao, Y. K. Wang, H. Zhang, X.H. Bu, *Chem. Commun.*, **46**, (2010), 8543- 8545.
- [120] M. Murugesu, P.-H. Lin, I. Korobkov, W. Wernsdorfer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, *J. Eur. Inorg. Chem.*, **2011(10)**, (2011), 1535 -1539.

**Chapitre II. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES
LIGANDS MONOCARBONOHYDRAZIDES
ET DICARBONOHYDRAZONES
SYMETRIQUES ET DISSYMETRIQUES**

I. Introduction

Le carbohydrazide ($H_2NNHCONHNH_2$) est un composé (dibase au sens de Bronsted) qui possède deux groupes hydrazines réactifs, capables de donner par condensation avec des composés carbonylés (aldéhyde ou cétone) différents types de ligands monocarbohydrazides et dicarbohydrazides [1]. Les dicarbohydrazides symétriques sont plus aisés à obtenir que les monocarbohydrazides du fait de la même réactivité des deux groupements hydrazines. Les monocarbohydrazides sont obtenus dans des processus particulièrement contrôlés. L'obtention de ces derniers peut conduire à la préparation des ligands dicarbohydrazones dissymétriques.

I.1. Méthodes de synthèse des bases de Schiff carbonohydrazones

✚ Les bases de Schiff symétriques dicarbohydrazones

Les bases de Schiff symétriques dicarbohydrazones sont obtenues par une double condensation entre le carbonohydrazide et les composés carbonylés (cétone ou aldéhyde). Les réactions sont généralement effectuées en milieu alcoolique (méthanol ou éthanol) dans des conditions douces et donnent d'excellents rendements. Dans certains cas un léger chauffage et l'ajout de quelques gouttes d'acide acétique sont nécessaires pour l'effectivité de la réaction. Cette méthode de synthèse est largement utilisée dans la littérature [2-7]. Cette procédure a été également utilisé au sein de notre groupe de recherche par M. M. Sow et D. Lo [8]. Ils ont préparé les ligands symétriques (H_4L_H) et (H_2L_G) représentés respectivement au schéma 13 et à la figure 12. Au cours des dernières décennies, beaucoup de ces ligands synthétisés et caractérisés par différentes techniques spectroscopiques (IR, RMN 1H , RMN ^{13}C et DEPT 135 °) et DRX, ont donné une grande variété de complexes dont l'étude a suscité un grand intérêt.

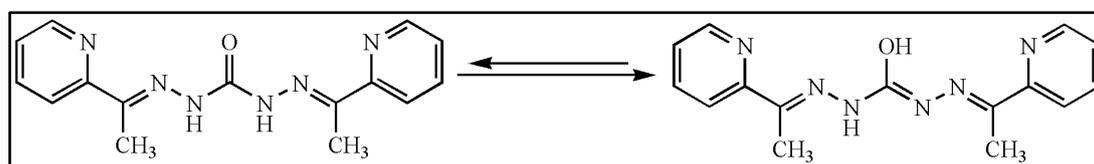


Schéma 13 : Structure du ligand H_2L_H isolé par M. Sow et M. Lo [8]

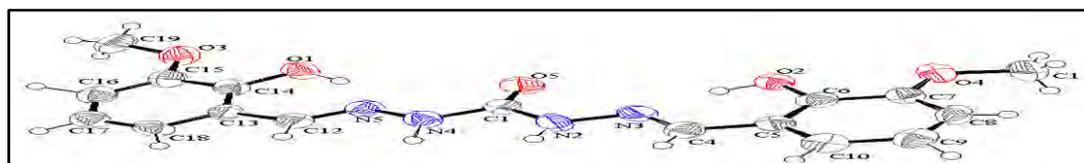


Figure 13 : Structure cristalline du ligand H_4L_G isolé par M. Sow et M. Lo [8]

Dans ce travail, les bases de Schiff symétriques dicarbohydrazones N, N'-1,5-bis(2'-acétylpyridinyl)carbohydrazone (**H₂L_A**) et N, N'-1,5-bis(pyridylméthylidène)carbohydrazone (**H₂L_B**) sont préparées par cette voie directe.

✚ Les bases de Schiff monocarbohydrazides

Il est généralement admis que la réaction de condensation par la méthode directe entre une diamine symétrique et un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone) conduit quelles que soit les proportions de réactifs utilisées à la formation des ligands symétriques. Cependant, des conditions opératoires soigneusement contrôlées permettent d'effectuer une monocondensation. La méthode la plus utilisée dans la littérature pour effectuer une monocondensation d'une diamine symétrique consiste à bloquer l'un des groupements amine par l'ajout de l'acide picrique (2, 4, 6-trinitrophénol). Cette méthode a été employée par M. F. Z. C. Fellah [9] pour isoler le ligand monocarbohydrazide schématisé ci-dessous.

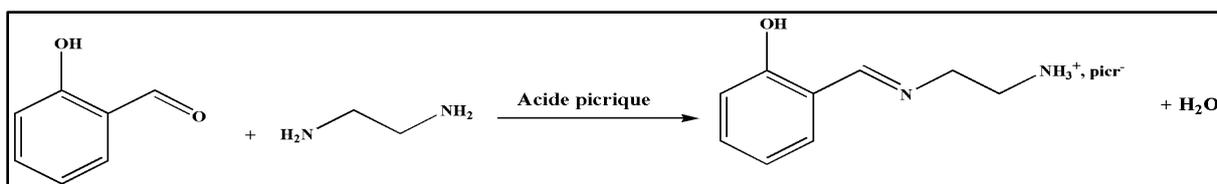


Schéma 14 : chemin réactionnel conduisant à la formation d'un ligand monocarbohydrazide utilisé par M. F. Z. C. Fellah [9]

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle implique d'isoler ces types de ligands sous forme de sel picrate.

La synthèse des bases de Schiff monocarbohydrazide fut rapportée pour la première fois par P. Koschucharov et R. G. Haber [10-12]. Par la suite plusieurs méthodes furent développées.

A titre d'exemple, Wei. N. Wu et ses collaborateurs [13] ont synthétisé et caractérisé une base de Schiff monocarbohydrazide par la méthode directe avec un rendement de 79 %. La structure chimique du composé a été confirmée par spectromètre de masse, IR et RMN ¹H.

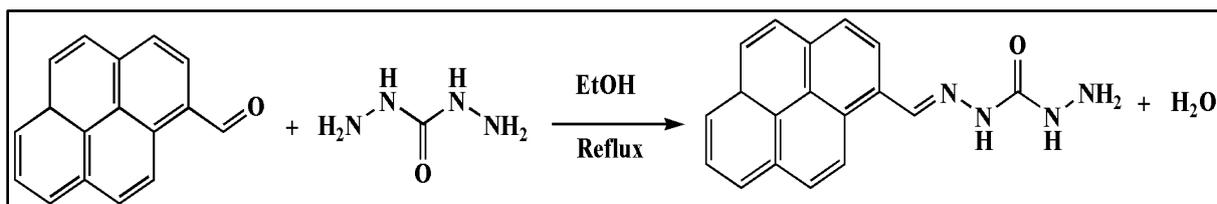


Schéma 15 : Synthèse d'un ligand monocarbohydrazide étudié par W. N. Wu et coll, [13]

Un autre exemple, P. Novak et son équipe [14] ont synthétisé et caractérisé une base de Schiff monocarbohydrazide (le mono(salicylidène)carbohydrazide).

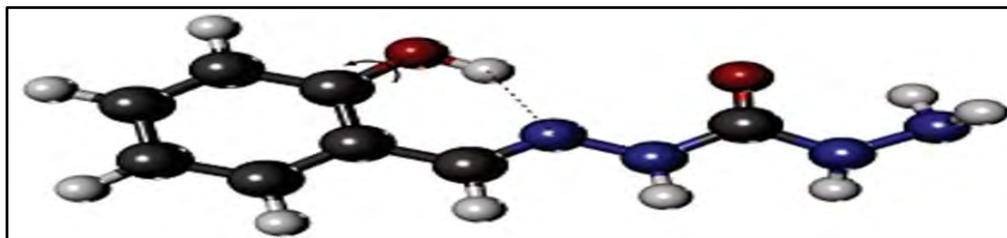


Figure 14 : Mono(salicylidène)carbohydrazide isolé par P. Novak et coll., [14]

Dans ce travail, les bases de Schiff monocarbohydrazides **H₄LC** et **H₄LD** ont été synthétisés selon une procédure déjà mise en œuvre au sein de notre équipe. Cette voie requiert un protocole relativement strict : sur une solution alcoolique de carbohydrazide, il faut additionner goutte à goutte une solution alcoolique diluée du dérivé carbonyle (cétone ou aldéhyde). Cependant, en raison de la grande réactivité des aldéhydes, leur réaction de monocondensation avec le carbohydrazide fournit le mélange de la base de Schiff symétrique dicarbohydrazide et celle monocarbohydrazide (ceci est indiqué par le CCM). En effet, la base de Schiff monocarbohydrazide ne peut être isolée pure par purification.

✚ Les bases de Schiff dissymétriques dicarbohydrazones

De nos jours, la synthèse des ligands dissymétriques dicarbohydrazones est peu fréquente dans littérature. Malgré cela, nous considérons les travaux de recherche G. B. Pethe et ses collaborateurs [15]. Ils sont parvenus à synthétiser une base de Schiff dicarbohydrazone dissymétrique. Ce ligand a été obtenu à partir d'une dicondensation entre le carbohydrazide et deux cétones, le 2-hydroxy-5-méthylacétophénone et le 2-hydroxy-5-chloroacétophénone).

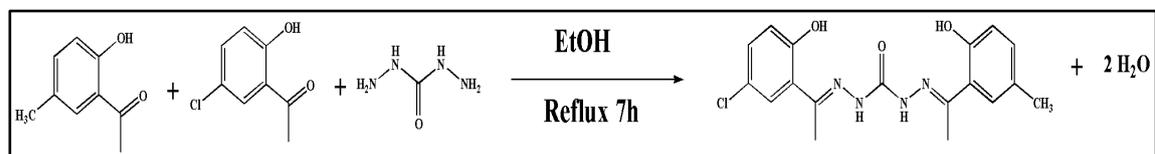


Schéma 16 : Ligand dicarbohydrazone dissymétrique étudié par G. B. Pethe et coll., [15]

La plupart des bases de Schiff dissymétriques sont obtenues par la méthode template. En effet les quelques références présentes dans la littérature sur ces composés ne décrivent pas de façon détaillée des méthodes directes pour l'obtention des dicarbohydrazones dissymétriques. Cependant, parmi ces ligands les dérivés de carbohydrazides sont peu fréquents.

Pourtant ils offrent la possibilité de maintenir des ions métalliques identiques ou différents dans des cages très proches. Cette proximité entre les centres métalliques permet de modéliser les interactions d'échange et de définir les propriétés magnétiques des complexes.

Fort de ce constat l'un de nos objectifs dans ce travail de thèse est d'élaborer une procédure directe en deux étapes pour la synthèse des bases de Schiff dissymétriques dicarbohydrazones. Notre méthode consiste à la préparation d'abord des précurseurs monocarbohydrazides avant la synthèse dans la deuxième étape des composés dissymétriques. Avec cette méthode, nous sommes parvenus à isoler trois bases de Schiff dicarbohydrazones dissymétriques, H_3L_E , H_3L_F et H_2L_G .

I.2. Configuration et tautomérisation des bases de Schiff dérivées du carbonohydraside

L'étude structurale des bases Schiff dérivées du carbonohydraside montre la présence de formes tautomères dues au transfert de l'hydrogène des groupements hydrazines (NH_2-NH_2) vers l'oxygène du carbonyle (CO). A l'état solide, ils sont généralement sous la forme cétone, toutefois en solution, nous notons la forme énolique dans certains cas. Cette dernière peut adopter deux configurations : S-cis (Z) ou S-trans (E) par rapport à la liaison N-N du groupement hydrazino. Ces différentes formes ont été décrites dans les travaux de M. M. Sow [8] et K. N. Zelenin [16]. Ce changement structural des ligands carbonohydrazides en solution peut être à l'origine des comportements très variés dans leur mode de coordination.

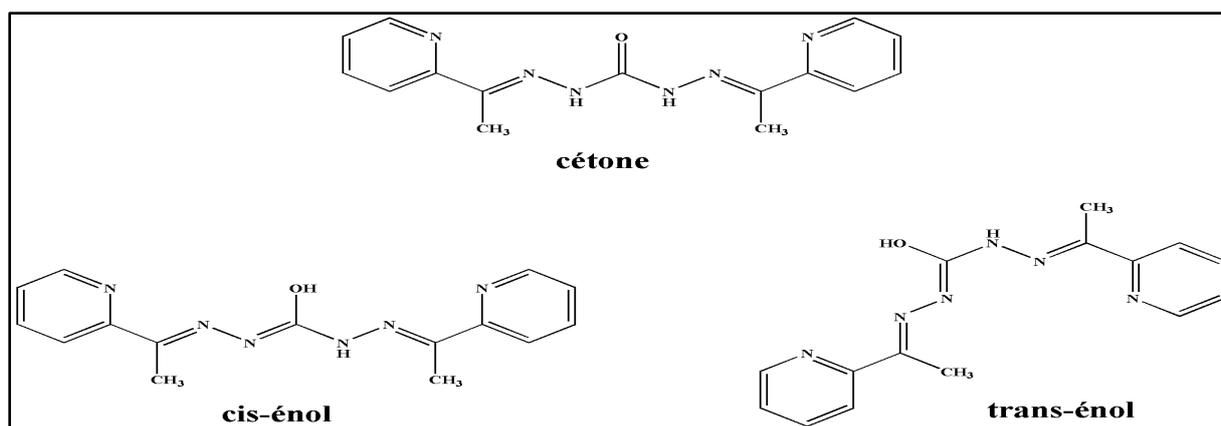


Schéma 17 : Les différentes formes tautomères d'un ligand dicarbohydrazone symétrique

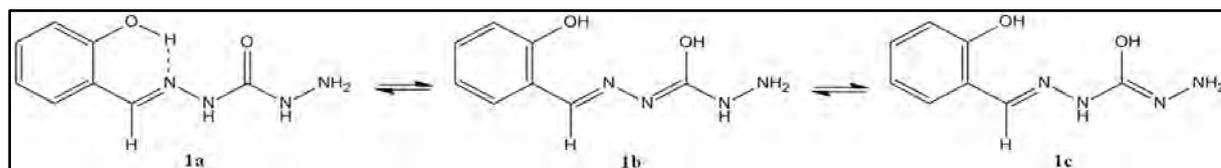


Schéma 18 : Les différentes formes tautomères d'un ligand monocarbohydrazide

I.3. Application des bases de Schiff dérivées du carbonohydrazide

De nos jours les composés dicarbonohydrazones symétriques sont très étudiés en chimie de coordination. Ils sont d'excellents ligands et ont la possibilité d'encapsuler plusieurs ions métalliques. Ainsi, ils créent des systèmes de nucléarités différentes pouvant présenter des interactions entre les centres métalliques et générer de nouvelles propriétés. Ces types de ligands sont très accessibles et présentent également de potentielles applications dans le domaine biologique (cytotoxicité et activités antioxydantes) [17-22] et en chimie analytique [23, 24].

Contrairement, aux ligands dicarbonohydrazones symétriques, les composés monocarbohydrazides sont peu explorés en chimie de coordination. Quelques études concernant leur préparation, leur caractérisation structurale, leurs propriétés complexantes et biologiques sont présentées dans la littérature [14, 16, 17].

A titre d'exemple, Božić et ses collaborateurs [1] ont rapporté l'activité antitumorale de trois ligands monocarbohydrazides contenant de la quinoline. Les résultats ont montré une meilleure activité antitumorale des monocarbohydrazides qui conduisent à la mort cellulaire dans l'AsPC-1 2D (cellules souches cancéreuses adénocarcinomes pancréatiques). En 2017, cette même équipe a étudié les propriétés antioxydantes et antimicrobiennes d'un certain nombre de composés monocarbohydrazides. Les résultats ont révélé que parmi ces composés, le phényle 2-pyridylcétone carbohydrazide présentait une bonne activité antioxydante et que les monocarbohydrazides à base de quinoléine étaient les meilleurs agents antimicrobiens à la fois contre les bactéries Gram positif (*Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* et *Clostridium Sporogènes*) et Gram négatif (*Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus hauseri* et *Escherichia coli*) [22].

II. Partie expérimentale

Un des défis de nos travaux de recherche est de synthétiser outre les ligands dicarbonohydrazones symétriques, des ligands monocarbohydrazides et dicarbonohydrazones dissymétriques. Dans ce chapitre, nous avons préparé deux ligands dicarbonohydrazones symétriques (H_2L_A et H_2L_B), deux monocarbohydrazides (H_4L_C et H_4L_C) et trois dicarbonohydrazones dissymétriques (H_3L_E , H_3L_F et H_2L_G). Les ligands dicarbonohydrazones dissymétriques H_3L_E , H_3L_F et H_2L_G sont obtenus à partir d'un mélange équimolaire du ligand monocarbohydrazide H_4L_C et un groupement carbonyle, salicylaldéhyde, ortho-vanilline et 2-pyridinecarbaldéhyde respectivement.

Les ligands monocarbohydrazides et dicarbohydrazones symétriques et dissymétriques ont été synthétisés en utilisant la méthode directe décrite dans la littérature [25].

Les réactifs et le solvant commerciaux utilisés et leurs origines sont consignés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Réactifs utilisés et leurs origines

Produits	Origine
Carbonohydrazide	ALDRICH
2-Acétylpyridine	ALDRICH
2-Pyridinecarbaldéhyde	ALDRICH
Salicylaldéhyde	ALDRICH
Ortho-vanilline	ALDRICH
Acide acétique glacial	PANREAC
Méthanol	PROLABO

II.1. Synthèse du ligand N, N'-1,5-bis(2'-acétylpyridinyl)carbonohydrazone (H₂L_A)

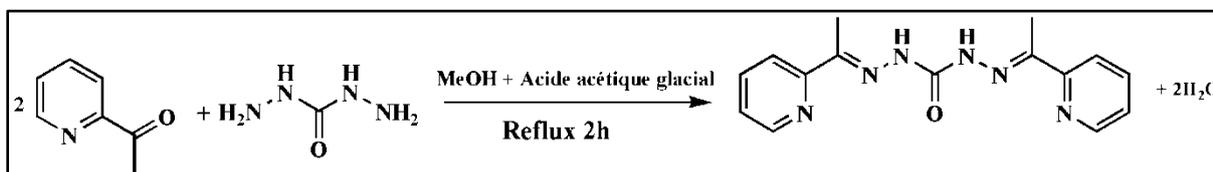


Schéma 19 : Synthèse du ligand H₂L_A

Mode opératoire :

Introduire dans un ballon contenant 20 mL de méthanol, 2 g (0,0222 mol) de carbonohydrazide. Après reflux de 30 minutes, on y ajoute une solution de méthanol contenant 10,57 g (0,0888 mol) de 2-acétylpyridine en excès. On ajoute encore quelques gouttes d'acide acétique glacial dans le ballon puis on chauffe pendant deux heures. On obtient une solution incolore, qui précipite après refroidissement. Le précipité est récupéré par filtration, lavé avec du méthanol à froid (2 x 10 mL) pour éliminer l'excès de 2-acétylpyridine puis séché sous P₂O₅.

La recristallisation du produit dans le méthanol à chaud a donné des monocristaux appropriés pour la diffraction des rayons X.

Aspect : solide blanc

Tf° = 195 °C

Masse : 4,68 g, soit un rendement de 71,1 %

Masse molaire : 296, 16 g/mol

Formule brute : C₁₃H₁₂N₆O

Solubilité : Le produit est soluble dans le diméthylsulfoxyde, diméthylformamide, l'acétonitrile (à chaud), l'éthanol (à chaud) et le méthanol (à chaud).

Anal. El [Trouvé (calculé)] : % C = 60,83 (60,80) ; % H = 5,48 (5,44) ; % N = 28,32 (28,36).

IR (cm⁻¹) : 3415 ; 3206 ; 3061 ; 1681 ; 1612 ; 1577 ; 1558 ; 1466 ; 1429 ; 1207 ; 1149.

RMN ¹H (dms_o-d₆, δ en ppm) : 2,36 (s, 6H, CH₃) ; 7,38 – 8,6 (m, 8H, H_{py}) ; 8,7 (s, 2H, N-H) ; 10,1 (s, 1H, O-H iminol).

RMN ¹³C (dms_o-d₆, δ en ppm) : 153 (C-8') ; 155,4 (C-8) ; 152,1 (C-5) ; 120,4 (C-4) ; 137,0 (C-3) ; 124,2 (C-2) ; 149,1 (C-1) ; 147,9 (C-6) ; 11,9 (C-7) ; 22,8 (C-7').

II.2. Synthèse du ligand N, N'-1,5-bis (pyridylméthylidène)carbohydrazone (H₂L_B)

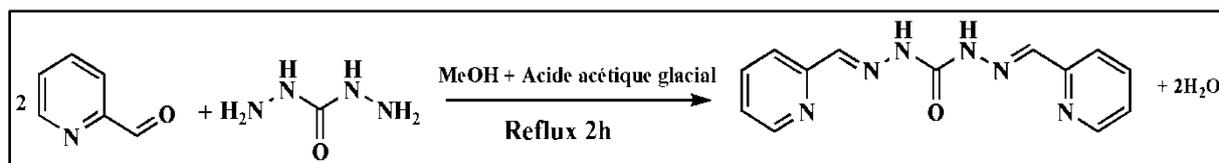


Schéma 20 : Synthèse du ligand H₂L_B

Mode opératoire :

Dans un ballon de 100 mL contenant 20 mL de méthanol, on introduit 2 g (0,0222 mol) de carbohydrazide. Après agitation à la température ambiante pendant trente minutes, on obtient une suspension dans laquelle on ajoute une solution de méthanol contenant 4,757 g (0,0444 mol) de 2-pyridinecarbaldéhyde et quelques gouttes d'acide acétique glacial. On observe la formation d'un précipité blanc. Le mélange est porté à reflux pendant deux heures. On obtient une solution orange qui précipite après deux jours au frigo. Ce précipité est récupéré par filtration, lavé avec du méthanol à froid (2 x 10 mL) puis avec de l'éther diéthylique (2 x 10 mL) avant d'être séché sous P₂O₅.

Aspect : solide blanc

Tf° = 216 °C

Masse : 4,88 g soit un rendement de 82 %

Masse molaire : 268,11 g/mol

Formule brute : C₁₃H₁₂N₆O

Solubilité : Le produit est soluble dans le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide, l'acétonitrile (à chaud), l'éthanol (à chaud) et le méthanol (à chaud).

IR (cm⁻¹) : 3439 ; 3204, 3198 ; 3055 ; 2936 ; 1684 ; 1582 ; 1610; 1582 ; 1532 ; 1467 ; 1360 ; 1274 ; 1131.

RMN ¹H (dmsO-d₆, δ en ppm) : 7,6 – 8,72 (m, 8H, H_{PY}) ; 10,82 (s, 2H, N-H) ; 8,03 (s, 1H, HC=N).

RMN ¹³C (dmsO-d₆, δ en ppm) : 157,9 (C-8) ; 154,70 (C-5, C-5) ; 148,07 (C-1, C-1') ; 146,67 (C-6, C-6') ; 137,60 (C-3, C-3') ; 123,00 (C-2, C-2') ; 119,09 (C-4, C-4')

II.3. Synthèse du ligand 1-(1'-pyridylméthylidène)carbohydrazide (H₄L_C)

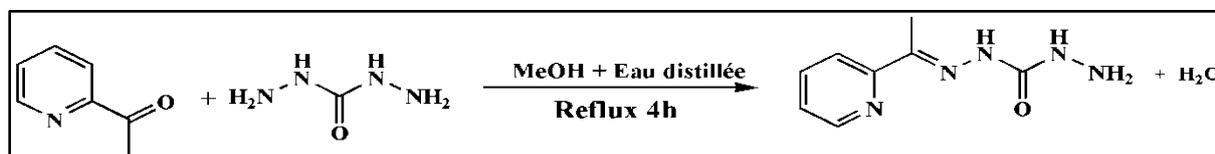


Schéma 21 : Synthèse du ligand H₄L_C

Mode opératoire :

On dissout dans un ballon contenant un mélange de 20 mL de méthanol et 10 mL d'eau distillée 3 g (0,0333 mol) de carbohydrazide. On y ajoute goutte à goutte toute la solution de méthanol contenant 4 g (0,0330 mmol) d'acétylpyridine (la durée de l'ajout est environ d'une demie journée). On a maintenu le mélange à reflux pendant quatre heures. On observe l'apparition d'un précipité blanc. Ce précipité est filtré à chaud, lavé avec du méthanol à chaud (2 x 10 mL) puis séché sous P₂O₅. La pureté du produit H₄L_C est vérifiée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant des plaques en gel de silice, l'éluant étant un mélange méthanol /dichlorométhane avec un rapport de 9/1 (V/V). Le filtrat placé au frigo donne des cristaux blancs dont la diffraction des rayons X nous a permis d'élucider la structure cristalline du ligand. Les cristaux et le précipité ont la même température de fusion.

Aspect : Solide blanc

Tf = 222 °C

Masse : 5,507 g soit un rendement de 86,37 %

Masse molaire : 192, 22 g/mol

Formule brute : C₈H₁₁N₅O

Solubilité : Le produit est soluble dans le diméthylsulfoxyde et diméthylformamide.

Anal. El [Trouvé (calculé)] : % C = 58,04 (58,53) ; % H = 4,55 (4,91) ; % N = 16,98 (17,06) ;

IR (cm⁻¹) : 3306 ; 3086 ; 1671 ; 1629 ; 1578 ; 1506 ; 1466 ; 1141.

RMN ¹H (dms_o-d₆, δ en ppm) : 2,36 (s, 3H, CH₃) ; 4,12 (s, 2H, NH₂) ; 7,32 – 8,51 (m, 4H, H_{Py}) ; 8,19 (s, 1H, N-H) ; 9,64 (s, 1H, N-H).

RMN ¹³C (dms_o-d₆, δ en ppm) : 157,32 (C-8) ; 155,30 (C-5) ; 148,37 (C-1) ; 145,45 (C-6) ; 136,43 (C-3) ; 123,47 (C-2) ; 120,13 (C-4) ; 11,03 (C-7).

II.4. Synthèse du ligand 1-(pyridylméthylidène)carbohydrazide (H₄L_D)

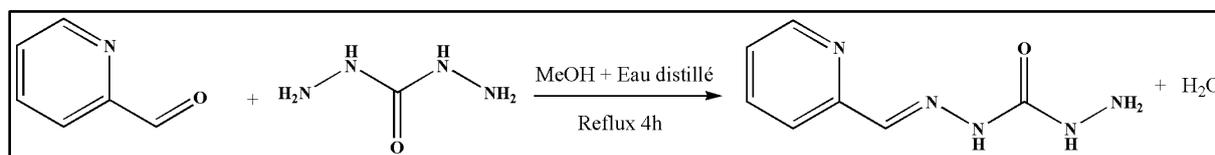


Schéma 22 : Synthèse du ligand H₄L_D

Mode opératoire :

Dans un ballon de 100 mL contenant 15 mL de méthanol, on introduit 1 g (0,011 mol) de carbohydrazide. On chauffe pendant 30 mn. On obtient une suspension blanche qui disparaît après ajout de 5 mL d'eau distillée. On y ajoute goutte à goutte toute la solution de méthanol contenant 1,1921 g (0,011 mol) de 2-pyridinecarbaldéhyde. Le mélange est maintenu à reflux pendant quatre heures. On obtient une solution orange. Elle précipite après refroidissement au réfrigérateur. Le précipité est récupéré par filtration, lavé avec méthanol à froid puis avec de l'éther diéthylique avant d'être séché sous P₂O₅. La pureté du produit H₄L_D est vérifiée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant des plaques en gel de silice, l'éluant étant un mélange méthanol /dichlorométhane avec un rapport de 9/1 (V/V).

T_f° = 165-167 °C

Masse : 1,233 g soit un rendement de 62 %

Masse molaire : 179, 18 g/mol

Formule brute : C₇H₉N₅O

Solubilité : Le produit est soluble dans le diméthylsulfoxyde, diméthylformamide, l'acétonitrile (à chaud) et l'éthanol (à chaud).

IR (cm^{-1}) : 3304 ; 3197 ; 1675 ; 1634 ; 1609 ; 1585 ; 1519 ; 1494 ; 1151.

RMN ^1H (*dms* o -*d* $_6$, δ en ppm): 4,08 (s, 2H, NH_2) ; 7,30 -8,51 (m, 4H, H_{py}) ; 8,21 (s, 1H, $\text{N}=\text{CH}$) ; 8,21 (s, 1H, NH) ; 10,67 (s, 1H, NH).

RMN ^{13}C (*dms* o -*d* $_6$, en ppm) : 156,27 (C-8) ; 153,50 (C-5) ; 148,79 (C-1) ; 140,46 (C-6) ; 136,47 (C-3) ; 123,54 (C-2) ; 119,50 (C-4).

II.5. Synthèse du ligand 1-(2'-hydroxybenzylidène)-5-(1'-pyridylethylidène)carbohydrazone (H_3L_E)

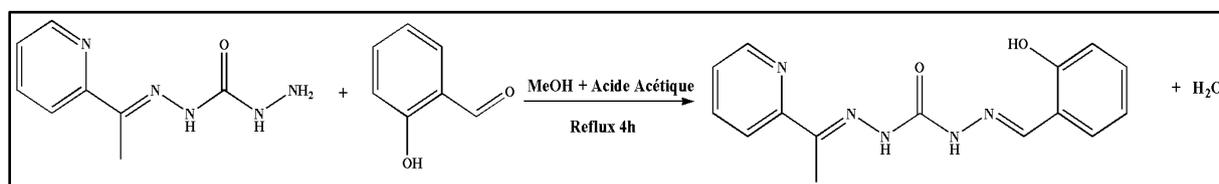


Schéma 23 : Synthèse du ligand H_3L_E

Mode opératoire :

Introduire dans un ballon de 100 mL contenant 20 mL de méthanol, 1 g (0,00518 mol) du ligand H_4L_C , ajouté une solution de méthanol contenant 0,949 g (0,00777 mol) de salicyaldéhyde et 10 mL de méthanol. Le mélange est porté à reflux pendant trente minutes. On obtient une suspension qui disparaît lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acide acétique glacial. On continue le reflux pendant quatre heures. Une solution jaune limpide est obtenue, il se précipite après refroidissement au frigo. Ce précipité est récupéré par filtration, lavé avec de méthanol à froid (2 x 10 mL) pour éliminer l'excès de salicyaldéhyde puis séché sous P_2O_5 . Le filtrat a donné des cristaux blancs dont la diffraction des rayons X a permis de déterminer la structure cristalline du ligand. Les cristaux et le précipité ont la même température de fusion.

Aspect : solide blanc

$T_f^\circ = 190$ - 195°C

Masse : 1,044 g soit un rendement de 78,25 %

Masse molaire : 295,31 g/mol

Formule brute : $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_2$

Solubilité : Le produit est soluble dans le diméthylsulfoxyde, diméthylformamide, l'acétonitrile (à chaud), éthanol (à chaud) et le méthanol (à chaud).

IR (cm⁻¹) : 3432 ; 3192 ; 3090 ; 1694 ; 1619 ; 1584 ; 1536 ; 1488 ; 1462 ; 1270 ; 1146.

RMN ¹H (dms_o-d₆, δ en ppm) : 2,37 (s, 3H, CH₃) ; 6,9 – 8,62 (m, 8H, H_{ar} + H_{py}) ; 8,52 (s, 1H, N=C-H) ; 11,34 (s, 1H, N-H) ; 10,99 (s, 1H, N-H) ; 10,25 (s, 1H, O-H_{phénolique}).

RMN ¹³C (dms_o-d₆, δ en ppm) : 157,07 (C-8) ; 154,71 (C-5) ; 152,19 (C-11) ; 148,37 (C-1) ; 147,47 (C-6) ; 136,71 (C-9) ; 116,29-136,13 (C-2 ; C-3 ; C-4 ; C-10 ; C-13 ; C-14 et C-15) ; 11,71 (C-7)

II.6. Synthèse du ligand 1-(2'-hydroxy-3-méthoxybenzylidène)-5-(1'-pyridylethylidène)carbonohydrazone (H₃L_F)

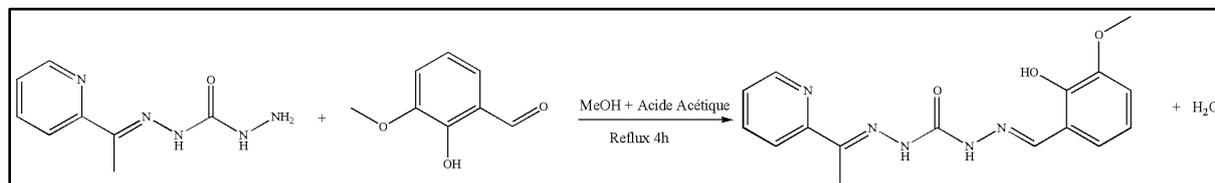


Schéma 24 : Synthèse du ligand H₃L_F

Mode opératoire :

Introduire dans un ballon de 100 mL contenant 20 mL de méthanol 1 g (0,00518 mol) du ligand H₄L_C. On obtient une suspension dans laquelle on ajoute une solution de méthanol contenant 1,1822 g (0,00777 mol) d'ortho-vanilline et 10 mL de méthanol. Le mélange est porté à reflux pendant 30 minutes. La suspension demeure toujours et disparaît lorsqu'on y ajoute quelques gouttes d'acide acétique glacial. On chauffe le mélange pendant quatre heures. On obtient une solution jaune limpide qui précipite après refroidissement au réfrigérateur. Le précipité est récupéré par filtration, lavé avec du méthanol à froid (2 x 10 mL) pour éliminer l'excès d'ortho-vanilline avant d'être séché sous P₂O₅. Le filtrat au frigo a donné des cristaux blancs dont la diffraction des rayons X nous a permis de déterminer la structure cristalline du ligand. Les cristaux et le précipité ont la même température de fusion.

Aspect : solide blanc

T_f° = 195-200 °C

Masse : 2,292 g soit un rendement de 73,72 %

Masse molaire : 348,38 g/mol

Formule brute : C₁₇H₂₂N₅O₄

Solubilité : Le produit est soluble dans le DMSO, DMF, l'acétonitrile (à chaud), l'éthanol (à chaud) et le méthanol (à chaud).

Anal. El [Trouvé (calculé)] : % C = 55,85 (55,16) ; % H = 5,42 (6,37) ; % N = 19,90 (20,10)

IR (cm⁻¹) : 3245 ; 3198 ; 3094 ; 1671 ; 1616 ; 1573 ; 1532 ; 1468 ; 1374 ; 1249 ; 1201 ; 1132.

RMN ¹H (dmsO-d₆, δ en ppm) : 2,36 (s, 3H, CH₃) ; 3,82 (s, 3H, O-CH₃) ; 6,86 – 7,1 (m, 3H, Har) ; 7,38 – 8,64 (m, 4H, H_{PY}) ; 8,5 (s, 1H, N=C-H) ; 10,86 (s, 2H, N-H) ; 10,09 (s, 1H, O-H_{phénolique}).

RMN ¹³C (dmsO-d₆, δ en ppm) : 155,22 (C-8) ; 152,55 (C-5) ; 148,87 (C-11 ; C-12) ; 148,40 (C-1) ; 147,24 (C-6) ; 136,96 (C-9) ; 119,4-136,6 (C-2 ; C-3 ; C-4 ; C-10 ; C-13 ; C-14 et C-14) ; 56,28 (C-16) ; 12,08 (C-7).

II.7. Synthèse du ligand 1-(pyridylméthylidène)-5-(1'-pyridylethylidène)carbohydrazone (H₂L_G)

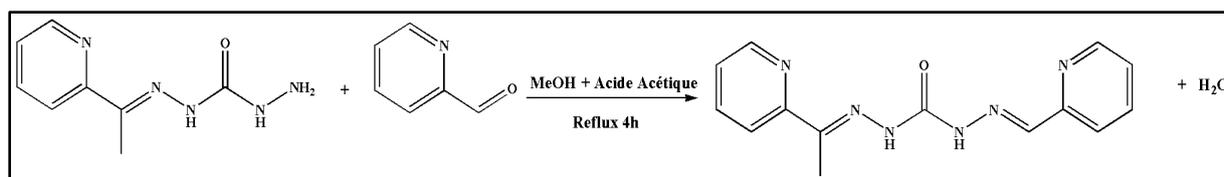


Schéma 25 : Synthèse du ligand H₂L_G

Mode opératoire :

Le ligand H₂L_G est synthétisé à partir d'un mélange équimolaire (0,0518 mol) du ligand H₄L_C et du 2-pyridinecarbaldéhyde dans 20 mL de méthanol en présence de quelques gouttes d'acide acétique glacial. Le mélange est porté à reflux pendant 4h. On obtient une solution jaune claire qui précipite lorsqu'on y ajoute 30 mL de l'éther diéthylique. Ce précipité est récupéré par filtration puis séché sous un dessiccateur P₂O₅.

Aspect : solide blanc

T_f° = 178-180 °C

Masse : 1,121 g soit un rendement de 76,71 %

Masse molaire : 282 g/mol

Formule brute : C₁₄H₁₄N₆O

Solubilité : Le produit est soluble dans le DMSO, DMF, l'éthanol, le méthanol et l'acétonitrile.

Anal. El [Trouvé (calculé)] : % C = 55,59 (59,56) ; % H = 5,05 (5,00) ; % N = 29,93 (29,81).

IR (cm⁻¹) : 3193 ; 3097 ; 2986 ; 1688 ; 1653 ; 1580 ; 1511 ; 1465 ; 1461 ; 1367 ; 1261 ; 1121.

RMN ^1H (*dmso*-*d*₆, δ en ppm) :** 2,38 (s, 3H, CH₃) ; 7,43 – 8,63 (m, 8H, H_{PY}) ; 8,31 (s, 1H, N=CH) ; 10,29 (s, 1H, N-H) ; 14,37 (s, 1H, O-H_{iminol}).

RMN ^{13}C (*dmso*-*d*₆, δ en ppm) :** 155,55 (C-8) ; 152,21 – 152,90 (C-5 ; C-10) ; 148,21 – 148,87 (C-1 ; C-11) ; 136,24 – 136,94 (C-3 ; C-13) ; 124,67 – 126,33 (C-2 ; C-12) ; 119,96 – 123,97 (C-4 ; C-14) ; 138,28 (C-9) ; 12,26 (C-7).

III. Résultats et discussions

III.1. Etude structurale ligand H₂L_A

✚ Analyse élémentaire du ligand H₂L_A : C₁₅H₁₆N₆O

Les données de la microanalyse élémentaire du ligand H₂L_A consignées dans le tableau 2 confirment la formule brute proposée C₁₅H₁₆N₆O.

Tableau 2 : Données de la microanalyse élémentaire du ligand H₂L_A : C₁₅H₁₆N₆O

Eléments	Théorique	Expérimentale
(%) Carbone	60,80	60,83
(%) Hydrogène	5,44	5,48
(%) Azote	28,36	28,32

✚ Etude par spectroscopie d'absorption infrarouge

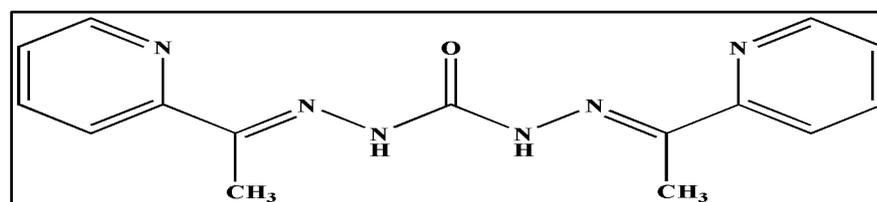


Schéma 26 : Structure du ligand H₂L_A

Le spectre infrarouge du ligand (**Fig. 15**) montre la présence d'une bande à 3206 cm⁻¹ attribuable à la vibration $\nu(\text{N-H})$ [8, 26, 27]. Les bandes de vibrations $\nu(\text{C=O})$ de la fonction carbonylée et $\nu(\text{C=N})$ de la fonction imine sont repérées respectivement à 1681 cm⁻¹ et 1612 cm⁻¹ [8, 26, 28]. Les bandes de vibrations $\nu(\text{C=N})$ et $\nu(\text{C=C})$ des noyaux pyridine apparaissent dans l'intervalle [1466 – 1577] cm⁻¹. La bande de la liaison N-N est pointée vers 1149 cm⁻¹ [29]. La présence d'une bande fine à 3415 cm⁻¹ révèle l'apparition d'une liaison d'hydrogène intramoléculaire de type N•••H–N. Celle ci est confirmée par la structure cristalline du ligand.

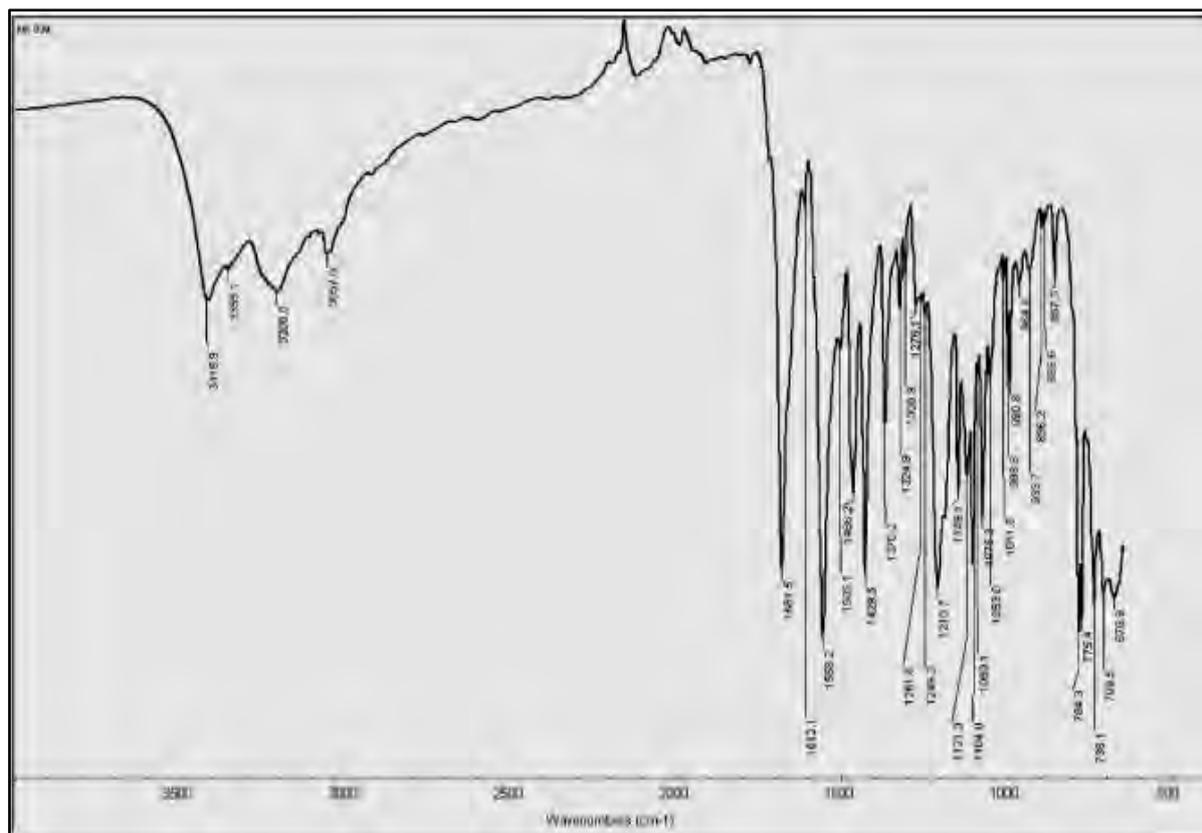


Figure 15 : Spectre infrarouge du ligand H_2LA

Etude du spectre RMN 1H

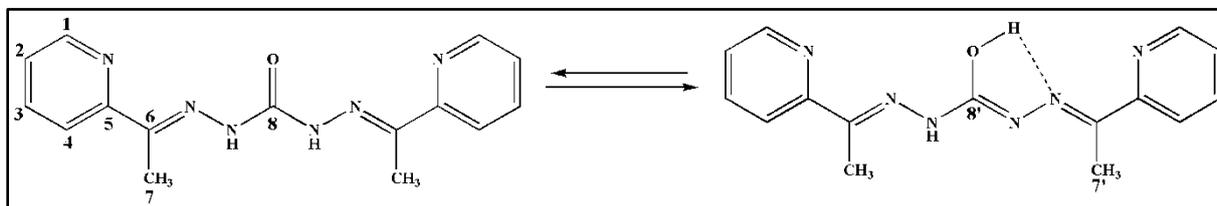


Schéma 27 : Equilibre entre la forme amide et énolique du ligand

Le spectre RMN 1H du ligand H_2LA a été enregistré dans le DMSO ($dms\text{-}d_6$) (Fig. 16). Il révèle que la forme amide et énolique du ligand sont équilibrées en solution dans le DMSO. Ceci est confirmé par l'apparition de deux signaux proche de formes différentes à 10,09 ppm et 10,16 ppm. Le signal fin est attribué au proton iminologique libre [26] tandis que le signal plus ou moins large correspond au proton iminologique engagé dans une liaison hydrogène intramoléculaire avec l'atome d'azote iminique. Le signal singulet intégrant six protons à 2,3 ppm est attribué aux protons des groupements méthyles (s, 6H, CH_3) [30, 31]. Le multiplet qui sort entre 7,36 et 8,61 ppm est attribué aux protons des noyaux pyridine (m, 8H, Hpy) [30, 31] tandis que le signal des protons liés aux atomes d'azote est repéré à 8,79 ppm (s, 2H, NH).

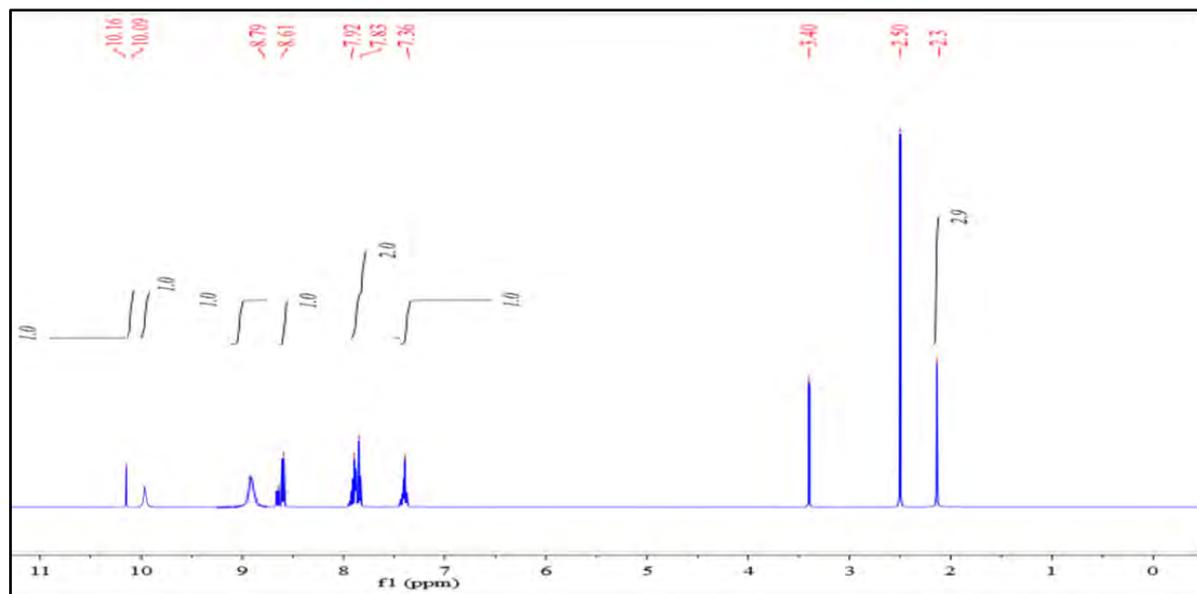


Figure 16 : Spectre RMN ^1H du ligand H_2L_A

✚ Etude par RMN ^{13}C et DEPT 135°

Sur le spectre RMN ^{13}C du ligand H_2L_A pris dans le DMSO ($dms\text{-}d_6$) (Fig. 17), nous repérons deux signaux à 11,9 ppm et à 22,7 ppm. Ils sont attribués respectivement aux signaux des atomes de carbone C-7 et C-7' de la forme amide et énolique du ligand. Leur présence confirme l'imino-lisation du ligand en solution dans le DMSO. Les signaux à 155,5 ppm et 153,4 ppm correspondent respectivement aux signaux des atomes de carbone C-8 et C-8' des deux formes. Dans la zone des champs faibles, nous repérons des signaux à 152,2 ppm, 148,8 ppm, 137,1 ppm, 124,7 ppm et 119,8 ppm. Ces signaux sont attribués respectivement aux atomes de carbone C-5, C-1, C-3, C-4 et C-2 [32]. L'apparition d'un signal à 148,0 ppm attribuable à l'atome de carbone C-6 du groupement imine montre que la réaction de condensation entre les deux réactifs a bien eu lieu.

Le spectre DEPT 135° du ligand H_2L_A (Fig. 18) confirme les données du spectre RMN ^{13}C du ligand par l'absence des signaux des atomes de carbone secondaires et des atomes de carbone quaternaires (C-5 ; C-8 et C-6 et C-8').

A partir des données des spectres IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C et DEPT 135° du ligand H_2L_A , on conclut que :

- ✓ La réaction de condensation entre le carbonohydrazide et le 2-acétylpyridine a bien eu lieu.
- ✓ Le ligand H_2L_A existe sous deux formes (amide et énolique) en solution dans le DMSO.

- ✓ Le ligand H_2L_A ne possède pas d'atome de carbone secondaire et le nombre d'atome de carbone quaternaires est égal à quatre.

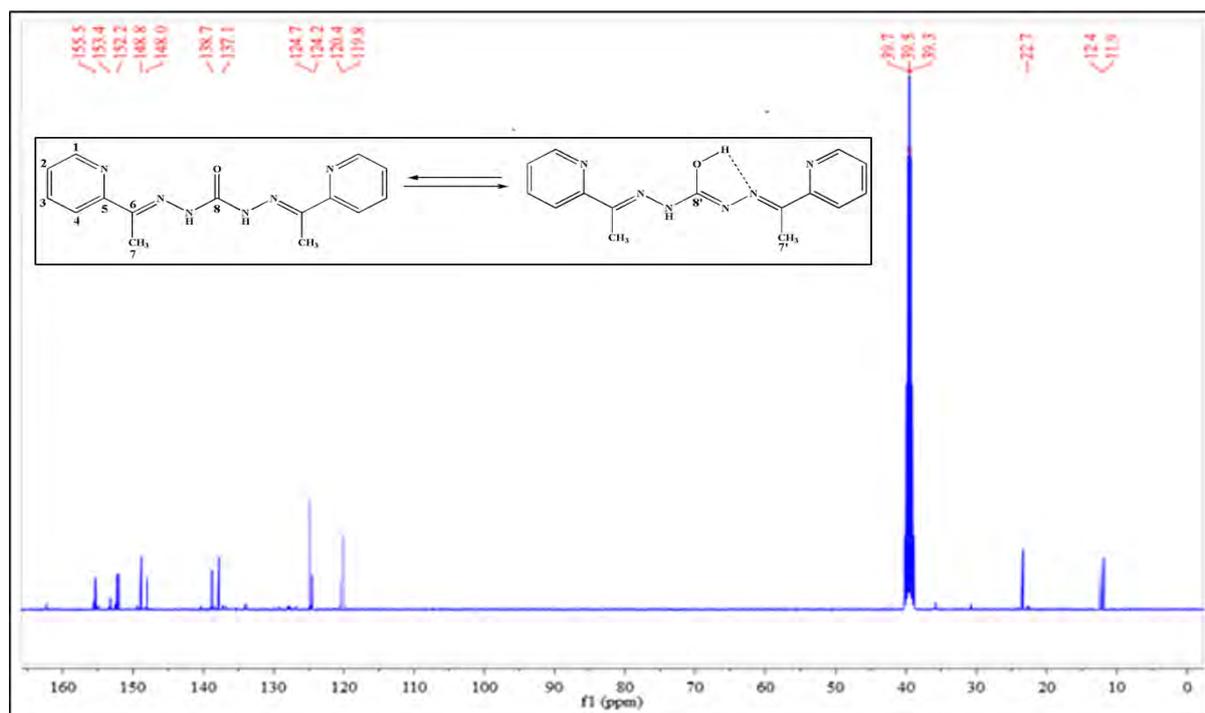


Figure 17 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_2L_A

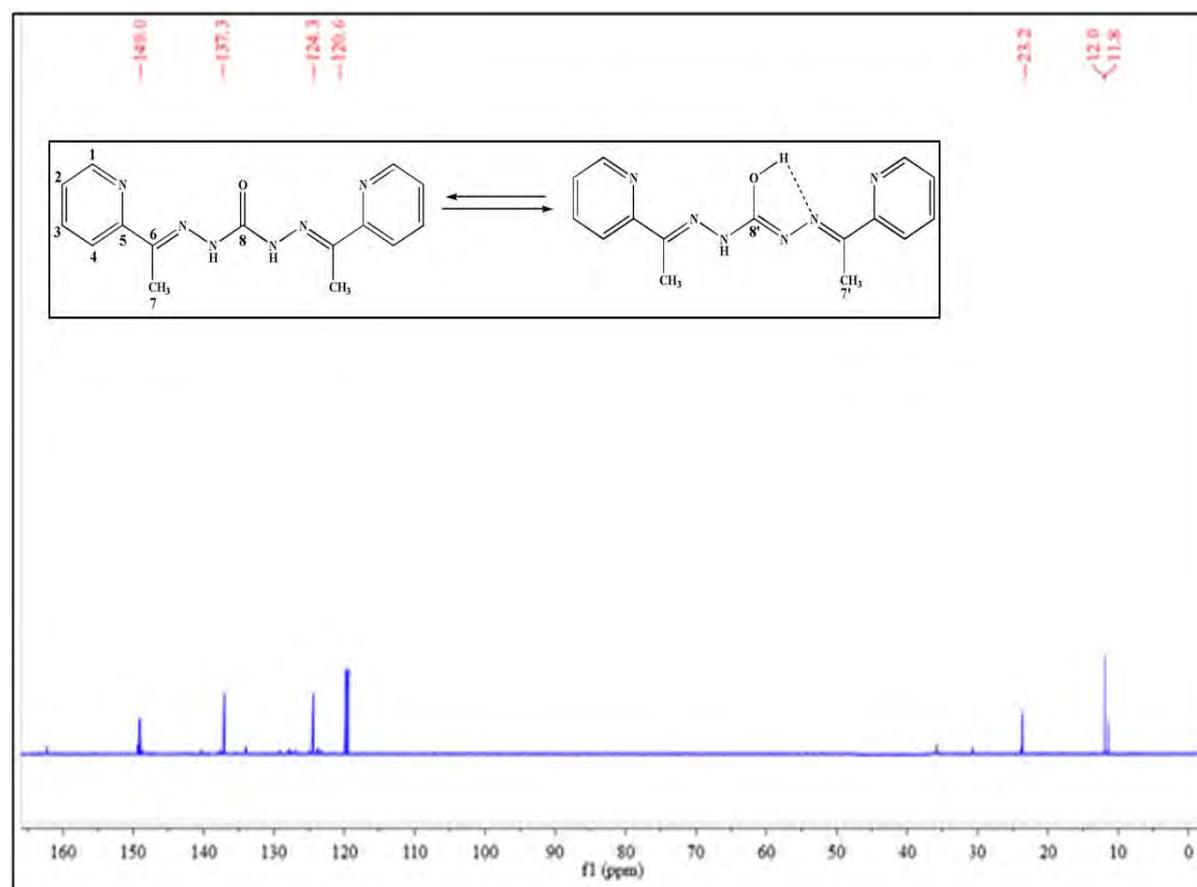


Figure 18 : Spectre DEPT 135 ° du ligand H_2L_A

Tableau 3 : Attribution des signaux des spectres RMN ¹H et ¹³C du ligand H₂L_A

δ ¹ H en ppm	Multiplicité	Intégral	Attributions	δ ¹³ C en ppm	Attributions
2,3	s	6	CH ₃	11,9	C-7
7,36-8,61	m	8	H _{pyridine}	22,7	C-7'
8,79	s	2	N-H	119,8	C-4
10,16	s	1	O-H iminol	124,7	C-2
				137,1	C-3
				148,0	C-6
				148,8	C-1
				152,2	C-5
				153,4	C-8'
				155,5	C-8

Etude cristallographique du ligand H₂L_A

Les données cristallographiques du ligand H₂L_A révèlent qu'il cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace C2/c. Les paramètres de la maille élémentaire sont : a = 21,693 Å (9), b = 7,3922 Å (4), c = 20,5444 Å (8) et β = 112,496 ° (**Tab. 4**). Les longueurs de liaison et les angles de liaison sont donnés respectivement dans les tableaux 5 et 6.

Les longueurs des liaisons C(6)-N(2) = 1,2814 (2) Å et C(9)-N(5) = 1,2913 (2) Å sont des longueurs caractéristiques de double liaison [33-35]. La valeur de la longueur de liaison C(8)-O(1) = 1,2248 Å est caractéristique d'une double liaison [36], elle indique que le ligand est sous sa forme cétone à l'état solide. Ce qui est contraire à son comportement en solution dans le DMSO, où il est sous forme iminologique. Les liaisons C(8)-N(3) = 1,3629 (18) Å, C(8)-N(4) = 1,3597(19) Å, N(5)-N(4) = 1,3627(17) Å et N(2)-N(3) = 1,3714(17) Å (**Tab. 5**) sont caractéristiques de liaison simple [37].

L'étude de la structure cristalline de ce composé (**Fig. 19**) montre que l'atome d'azote imine N5 et l'atome d'oxygène O1 sont en position trans par rapport à la liaison C8-N4, de même que les atomes d'azote N4 et N2 par rapport à la liaison C8-N3. Une autre configuration qui est la configuration cis a été aussi observée pour les atomes N2 et O1 par rapport à la liaison C8-N3 et pour les atomes N5 et N3 par rapport à la liaison C8-N4. Ces deux configurations ont été rapportées par M. R. Prathapachandra Kurup [38] avec un autre ligand dérivé du carbonohydrazide.

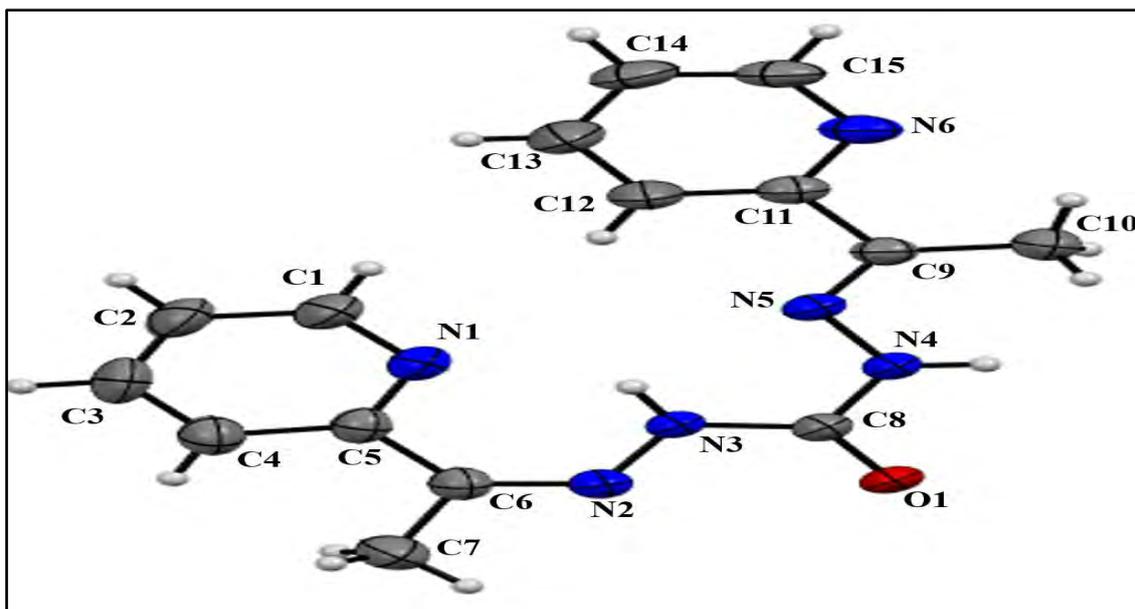


Figure 19 : Structure cristalline du ligand H_2L_A

Elle relève aussi l'existence des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires (*Fig. 20*). La liaison intramoléculaire est de type $N(1)\cdots H-N(3)$ tandis que celle intermoléculaire est de type $O(1)\cdots H-N(4)$. Cette dernière a permis de relier deux molécules et conduire à une structure supramoléculaire. Les liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires assurent la stabilité de la structure cristalline du ligand.

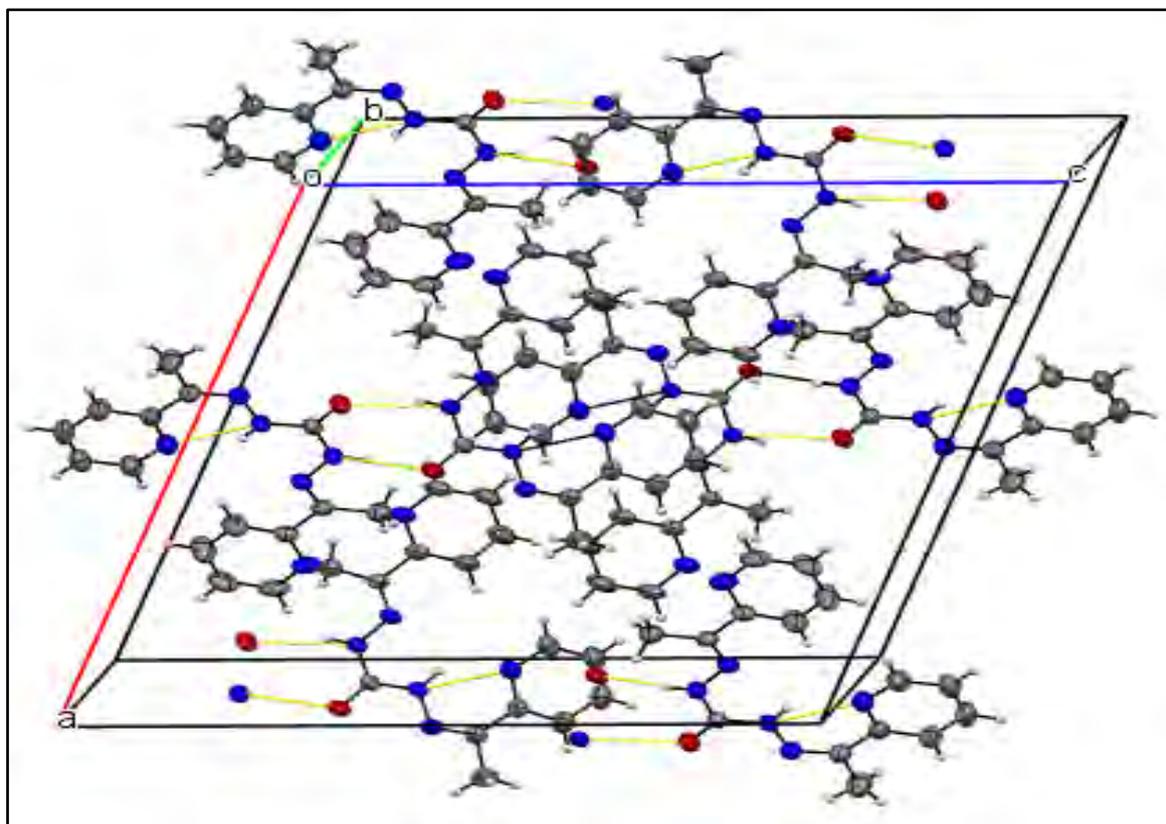


Figure 20 : Liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires du ligand H_2L_A

Tableau 4 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du ligand H₂L_A

Formule moléculaire	C ₁₅ H ₁₆ N ₆ O
Masse molaire (g/mol)	296,33
Température (K)	293(8)
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a ; b ; c (Å)	21,2693 (9) ; 7,3922 (3) ; 20,5444 (8)
β (°)	112,496(5)
Volume (Å ³)	2984,3(2)
Z	8
ρ _{calc} (Mg.m ⁻³)	1,3190
μ (mm ⁻¹)	0,089
F(000)	1248,5
Angle θ pour la collecte (°)	6,54 - 2,74
Dimension du cristal (mm ³)	0,342 × 0,192 × 0,078
Radiation (Mo, Kα) Å	0,71073
Indices h ; k ; l	-26 ≤ h ≤ 25 ; -9 ≤ k ≤ 7 ; -25 ≤ l ≤ 24
Nombre de réflexions mesurées	11988
Nombre de réflexions indépendantes	3044
Rint	0,0839
Données /paramètres	3044/201
GOF	1,016
Indices finaux R [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0,0533, wR ₂ = 0,1527
Indices finaux R [pour toutes les données]	R ₁ = 0,0663, wR ₂ = 0,1635
Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0,23 /-0,21

Tableau 5 : Longueurs de liaison sélectionnées (Å) pour la structure du ligand H₂L_A

Liaisons	Distances	Liaisons	Distances	Liaisons	Distances
O(1)-C(8)	1,2246(16)	N(6)-C(11)	1,341(2)	C(8)-N(4)	1,3634(19)
N(3)-N(2)	1,3624(17)	N(6)-C(15)	1,337(2)	N(2)-HN(2)	0,8600(2)
C(8)-N(3)	1,3598(18)	N(1)-C(1)	1,334(2)	C(6)-N(2)	1,291(2)

Tableau 6 : Angles de liaison (°) sélectionnés pour la structure du ligand H_2L_A

Liaisons	Angles	Liaisons	Angles
C(8)-N(3)-N(2)	117,26(12)	C(6)-C(5)-N(1)	118,75(13)
C(9)-N(5)-N(4)	117,99(12)	C(4)-C(5)-N(1)	121,07(15)
C(8)-N(4)-N(5)	120,02(13)	C(5)-C(6)-N(3)	128,44(14)
C(6)-N(2)-N(3)	120,02 (13)	C(7)-C(6)-N(2)	114,07(15)
C(15)-N(6)-C(11)	117,21(15)	C(8)-N(3)-N(2)	119,26(17)
C(1)-N(1)-C(5)	118,05(14)	C(14)-C(15)-N(6)	124,42(16)
C(11)-C(9)-N(5)	115,11(13)	C(2)-C(1)-N(1)	123,70(18)
C(10)-C(9)-N(5)	125,38(14)	N(4)-C(8)-O(1)	120,32(13)
C(12)-C(11)-N(6)	121,87(15)	N(4)-C(8)-N(3)	115,43(12)
N(3)-C(8)-O(1)	124,24(14)	C(9)-C(11)-N(6)	117,06(14)

III.2. Etude structural du ligand H_2L_B

✚ Etude par spectroscopie d'absorption infrarouge

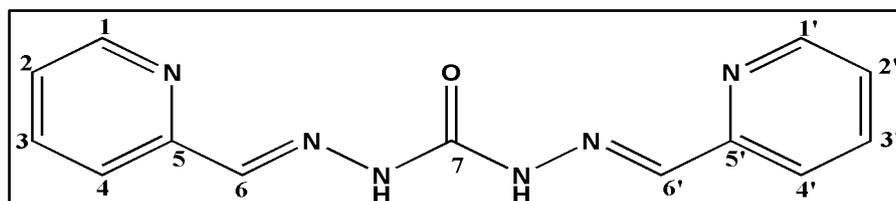


Schéma 28 : Structure du ligand H_2L_B

Sur le spectre infrarouge du ligand H_2L_B (**Fig. 21**), nous observons dans les zones des hautes fréquences une bande à 3204 cm^{-1} attribuable à la vibration $\nu(\text{N-H})$ [8, 26, 27]. Les bandes de vibrations $\nu(\text{C=O})$ du groupement carbonyle et $\nu(\text{C=N})$ de la fonction imine sont repérées respectivement à 1684 cm^{-1} et 1610 cm^{-1} [39, 40]. Les bandes de vibrations $\nu(\text{C=C})$ et $\nu(\text{C=N})$ des noyaux pyridines sont repérées entre 1465 et 1582 cm^{-1} . La bande de vibration de la liaison N-N est pointée à 1131 cm^{-1} . La présence de la bande $\nu(\text{C=N})$ de la fonction imine et l'absence de la bande $\nu(\text{NH}_2)$ attendue vers 3300 cm^{-1} sur le spectre infrarouge du ligand montrent que la réaction de condensation entre les deux réactifs a bien eu lieu. La présence d'une bande fine à 3412 cm^{-1} révèle l'apparition d'une liaison d'hydrogène intramoléculaire de type $\text{N}\cdots\text{H}-\text{N}$. Celle-ci est confirmée par la structure cristalline du ligand.

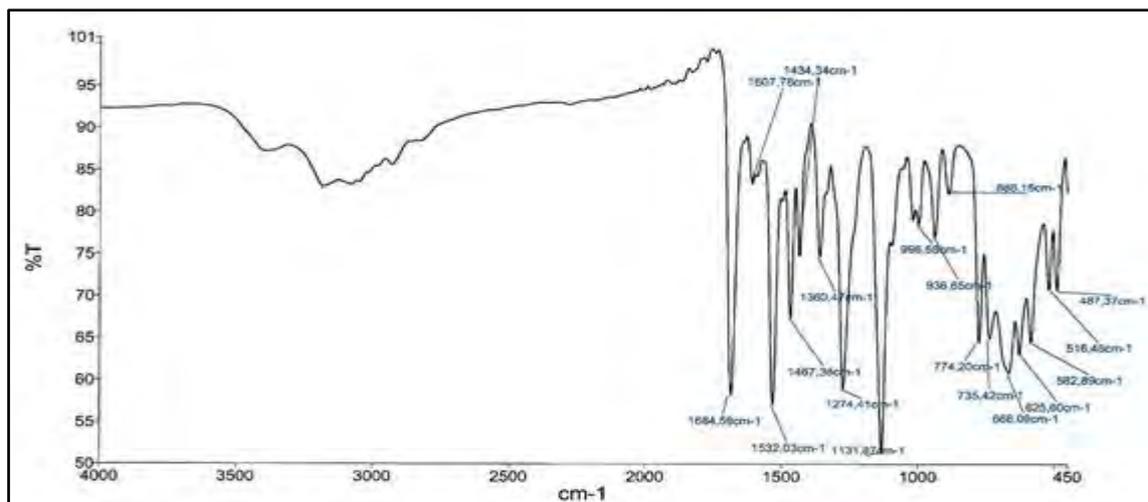


Figure 21 : Spectre infrarouge du ligand H_2L_B

Etude par spectre RMN 1H

Le spectre de RMN 1H du ligand H_2L_B enregistré dans du DMSO (*dmsO-d6*) (Fig. 22) révèle un signal sous forme singulet intégrant deux protons à 8,03 ppm. Il est attribué au signal des protons iminiques. Sa présence montre que la réaction de condensation entre les deux réactifs a bien eu lieu. Les signaux des protons des noyaux pyridine apparaissent à 8,72 ppm, 7,90 ppm, 7,84 ppm et 7,54 ppm. Le signal dû aux protons liés aux atomes d'azote est repéré à 10,82 ppm (s, 2H, N-H). La présence de ce dernier et l'absence d'un signal caractéristique d'un proton iminologique attendu dans la région 11-13 ppm suggèrent l'existence du ligand sous la forme amide en solution dans le DMSO [41-43].

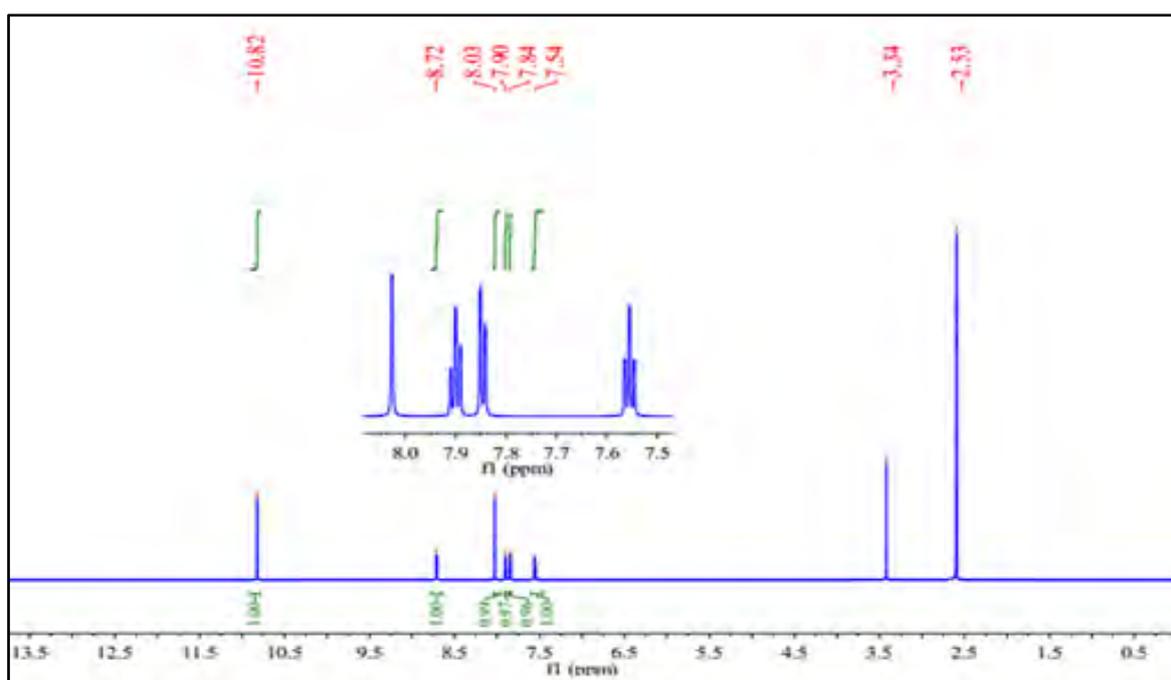


Figure 22 : Spectre RMN 1H du ligand H_2L_B

Etude du spectre RMN ^{13}C

Les données du spectre RMN ^{13}C du ligand $\text{H}_2\text{L}_\text{B}$ (**Fig. 23**) confirment la symétrie et la forme amide du ligand en solution dans le DMSO. Ceci est prouvé respectivement par le nombre de signaux et la présence d'un signal à 155,96 ppm attribuable à l'atome de carbone C-8 du groupement carbonyle. En plus de ce signal, il révèle la présence d'autres signaux à 119,09 ppm, 123,00 ppm, 137,60 ppm, 148,07 ppm et 154,70 ppm. Ils sont attribués respectivement aux atomes de carbone (C-4 ; C-4'), (C-2 ; C-2'), (C-3 ; C-3'), (C-1 ; C-1') et (C-5 ; C-5') des groupements pyridines. Le signal des atomes de carbone C-2 ; C-2' des groupements imines apparaît à 146,63 ppm. La présence de ce dernier confirme la formation du ligand.

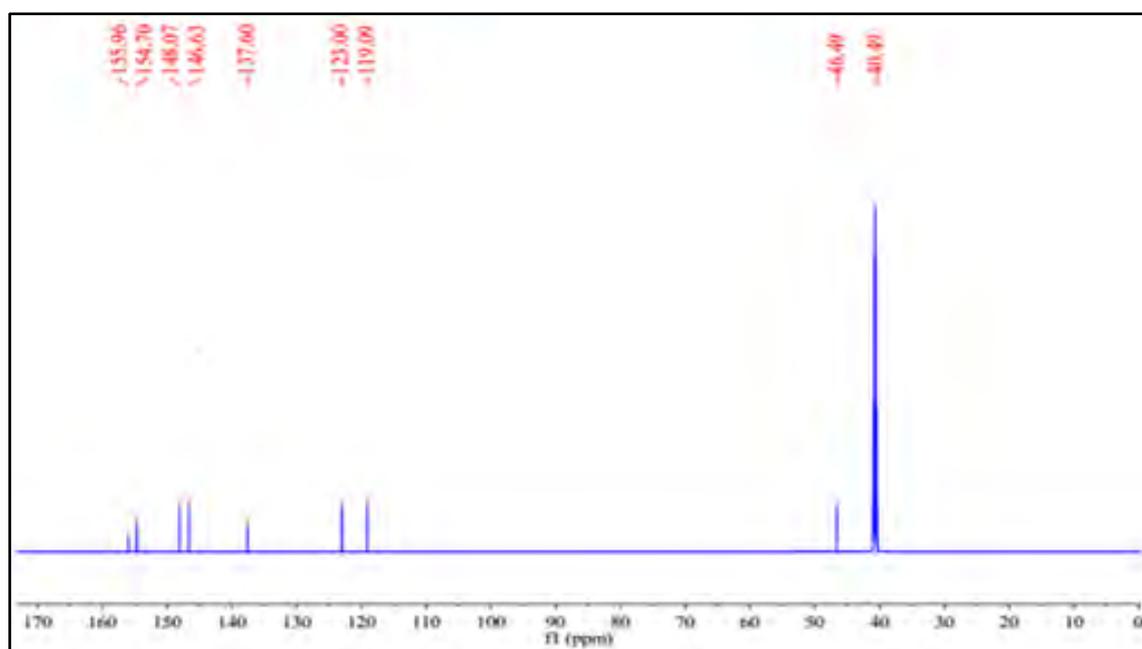


Figure 23 : Spectre RMN ^{13}C du ligand $\text{H}_2\text{L}_\text{B}$

Tableau 7 : Attribution des signaux des spectres RMN ^1H et ^{13}C du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{C}$

δ ^1H en ppm	Multiplicité	Intégral	Attributions	δ ^{13}C en ppm	Attributions
7,6-8,72	m	8	$\text{H}_{\text{pyridine}}$	119,09	C-4 ; C-4'
8,03	s	2	N=C-H	123,00	C-2 ; C-2'
10,82	s	2	N-H	137,60	C-3 ; C-3'
				146,67	C-6 ; C-6'
				148,07	C-1; C-1'
				154,70	C-5 ; C-5'
				155,96	C-8

✚ Etude cristallographique du ligand H₂L_B

L'analyse cristallographique du ligand H₂L_B montre qu'il cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace P2₁/n. Les paramètres de la maille élémentaire sont : a = 4,24665(4) Å ; b = 20,67067(16) Å ; c = 14,77256(10) Å et β = 93,9342 (8) ° (**Tab. 8**).

Tableau 8 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du ligand H₂L_B

Formule brute	C ₁₃ H ₁₂ N ₆ O
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	268,28
Température (K)	298
Système ; Groupe d'espace	Monoclinique ; P2 ₁ /n
a ; b ; c (Å)	4,24665(4) ; 20,67067(16) ; 14,77256(10)
β (°)	93,9342(8)
Volume (Å ³)	1293,696(19)
Z	4
ρ _{calc} (Mg.m ⁻³)	1,3773
μ/mm ⁻¹	0,779
F(000)	561,8
Dimension mm ³	0,4 x 0,22 x 0,12
Radiation Kα (λ)	1,54184
Domaine angulaire 2θ (°)	7,36 à 142,16
Indices h, k, l	-4 ≤ h ≤ 5, -25 ≤ k ≤ 24, -17 ≤ l ≤ 18
Nombre de réflexions mesurées	18250
Nombre de réflexions indépendantes	2480
Données/ Paramètres	2480/193
R _{int} ; GOF	0,0211 ; 0,762
Indices finaux R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0379, wR ₂ = 0,1077

Les principales longueurs de liaison et les angles de liaison sélectionnés sont répertoriés respectivement dans les tableaux 9 et 10. La distance interatomique O1—C3 = 1,2237(13) Å (**Tab. 9**) est une longueur caractéristique d'une liaison double. Ceci indique que le ligand est sous forme amide à l'état solide.

La structure cristalline du ligand (**Fig. 24**) montre que l'atome d'oxygène O1 et l'atome d'azote N22 sont en position cis par rapport à la liaison C3—N11. Ce même atome d'oxygène O1 est en position trans avec l'atome d'azote N13 par rapport à la liaison C3—N9. Cette géométrie montre que le ligand est un bon précurseur pour former un complexe mono ou polynucléaire avec les sels métalliques.

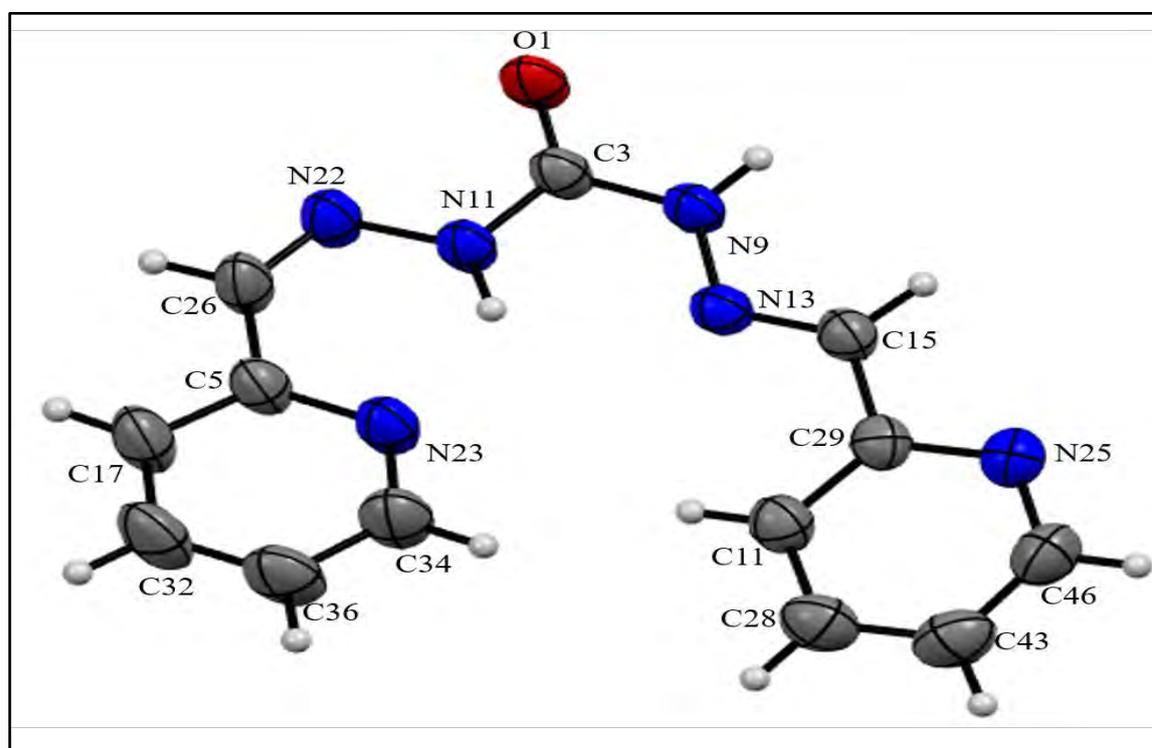


Figure 24 : Structure cristalline du ligand H₂L_B

Elle montre également des liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires (**Fig. 25**). La liaison hydrogène intramoléculaire (Npy...H—N) s'effectue entre l'atome d'azote du groupement hydrazine (donneur de proton) et l'atome d'azote du noyau pyridine (accepteur de proton). Tandis que les liaisons hydrogène intermoléculaires sont de type O...H—N et s'établissent entre l'atome d'oxygène d'une unité asymétrique (accepteur de proton) et l'atome d'azote du groupement hydrazine d'une autre unité asymétrique (donneur de proton). Ces liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires assurent la stabilité de la structure cristalline du ligand et conduisent à la formation de la structure supramoléculaire du ligand H₂L_B.

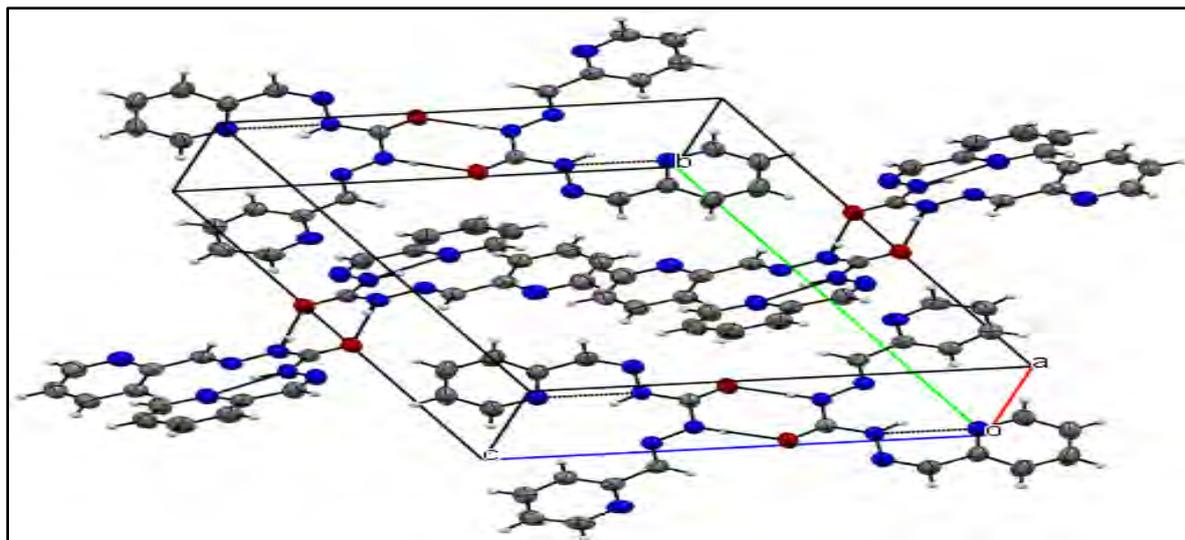


Figure 25 : Maille cristalline du ligand H_2L_B stabilisés par des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires

Tableau 9 : Longueurs de liaison (\AA) sélectionnées pour la structure du ligand H_2L_B

Liaisons	Distances	Liaisons	Distances	Liaisons	Distances
O1—C3	1,2237 (13)	N22—C26	1,2842 (16)	N11—N22	1,3616 (13)
N9—N13	1,3606 (12)	N23—C5	1,3443 (15)	N25—C29	1,3406 (14)
N9—C3	1,3680 (14)	N23—C34	1,3335 (15)	N11—C3	1,3609 (14)
N25—C46	1,3330 (16)	N13—C15	1,2748 (14)		

Tableau 10 : Angles de liaison ($^\circ$) sélectionnés pour la structure du ligand H_2L_B

Liaisons	Angles	Liaisons	Angles
C3—N9—N13	119,90 (9)	C15—C29—N25	115,78 (10)
C3—N11—N22	118,19 (9)	C15—C29—C11	121,73 (10)
C15—N13—N9	117,32 (9)	N9—C3—O1	120,84 (9)
C26—N22—N11	117,35 (9)	N11—C3—O1	124,92 (10)
C34—N23—C5	116,84 (10)	N11—C3—N9	114,22 (9)
C46—N25—C29	117,06 (11)	C17—C5—N23	122,26 (11)
C11—C29—N25	122,50 (11)		

III.3. Etude structurale du ligand H₄L_C

✚ Analyses élémentaires

Les données de la microanalyse élémentaire du composé H₄L_C consignées dans le tableau 11 confirment la formule brute proposée C₈H₁₁N₅O.

Tableau 11 : Résultats de la microanalyse élémentaire du ligand (H₄L_C) : C₈H₁₁N₅O

Eléments	% Trouvés	% Calculé
Carbone	50,07	49,73
Hydrogène	5,61	5,74
Azote	36,37	36,25

✚ Etude par spectroscopie d'absorption Infrarouge

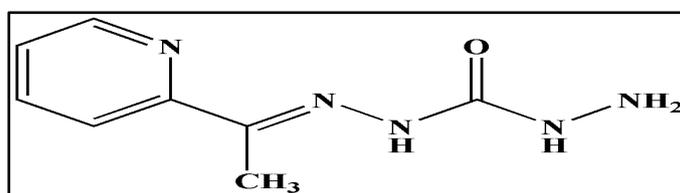


Schéma 29 : Structure du ligand H₄L_C

Le spectre infrarouge du ligand H₄L_C (*Fig. 26*) montre la présence des bandes de vibrations entre 1466 et 1578 cm⁻¹. Elles sont attribuées aux vibrations $\nu(\text{C}=\text{N})$ et $\nu(\text{C}=\text{N})$ du noyau pyridinique [44]. Il révèle aussi une bande large à 3306 cm⁻¹ attribuable à la vibration $\nu(\text{N}-\text{H})$ du groupement NH₂. Les bandes qui sortent à 1671 cm⁻¹ et 1629 cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ du groupement carbonyle et $\nu(\text{C}=\text{N})$ de la fonction imine [45-47]. La bande de vibration de la liaison N-N est repérée à 1141 cm⁻¹. L'apparition des bandes $\nu(\text{N}-\text{H})$ du groupement NH₂ et $\nu(\text{C}=\text{N})$ imine sur le spectre infrarouge du ligand montre que la réaction de la monocondensation entre les deux réactifs a bien eu lieu.

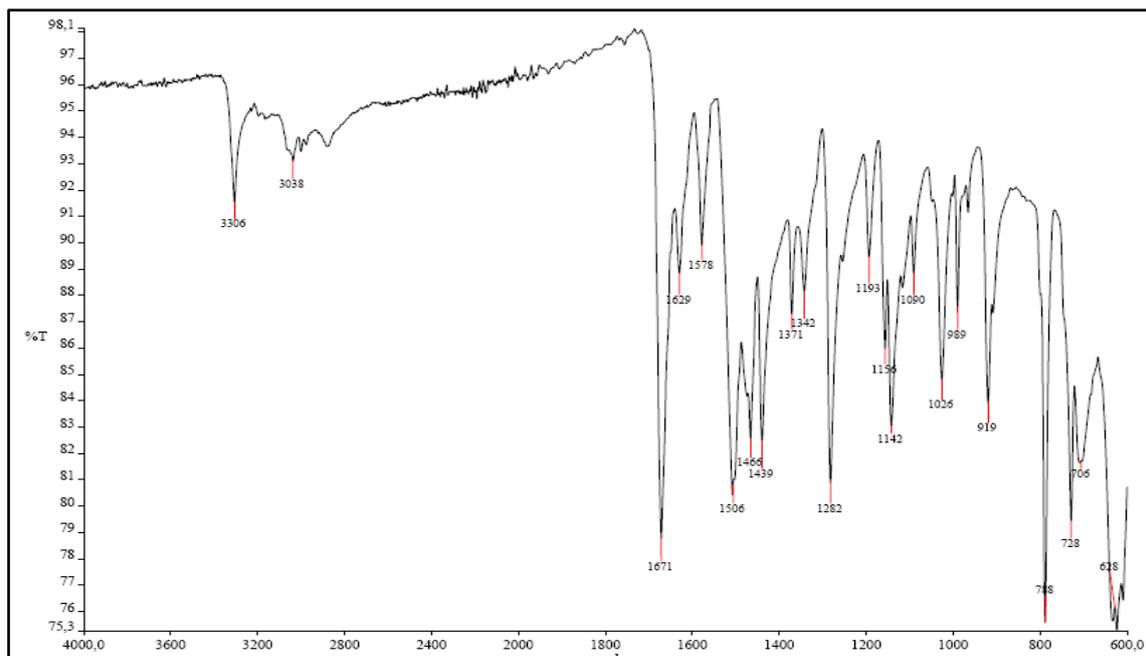


Figure 26 : Spectre infrarouge du ligand H_4Lc

Etude du spectre RMN 1H du ligand H_4Lc

Sur le spectre RMN du proton 1H enregistré dans le DMSO (d_6) (Fig. 27), les signaux à 7,32 ppm, 7,76 ppm, 8,38 ppm et 8,51 ppm intégrant chacun un proton sont attribués aux protons du noyau pyridine [30, 31]. Les signaux singulets intégrant chacun un proton à 8,19 ppm et à 9,67 ppm sont attribués respectivement aux protons liés aux atomes d'azote N4 (s, 1H, HN4) et N3 (s, 1H, HN3). Le signal des protons du groupement méthyle est observé à 2,36 ppm (s, 3H, CH₃) [48]. L'apparition d'un signal singulet à deux protons sur le spectre du ligand à 4,12 ppm attribuable aux protons du groupement amine (s, 2H, NH₂) est une preuve de la monocondensation du ligand [14, 24].

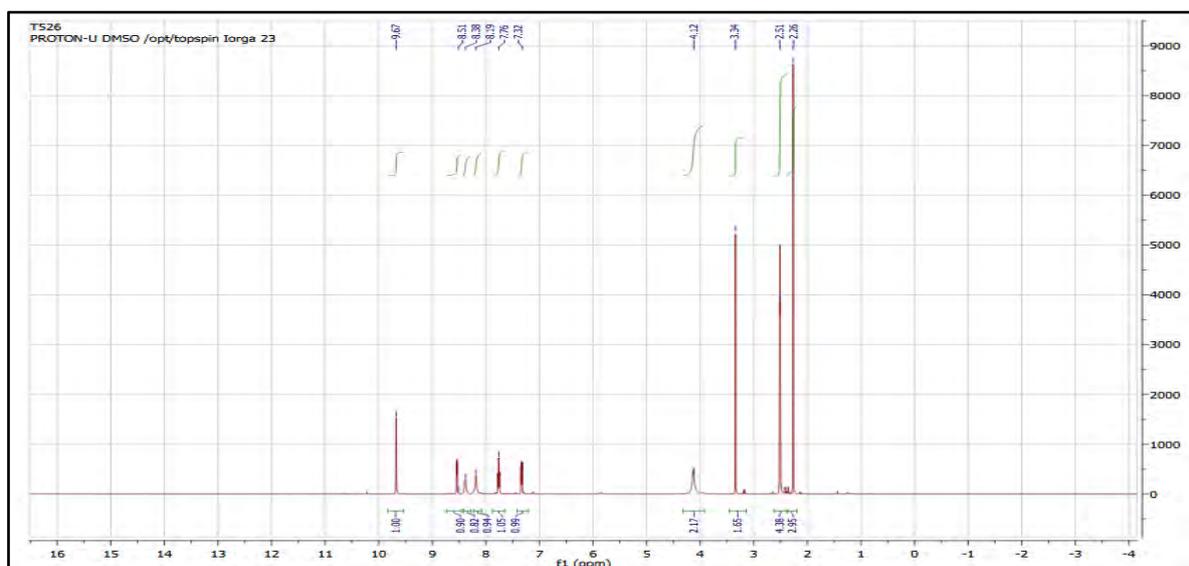


Figure 27 : Spectre RMN 1H du ligand H_4Lc

Etude RMN ^{13}C du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{C}$

Le spectre RMN du carbone ^{13}C enregistré dans le DMSO (d_6) (Fig. 28) montre la présence d'un signal à 10,93 ppm attribuable à l'atome de carbone du groupement méthyl C-7. Les signaux des atomes de carbone C-1, C-2, C-3, C-4 et C-5 du noyau pyridine sont repérés respectivement à 148,37 ppm, 123,47 ppm, 136,43 ppm, 120,13 ppm et 155,30 ppm. En plus de ces signaux, nous observons dans le domaine des champs faibles deux signaux à 145,35 ppm et 157,32 ppm attribuables respectivement aux atomes de carbone du groupement imine C-6 et du groupement carbonyle C-8. L'apparition de ces derniers confirme la monocondensation et la forme amide du ligand en solution dans le DMSO.

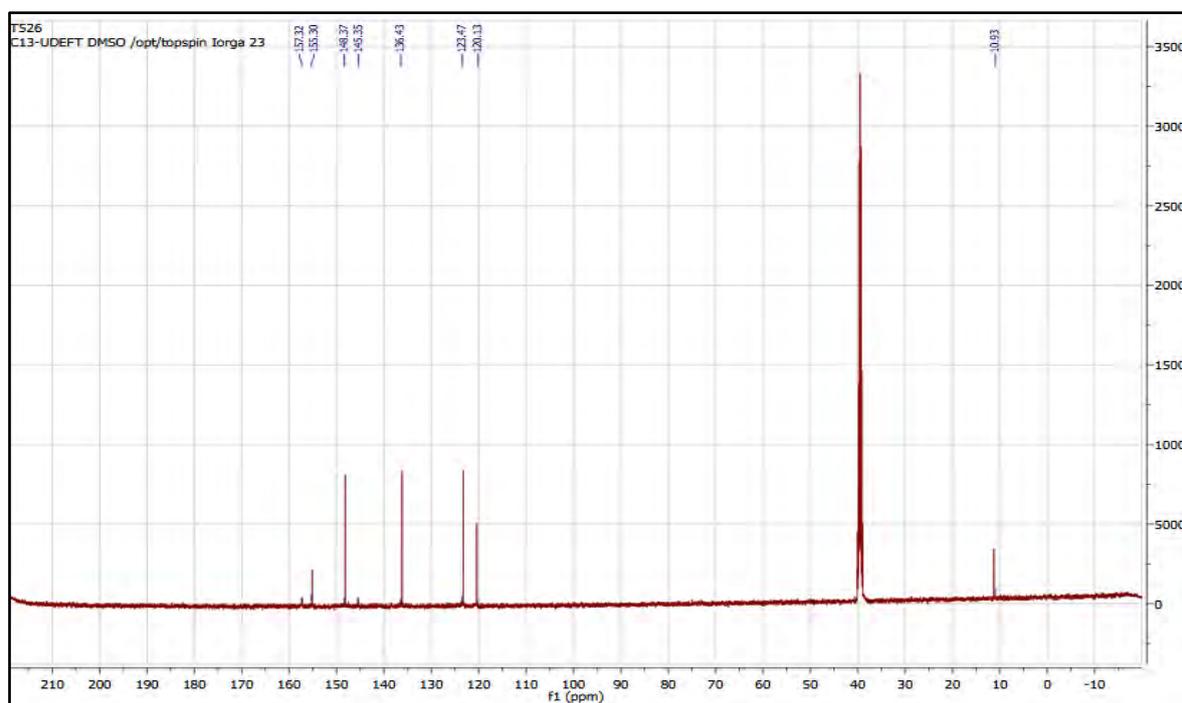


Figure 28 : Spectre RMN ^{13}C du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{C}$

Tableau 12 : Attribution des signaux des spectres RMN ^1H et ^{13}C du ligand $\text{H}_4\text{L}_\text{C}$

δ ^1H en ppm	Multiplicité	Intégral	Attributions	δ ^{13}C en ppm	Attributions
2,36	s	3	CH_3	11,3	C-7
4,12	s	2	NH_2	120,13	C-4
7,32-8,51	m	4	Hpy	123,47	C-2
8,19	s	1	$\text{NH}_2\text{-NH}$	136,43	C-3
9,67	s	1	OC-NH	145,35	C-6
				148,37	C-1
				155,30	C-5
				157,32	C-8

✚ Etude cristallographique du ligand H_4L_C

L'étude de la diffraction aux rayons X montre que le ligand H_4L_C cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/C$. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 8,9329(5) \text{ \AA}$, $b = 9,8728(4) \text{ \AA}$, $c = 10,5538(7) \text{ \AA}$, et $\beta = 94,155^\circ$ (**Tab. 13**).

Les longueurs de liaison et les angles de liaison sélectionnés sont répertoriés dans les tableaux 14 et 15. Les liaisons $C1-N2 = 1,270 \text{ \AA}$ et $C2-O1 = 1,231 \text{ \AA}$ ont des longueurs caractéristiques de double liaison tandis que les liaisons $C2-N4 = 1,339 \text{ \AA}$ et $C2-N3 = 1,374 \text{ \AA}$ (**Tab. 14**) sont simples. Ces résultats confirment la forme amide du ligand à l'état solide.

L'étude de la structure cristalline du ligand H_4L_C (**Fig. 29**) montre aussi que l'atome d'oxygène du groupement carbonyle $O1$ et l'atome d'azote du groupement amine $N5$ sont en position cis par rapport à la liaison $C2-N4$. Cette même configuration est observée pour les atomes $N2$ et $N4$ par rapport à $C2-N3$. Autour de la liaison $N2-N3$ nous avons une configuration S-trans. Ces différentes configurations sont fréquemment rencontrées dans les dérivés carbonohydrazides.

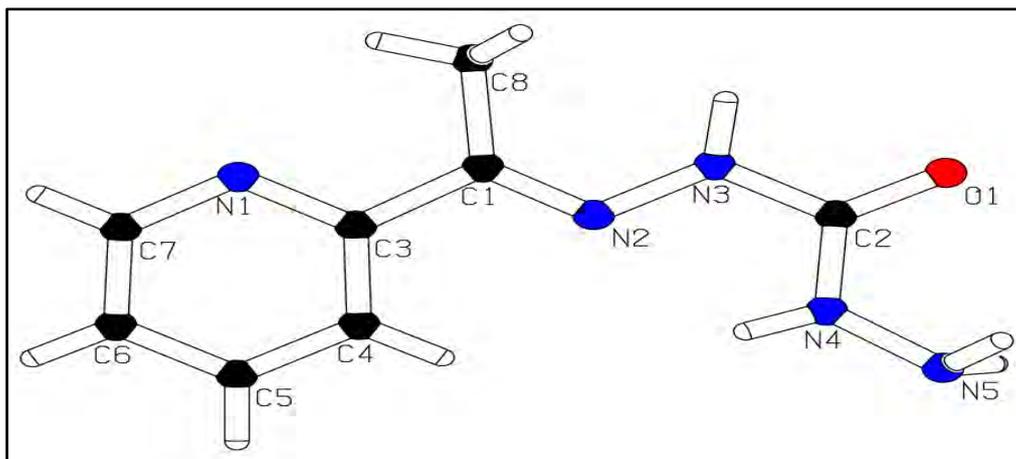


Figure 29 : structure cristalline du ligand H_4L_C

Nous relevons également des liaisons hydrogène intramoléculaires de type $N \cdots H-N$ et intermoléculaires de type $O \cdots H-N$ (**Fig. 30**). La liaison hydrogène intramoléculaire s'établit entre l'atome d'azote $N2$ de la fonction imine et l'hydrogène $H-N4$ du groupement $-NH-NH_2$. Les liaisons hydrogène intermoléculaires sont notées d'une part entre un hydrogène du groupement NH_2 et l'oxygène du groupement carbonyle et d'autre part entre l'azote $N5(NH_2)$ et l'hydrogène NH non impliqué dans la liaison intramoléculaire. Ces liaisons assurent la connexion des molécules dans la structure supramoléculaire.

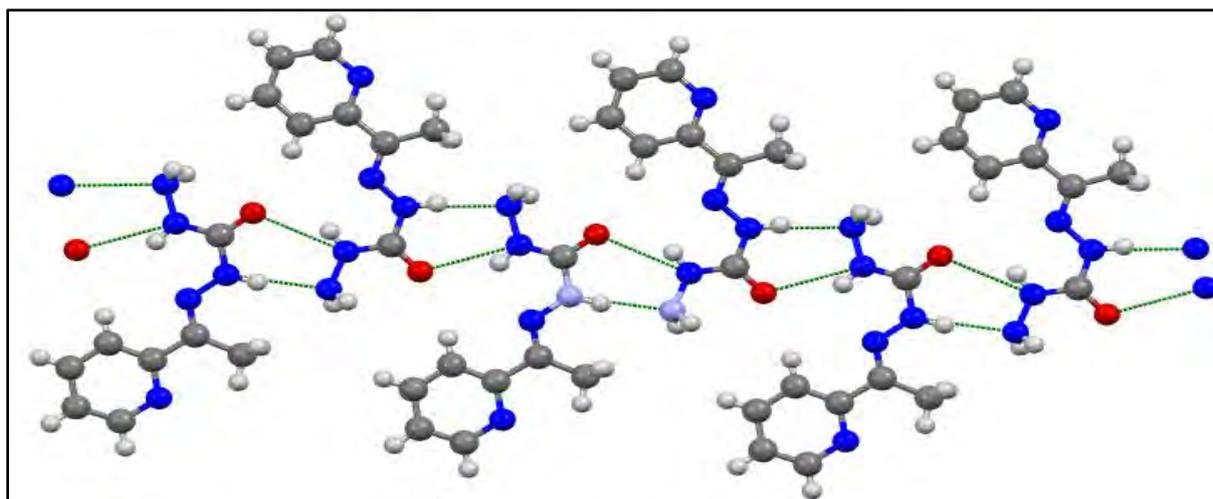


Figure 30 : Liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires de type $N\cdots H-N$ et $O\cdots H-N$ du ligand H_4L_c

Tableau 13 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du ligand H_4L_c

Formule moléculaire	$C_8H_{11}N_5O$
Masse molaire (g/mol)	192,22
Température (K)	293 (2)
Système cristallin ; Groupe d'espace	Monoclinique ; $P2_1/C$
a ; b ; c (Å)	8,9329(5) ; 9,8728(4) ; 10,5538(7)
β (°)	94,155(7)
Volume (Å ³) ; Z	928,32(9) ; 4
Densité calculée ρ_{calc} (Mg.m ⁻³)	1,375
Coefficient d'absorption μ /mm ⁻¹	0,802
F(000)	408
Angle θ pour la collecte (°)	0,998-30,03
Radiation (Mo, $K\alpha$) Å	0,71073
Indices h, k, l	$-9 \leq h \leq 6, -11 \leq k \leq 6, -11 \leq l \leq 0$
Nombre de réflexions mesurées	1965
Nombre de réflexions indépendantes	1106
Données /paramètres	11298/515
Rint ; GOF	0,0360 ; 1,041
Indices finaux R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,062, wR_2 = 0,0745$
Indices finaux R [pour toutes les données]	$R_1 = 0,107, wR_2 = 0,191$

Tableau 14 : Longueurs de liaison sélectionnées (Å) pour la structure du ligand H₄L_C

O(1)-C(2)	1,231(3)	N(3)-H(3N)	0,93(3)
C(1)-N(2)	1,270(4)	N(5)-H(5N)	0,90(3)
N(1)-C(3)	1,336(4)	C(2)-N(3)	1,374(4)
N(1)-C(7)	1,350(4)	N(4)-N(5)	1,395(4)
N(2)-N(3)	1,374(3)	C(2)-N(4)	1,339(3)
N(4)-H(4N)	0,86(3)		

Tableau 15 : Angles de liaison sélectionnés (°) pour la structure cristalline du ligand H₄L_C

N2-C1-C8	125,4(3)	N1-C3-C10	121,9(3)
N2-C1-C3	115,6(3)	N1-C3-C4	119,68(12)
C3-N1-C7	118,0(3)	N4-N5-H(5N)	111(3)
C1-N2-N3	118,4(2)	N4-N5-H(5N)	109(3)
O1-C2-N4	122,9(3)	(5N)H-N5-H(5N)	99(3)
O1-C2-N3	120,7(3)	C2-N3-N2	119,3(2)
N4-C2-N3	116,4(3)	N5-N4-H(4N)	123(2)
C2-N4-N5	121,3(3)	C8-N4-N5	116,56(12)
C2-N4-H(4N)	115(2)	N2-N3-H(3N)	125,4(3)
C2-N3-H(3N)	113,0(16)	N1-C7-C6	123,5(4)

III.4. Etude structurale du ligand H₄L_D

✚ Etude par absorption infrarouge

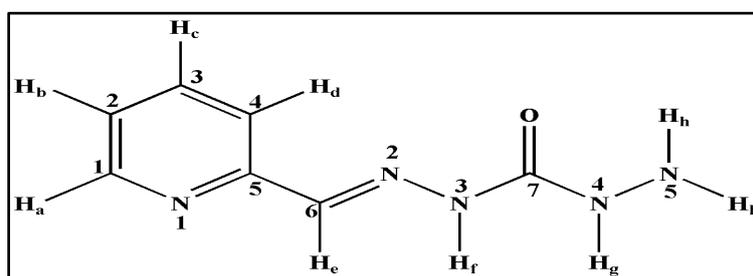


Schéma 30 : Structure du ligand H₄L_D

Le spectre infrarouge du ligand H₄L_D (Fig. 31) montre la présence de deux bandes à 3304 cm⁻¹ et 3197 cm⁻¹ attribuables aux vibrations ν(N-H) du ligand. Les bandes de vibrations ν(C=N) et ν(C=C) du noyau pyridine sont repérées entre 1465 et 1585 cm⁻¹. Les bandes de vibrations ν(C=O) du groupement carbonyle et ν(C=N) de la fonction imine sont repérées

respectivement à 1675 cm^{-1} et 1634 cm^{-1} . La bande de vibration de la liaison N-N est pointée à 1151 cm^{-1} tandis que la bande repérée à 1609 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation $\delta(\text{NH}_2)$. L'apparition des bandes du groupement NH_2 et de la fonction imine sur le spectre infrarouge du ligand confirment la monocondensation.

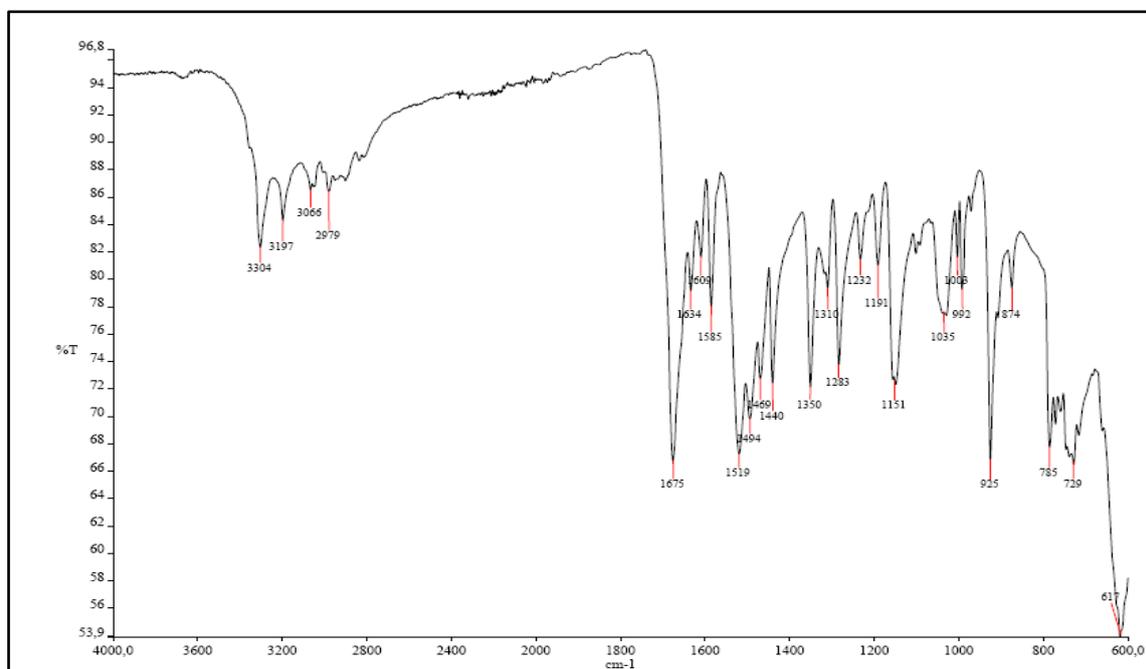


Figure 31 : Spectre infrarouge du ligand H_4LD

Etude du spectre RMN ^1H du ligand H_4LD

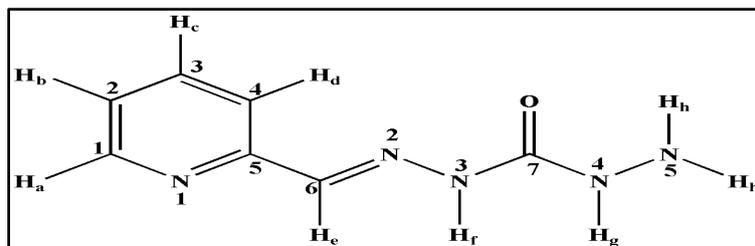


Schéma 31 : Structure du ligand H_4LD

Le spectre RMN ^1H du ligand H_4LD enregistré dans le DMSO (Fig. 32) montre la présence d'un signal sous forme de singulet intégrant deux protons à 4,08 ppm. Il est attribué aux protons du groupement NH_2 (H_h). L'apparition de ce dernier confirme la monocondensation entre les deux réactifs. Le signal à 8,21 ppm intégrant deux protons correspond à la somme du signal du proton lié à l'atome d'azote N_4 (H_g) et celui du proton imine H_e . Les signaux des protons du noyau pyridine H_a , H_b , H_c et H_d apparaissent respectivement à 8,52 ppm, 7,30 ppm, 7,90 ppm et 7,79 ppm. Le signal sous forme de singulet intégrant un proton à 10,67 correspond au signal du proton lié à l'atome d'azote N_3 (H_f).

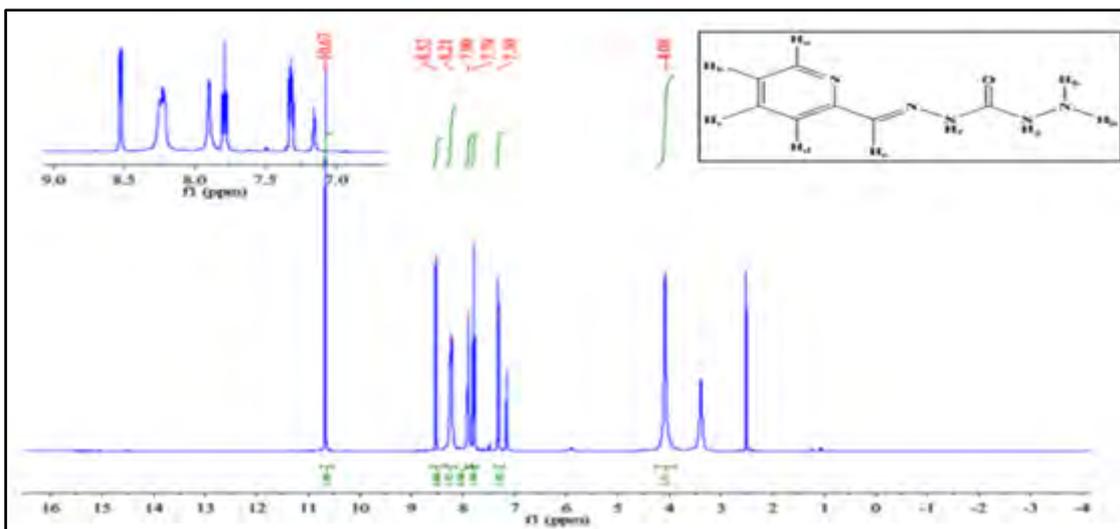


Figure 32 : Spectre RMN ^1H du ligand H_4LD

Etude du spectre RMN ^{13}C

Le spectre RMN ^{13}C du ligand H_4LD pris dans le DMSO (Fig. 33) montre la présence des signaux à 153,50 ppm, 148,79 ppm, 136,47 ppm, 123,54 ppm et 119,50 ppm. Ils sont attribués respectivement aux atomes de carbone C-5, C-1, C-3, C-2, et C-4 du noyau pyridinique. Le signal de l'atome de carbone du groupement imine C-6 est repéré à 140,46 ppm. Ce dernier confirme la réaction monocondensation entre les deux réactifs. L'apparition d'un signal à 156,27 ppm attribuable à l'atome de carbone C-7 du groupement carbonyle montre que le ligand est sous sa forme amide en solution dans le DMSO.

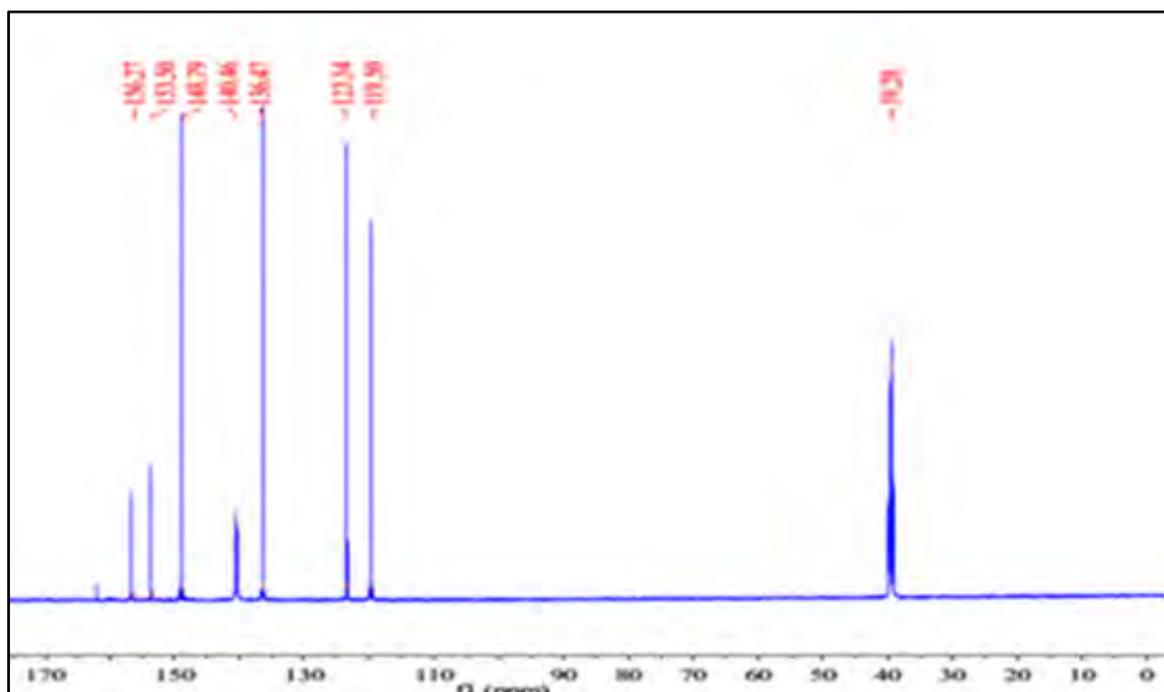


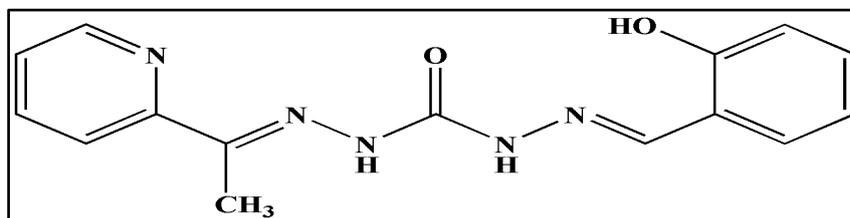
Figure 33 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_4LD

Tableau 16 : Attribution des signaux des spectres RMN ^1H et ^{13}C du ligand H_4L_D

δ ^1H en ppm	Multiplicité	Intégral	Attributions	δ ^{13}C en ppm	Attributions
4,08	s	2	H_h	119,50	C-4
7,30	Dd	1	H_b	123,54	C-2
7,79	D	1	H_d	136,47	C-3
7,90	Dd	1	H_c	140,46	C-6
8,21	s	1	H_e	148,79	C-1
8,21	s	1	H_g	153,50	C-5
8,51	s	1	H_a	156,27	C-8
10,67	s	1	H_f		

III.5. Etude du ligand H_3L_E

Etude du spectre infrarouge

Schéma 32 : Structure du ligand H_3L_E

Le spectre infrarouge de ce composé H_3L_E (Fig. 34) relève des bandes intenses dans la région $[1584 -1462] \text{ cm}^{-1}$. Elles sont attribuées aux vibrations $\nu(\text{C}=\text{N})$ et $\nu(\text{C}=\text{C})$ du noyau pyridine et $\nu(\text{C}=\text{C})$ du noyau aromatique. Les bandes de vibration observées à 1694 cm^{-1} et 1619 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ du groupement carbonyle et $\nu(\text{C}=\text{N})$ de la fonction imine. Dans la zone des hautes fréquences, on observe des vibrations à 3432 cm^{-1} et à 3192 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations $\nu(\text{O}-\text{H})$ phénolique et $\nu(\text{N}-\text{H})$. Les vibrations des liaisons $\text{C}-\text{O}$ du noyau phénolique et $\text{N}-\text{N}$ sont repérées respectivement à 1270 cm^{-1} et à 1146 cm^{-1} . L'absence de la bande de vibration $\nu(\text{N}-\text{H})$ du groupement NH_2 sur le spectre du ligand H_3L_E et sa présence sur le spectre du ligand H_3L_C à 3306 cm^{-1} montrent que la réaction de condensation entre les deux réctifs a bien eu lieu.

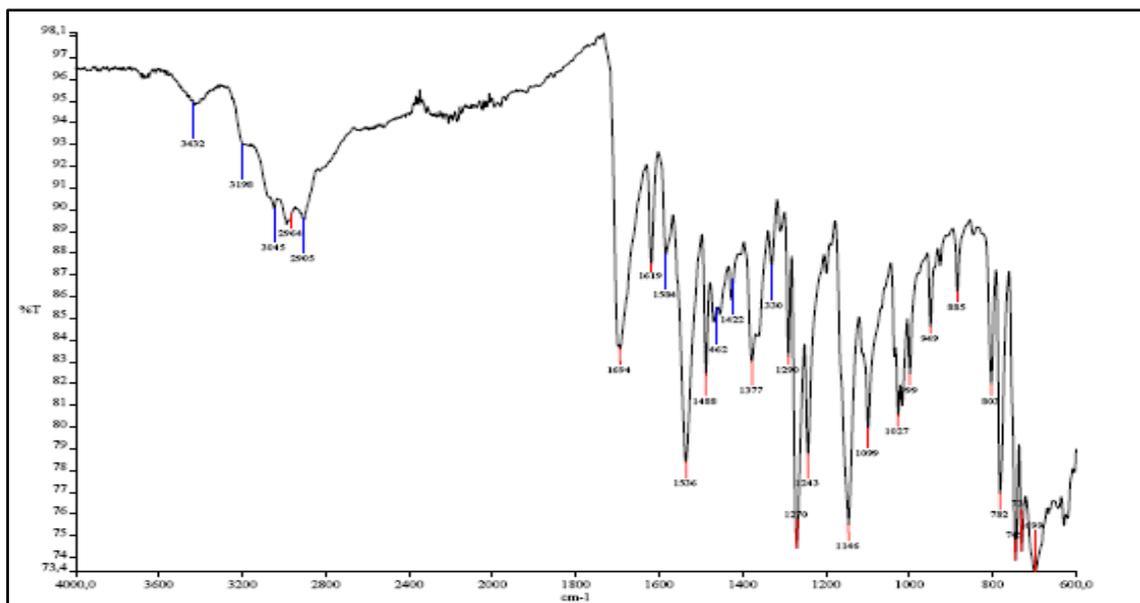


Figure 34 : Spectre infrarouge du ligand H_3LE

Etude du spectre RMN 1H

Le spectre RMN 1H du ligand H_3LE , enregistré dans le DMSO (d_6) (Fig. 35) révèle des signaux entre 6,9 et 8,62 ppm intégrant au total neuf protons. Ils sont attribués aux signaux des quatre protons du noyau phényle (m, 4H, Har), des quatre protons du noyau pyridine (m, 4H, Hpy) [30, 31, 49] et au signal du proton imine (s, 1H, HC=N) [50]. Le signal des protons du groupement méthyle est repéré à 2,37 ppm (s, 3H, CH₃) [30, 31]. Les signaux des protons liés aux atomes d'azote N3 et N4 sortent entre 11,34 et 10,99 ppm. Le signal du proton phénolique sort à 10,25 ppm sous forme d'un signal large [51]. Ce qui indique la présence d'une liaison hydrogène. Ceci est confirmé par la structure cristalline du ligand.

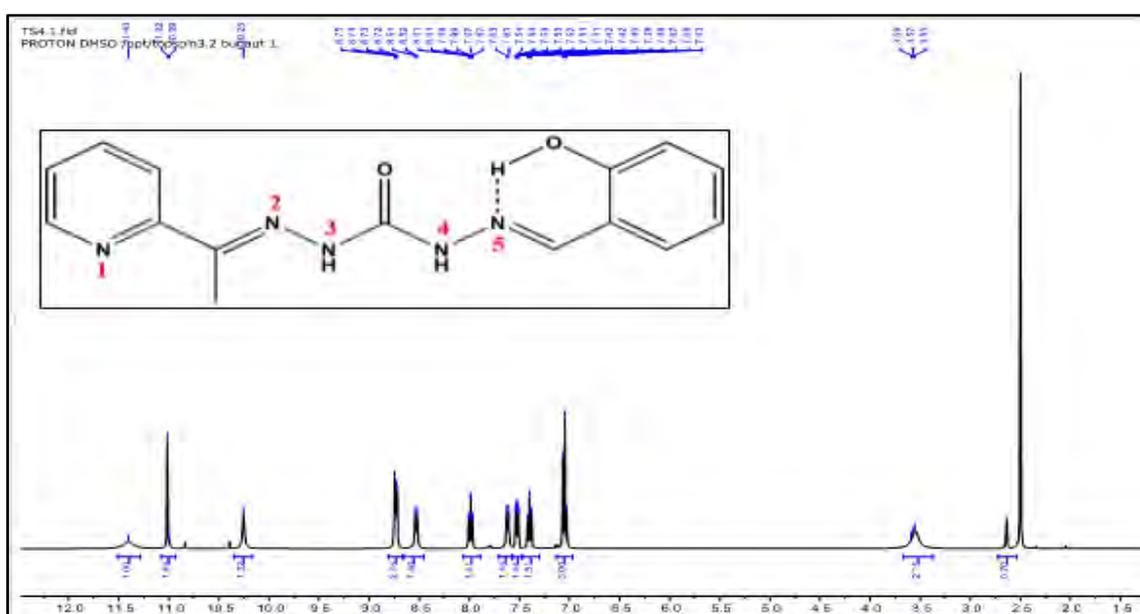


Figure 35 : Spectre RMN 1H du ligand H_3LE

✚ Etude du spectre RMN ^{13}C et DEPT 135°

Le spectre RMN ^{13}C de ce ligand H_3L_E pris dans le DMSO (*dmsO-d₆*) (**Fig. 36**) révèle la présence de cinq signaux dans la zone des faibles fréquences. Ils sortent à 147,47 ppm, 148,32 ppm, 152,19 ppm, 154,71 ppm et 157,07 ppm. Ces signaux sont attribués respectivement aux atomes de carbone C-6, C-1, C-11, C-5 et C-8. Les huit signaux repérés dans la région [116,29 – 136,13] ppm sont attribués aux signaux des atomes de carbone C-2, C-3, C-4, C-10, C-12, C-13, C-14 et C-15 du noyau pyridine et phényle. Le signal de l'atome de carbone C-9 du groupement imine est repéré à 136,71 ppm et celui de l'atome de carbone C-7 du groupement méthyle à 11,71 ppm.

Sur le spectre DEPT 135° du ligand H_3L_E (**Fig. 37**), nous observons dix signaux correspondant aux signaux des atomes de carbone primaires et tertiaire du ligand. L'absence des cinq autres signaux sur le spectre DEPT 135° du ligand montre que le ligand renferme cinq atomes de carbone quaternaires. Il s'agit les atomes de carbone C-5, C-6, C-8, C-10 et C-11.

A partir des données IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C et DEPT 135° du ligand H_3L_E , nous tirons les conclusions suivantes :

- ✓ La réaction de condensation entre le ligand monocarbohydrazide H_4L_C et le salicyladéhyde a bien eu lieu.
- ✓ Le composé H_3L_E est de la forme amide à l'état solide et en solution dans le DMSO.
- ✓ Le composé H_3L_E possède quinze (15) atomes de carbone dont dix (10) primaires et cinq (5) quaternaires, ce qui corrobore la formule brute du ligand $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_2$.

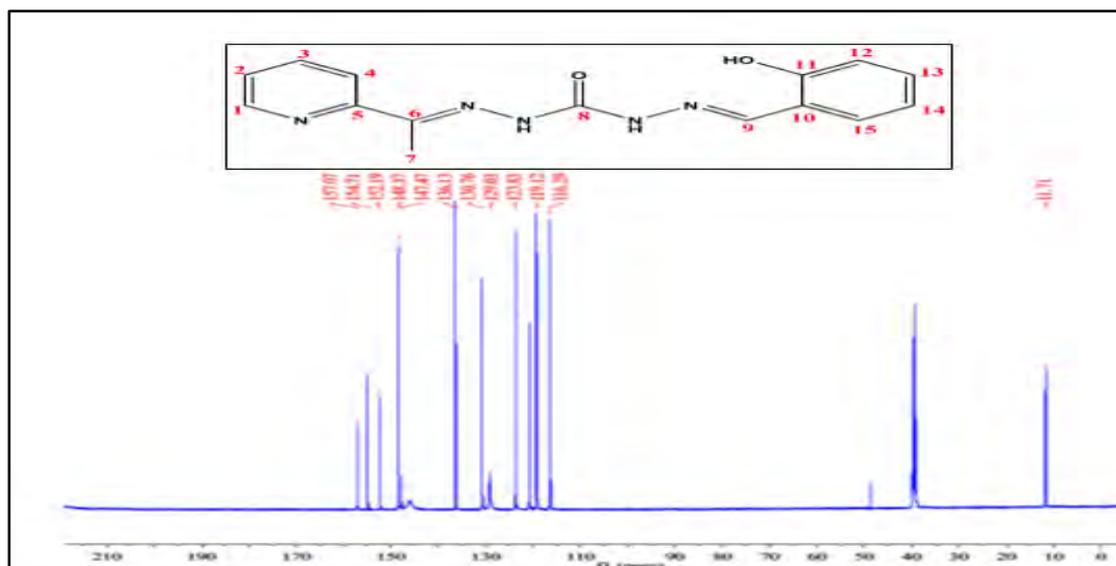


Figure 36 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_3L_E

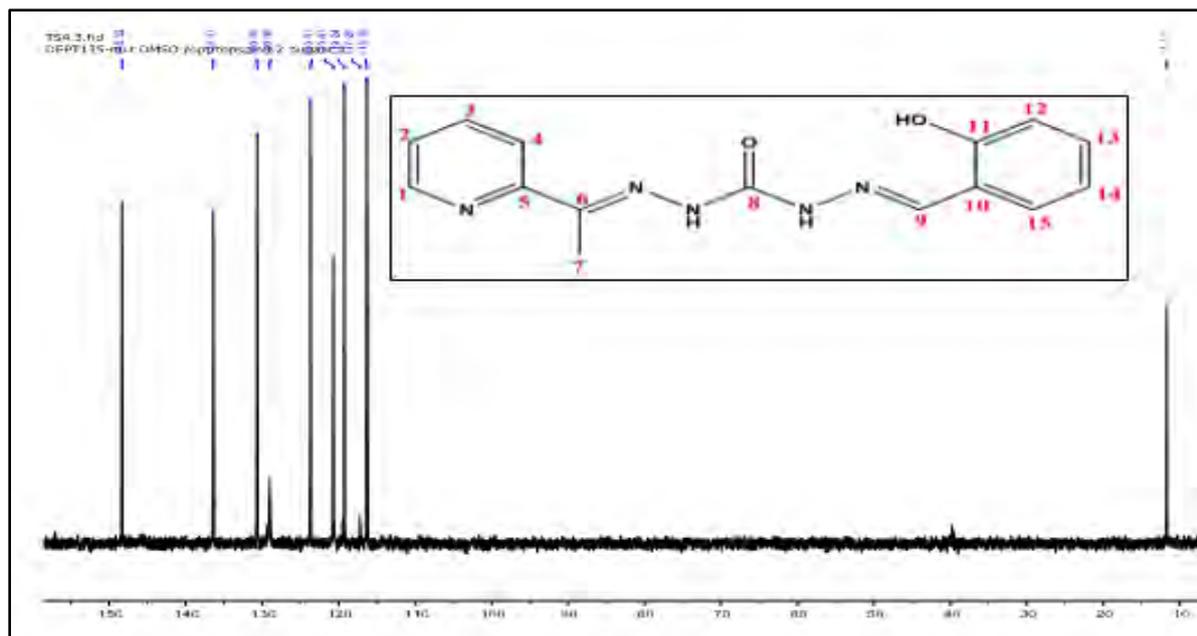

 Figure 37 : Spectre DEPT 135 ° du ligand H_3L_E

 Tableau 17 : Attribution des signaux des spectres RMN 1H et RMN ^{13}C du ligand H_3L_E

δ 1H en ppm	Multiplicité	Intégral	Attributions	δ ^{13}C en ppm	Attributions
2,37	s	3	CH ₃	11,71	C-7
6,9-8,62	m	8	CH aromatique ; CH pyridinique	116,29-136,13	C-2 ; C-3 ; C-4 ; C-10 ; C-12 ; C-13 C-14 ; C-15
8,52	s	1	N=CH	136,71	C-9
10,99	s	2	N-H	147,47	C-6
11, 34	s	1	N-H	148,32	C-1
10,25	s	1	O-H phénolique	152,19	C-11
				154,71	C-5
				157,07	C-8

✚ Etude cristallographique du ligand H_3L_E

Les données cristallographiques du ligand H_3L_E montrent qu'il cristallise dans le système monoclinique avec comme groupe d'espace $P2_1/c$. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 8,3683 \text{ \AA}$, $b = 13,9986 \text{ \AA}$, $c = 12,161 \text{ \AA}$ et $\beta = 97,512^\circ$ (**Tab. 18**).

La maille élémentaire contient quatre molécules ($Z = 4$). Les longueurs de liaisons et les angles de liaisons sont donnés respectivement dans les tableaux 19 et 20.

La structure cristalline du ligand (**Fig. 38**) montre qu'il est sous sa forme cétone. Ceci est confirmé par la distance interatomique C8-O1 dont la valeur 1,227 Å est caractéristique d'une double liaison. De même que les longueurs des liaisons C6-N2 = 1,282 Å, C9-N5 = 1,284 Å (**Tab. 19**) ont des caractéristiques de double liaisons tandis que les liaisons C8-N3 = 1,372 Å et C8-N4 = 1,373 Å (**Tab. 19**) sont simples. Les distances interatomiques N2-N3, N4-N5 et C11-O2 valent respectivement 1,384 Å, 1,354 Å et 1,361 Å (**Tab. 19**).

Nous relevons également que l'atome d'oxygène du groupement carbonyle O1 et l'atome d'azote imine N5 sont en position cis par rapport à la liaison C8-N4 et que ce même atome O1 est en configuration trans avec l'atome d'azote imine N2 par rapport à la liaison C8-N3. Ces configurations montrent que le ligand **H₃LE** peut loger deux ions métalliques dans des sites de coordination différents.

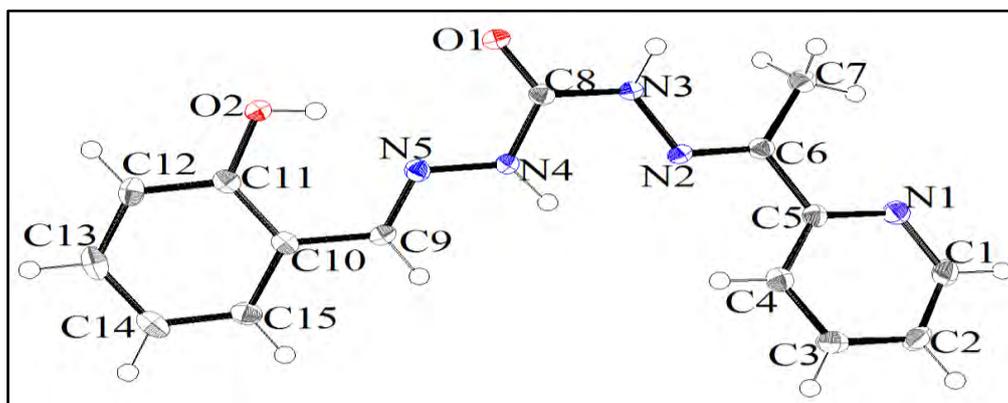


Figure 38 : Structure cristalline du ligand H_3LE

Sur la figure 39, nous notons l'existence des liaisons hydrogène intermoléculaires de type N...H—O qui s'établissent entre l'atome d'oxygène phénolique (donneur de proton) et l'atome d'azote du groupement imine N(5) (accepteur de proton). Ces dernières assurent la stabilité et le développement de la structure cristalline du ligand dans le réseau cristallin.

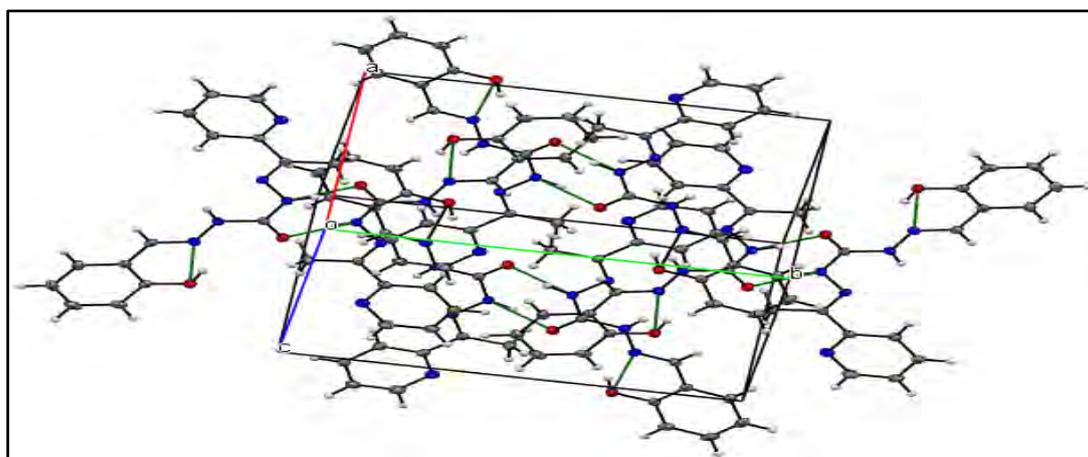


Figure 39 : Maille cristalline du ligand H_3LE stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires

Tableau 18 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du ligand H_3L_E

Formule moléculaire	$C_{15}H_{15}N_5O_2$
Couleur	Incolore
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	297,32
Température (K)	100(2)
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Dimension cristal (mm)	$0,17 \times 0,06 \times 0,03$
a (Å)	8,3683(3)
b (Å)	13,9986(4)
c (Å)	12,1610(4)
β (°)	97,512(3)
V (Å ³)	1412,37(8)
Z	4
Densité calculée ($Mg \cdot m^{-3}$)	1,398
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	1,098
Angle θ pour la collecte (°)	2,585 - 427,481
Nombre de réflexions collectées	6474
réflexions Indépendantes	4474
Indices Finaux R [$I > 2 \sigma(I)$]	$R_1 = 0,0698$, $wR_2 = 0,0698$
Indices R (pour toutes les données)	$R_1 = 0,1475$, $wR_2 = 0,0474$
GOF	1,008

Tableau 19 : Longueurs de liaison (Å) sélectionnées pour la structure du ligand H₃L_E

Liaisons	Angles	Distance	Distance
C(9)-N(5)	1,284(3)	C(8)-N(3)	1,372(3)
C(1)-N(1)	1,340(3)	N(2)-N(3)	1,384(3)
C(11)-O(2)	1,361(3)	C(8)-N(4)	1,373(3)
C(5)-N(1)	1,341(3)	N(2)-N(3)	1,354(3)
C(6)-N(2)	1,282(3)	C(8)-O(1)	1,227(3)
N(4)-H(4N)	0,86(3)		

Tableau 20 : Angles de liaison (°) sélectionnés pour la structure du ligand H₃L_E

Liaisons	Angles	Liaisons	Angles
O2-C11-C10	123,15 (12)	O2-C11-C10	122,6 (2)
N1-C1-C2	123,7(2)	N1-C5-C4	122,5 (2)
O2-C11-C12	117,17 (12)	O2-C11-C12	117,5 (2)
N1-C5-C6	117,3 (2)	N2-C6-C5	115,6(2)
C5-N6-C7	119,72 (19)	N2-C6-C7	124,6 (2)
O1-C8-N3	121,9 (2)	C1-N1-C5	117,2 (2)
O1-C8-N4	122,9 (2)	C6-N2-N3	116,51(8)
C8-N3-N2	111,15 (8)	C9-N5-N4	119,14(19)
N5-N4-C8	117,26 (19)		

III.6. Etude du ligand H₃L_F

Analyse élémentaire du ligand H₃L_F : C₁₇H₂₂N₅O₄

Les données de la microanalyse élémentaire du ligand H₃L_F, consignées dans le tableau 21 confirment la formule brute proposée C₁₇H₂₂N₄O₅.

Tableau 21 : Données de la microanalyse élémentaire du ligand H₃L_F : C₁₇H₂₂N₄O₅

Eléments	Théorique	Expérimentale
(%) Carbone	56,16	55,85
(%) Hydrogène	6,37	5,42
(%) Azote	20,10	19,90

✚ Etude du spectre infrarouge

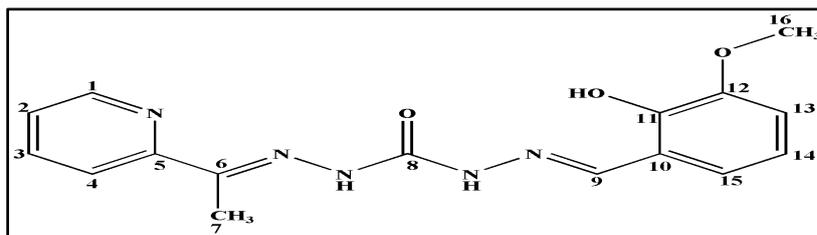


Schéma 33 : Structure du ligand H_3L_F

Le spectre IR du ligand H_3L_F (Fig. 40) montre la présence des bandes à 3245 cm^{-1} et 3198 cm^{-1} attribuable respectivement aux vibrations $\nu(\text{O-H})$ phénolique et $\nu(\text{N-H})$ [52]. Les bandes de vibrations $\nu(\text{C=N})$ et $\nu(\text{C=C})$ du noyau pyridine et $\nu(\text{C=C})$ du noyau aromatique sont repérées entre 1458 et 1573 cm^{-1} . Les bandes de vibrations qui sortent à 1671 cm^{-1} et à 1616 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations $\nu(\text{C=O})$ du groupement carbonyle et $\nu(\text{C=N})$ du groupement imine. Les bandes des vibrations $\nu(\text{C-O})_{\text{Ar-OH}}$ et $\nu(\text{C-O})_{\text{éther}}$ apparaissent sous forme d'une seule bande à 1249 cm^{-1} tandis que la bande de la liaison N-N est pointée à 1143 cm^{-1} . En comparant les spectres infrarouges des ligands H_4L_C et H_3L_E , l'absence de la bande de vibration $\nu(\text{N-H})$ du groupement NH_2 sur le spectre du ligand H_3L_E et sa présence sur le spectre du ligand H_4L_C à 3306 cm^{-1} montrent que la réaction de condensation entre H_4L_C et l'orthovaniline a bien eu lieu.

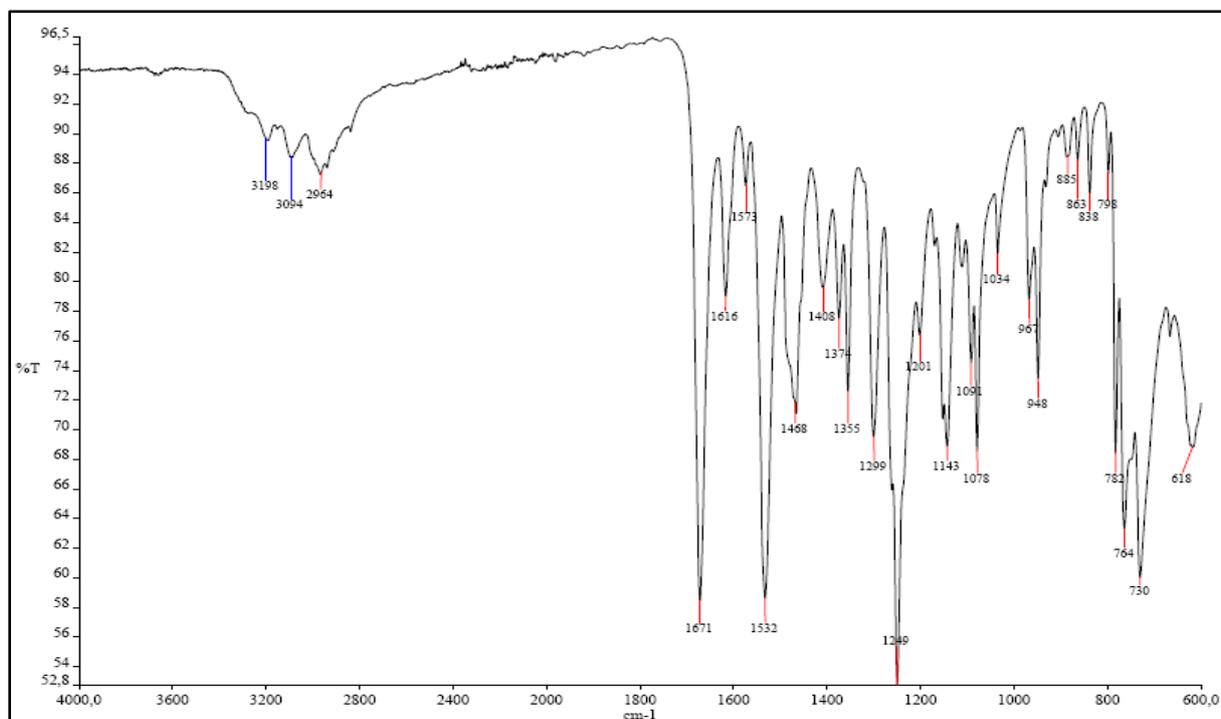


Figure 40 : Spectre infrarouge du ligand H_3L_F

Etude du spectre RMN ^1H

Le spectre de la résonance magnétique nucléaire du proton RMN ^1H du ligand H_3L_F a été enregistré dans le DMSO (*dmsO-d₆*) (Fig. 41). Il montre la présence d'un signal large intégrant un proton à 10,09 ppm et un singulet fin intégrant deux protons à 10,86 ppm. Ces signaux sont attribués respectivement au proton du groupement phénolique (s, 1H, OH) et aux protons liés aux atomes d'azote (s, 2H, NH). La largeur du signal du proton phénolique montre que ce proton est engagé dans une liaison hydrogène. Les signaux qui apparaissent dans l'intervalle [7,38-8,6] ppm intégrant au total cinq protons sont attribués aux quatre protons (4H) du noyau pyridine et au proton du groupement imine (HC=N) alors que les signaux correspondants aux trois protons du noyau aromatique sont repérés à 6,86 ppm, 7,00 ppm et 7,10 ppm. En plus de ces signaux, nous observons des signaux à 3,82 ppm et 2,36 ppm assignés respectivement aux protons du groupement méthoxy (s, 3H, CH₃-O) et ceux du groupement méthyle (s, 3H, CH₃) [53, 54, 30, 31].

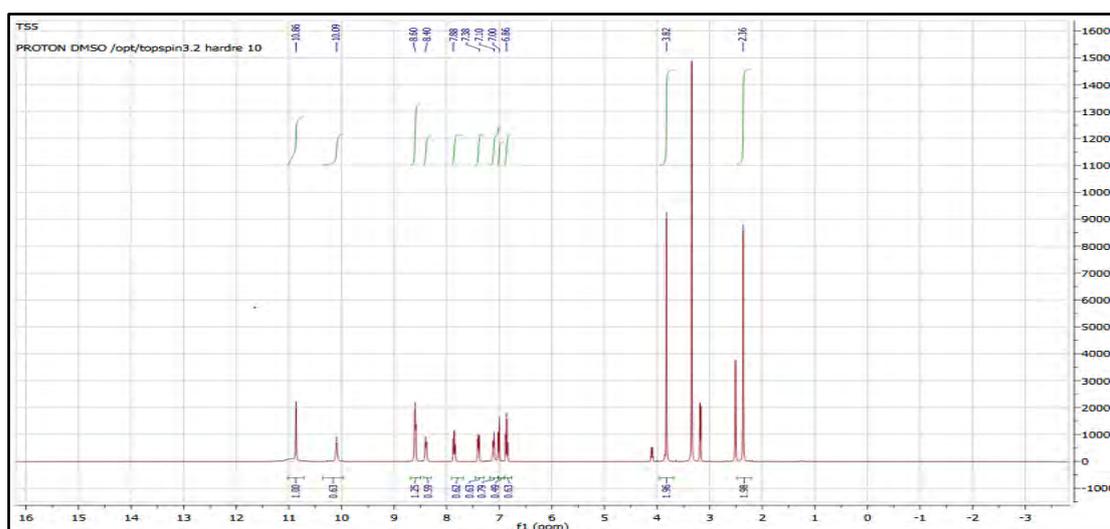


Figure 41 : Spectre RMN ^1H du ligand H_3L_F

Etude du spectre RMN ^{13}C et DEPT 135 ° du ligand H_3L_F

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du carbone RMN ^{13}C du ligand H_3L_F a été enregistré dans le DMSO (*dmsO-d₆*) (Fig. 42). Dans la zone des faibles fréquences du spectre, nous observons des signaux pointés à 155,22 ppm, 152,55 ppm, 148,87 ppm, 148,40 ppm. Ces signaux sont attribués respectivement aux atomes de carbone C-8, C-5, (C-11 et C-12), et C-1. Les signaux des atomes de carbone C-2, C-3, C-4, C-10, C-13, C-14 et C-15 du noyau pyridine et du noyau aromatique sont repérés dans la région [113,83 - 136,63] ppm. Les signaux qui sortent à 56,28 ppm et 12,08 ppm sont attribués respectivement aux atomes de carbone C-16 du groupement méthoxy [55, 56] et C-7 du groupement méthyle. Les signaux

Tableau 22 : Attribution des signaux des spectres RMN ¹H et RMN ¹³C du ligand H₃L_F

δ ¹ H (ppm)	Intégrale	Multiplicité	Attributions	δ ¹³ C (ppm)	Attributions
2,36	3H	s	CH ₃	12,08	C-7
3,82	3H	s	CH ₃ -O	56,28	C-16
6,86-7,1	3H	m	H aromatique	119,4 – 136,6	C-2 ; C-3 ; C-4 ; C-10 ; C-13 ; C-14 ; C-15
7,38- 8,60	4H	m	H pyridinique	136,96	C-9
8,60	1H	s	N=CH	147,24	C-5
10,86	2H	s	N-H	148,40	C-1
10,09	1H	s	OH phénolique	148,87	C-11 ; C-12
				152,55	C-5
				155,22	C-8

Etude cristallographique du ligand H₃L_F

L'étude par diffraction aux rayons X du ligand H₃L_F révèle qu'il cristallise dans le système triclinique avec un groupe d'espace P-1. Les paramètres de la maille élémentaire sont : a = 7,2851(3) Å, b = 10,4542(2) Å, c = 12,0306(5) Å ; $\alpha = 87,973(4)^\circ$, $\beta = 79,372(4)^\circ$, $\gamma = 69,850(5)^\circ$ (**Tab. 23**).

La structure cristalline du ligand est représentée à la figure 44. En même temps que les longueurs de liaison et les angles de liaison sont donnés respectivement dans les tableaux 24 et 25.

Les liaisons C6-N2 = 1,289 Å, C9-N5 = 1,286 Å et C8-O1 = 1,2299 Å (**Tab. 24**) ont des longueurs caractéristiques de double liaison tandis que les liaisons C8-N3 = 1,3704 Å, C8-N4 = 1,3593 Å, N2-N3 = 1,3690 Å et N4-N5 = 1,3695 Å (**Tab. 24**) sont simples. Elles sont comparables à celle observées par Hoonur et coll., [57]. La nature double de la liaison C=O montre que le ligand est sous la forme cétone.

Sur la structure cristalline du ligand H₃L_F, nous observons que l'atome d'oxygène du groupement carbonyle O1 et l'atome d'azote imine N2 sont en position cis par rapport à la liaison C8-N4 tandis que ce même atome d'oxygène et l'atome d'azote imine N5 sont en position trans par rapport à la liaison C8-N3. Ceci a été remarqué avec le ligand H₃L_E.

Dans la maille cristalline (**Fig. 45**), nous notons des liaisons hydrogène intramoléculaires de type N•••H—O impliquant l'atome d'oxygène phénolique (donneur de proton) et l'atome d'azote N5 imine (accepteur de proton). Nous observons également des liaisons hydrogènes

intermoléculaires de type $O\cdots H-N$ impliquant l'atome d'azote N3 (donneur de proton) et l'atome d'oxygène O1 (accepteur de proton). Le ligand cristallise avec une molécule du solvant méthanol, maintenue par une liaison intermoléculaire de type $O\cdots H-N$. Ces liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires assurent la stabilité de la structure cristalline du ligand H_3L_F .

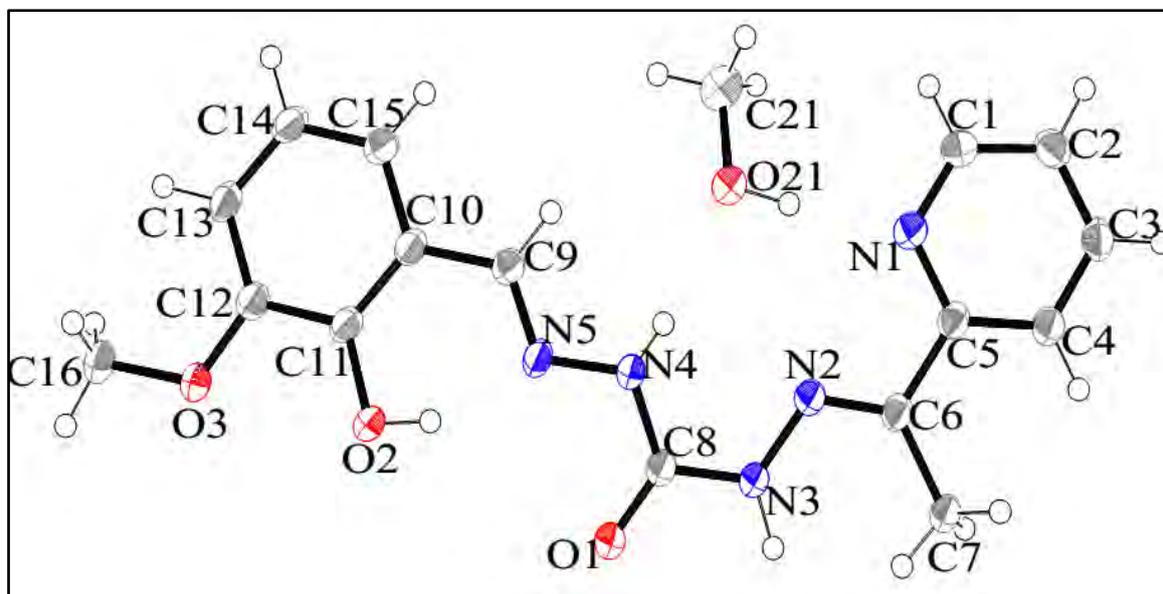


Figure 44 : Structure cristalline du ligand H_3L_F

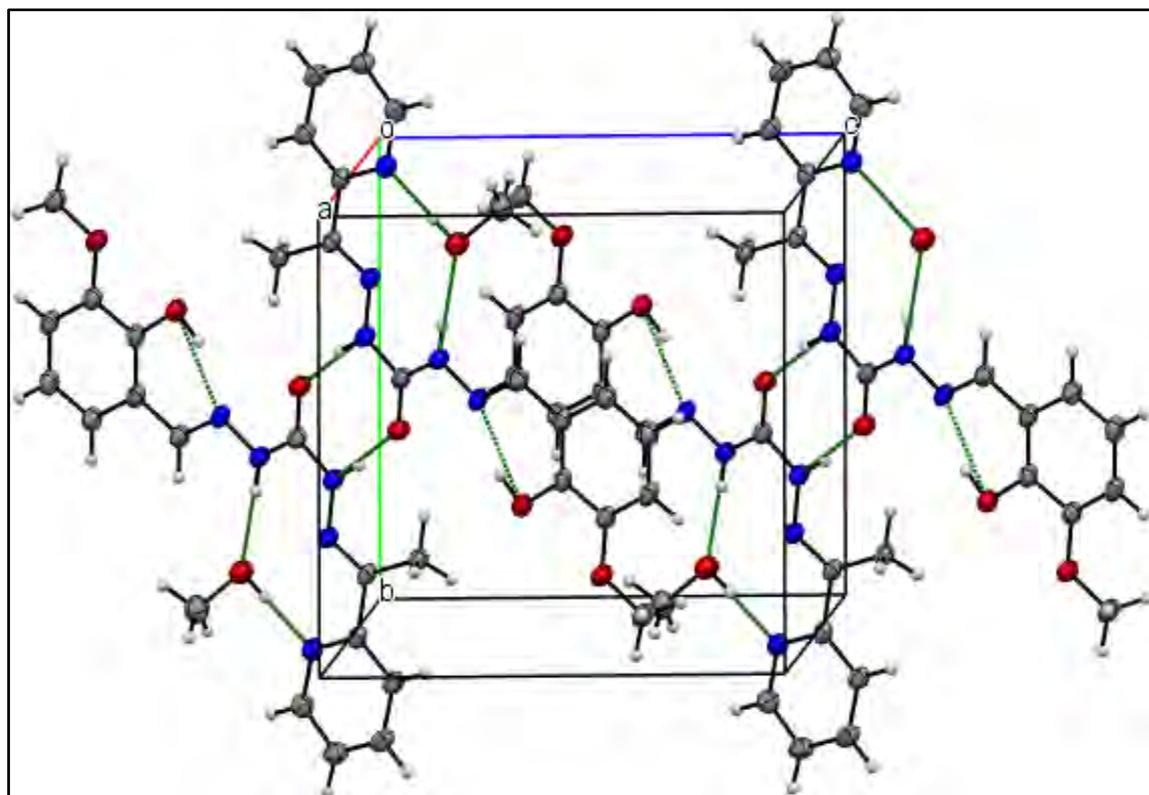


Figure 45 : Maille cristalline du ligand H_3L_F stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires

Tableau 23 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du ligand H₃L_F

Formule moléculaire	C ₁₇ H ₂₂ N ₅ O ₄
Couleur	Solide blanc
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	359,39
Température (K)	298(2)
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
Dimension cristal (mm)	0,21 × 0,18 × 0,12
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	7,2851(3) ; 10,4542(6) ; 12,0306(5)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> (°)	87,973(4) ; 79,372(4) ; 69,850(5)
<i>V</i> (Å ³)	845,02(7)
<i>Z</i>	2
Longueur d'onde (Å)	1,54184
Densité calculée (Mg.m ⁻³)	1,412
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,858
Angle <i>θ</i> pour la collecte (°)	6,578 - 66,484
Nombre de réflexions collectées	13196
réflexions Indépendantes	2924
Indices Finaux <i>R</i> [<i>I</i> > 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0451, <i>wR</i> ₂ = 0,1288
Indices <i>R</i> (pour toutes les données)	<i>R</i> ₁ = 0,0440, <i>wR</i> ₂ = 0,1274
GOF	1,097

Tableau 24 : Longueurs de liaison (Å) sélectionnées pour la structure du ligand H₃L_F

Liaisons	Distances	Liaisons	Distances
C(9)-N(5)	1,2862(17)	C(5)-N(1)	1,3505(17)
C(17)-O(4)	1,4027(19)	C(12)-O(3)	1,3636(17)
C(11)-O(2)	1,3584(19)	C(6)-N(2)	1,2895(17)
C(8)-N(3)	1,3704(17)	C(16)-O(3)	1,4274(16)
C(8)-N(4)	1,3593(17)	N(2)-N(3)	1,3690(16)
C(8)-O(1)	1,2299(17)	N(4)-N(5)	1,3695(15)
N(3)-H(3N)	0,86(17)		

Tableau 25 : Angles de liaison (°) sélectionnés pour la structure du ligand H₃L_F

Liaisons	Angles	Angles	Distances
O3-C12-C11	115,09 (11)	O2-C11-C12	117,17 (12)
N1-C5-C4	120,78 (12)	O3-C12-C13	115,09 (12)
N2-C6-C5	115,48(11)	N1-C5-C6	117,78 (11)
N2-C6-C7	125,93 (12)	C5-N6-C7	118,58 (13)
N4-C8-N3	116,37 (12)	C1-N1-C5	118,52 (12)
O1-C8-N3	120,48 (12)	C6-N2-N3	118,07 (11)
N2-N3-N8	119,89 (11)	C8-N4-N5	116,56 (12)
C12-O3-C16	116,95 (11)	C9-N5-N4	117,18 (14)
O1-C8-N4	123,13 (12)	O2-C11-C10	123,15 (12)

III.7. Etude structurale du ligand H₂L_G

Analyse élémentaire du ligand H₂L_G : C₁₄H₁₄N₆O

Les données de la microanalyse élémentaire du ligand H₂L_G, consignées dans le tableau 26 confirment la formule brute proposée C₁₄H₁₄N₆O.

Tableau 26 : Données de la microanalyse élémentaire du ligand H₂L_G : C₁₄H₁₄N₆O

Eléments	Théorique	Expérimentale
(%) Carbone	59,56	59,59
(%) Hydrogène	5,00	5,05
(%) Azote	29,81	29,93

Etude du spectre infrarouge du ligand H_2L_G

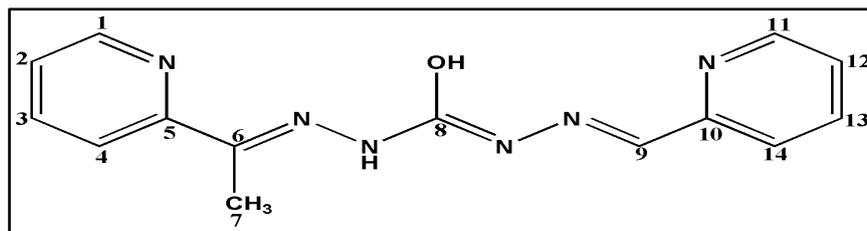


Schéma 34 : Structure du ligand H_2L_G

Le spectre infrarouge du composé H_2L_G (Fig. 46) présente une bande de vibration intense à 1688 cm^{-1} . Elle est attribuée à la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ du groupement carbonyle. Les bandes de vibration $\nu(\text{C}=\text{N})$ du groupement imine et $\nu(\text{N}-\text{H})$ sont repérées respectivement à 1653 cm^{-1} et 3206 cm^{-1} . Les vibrations $\nu(\text{C}=\text{N})$ et $\nu(\text{C}=\text{C})$ des noyaux pyridines sortent dans la région $[1465 - 1580]\text{ cm}^{-1}$ [58]. Les bandes de vibration des liaisons C-N et N-N sont pointées respectivement à 1261 cm^{-1} et 1121 cm^{-1} . L'absence de la bande de la vibration $\nu(\text{N}-\text{H})$ du groupement NH_2 attendue vers 3306 cm^{-1} sur le spectre infrarouge de ce composé montre que la réaction de condensation a bien eu lieu.

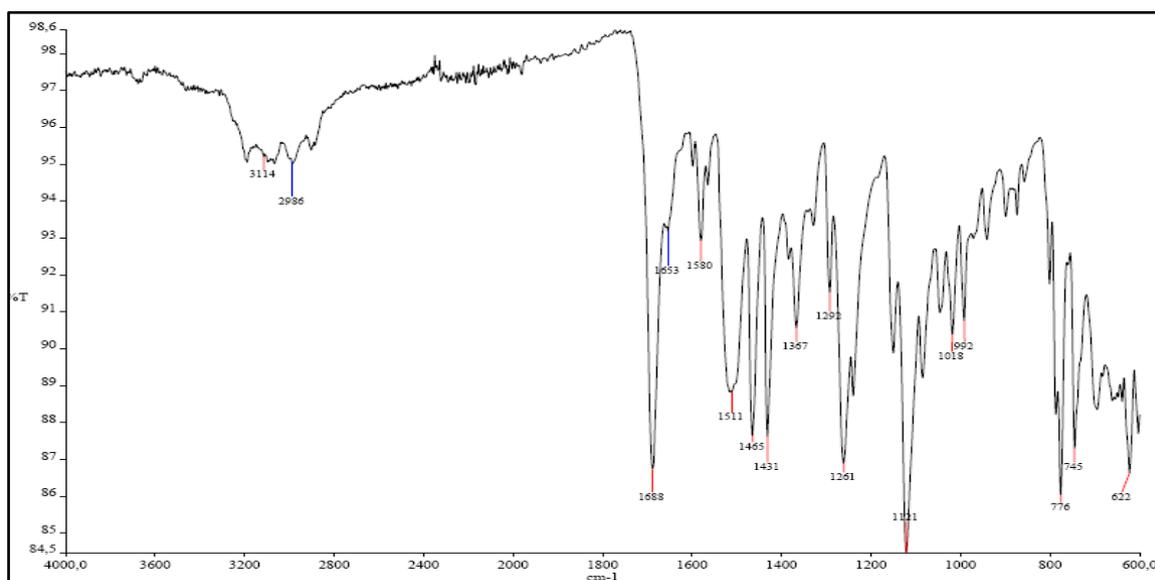


Figure 46 : Spectre infrarouge du ligand H_2L_G

Etude du spectre RMN ^1H du ligand H_2L_G

Le spectre RMN ^1H du ligand H_2L_G a été enregistré dans du DMSO (d_6) (Fig. 47). Il montre la présence de neuf signaux intégrant au total quatorze protons. Ceci est similaire avec les données de l'analyse élémentaire. Les signaux des protons pyridiniques intégrant huit protons apparaissent dans la région $[7,43 - 8,63]\text{ ppm}$. Dans cette même région, sort un signal intégrant un proton plus précisément à $8,31\text{ ppm}$. Il est attribué au signal du proton du

groupement imine. Les signaux repérés à 10,29 ppm et 14,37 ppm sont attribués respectivement au proton lié à l'atome d'azote et celui lié à l'atome d'oxygène. L'apparition de ce dernier montre que le ligand est sous forme iminol en solution dans le DMSO [27]. Le signal des protons du groupement méthyle sort à 2,38 ppm [59].

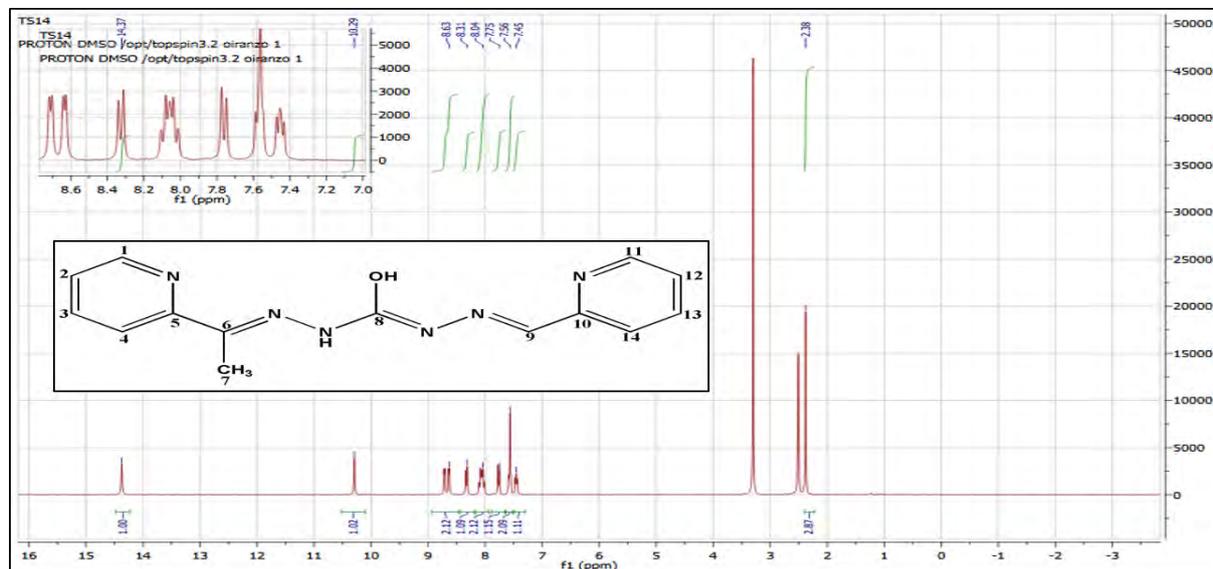


Figure 47 : Spectre RMN ^1H du ligand H_2L_G

Etude par RMN ^{13}C et DEPT 135° du ligand H_2L_G

Le spectre RMN ^{13}C du composé H_2L_G enregistré dans du DMSO (Fig. 48) met en évidence quatorze signaux attribués aux quatorze atomes de carbone du composé. Ces données montrent l'existence d'une seule forme (forme iminol) du composé H_2L_G en solution dans du DMSO. Le signal de l'atome de carbone C-8 est repéré à 155,55 ppm. Les signaux des atomes de carbone (C-1 ; C-11), (C-2 ; C-12), (C-3 ; C-13), (C-4 ; C-14) et (C-5 ; C-10) des deux noyaux pyridine apparaissent respectivement dans les régions [148,21 – 148,87] ppm, [124,67 – 126,33] ppm, [136,24 – 136,94] ppm, [119,96 – 123,97] ppm et [152,21 – 152,90] ppm. Les signaux des atomes de carbone C-6 et C-9 des groupements imines sont repérés respectivement à 147,45 ppm et 138,28 ppm et le signal de l'atome de carbone C-7 du groupement méthyle sort à 12,40 ppm.

Sur le spectre DEPT 135° du ligand H_2L_G (Fig. 49), nous visualisons dix signaux. Ils correspondent aux signaux des atomes de carbone primaires et tertiaire du ligand.

La comparaison des spectres RMN ^{13}C et DEPT 135° du ligand H_2L_G , montre qu'il possède quatre atomes de carbone quaternaires. Il s'agit des atomes de carbone C-8, C-6, C-5 et C-10.

A partir des données IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C et DEPT 135° du ligand H_2L_G , nous tirons les conclusions suivantes :

- ✓ La réaction de condensation entre la monocarbohydrazide H_4L_C et le 2-pyridinecarbaldéhyde a bien eu lieu.
- ✓ Le composé H_2L_G est sous la forme iminol en solution dans le DMSO.
- ✓ Le composé H_2L_G possède quatorze (14) atomes de carbone dont dix (09) primaires, un tertiaire et quatre (4) quaternaires, ce qui corrobore avec la formule brute du ligand $C_{14}H_{13}N_6O$.

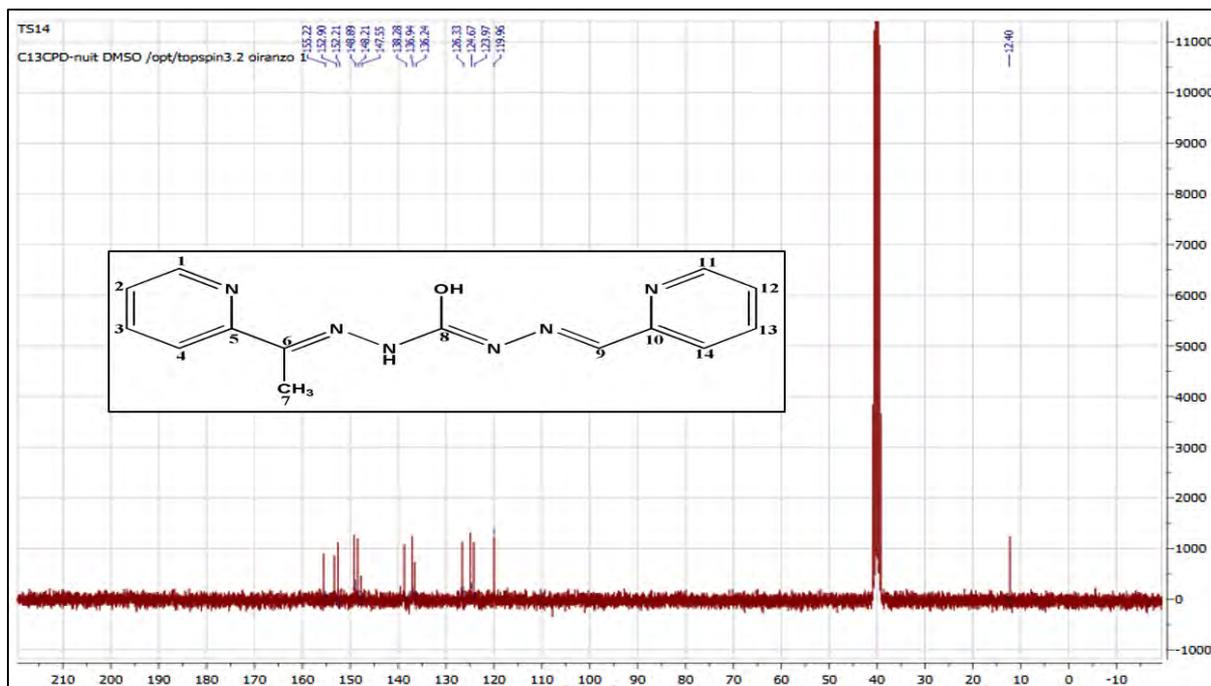


Figure 48 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_2L_G

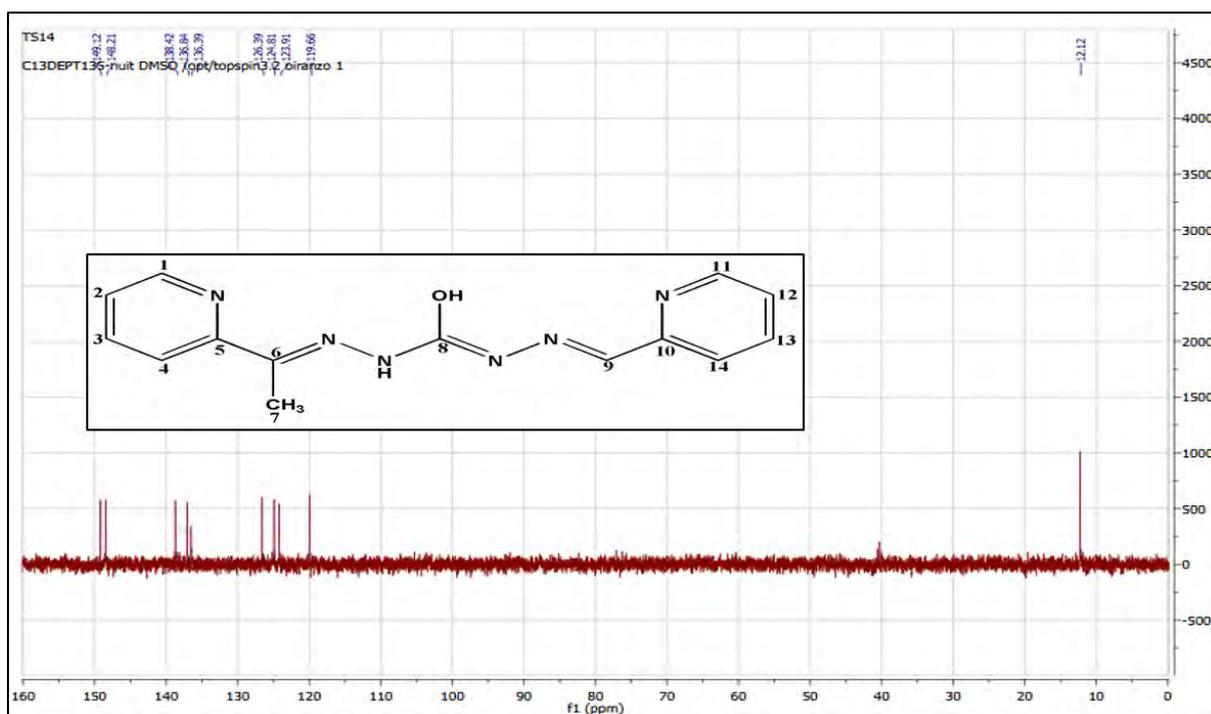


Figure 49 : Spectre DEPT 135° du ligand H_2L_G

Tableau 27 : Attribution des signaux des spectres RMN ¹H et RMN ¹³C du ligand H₂L_G

δ ¹ H en ppm	Multiplicité	Intégral	Attributions	δ ¹³ C en ppm	Attributions
2,38	s	3	CH ₃	12,40	C-7
7,43 – 8,63	m	8	H _{pyridine}	148,21 – 148,87	C-1 ; C-11
8,31	s	1	N=C-H	124,67 – 126,33	C-2 ; C-12
10,29	s	1	N-H	136,24 – 136,94	C-3 ; C-13
14,37	s	1	O-H	119,96 – 123,97	C-4 ; C-14
				152,21 – 152,90	C-5 ; C-10
				138,28	C-9
				147,45	C-6
				155,55	C-8

IV. Conclusion

Dans cette partie du travail, sept (7) ligands bases de Schiff carbonohydrazides ont été synthétisés et caractérisés dont deux monocarbohydrazides, deux dicarbohydrazones symétriques et trois dicarbohydrazones dissymétriques. Ainsi nous notons que les deux groupes hydrazine du carbonohydrazide présentent une bonne réactivité vis-à-vis des composés carbonyles (aldéhyde ou cétone). Ils donnent une grande variété de composés avec des rendements élevés. Les composés dicarbohydrazones symétriques sont plus accessibles que les monocarbohydrazides en raison de la même réactivité des deux groupes hydrazines.

Les ligands symétriques H₂L_A et H₂L_B sont obtenus par dicondensation direct entre un équivalent de carbonohydrazide et deux équivalents du composé carbonylé (2-acétylpyridine ou 2-pyridinecarbaldéhyde). La réaction est effectuée en milieu alcoolique et en présence de l'acide acétique glacial (deux gouttes). Elle conduit à des rendements égaux à 71,1 % et 82,0 % respectivement pour H₂L_A et H₂L_B.

La synthèse des monocarbohydrazides H₄L_C et H₄L_D constitue une étape clef pour la préparation des ligands dicarbohydrazones dissymétriques. Ils sont obtenus dans des conditions particulièrement contrôlés. Le protocole consiste à mélanger un équivalent de carbonohydrazide et un équivalent du composé carbonylé (2-acétylpyridine ou 2-pyridinecarbaldéhyde) à une température d'environ de 150 ° C. Ce dernier est ajouté goutte à goutte dans un mélange eau/méthanol contenant le carbonohydrazide. Les rendements sont de 86,37 % et 62,0 % respectivement pour H₄L_C et H₄L_D. L'élaboration du ligand H₄L_C est

plus facile que celui de **H₄L_D** ; ceci est dû à la faible réactivité du 2-acétylpyridine par rapport à 2-pyridinecarbaldéhyde.

Les trois ligands dissymétriques **H₃L_E**, **H₃L_F** et **H₂L_G** sont préparés à partir du précurseur **H₄L_C** et des aldéhydes salicylaldéhyde, ortho-vanilline et 2-pyridinecarbaldéhyde respectivement. Cette voie explorée, est révélée pour la synthèse des ligands dissymétriques, donne des rendements élevés respectifs de 78,25, 73,72 % et 76,71 pour les composé **H₃L_E**, **H₃L_F** et **H₂L_G** .

La formation et les structures de tous les ligands ont été confirmées par l'analyse élémentaire (C, H, N), la spectroscopie IR, la RMN ¹H, la RMN ¹³C, le DETP 135 °, et la diffraction des rayons X. Les données infrarouges et cristallographiques ont montré que les ligands sont sous forme amide à l'état solide. Toute fois en solution dans du DMSO, les ligands **H₂L_A** et **H₂L_G** subissent une énolisation contrairement aux composés **H₂L_B**, **H₄L_C**, **H₄L_D**, **H₃L_E** et **H₃L_F** qui gardent leur forme amide. Ceci est illustré par les données RMN ¹H, RMN¹³C et DETP 135 °. Les structures cristallines ont révélé l'existence des formes S-cis et S-trans entretenues par des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires. Elles révèlent aussi l'existence de deux "chambres" pouvant loger des ions métalliques 3d ou 4f.

Référence :

- [1] A. Božić, A. Marinković, S. Bjelogrić, T. R. Todorović, I. N Cvijetić, I. Novaković, C. D. Muller, N. R. Filipović, *RSC Adv.*, **6**, (2016), 104763 – 104781.
- [2] T. Cuttrius, K. Heidenreich, *Prakt. Chem.*, **52 (1)**, (1895), 454 – 489.
- [3] W. Borsche, W. Muller, C. A. Bodenstein, *Ann. Chem.*, **475 (1)**, 1929, 120 – 131.
- [4] D. M. wiles, T. Suprunchuck, *Can. J. Chem.*, **46**, (1968), 701 -705.
- [5] A. C. Brown, E. C. Pickering, F. J. Wilson, *Chem. Soc.*, **129**, (1927), 107-112.
- [6] A. M. Munro, F. J. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **0**, (1928), 1257 - 1261.
- [7] J. Szmuszkovicz, M. E. Greig, *Med. Pharm. Chem.*, **4(2)** (1961), 259- 296.
- [8] M. M. Sow, *Thèse doctorate*, Université cheikh Anta DIOP de Dakar, **Sénégal**, (2014), 83-93.
- [9] M. F. Z. Fellah, *Thèse Doctorate*, Universsité de Toulouse et de Tlemcem, **France**, (2008).
- [10] S. Somasekhara, G. K. Suthar, N. V. Upadhyaya, S. L. Mukherjee, *Curr. Sci.*, **37(21)**, (1968), 614 -616.
- [11] K. Miura, H. K. Reckendorf, *Prog. Med. Chem.*, **5**, (1967), 320- 381.
- [12] R. G. Haber, *Chem. Abstr.*, **64**, (1966), 9685 – 9686.
- [13] W. N. Wa, P. D. Mao, Y. Wang, X. J. Mao, Z. Q. Xu, Z. H. Xu, X. L. Zhao, Y. C. Fan, X. F. Hou, *Elsevier : Amsterdam the Netherland.*, **258**, (2018), 393 – 401.
- [14] P. Novak, T. Jednacak, J. P. Vukovic, K. Zangger, M. Rubcic, N. Galic; T. Hrenar, *Croat. Chem. Acta.*, **85(4)**, (2012), 451 - 456.
- [15] G. B. Pethe, N. J. Suryawanshi, A. S. Aswar, *J. Basic Sci. Appl. Res.*, **1(2)**, (2015), 1-7.
- [16] K. N. Zelenin, V. V. Alekseev, O. B. Kuznetsova, A. G. Seminskaïa, S. L. Yakimovich, I.V. Zerova, *Russ. J. Org. Chem.*, **35**, (1999), 357 – 363.
- [17] A. Bacchi, M. Carcelli, P. Pelagatti, C. Pelizzi, G. Pelizzi, F. Zani, *J. Inorg. Biochem.*, **75**, (1999), 123 – 133.
- [18] R. Kothari, B. Sharma, *Orient. J. Chem.*, **26**, (2010), 1577 – 1579.

- [19] G. M. Abu El-Reash, O. A. El-Gammal, S. E. Ghazy, A. H. Radwan, *Spectrochim. Acta - Partie A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **104**, (2013), 26 – 34.
- [20] G. M. Abou El-Reash, O. A. El-Gammal, A. H. Radwan, *Spectrochim. Acta – Partie A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **121**, (2014), 259 – 267.
- [21] O. A. El-Gammal, G. M. Abou El-Reash, S. E. Ghazy, A. H. Radwan, *J. Mol. Struct.*, **1020**, (2012), 6 – 15.
- [22] A. Božić, N. R. Filipović, I. Novaković, S. Bjelogrić, J. Nikolic, S. Drmanic, A. A. Marinkovic, *J. Serbian Chem. Soc.*, **82**, (2017), 1 – 14.
- [23] G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. Mcleverty, (Eds.), *comprehensive coordination chemistry 5*, Pergamon Press, Oxford., (1987), 775.
- [24] J. Chakraborty, B. Samanta, G. Pilet, S. Nitra, *Struc. Chem.*, **17**(6), (2006), 585-593.
- [25] H. Schiff, *Ann. Chem.*, **131**(1), (1964), 118 -119.
- [26] K. W. Chiu, R. Demeure, B. Gallez, C. J. Jones, J. R. Thornback, *Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, (1994), 527 – 535.
- [27] M. M. Burbuliéne, V. Jakubkiene, E. Udrenaite, P. Vainilavieius, *Chemija.*, **15**(4), (2004), 53 – 56.
- [28] Y. Zhang, W. H. Jiang, W. S. Liu, Y. H. Wen, K. B. Yu, *Polyhedron*, **22**, (2003), 1695 – 1699.
- [29] M. Dieng, O. Diouf, M. Gaye, A. S. Sall, P. P-Lourido, L. Valencia, A. Caneschi, L. Sorace, *Inorg. Chim. Acta*, **394**, (2013), 741-746.
- [30] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Mastroianni, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **10**, (2001), 1639 – 1644.
- [31] D-Yu Wua, G-Hua Wua, W. Huang, C-Ying Duan, *Polyhedron*, **27**, (2008), 947–954.
- [32] M. Gaye, A. S. Sall, F. B. Tamboura, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, **13**, (2002), 59 – 74.
- [33] D. F. Shriver, P. W. Atkins, « *Chimie Inorganique* », 3^e ed. DeBoeckUniversité, (2001), 241.
- [34] I. Beloso, J. Castro, J. A. G. Vazquez, P. P. Lourido, J. Romero, A. Soussa, *Polyhedron*, **25**, (2006), 2673 – 2682.
- [35] C. Fernandes, J. L. Wardell, A. Horn Jr, J. M. S. Skakle, V. Drago, *Polyhedron*, **23**, (2004), 1419 – 1426.
- [36] Xi-Shi. Tai, Jie Yin, F. Y. kong, *Z. Kristallogr. NCSR.*, **222**, (2007), 401-402.

- [37] T. L. Kelly, V.A. Milway, H. Grove, V. Niel, T. S. M. Abedin, L. K. Thompson, R. G. Harvey, D. O. Miller, M. Leech, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, *Polyhedron*, **24**, (2005), 807 – 821.
- [38] E. Manoj, M. R. P. Kurup, E. Suresh. *J. Chem. Crystallogr.*, **38**, (2008), 157 – 161.
- [39] P. Mukherjee, M. G. B. Drew, A. Figuerelo, A. Ghash, *polyhedron*, **27**(2008), 3343-3350.
- [40] D. LO, M. Diaw, P.A. Gaye, M. Dieng, O. Diouf, A. H. Barry, A. S. Sall, M. Gaye , *IQRS-J. Appl. Chem.*, **10**, (2017), 83-89.
- [41] F. B. Tamboura, P. M. Haba, M. Gaye, A. S. Sall, A. H. Barry, T. Jouini, *Polyhedron*, **23**, (2004), 1191.
- [42] E. I. Thiam, M. Diop, M. Gaye, A. S. Sall, A. H. Barry, *Acta Cryst.*, **E64**, (2008), 776.
- [43] M. Gaye, F. B. Tamboura, A. S. Sall, A. H. Barry, T. Jouini, *Rev. Inorg. Chem.*, **25**, (2005), 373.
- [44] O. Diouf, M. Gaye, A. S. Sall, F. Tamboura, A. H. Barry, T. Jouini, *Z. Kristallogr. NCS.*, **216**, (2001), 421-422.
- [45] H. H. Nguyen, U. Abram, *Inorg. Chem. Commun.*, **11**, (2008), 1479.
- [46] S. Prasad, R. K. Agarwal, *J. Kor. Chem. Soc.*, **53**, (2009), 22.
- [47] U. Casselato, P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, C. Benelli, *Inorg. Chim. Acta*, **207**, (1993), 39.
- [48] S. Aime, U. Casselato, P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, *Inorg. Chim. Acta*, **34**, (1995), 5825-5831.
- [49] K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds second edition* (1970).
- [50] S. Liu, E. Wong, V. Kaunaratne, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, **32**, (1993), 1756 – 1765.
- [51] R. Bikas, H. H. Monfared, M. Korabikb, M. S. Krawczyk, T. Lis, *polyhedron*, **81**, (2014), 282 – 289.
- [52] M. Diop, *Thèse de Doctorat de Troisième cycle*, Universsité Cheikh Anta DIOP de Dakar, Sénégal, (2004), 40.
- [53] I. Beloso, J. Castro, J. A. G. Vazquez, P. P. Lourido, J. Romero, A. Soussa, *Polyhedron*, **25**, (2006), 2673 – 2682.
- [54] S. Tanaka, A. Yasuda, H. Yamamoto, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, (1975), 3255.

[55] F. B. Tamboura, *Thèse de Doctorat de spécialité*, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, **Sénégal**, (2002).

[56] H. Ünver, M. Yildiz, A. Kiraz, Ö. Özgen, *J. Chem. Cryst.*, **39**, (2009), 17 – 23.

[57] R. S. Hoonur, B. R. Patil, D. S. Badiger, R. S. Vadavi, K. B. Gudasi, P. R. Dandawate , M. M. Ghaisas, S. B. Padhye, M. Nethaji, *J. Eur. Med. Chem.*, **45**, (2010), 2282.

[58] O. Diouf, *Thèse de Doctorat d'Etat.*, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, **Sénégal**, (2006), 128.

[59] G. Ceyhan, C. Çelik, S. Urus, Đ. Demirtas, M. Elmastas, M. Tümer, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectr.*, **81**, (2011), 184.

**Chapitre III. SYNTHÈSE ET CARRACTERISATION DES
COMPLEXES DE METAUX DE
TRANSITION 3d A PARTIR DES LIGANDS
MONOCARBONOHYDRAZIDES H₄L_C et
H₄L_D**

I. Introduction

Les ligands monocarbonohydrzides sont peu fréquents dans la littérature [1]. Pourtant ils sont de bons précurseurs pour la synthèse des ligands dicarbonohydrzones dissymétriques et des complexes mono ou polynucléaires [1-2]. Ces composés et leurs complexes présentent des activités biologiques très importantes [1, 3]. A titre d'exemple, en 2014, notre équipe de recherche a synthétisé et caractérisé un complexe polynucléaire de cadmium (II) dérivant d'un ligand monocarbonohydrzide (*Fig. 50*) [2].

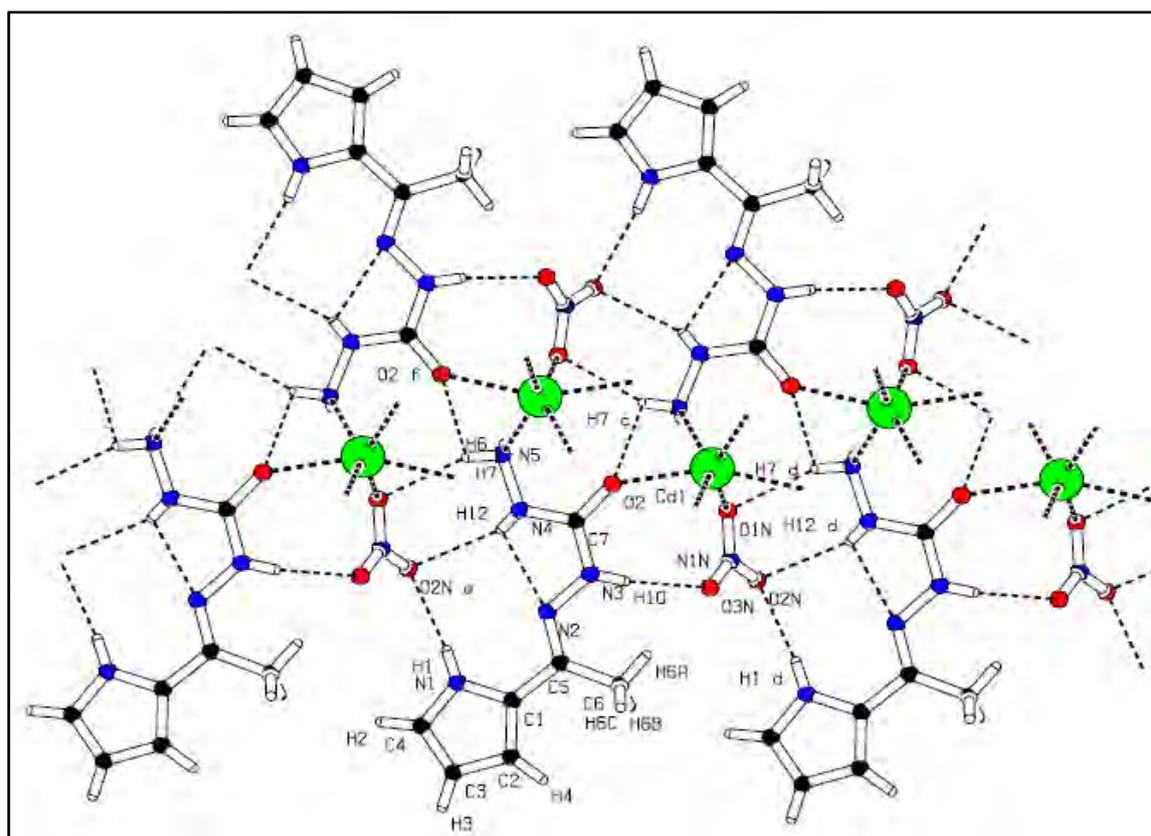


Figure 50 : structure cristalline du complexe $\{Cd(H_5LA)_2(NO_3)_2\}_n$ dérivant d'un ligand monocarbonohydrzide

Dans le but d'améliorer la synthèse des complexes dérivant de ces types de ligands, nous avons sélectionné deux ligands monocarbonohydrzides H₄LC et H₄LD préparés précédemment. Ils sont utilisés comme précurseurs pour préparer deux séries de complexes avec les métaux de transitions 3d. Les complexes obtenus ont été caractérisés par différentes techniques tels que la spectrométrie de masse, l'infrarouge, l'UV-visible, les mesures conductimétriques et magnétiques à température ambiante. Parmi ces complexes, deux structures cristallines ont été élucidés grâce à la diffraction des rayons X. Il s'agit d'un complexe dinucléaire de manganèse (II) heptacoordiné et un complexe mononucléaire de cobalt (II) heptacoordiné.

II. Partie expérimentale

II.1. Synthèse des complexes de métaux de transition à partir du ligand H₄L_C

Introduire dans un ballon de 100 mL contenant 10 mL de méthanol, 193 mg (1 mmol) du ligand H₄L_C. On obtient une suspension dans laquelle on ajoute 5 mL d'une solution de méthanol contenant 1 mmol du sel de chlorure métallique. Le mélange est agité à la température ambiante pendant une heure. On obtient une solution limpide pour les complexes de cuivre (C₂) et de nickel (C₃). Pour les complexes de manganèse (II) (C₁) et de zinc (II) (C₄) nous avons une suspension. Les solutions et les suspensions obtenues sont filtrées et les filtrats sont laissés en évaporation lente. Les poudres récupérées pour les suspensions sont de faibles quantités. Elles sont recristallisées dans du DMF.

Tableau 28 : Nature, rendement et température de fusion des complexes du ligand H₄L_C

Sels métalliques	Complexes	Nature	Rdt (%)	Tf (° C)
MnCl ₂ ·6H ₂ O	[Mn(H ₄ L _C) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl ₄ (C ₁)	Suspension jaune	74,6	> 260
CuCl ₂ ·6H ₂ O	[Cu(H ₄ L _C)Cl ₂]·H ₂ O (C ₂)	Solution vert	88,1	> 260
NiCl ₂ ·6H ₂ O	[Ni ₂ (H ₄ L _C) ₂ Cl ₄ (H ₂ O) ₂] (C ₃)	Solution marron	56,6	> 260
ZnCl ₂ ·6H ₂ O	[Zn(H ₄ L _C)Cl ₂]·H ₂ O (C ₄)	Suspension jaune	69,8	> 260

Le filtrat du complexe C₁ a donné des cristaux jaunes étudiés par diffraction des rayons X. Pour les filtrats des autres complexes, on a des solides, qui sont récupérés puis lavés avec de l'éther diéthylique (20 mL).

C₁ : SM (ESI-TOF) (m/z) : 194,1 [C₈H₁₂N₅O]⁺ ; 361 [MnC₁₃H₂₀N₆O₃]²⁺ ; 440 [MnC₁₈H₂₅N₇O₃]²⁺ ; 602,97 [Mn₂C₂₃H₂₉N₁₁O₂]⁴⁺. **IR (cm⁻¹) :** 3276 ; 3186 ; 3142 ; 3070 ; 1658 ; 1595 ; 1557 ; 1470 ; 1362 ; 1185 ; 1154 ; 1027 ; 829 . **UV-vis (Solution, DMF, nm) :** 219 ; 357 ; 421. **μ_{eff} (MB) = 7,72. Λ (Solution, DMF, Ω⁻¹.cm².mol⁻¹) :** Solution fraîche : 292 ; Quinze jours après : 296.

C₂ : SM (ESI-TOF) (m/z) : 194,1 [C₈H₁₂N₅O]⁺ ; 290,99 [CuC₈H₁₁N₅OCl]⁺ ; 368,05 [CuC₈H₁₃N₅O₂Cl₂Na]⁺. **IR (cm⁻¹) :** 3389 ; 3090 ; 2956 ; 1637 ; 1569 ; 1516 ; 1463 ; 1311 ; 1175 ; 1043. **UV-vis (Solution, DMF, nm) :** 218 ; 325 ; 361 ; 421 ; 512. **μ_{eff} (MB) = 1,69. Λ (Solution, DMF, Ω⁻¹.cm².mol⁻¹) :** Solution fraîche : 12,9 ; Quinze jours après : 21,3.

C₃ : SM (ESI-TOF) (m/z) : 194,1 [C₈H₁₂N₅O]⁺ ; 327,8 [Ni₂C₈H₁₃N₅O₂]⁴⁺ ; 436,73 [Ni₂C₈H₁₅N₅O₃Cl₂Na]³⁺ ; 678 [Ni₂C₁₆H₂₆N₁₀O₄Cl₄]. **IR (cm⁻¹) :** 3407 ; 3357 ; 3191 ; 1667 ; 1570 ; 1549 ; 1464 ; 1430 ; 1294 ; 1183 ; 1042 ; 830. **UV-vis (Solution dans DMF, nm) :**

208 ; 361 ; 439 ; 502 ; 880. $\mu_{\text{eff}} (\text{MB}) = 4,56$. $\Lambda (\text{Solution, DMF, } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$: Solution fraîche : 17,2 ; Quinze jours après : 19,6.

C₄ : **SM (ESI-TOF) (m/z)** : 194,1 [C₈H₁₂N₅O]⁺ ; 291,99 [ZnC₈H₁₁N₅OCl]⁺. **IR (cm⁻¹)** : 3299 ; 1686 ; 1589 ; 1553 ; 1466 ; 1420 ; 1381 ; 1315 ; 1189 ; 1112. **UV-vis (Solution, DMF, nm)** : 222 ; 359 ; 417. $\Lambda (\text{Solution, DMF, } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$: Solution fraîche : 20,7 ; Quinze jours après : 38,3.

II.2. Synthèse des complexes de métaux de transition à partir du ligand H₄L_D

Dans un ballon contenant 10 mL de méthanol, on introduit 179 mg (1 mmol) du ligand H₄L_D. Après 30 minutes d'agitation, 5 mL d'une solution de méthanol contenant 1 mmol du sel de métal de transition sont ajoutés. Le mélange est maintenu sous agitation à la température ambiante pendant une heure. La solution obtenue est filtrée et le filtrat est laissé en évaporation lente.

Tableau 29 : Nature, rendement et température de fusion des complexes du ligand H₄L_D

Sels métalliques	Complexes	Nature	Rdt (%)	Tf (° C)
Cu(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	[Cu(H ₄ L _D) ₂](ClO ₄) ₂ (D₁)	Solution vert	78,7	> 260
Zn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	[Zn(H ₄ L _D)(H ₂ O)](ClO ₄) ₂ (D₂)	Solution jaune	81,3	> 260
Mn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	[Mn(H ₄ L _D) ₂](ClO ₄) ₂ (D₃)	Solution jaune	54,3	> 260
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	[Co(H ₄ L _D)(NO ₃)(H ₂ O) ₂](NO ₃) (D₄)	Solution marron	36,8	> 260

Les filtrats des complexes **D₁**, **D₂** et **D₃** ont donné des solides de même couleur que leur solution. Ils sont étudiés par spectroscopie IR et UV-visible, par conductimétrie et mesure magnétique à la température ambiante. Pour le complexe **D₄**, les cristaux marron obtenus sont analysés par diffraction des rayons X.

D₁ : **IR (cm⁻¹)** : 3298 ; 1609 ; 1571 ; 1548 ; 1467 ; 1356 ; 1161 ; 1081 ; 621. **UV-vis (Solution, DMF, nm)** : 220 ; 325 ; 359 ; 420 ; 748. $\mu_{\text{eff}} (\text{MB}) = 1,73$. $\Lambda (\text{Solution, DMF, } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$: Solution fraîche : 159,8 ; Quinze jours après : 163,3.

D₂ : **IR (cm⁻¹)** : 3300 ; 3240 ; 1649 ; 1600 ; 1545 ; 1465 ; 1326 ; 1189 ; 1070 ; 620. **UV-vis (Solution, DMF, nm)** : 225 ; 315 ; 376 ; 460. $\Lambda (\text{Solution, DMF, } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$: Solution fraîche : 163,1 ; Quinze jours après : 170,8.

D₃ : **IR (cm⁻¹)** : 3304 ; 3094 ; 1663 ; 1620 ; 1549 ; 1464 ; 1425 ; 1375 ; 1195 ; 1073 ; 618. **UV-vis (Solution, DMF, nm)** : 223 ; 265 ; 315. $\mu_{\text{eff}} (\text{MB}) = 5,72$. $\Lambda (\text{Solution, DMF, } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$:

$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) : Solution fraîche : 174,9 ; Quinze jours après : 178,2.

D₄ : IR (cm^{-1}) : 3227 ; 1637 ; 1578 ; 1540 ; 1455 ; 1402 ; 1294 ; 1205 ; 1116 ; 1026 ; 936.

UV-vis (Solution, DMF, nm) : 225 ; 321 ; 421 ; 530. μ_{eff} (MB) = 4,99.

Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, DMF) : Solution fraîche : 83,1 ; Quinze jours après : 87,3.

III. Résultats et Discussions

III.1. Etude structurale des complexes du ligand H₄L_C

III.1.1. Etudes spectroscopiques, conductimétrique et magnétique à la température ambiante

Etude par spectrométrie de masse des complexes C₁, C₂, C₃ et C₄

Les attributions des principaux pics observés sur les spectres de masse des complexes C₁, C₂, C₃ et C₄ sont répertoriées dans le tableau 30.

Tableau 30 : Données de spectre de masse des complexes du ligand H₄L_C

Complexes	m/z	Fragments correspondants	m/z	Fragments correspondants
[Mn ₂ (H ₄ L _C) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl ₄ (C ₁)	105	[C ₇ H ₇ N] ⁺	283	[MnC ₈ H ₁₅ N ₅ O ₃] ⁺
	145	[MnCH ₆ N ₄ O] ⁺	361	[MnC ₁₃ H ₂₀ N ₆ O ₃] ⁺
	162,07	[C ₈ H ₈ N ₃ O] ⁺	440	[MnC ₁₈ H ₂₅ N ₇ O ₃] ⁺
	194,1	[C ₈ H ₁₂ N ₅ O] ⁺	602,97	[Mn ₂ C ₂₃ H ₂₉ N ₁₁ O ₂] ⁺
	245	[MnC ₈ H ₁₁ N ₅ O] ⁺		
[Cu(H ₄ L _C)Cl ₂]·H ₂ O (C ₂)	136	[C ₈ H ₁₀ N ₂] ⁺	232,98	[C ₈ H ₁₅ N ₅ O ₃] ⁺
	162,07	[C ₈ H ₉ N ₃ O] ⁺	255,02	[CuC ₈ H ₁₁ N ₅ O] ⁺
	194,1	[C ₈ H ₁₂ N ₅ O] ⁺	290,99	[CuC ₈ H ₁₁ N ₅ OCl] ⁺
	368,05	[CuC ₈ H ₁₃ N ₅ O ₂ Cl ₂ Na] ⁺		
[Ni ₂ (H ₄ L _C) ₂ Cl ₄ (H ₂ O) ₂] (C ₃)	79	[C ₅ H ₅ N] ⁺	436,73	[Ni ₂ C ₈ H ₁₅ N ₅ O ₃ Cl ₂ Na] ⁺
	162,07	[C ₈ H ₈ N ₃ O] ⁺	654	[Ni ₂ C ₈ H ₁₃ N ₅ O ₂] ₂
	194	[C ₈ H ₁₂ N ₅ O] ⁺	678	[Ni ₂ C ₁₆ H ₂₆ N ₁₀ O ₄ Cl ₄] ⁺
	272	[C ₁₃ H ₁₅ N ₆ O ₂] ⁺	327	[Ni ₂ C ₈ H ₁₃ N ₅ O ₂] ⁺
[Zn(H ₄ L _C)Cl ₂]·H ₂ O (C ₄)	101	[C ₅ H ₅ NNa] ⁺	194,01	[C ₈ H ₁₁ N ₅] ⁺
	162,07	[C ₈ H ₉ N ₃ O] ⁺	291,99	[ZnC ₈ H ₁₁ N ₅ OCl] ⁺

Sur les spectres de masse (ESI-TOF) de tous les complexes C₁ (Fig. 51), C₂ (Fig. 52), C₃ (Fig. 53) et C₄ (Fig. 54), nous observons un pic à m/z = 194,1 correspondant au pic du

fragment du ligand [(C₈H₁₂N₅O) + H⁺]. Il confirme la présence du ligand dans tous les complexes. Outre ces pics, nous observons sur le spectre du complexe C₁ des pics à m/z = 144,48 (pic prépondérant), m/z = 245,02 et m/z = 602,97 (pic moléculaire). Ils sont respectivement dus aux fragments [MnCH₇N₄O]⁺, [MnC₈H₁₁N₅O]⁺ et [Mn₂C₂₃H₃₀N₁₁O₂]⁺. Sur le spectre du complexe C₂, le pic prépondérant et le pic moléculaire sortent respectivement à m/z = 136 et m/z = 368,05. Ils correspondent respectivement aux pics des fragments [C₈H₁₀N₂]⁺ et [CuC₈H₁₃N₅O₂Cl₂Na]⁺. Sur le spectre de masse du complexe C₃, le pic prépondérant et le pic moléculaire sortent respectivement à m/z = 436,73 et m/z = 678. Ils correspondent respectivement aux pics des fragments [Ni₂C₈H₁₅N₅O₃Cl₂Na]⁺ et [Ni₂C₁₆H₂₆N₁₀O₄Cl₄]⁺. Sur le spectre du complexe C₄, le pic prépondérant correspond à celui du fragment du ligand, et le pic moléculaire sort à m/z = 291,99. Le pic moléculaire correspond au pic du fragment [ZnC₈H₁₁N₅OCl]⁺.

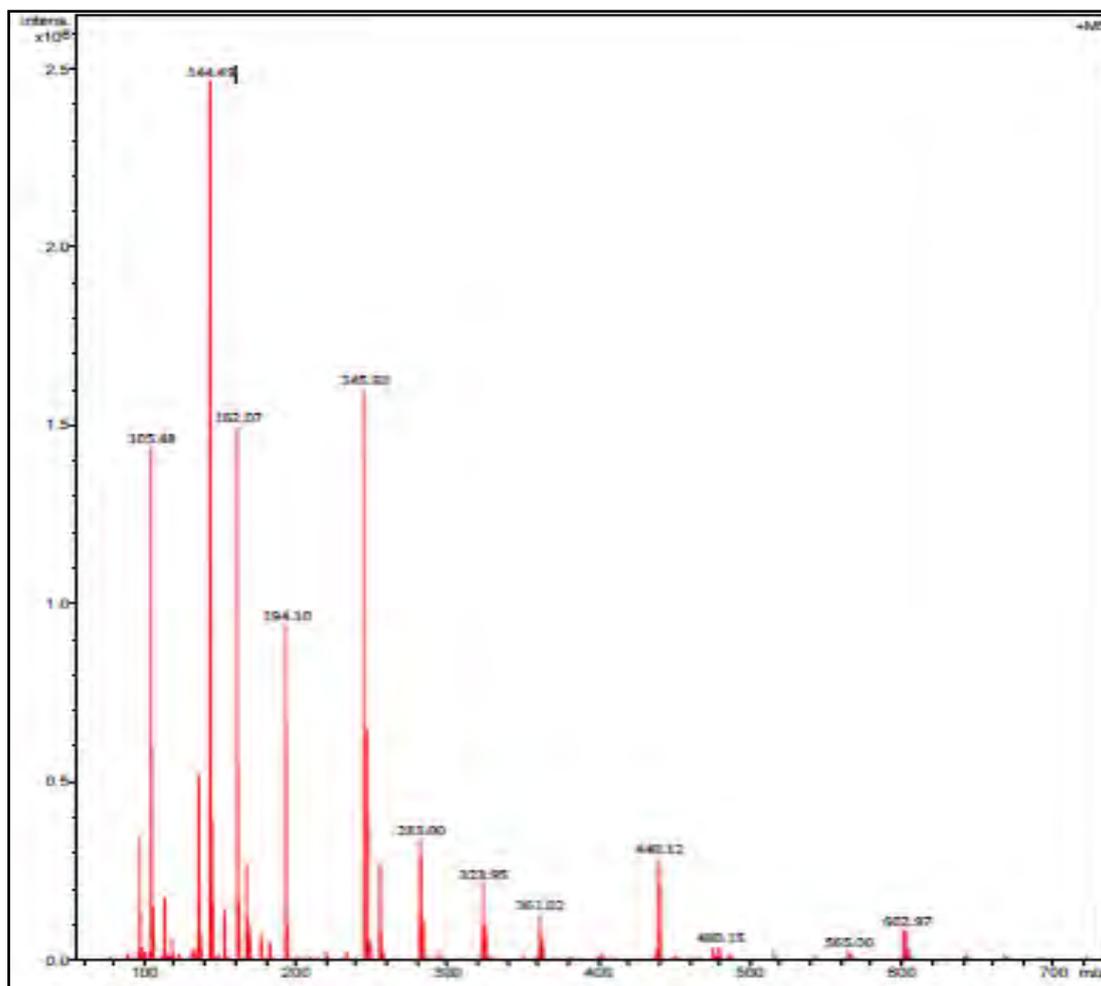


Figure 51 : Spectre de masse ESI-TOF du complexe [Mn₂(H₄L_C)₂(H₂O)₄].Cl₄ (C₁)

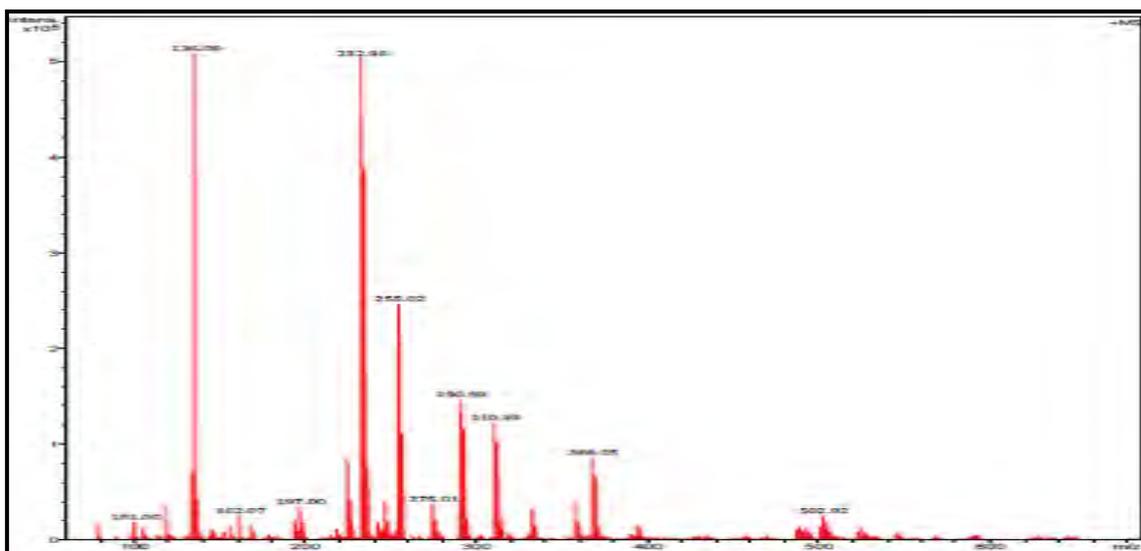


Figure 52 : Spectre de masse ESI-TOF du complexe $[Cu(H_4L_C)Cl_2] \cdot H_2O$ (C₂)

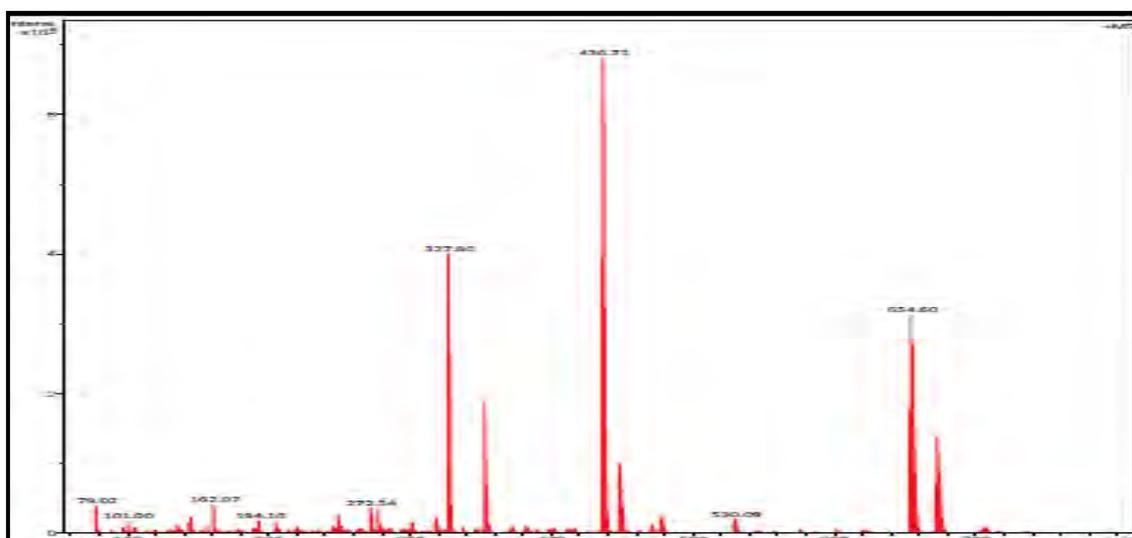


Figure 53 : Spectre de masse ESI-TOF du complexe $[Ni_2(H_4L_C)_2Cl_4(H_2O)_2]$ (C₃)

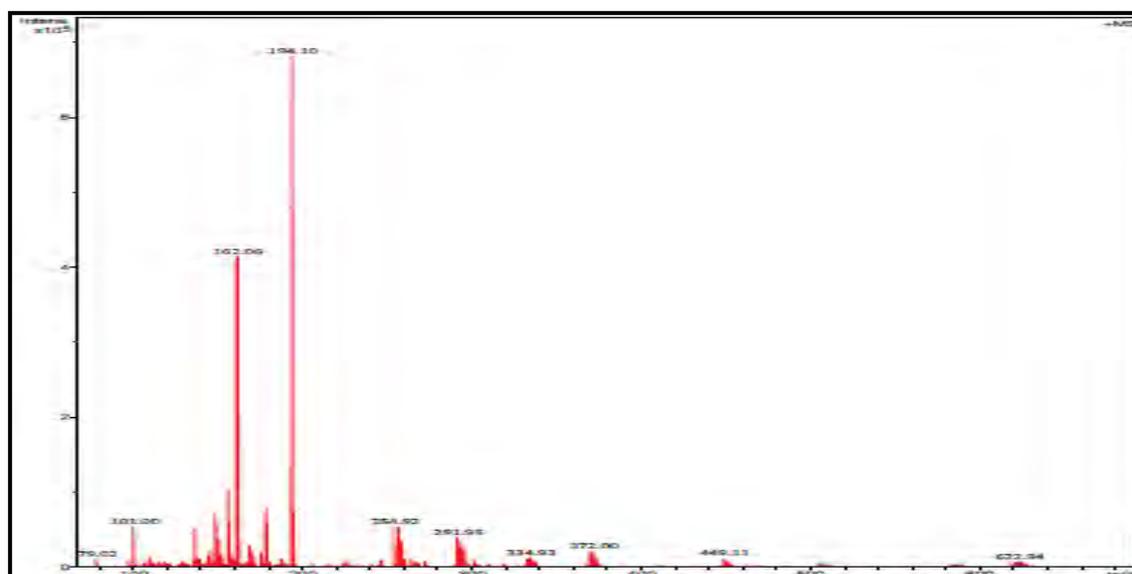


Figure 54 : Spectre de masse ESI-TOF du complexe $[Zn(H_4L_C)_2Cl_2] \cdot H_2O$ (C₄)

Etude par spectroscopie d'absorption infrarouge

Les principales vibrations observées sur les spectres du ligand H₄L_C et des complexes C₁, C₂, C₃ et C₄ sont répertoriées dans le tableau 31.

Tableau 31 : Données infrarouges des complexes du ligand H₄L_C

Composé	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$ imine	$\nu(\text{C}=\text{N})\text{py} + \nu(\text{C}=\text{C})\text{py}$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{O}-\text{H})$ de H ₂ O
H ₄ L _C	1671	1629	1465 - 1578	3193	-----
[Mn ₂ (H ₄ L _C) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl ₄ (C ₁)	1658	1595	1470 – 1557	3186	3277
[Cu(H ₄ L _C)Cl ₂]·H ₂ O (C ₂)	1638	1573	1462 -1517	3185	3389
[Ni ₂ (H ₄ L _C) ₂ Cl ₄ (H ₂ O) ₂] (C ₃)	1667	1571	1464 – 1549	3191	3357
[Zn(H ₄ L _C)Cl ₂]·H ₂ O (C ₄)	1686	1571	1469 – 1519	3189	3299

Sur les spectres infrarouges de tous les complexes (**Fig. 55** à **Fig. 58**), nous observons les bandes caractéristiques du ligand et celles relatives aux molécules d'eau. Parmi les vibrations du ligand, nous allons nous intéresser à celles des fonctions susceptibles de participer à la complexation des ions métalliques. Il s'agit des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ imine et $\nu(\text{C}=\text{N})\text{py}$. A partir des données du tableau 31, nous remarquons un glissement vers les basses fréquences des bandes $\nu(\text{C}=\text{N})$ imine, et du squelette pyridine après la coordination du ligand avec les ions métalliques. Ces bandes sortent respectivement dans les régions 1571 – 1595 cm⁻¹ et 1462 – 1549 cm⁻¹ sur les spectres des complexes alors qu'elles sont observées sur celui du ligand à 1629 cm⁻¹ et dans la zone 1465–1578 cm⁻¹. Ce glissement est dû à la participation des atomes d'azote de la fonction imine et du noyau pyridine du ligand à la coordination des ions métallique [4-6]. La même observation est faite pour la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ du ligand dans les complexes C₁ et C₂. Elle indique la participation de l'atome d'oxygène du groupement carbonyle dans la complexation des ions Mn(II) et Cu(II). Sur les spectres des complexes C₃ et C₄, nous pointons la bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ respectivement à 1667 cm⁻¹ et 1686 cm⁻¹. Ces valeurs indiquent la non participation de l'atome d'oxygène du groupement carbonyle à la coordination des ions métalliques Ni(II) et Zn(II). La présence des bandes $\nu(\text{N}-\text{H})$ et $\nu(\text{C}=\text{O})$ sur tous les spectres des complexes montrent que le ligand est sous la forme amide après complexation. Outre les bandes du ligand, nous avons les vibrations des molécules d'eau qui apparaissent entre 3277 et 3389

cm⁻¹ [7, 8]. La présence de la bande de la vibration de déformation δ(H₂O) dans l'intervalle (828 – 830 cm⁻¹) sur les spectres infrarouges des complexes C₁ et C₃ indique l'existence de molécules d'eau coordinantes [9].

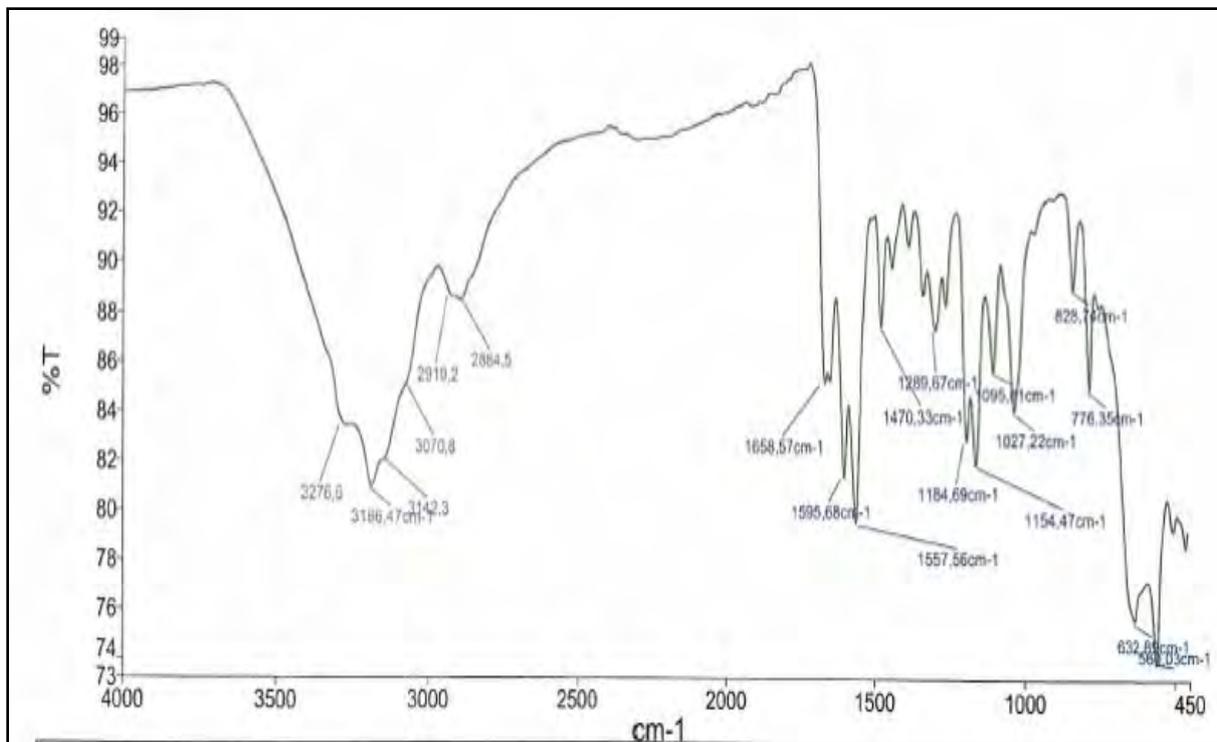


Figure 55 : Spectre infrarouge du complexe $[Mn_2(H_4LC)_2(H_2O)_4]Cl_4 \cdot H_2O$ (C₁)

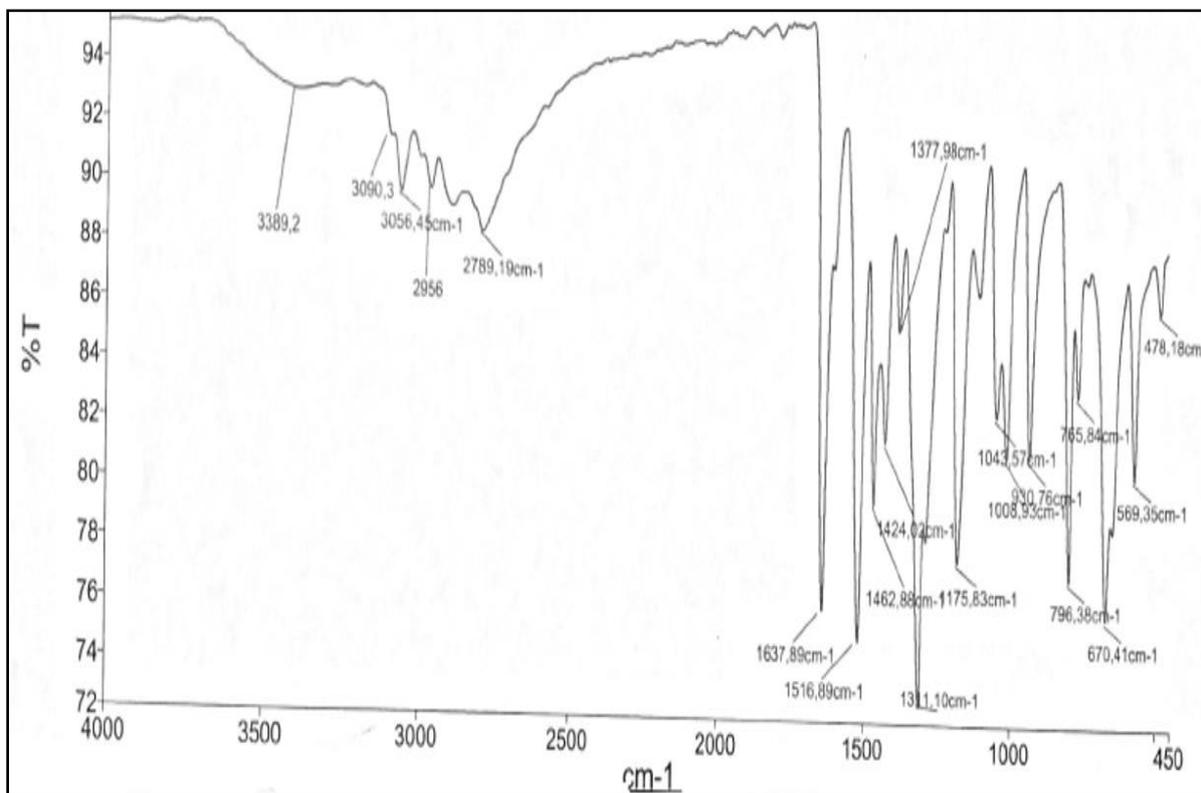


Figure 56 : Spectre infrarouge du complexe $[Cu(H_4LC)Cl_2] \cdot H_2O$ (C₂)

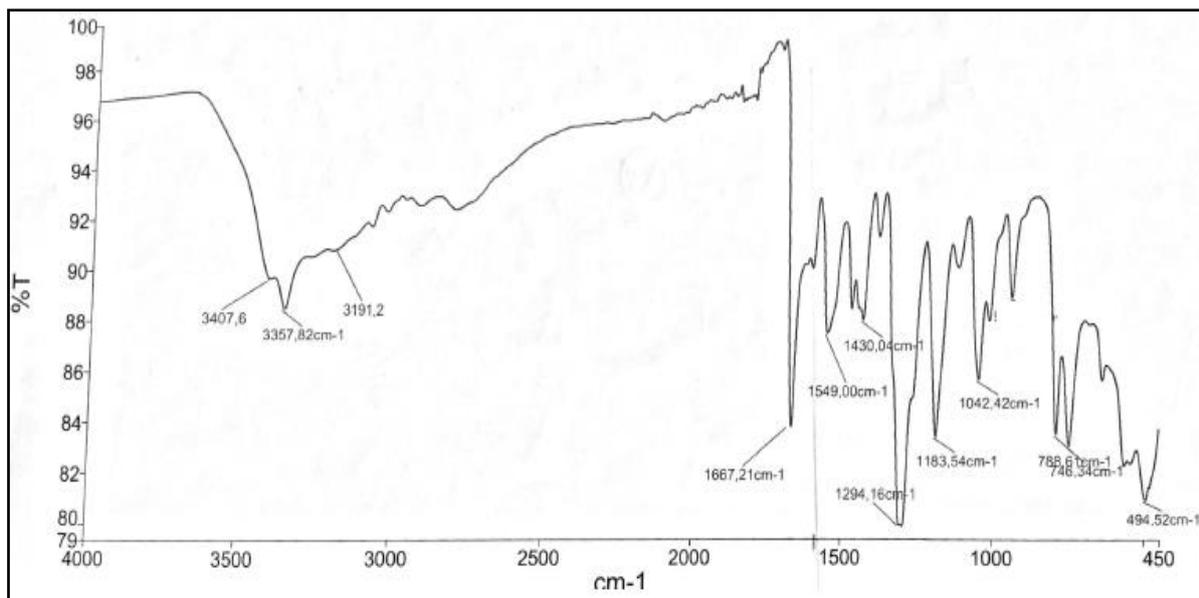


Figure 57 : Spectre infrarouge du complexe $[Ni_2(H_4LC)_2Cl_4(H_2O)_2]$ (C_3)

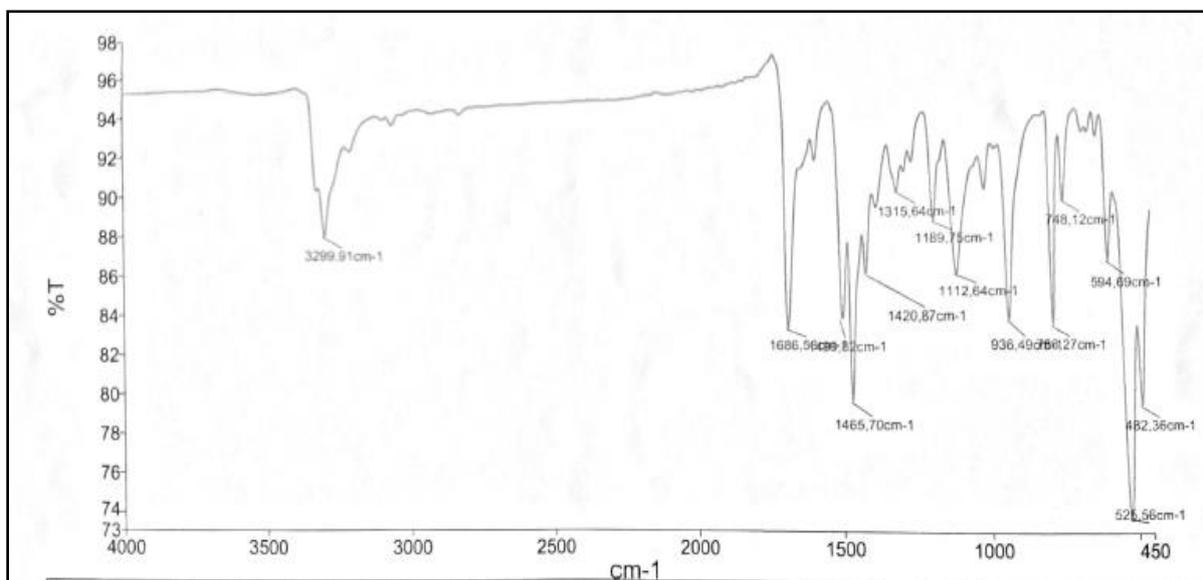


Figure 58 : Spectre infrarouge du complexe $[Zn(H_4LC)Cl_2] \cdot H_2O$ (C_4)

✚ Etude conductimétrique

Les mesures de la conductivité molaire des complexes C_1 , C_2 , C_3 et C_4 ont été réalisées dans une solution millimolaire (10^{-3} mol/L) de DMF. Deux mesures sont prises dans un intervalle de quinze jours pour suivre la stabilité des complexes dans le DMF.

Les valeurs obtenues, consignées dans le tableau 32 indiquent que les complexes C_2 , C_3 et C_4 sont des électrolytes neutres [10-12] alors que le complexe C_1 est un électrolyte de type 4 : 1 [12]. Ceci indique la coordination des ions chlorure dans les complexes C_2 , C_3 et C_4 et qui restent libres dans le complexe C_1 . Ces résultats complètent les données infrarouges des complexes.

Au bout de quinze jours, nous notons une faible variation de la conductivité molaire. Elle montre la stabilité de tous les complexes dans le DMF.

Tableau 32 : Données conductimétriques des complexes du ligand H₄L_C

Complexes	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹) fraîche à T = 295 – 297 K	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹) après 15 jours à T = 298 - 299 K	Electrolyte
[Mn ₂ (H ₄ L _C) ₂ (H ₂ O) ₄]·Cl ₄ (C₁)	292	296	4 : 1
[Cu(H ₄ L _C)Cl ₂]·H ₂ O (C₂)	12,9	20,3	Neutre
[Ni ₂ (H ₄ L _C) ₂ Cl ₄ (H ₂ O) ₂] (C₃)	17,2	19,6	Neutre
[Zn(H ₄ L _C)Cl ₂]·H ₂ O (C₄)	20,7	38,3	Neutre

Etude UV – visible et mesure magnétique à température ambiante

Les données des spectres UV –visible et les valeurs des moments magnétiques effectifs à température ambiante des complexes **C₁**, **C₂**, **C₃** et **C₄** sont répertoriées dans le tableau 33.

Tableau 33 : Données UV-visible et magnétiques à température ambiante des complexes du ligand H₄L_C

Composé	Longueur d'onde (nm)	Attributions	μ_{eff} (MB)
[Mn ₂ (H ₄ L _C) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl ₄ (C₁)	219, 351	$\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$	7,72
	421	TCLM	
[Cu(H ₄ L _C)Cl ₂]·H ₂ O (C₂)	218, 325, 361	$n \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$	1,69
	421	TCLM	
	512	d → d	
[Ni ₂ (H ₄ L _C) ₂ Cl ₄ (H ₂ O) ₂] (C₃)	208, 361, 359	$\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$	4,56
	439	TCLM	
	502 et 880	d → d	
[Zn(H ₄ L _C)Cl ₂]·H ₂ O (C₄)	222, 359	$n \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$	-----
	417	TCLM	

Les spectres UV – visible des complexes **C₁** (**Fig. 59**), **C₂** (**Fig. 60**), **C₃** (**Fig. 61**) et **C₄** (**Fig. 62**) ont été enregistrés en solution dans le DMF avec une concentration millimolaire (10⁻³ mol / L). Ils présentent des bandes d'absorptions dans les régions 208 – 325 nm et 357– 361 nm correspondant respectivement aux bandes de transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ du ligand. Outre ces bandes assignées aux transitions intra-ligand, nous observons une autre bande dans la région 417 - 439 nm sur tous les spectres des complexes. Elle est attribuée à une bande de transfert de charge ligand – métal (TCLM) [13, 14].

Sur le spectre UV – visible du complexe [Mn(H₄L_C)₂(H₂O)₄]Cl₄ (C₁), aucune bande de transition d→d n'est observée. Cette absence montre que l'ion de manganèse (II) est dans une configuration d⁵ spin fort. La valeur du moment magnétique effectif de ce complexe à la température ambiante est de 7,72 MB. Elle est supérieure à celle observée pour un complexe mononucléaire de manganèse (II) heptacoordiné à spin fort qui est de 5,96 MB rapporté par M. Sarr et coll., [15]. Ces données corrélées à celles tirées du spectre de masse indiquent un complexe dinucléaire de manganèse (II) présentant un couplage antiferromagnétique.

Sur le spectre UV – visible du complexe [Cu(H₄L_C)Cl₂]·H₂O (C₂), nous avons une bande à 512 nm assignée à une transition d→d d'un ion de cuivre (II) dans un environnement pentacoordiné. Cette absorption corrélée à la valeur du moment magnétique effectif de ce complexe qui est de 1,69 MB suggère un complexe mononucléaire dont l'environnement autour de l'ion Cu(II) est pyramidal à base carrée [16-20].

Sur le spectre UV – visible du complexe [Ni₂(H₄L_C)₂Cl₄(H₂O)₂] (C₃), nous avons outre les absorptions du ligand et les transferts de charge (TCLM), deux bandes à 502 nm et à 880 nm. Elles sont assignées aux bandes de transition d→d d'un ion nickel (II) dans un environnement octaédrique [21, 22]. La valeur du moment magnétique effectif du complexe est de 4,56 MB. Elle est supérieure à la valeur attendue pour un complexe de nickel (II) mononucléaire octaédrique (2,9-3,4) MB [23] et proche de celle attendue pour un complexe dinucléaire de nickel (II) avec une interaction antiferromagnétique [24]. L'analyse des données de la spectroscopie de masse (ESI-Tof) corroborent la formule brute en effet nous avons le pic M+1 à 678 correspondant au fragment [Ni₂C₁₆H₂₆N₁₀O₄Cl₄]⁺.

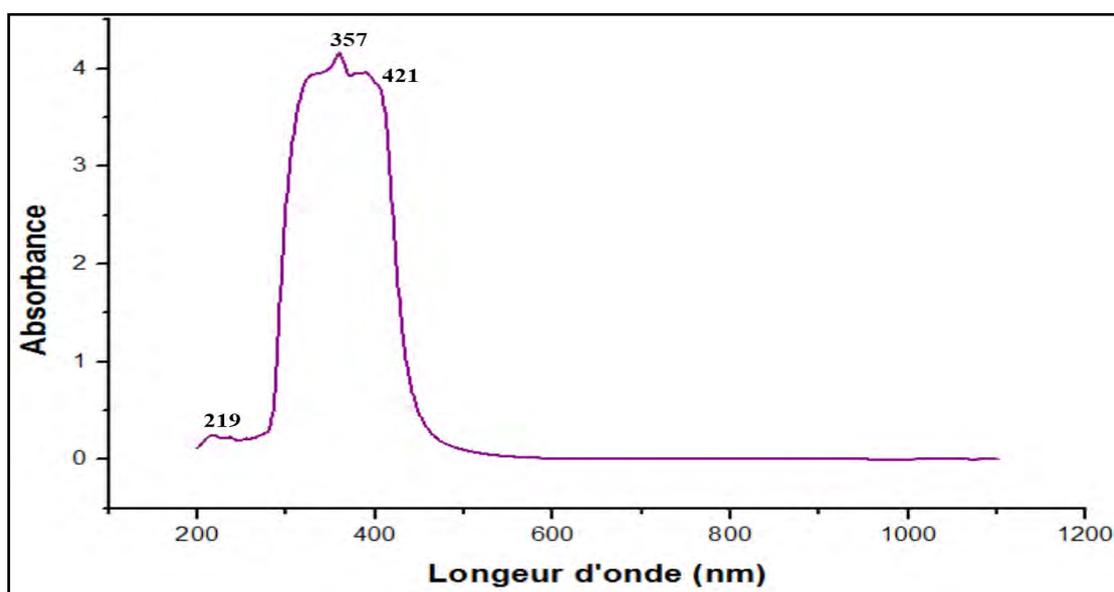


Figure 59 : Spectre UV –visible du complexe [Mn₂(H₄L_C)₂(H₂O)₄]Cl₄ (C₁)

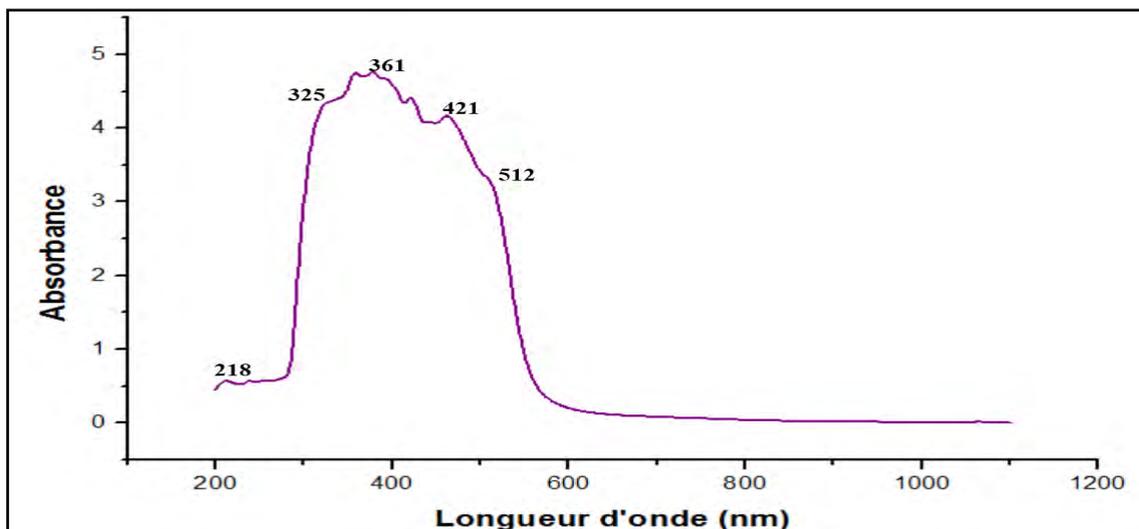


Figure 60 : Spectre UV –visible du complexe $[Cu(H_4L_C)Cl_2] \cdot H_2O$ (C₂)

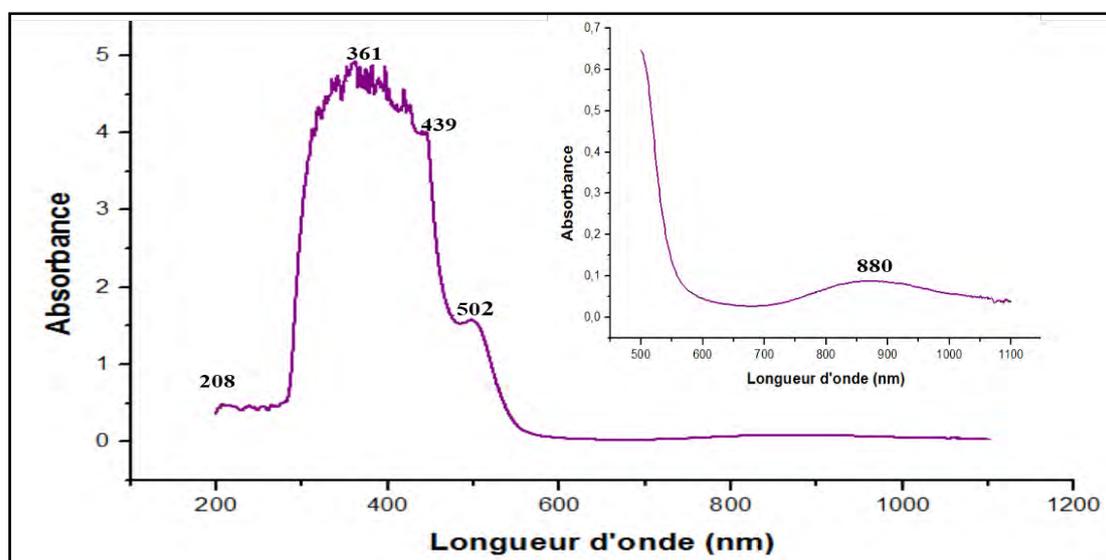


Figure 61 : Spectre UV –visible du complexe $[Ni_2(H_4L_C)_2Cl_4(H_2O)_2]$ (C₃)

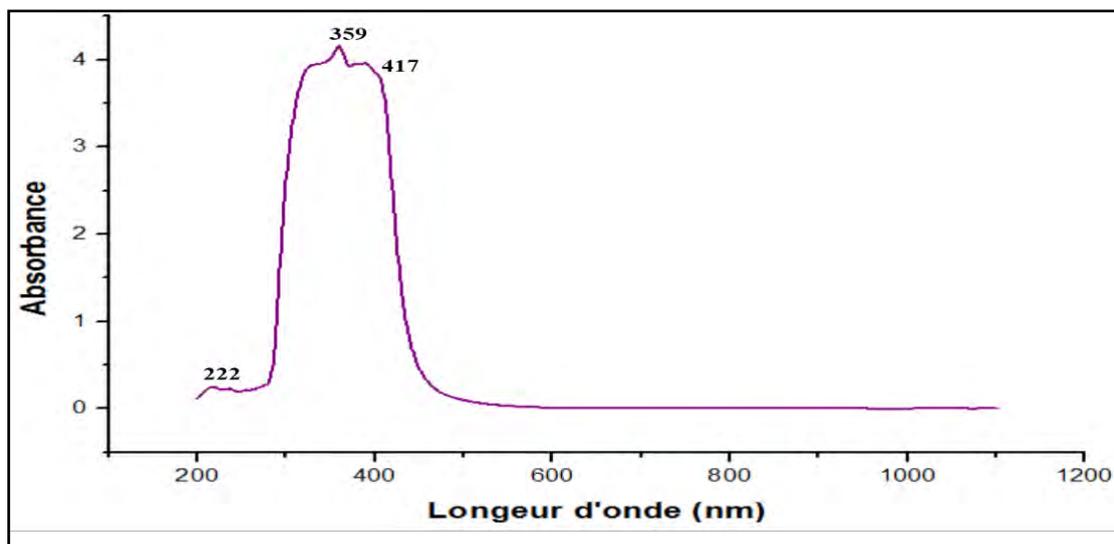


Figure 62 : Spectre UV –visible du complexe $[Zn(H_4L_C)Cl_2] \cdot H_2O$ (C₄)

III.1.2. Etude par diffraction des rayons X du complexe [Mn₂(H₄L_C)₂(H₂O)₄]Cl₄

L'étude cristallographique du complexe [Mn₂(H₄L_C)₂(H₂O)₄]Cl₄ (C₁) révèle qu'il cristallise dans le système triclinique avec un groupe d'espace P-1. Les paramètres de la maille élémentaire sont a = 8,7932 (2) Å ; b = 9,1070 (2) Å ; c = 9,9348 (7) Å ; α = 75,460 (2) ° ; β = 67,174 (2) ° ; γ = 81,729 (2) ° (Tab. 34).

Tableau 34 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe [Mn₂(H₄L_C)₂(H₂O)₄]Cl₄ (C₁)

Formule brute	C ₁₆ H ₃₀ Cl ₄ Mn ₂ N ₁₀ O ₆
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	710,18
Radiation (Mo Kα) λ (Å)	0,71073
Température (K)	293(2)
Dimension du cristal (mm ³)	0,40 x 0,30 x 0,15
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a, b, c (Å)	8,7932(2) ; 9,1070(2) ; 9,9348(3)
α, β, γ (°)	75,460(2) ; 67,174(2) ; 81,729(2)
Volume (Å ³)	708,83(3)
Z	1
ρ _{calc} (Mg.m ⁻³)	1,664
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,318
F(000)	362,0
Angle θ pour la collecte	7,884 à 58,6
Indices h, k, l	-12 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 12
Nombre de réflexions collectées	15348
Nombre de réflexions Indépendant	3394
R _{int}	0,0484
T _{min} , T _{max}	0,574 ; 1,000
Données/restriction/paramètres	3394/5/192
GOF	1,073
Indices finaux R [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0,0262, wR ₂ = 0,0676
Indices R (pour toutes données)	R ₁ = 0,0297, wR ₂ = 0,0691
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)/ e Å ⁻³	0,28 ; -0,28

L'unité asymétrique du complexe $[Mn_2(H_4LC)_2(H_2O)_4]Cl_4$ est composée de deux ions de manganèse (II), deux molécules du ligand, quatre molécules d'eau coordinantes et quatre ions chlorure. Chaque ligand tétradentate se lie aux ions métalliques par le biais de l'atome d'oxygène du groupement carbonyle et des trois atomes d'azote provenant de la pyridine, des fonctions imine et amine. Les ions métalliques Mn(II) sont situés dans le même site de coordination N₃O₄ avec un environnement bipyramidal pentagonal. Les deux ions manganèse (II) sont reliés par des ponts μ -oxo (*Fig. 63*).

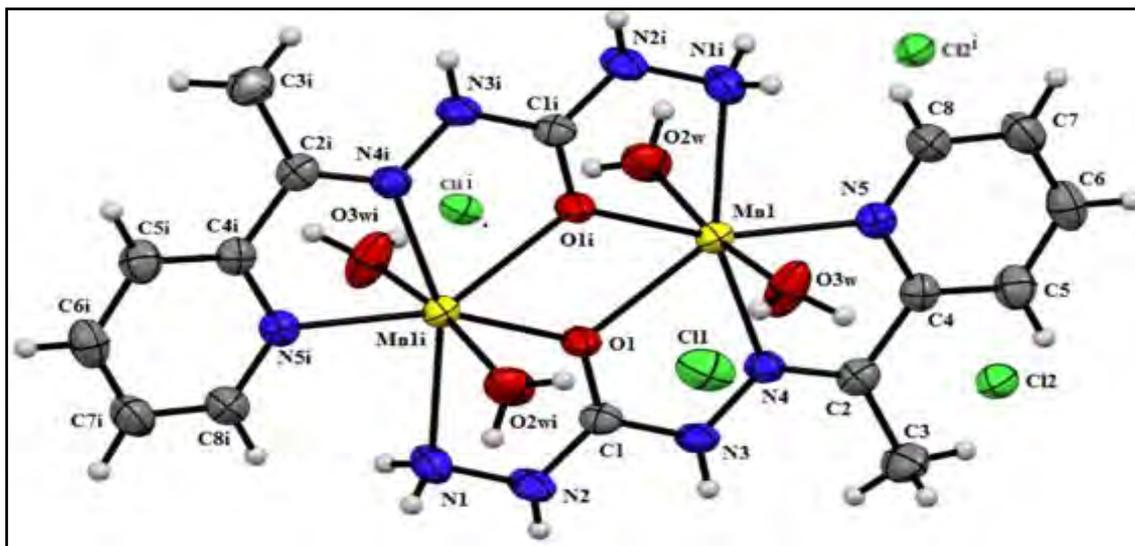


Figure 63 : Structure cristalline du complexe $[Mn_2(H_4LC)_2(H_2O)_4]Cl_4$ (C₁)

Le plan équatorial autour de l'ion de Mn1(II) est occupé par les atomes d'oxygène (O1 et O1ⁱ) provenant de deux ligands différents et de trois atomes d'azote N5, N4 et N1ⁱ appartenant respectivement aux groupements pyridine, imine et amine. Les positions apicales sont occupées par les atomes d'oxygène (O2W et O3W) de deux molécules d'eau (*Fig. 64*).

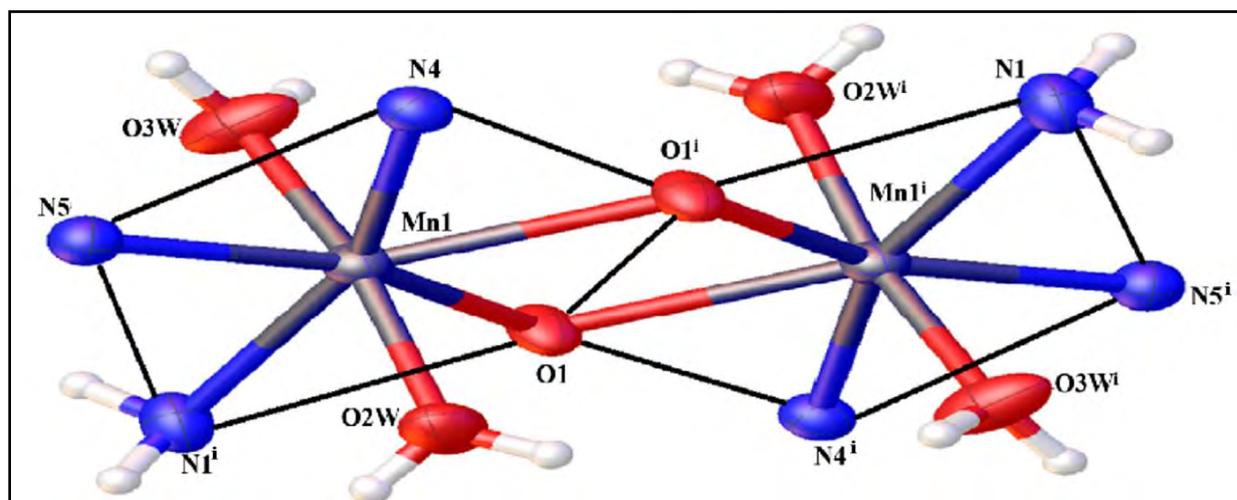


Figure 64 : Polyèdre de coordination autour des ions Mn1(II) et Mn1ⁱ(II) pour le complexe (C₁)

Les angles de liaison dans le plan équatorial $N5-Mn1-N4$, $O1^i-Mn1-N4$, $N5-Mn1-N1^i$, $O1-Mn1-N1^i$ et $O1-Mn1-O1^i$ ont pour valeur respectivement $68,80 (4)^\circ$, $66,56 (4)^\circ$, $92,20 (4)^\circ$, $67,72 (4)^\circ$ et $65,78 (4)^\circ$ (**Tab. 35**). L'angle entre les deux positions apicales $O3W-Mn1-O2W$ vaut $169,82 (5)^\circ$ (**Tab. 35**). En faisant la somme des angles équatoriaux autour de $Mn1(II)$, on a trouvé $361,1^\circ$. Cette valeur et celle des positions apicales montrent que la géométrie autour de $Mn1(II)$ est une bipyramide pentagonale déformée. Pour rappel les angles de valence pour une bipyramide pentagonale régulière sont 72° et 180° .

L'angle de pontage $Mn1-O1-Mn2$ dont la valeur est de $114,22 (4)^\circ$ peut révéler une interaction antiferromagnétique entre les ions $Mn(II)$ [25-26].

Les longueurs de liaison pour les positions équatoriales $Mn1-O1$, $Mn1-N5$, $Mn1-O1^i$, $Mn1-N4$ et $Mn1-N1^i$ sont respectivement $2,2135 (10) \text{ \AA}$, $2,1454 (11) \text{ \AA}$, $2,3219 (9) \text{ \AA}$, $2,3247 (11) \text{ \AA}$ et $2,5223 (13) \text{ \AA}$ et celles axiales $Mn1-O2W$ et $Mn1-O3W$ mesurent respectivement $2,1606 (11) \text{ \AA}$ et $2,1454 (11) \text{ \AA}$ (**Tab. 36**). Nous remarquons que les liaisons équatoriales sont plus longues que celles apicales. Ces dernières sont aussi plus courtes que celles observées dans le complexe mononucléaire de manganèse (II) heptacoordine rapporté par M. Sarr et coll., qui sont de l'ordre $2,239 \text{ \AA}$ [15]. La distance interatomique $O1-C1$ de $1,2433 (16)$ est relativement proche de celle observée dans la structure cristalline du ligand libre (H_4L_C) qui est de l'ordre $1,231(3) \text{ \AA}$. Elle indique que le ligand garde sa forme amide après complexation avec les ions $Mn(II)$.

Les deux ions de manganèse $Mn1(II)$ et $Mn1^i(II)$ et les deux atomes d'oxygène pontant forment un cycle à quatre dont l'angle $Mn1-O1-Mn1^i$ et la distance $Mn1-Mn1^i$ sont respectivement $114,22 (4)^\circ$ et $3,809 \text{ \AA}$ (**Fig. 65**).

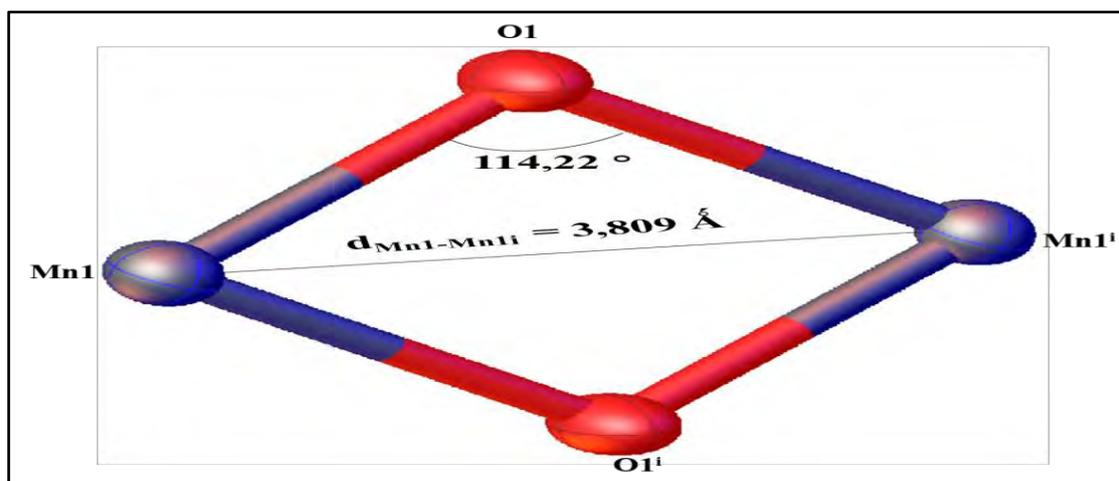


Figure 65 : Arrangement sous forme de losange entre les ions de $Mn(II)$ et les atomes d'oxygène pontant pour le complexe C_1

Tableau 35 : Angles (°) sélectionnées pour la structure du complexe C₁

Liaisons	Angles	Liaisons	Angles
O3W—Mn1—O2W	169,82 (5)	O1—Mn1—N1 ⁱ	67,72 (4)
O3W—Mn1—O1	87,86 (4)	N5—Mn1—N1 ⁱ	92,20 (4)
O2W—Mn1—O1	89,17 (5)	O1 ⁱ —Mn1—N1 ⁱ	132,81 (4)
O3W—Mn1—N5	90,22 (4)	N4—Mn1—N1 ⁱ	160,62 (4)
O2W—Mn1—N5	89,22 (5)	O3W—Mn1—N1	87,18 (5)
O1—Mn1—N5	159,89 (4)	O2W—Mn1—N1	82,68 (5)
O3W—Mn1—O1 ⁱ	98,61 (5)	O1—Mn1—N4	131,13 (4)
O2W—Mn1—O1 ⁱ	89,04 (4)	N5 ⁱ —Mn1—N4	68,80 (4)
O1—Mn1—O1 ⁱ	65,78 (4)	O1 ⁱ —Mn1—N4	66,56 (4)
N5—Mn1—O1 ⁱ	134,22 (4)	O2W—Mn1—N4	100,24 (5)
O3W—Mn1—N4	89,02 (5)	Mn1—O1—Mn1	114,22 (4)

Tableau 36 : Distances (Å) sélectionnées pour la structure du complexe C₁

Liaisons	Distances	Liaisons	Distances
Mn1-O3W	2,1454 (11)	C4—N5	1,3549 (19)
Mn1-O2W	2,1606 (11)	N5—C8	1,3392 (19)
Mn1-O1	2,2135 (10)	O1—C1	1,2433 (16)
Mn1-O1 ⁱ	2,3219 (9)	N1—H1B	0,8900
Mn1-N4	2,3247 (11)	N1—H1A	0,8900
Mn1-N1 ⁱ	2,5223 (13)	N1—N2	1,4123 (18)
Mn1-N5	2,2968 (12)	N2—C1	1,3329 (18)

Tableau 37 : Liaisons hydrogène (Å, °) pour la structure du complexe C₁

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
N1—H1A···C11 ⁱⁱ	0,89	2,68	3,4728 (14)	150
N2—H2N···C12 ⁱⁱⁱ	0,81 (2)	2,689 (19)	3,2518 (14)	128,3 (16)
N2—H2N···C12 ^{iv}	0,81 (2)	2,71 (2)	3,3574 (14)	138,2 (16)
N3—H3N···C12 ^{iv}	0,812 (19)	2,324 (19)	3,1125 (13)	163,9 (17)
C3-H32···C12 ⁱⁱⁱ	0,96	2,91	3,7900(17)	153,4
C3-H34···N3 ⁱⁱⁱ	0,96	2,67	3,633(2)	175,9
C8-H8···C11 ^{iv}	0,93	2,91	3,5245(17)	124,5
O2W-H2W1···C11 ⁱ	0,811(15)	2,286(15)	3,0939(12)	175(2)
O2W-H2W2···C11	0,798(15)	2,323(16)	3,1133(12)	171(2)

Code de symétrie : (i) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

III.1.3. Structures proposées des complexes C₂, C₃ et C₄

Sur la base des données spectroscopiques (la spectrométrie de masse, l'infrarouge, et l'UV – visible), conductimétriques et magnétiques, en tenant compte des données de C₁, les conclusions suivantes ont été tirées.

- ✓ Les complexes C₂ et C₄ sont des mononucléaires tandis que le complexe C₃ est un dinucléaire.
- ✓ Les atomes d'azote imine et pyridinique sont liés dans tous les complexes.
- ✓ L'atome d'oxygène du groupement carbonyle est lié dans le complexe C₂ et libre dans les complexes C₃ et C₄.
- ✓ Des molécules d'eau sont liées dans le complexe C₃.
- ✓ Les trois complexes C₂, C₃ et C₄ sont tous neutres.
- ✓ L'environnement autour de l'ion de cuivre (II) dans le complexe C₂ est une pyramide à base carrée ; alors que pour le complexe C₃, l'environnement autour de l'ion de nickel (II) est octaédrique et celui autour de l'ion de zinc (II) dans le complexe C₂ est tétracoordiné.

Les structures proposées pour les complexes C₂, C₃ et C₄ sont représentées sur le schéma ci - dessous.

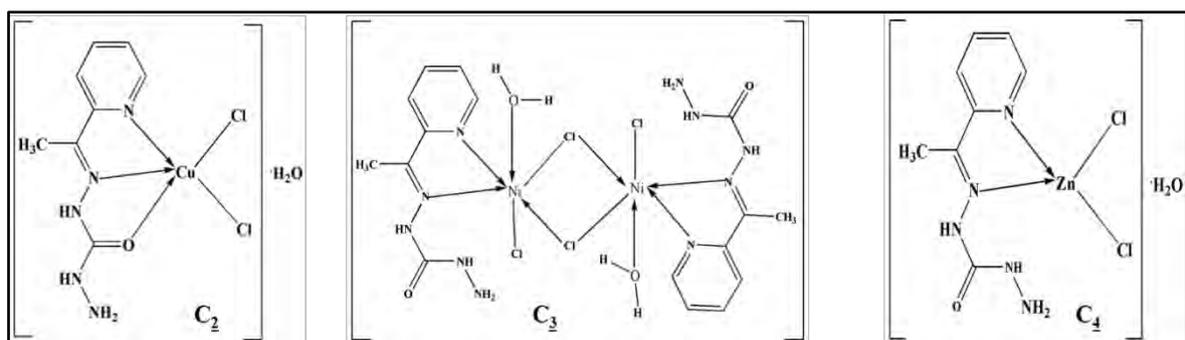


Schéma 35 : Structures proposées des complexes C₂, C₃ et C₄

III.2. Etude des complexes dérivant du ligand H₄L_D

III.2.1. Etude spectroscopique, conductimétrique et magnétique à la température ambiante

✚ Etude par spectroscopie infrarouge

Les principales vibrations du ligand H₄L_D, des contre-ions (ClO₄⁻ et NO₃) et des molécules d'eau (H₂O) pointées sur les spectres des complexes sont regroupées dans le tableau 38.

Tableau 38 : Données infrarouges des complexes du ligand H₄L_D

Composés	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$ imine	$\nu(\text{C}=\text{N})\text{py}$ + $\nu(\text{C}=\text{C})\text{py}$	$\nu(\text{O}-\text{H})$ de H ₂ O	$\nu(\text{ClO}_4)$ et $\delta(\text{ClO}_4)$ ou $\nu(\text{NO}_3)$
H ₄ L _D	1675	1634	1469 – 1585	-----	-----
[Cu(H ₄ L _D) ₂](ClO ₄) ₂ (D ₁)	1609	1571	1467 – 1548	-----	1081 et 621
[Zn(H ₄ L _D)(H ₂ O)](ClO ₄) ₂ (D ₂)	1649	1600	1465 -1545	3300	1071 et 620
[Mn(H ₄ L _D) ₂](ClO ₄) ₂ (D ₃)	1663	1620	1464 – 1549	-----	1073 et 618
[Co(H ₄ L _D)(NO ₃)(H ₂ O) ₂](NO ₃) (D ₄)	1637	1578	1455 – 1540	3227	1361, 1455, 1294 et 1026

La comparaison du spectre infrarouge du ligand avec ceux des complexes (Fig. 68 à Fig. 71) montre un déplacement vers les basses fréquences des bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ imine, et du squelette pyridine du ligand après coordination. Ces bandes apparaissent respectivement dans les régions 1609 - 1663 cm⁻¹, 1571 - 1620 cm⁻¹ et 1549 - 1464 cm⁻¹. Elles

sont pointées respectivement à 1675 cm⁻¹, 1634 cm⁻¹ et dans la région 1585 - 1469 cm⁻¹ sur le spectre du ligand libre. Ces déplacements indiquent la nature tridentate du ligand avec comme atomes donneurs l'atome d'oxygène du groupement carbonyle, les atomes d'azotes du groupement imine et pyridinine [27, 28]. La bande large d'intensité faible qui apparaît dans la région 3227 - 3300 cm⁻¹ sur les spectres des complexes D₂ et D₄ est due aux vibrations de valence de la molécule d'eau [29 - 31]. Outre les bandes caractéristiques du ligand et des molécules d'eau nous observons sur les spectres des complexes D₁, D₂ et D₃, deux bandes dans les régions 1073 - 1081 cm⁻¹ et 618 - 621 cm⁻¹. Elles sont caractéristiques d'un perchlorate libre [32- 34]. Sur le spectre du complexe D₄, nous notons quatre bandes à 1380 cm⁻¹, 1455 cm⁻¹, 1294 cm⁻¹ et 1026 cm⁻¹. La bande à 1361 cm⁻¹ est caractéristique d'un nitrate libre [35-38] alors que les bandes à 1455 cm⁻¹, 1294 cm⁻¹ et 1026 cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux vibrations $\nu_{as}(\text{NO}_2)$, $\nu_s(\text{NO}_2)$ et $\nu(\text{N}=\text{O})$ d'un nitrate coordinant. La valeur de la magnitude ($\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$) qui est de 161 cm⁻¹ indique que le nitrate lié est bidentate chélatant [39 - 42].

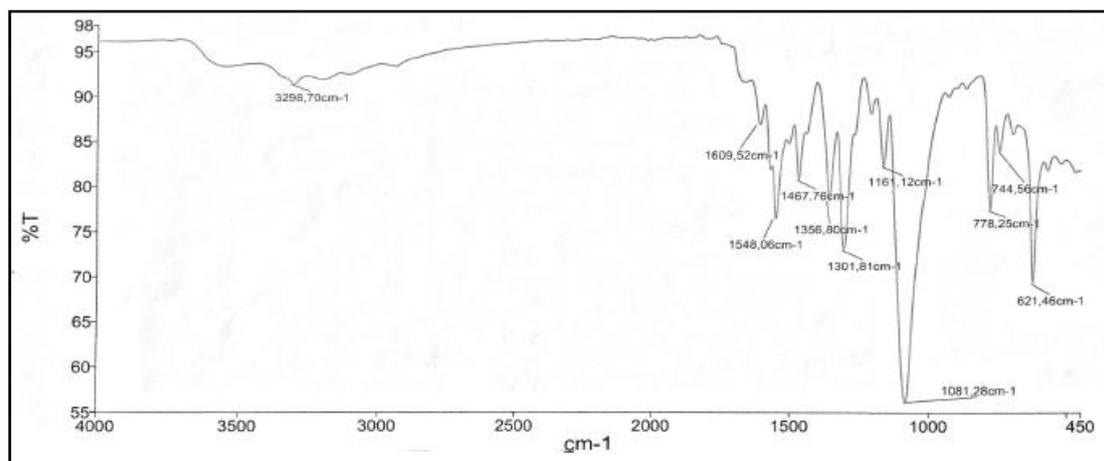


Figure 68 : Spectre infrarouge du complexe [Cu(H₄L_D)₂](ClO₄)₂ (D₁)

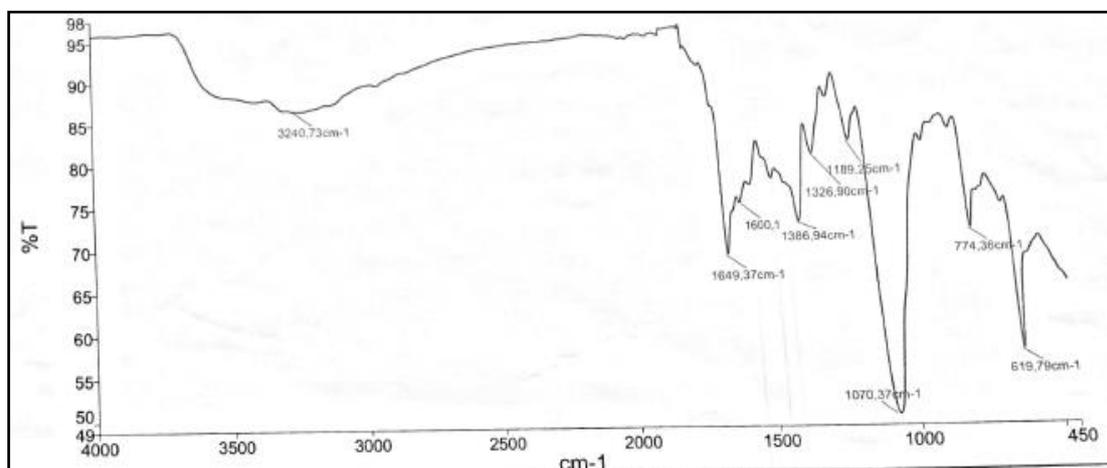


Figure 69 : Spectre infrarouge du complexe [Zn(H₄L_D)(H₂O)](ClO₄)₂ (D₂)

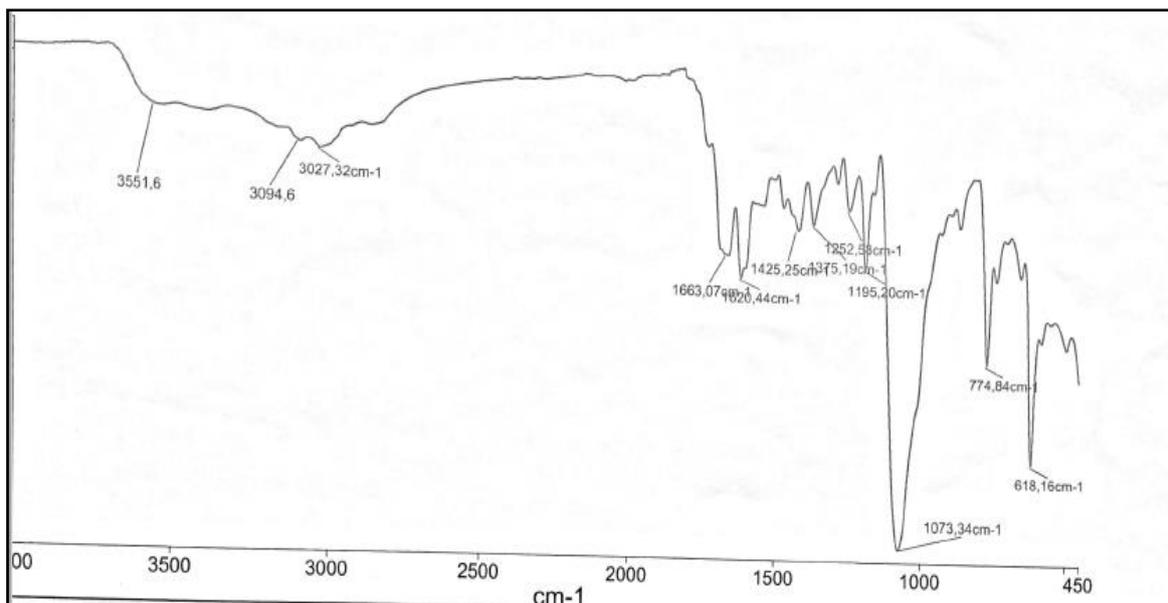


Figure 70 : Spectre infrarouge du complexe $[Mn(H_4L_D)] \cdot (ClO_4)_2$ (D_3)

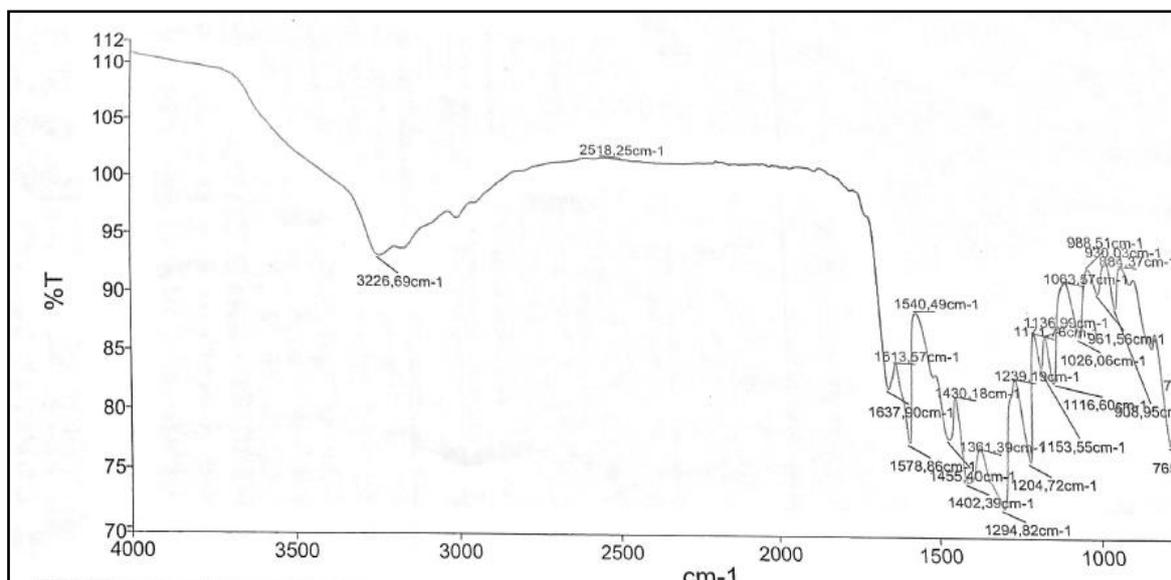


Figure 71 : Spectre infrarouge du complexe $[Co(H_4L_D)(NO_3)(H_2O)_2] \cdot (NO_3)$ (D_4)

✚ Etude conductimétrique des complexes du ligand H_4L_D

Les valeurs de la conductivité molaire des solutions millimolaires (10^{-3} mol. L^{-1}) de DMF des complexes D_1 , D_2 , D_3 et D_4 fraîchement préparées et quinze jours après sont consignées dans le tableau 39. Elles indiquent selon J. W. Geary [43] que les complexes D_1 , D_2 et D_3 sont des électrolytes de type 2 : 1 tandis que le complexe D_4 est un électrolyte de type 1 : 1. Ceci montre la présence de deux ions perchlorate libres dans les complexes D_1 , D_2 et D_3 et un nitrate libre dans le complexe D_4 . Ces résultats confirment les données infrarouges des complexes. Une très faible variation de la conductivité molaire est notée pour tous complexes au bout de quinze jours. Elle indique la stabilité des complexes dans le DMF.

Tableau 39 : Données conductimétriques des complexes dérivant du ligand H_4L_D

Complexe	Solution fraîche			15 jours après	
	T (°C)	Λ ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)	Electrolyte	T (°C)	Λ ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
$[\text{Cu}(\text{H}_4\text{L}_D)_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (D₁)	27,6	159,8	2 : 1	28,5	163,3
$[\text{Zn}(\text{H}_4\text{L}_D)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (D₂)	26,4	163,1	2 : 1	27,9	170,8
$[\text{Mn}(\text{H}_4\text{L}_D)_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (D₃)	26,8	174,9	2 : 1	28,7	178,2
$[\text{Co}(\text{H}_4\text{L}_D)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{NO}_3)$ (D₄)	27,2	83,1	1 : 1	26,7	87,3

Spectroscopie UV-visible et mesure magnétique à la température ambiante

Les données des spectres UV- visible et les moments magnétiques à température ambiante des complexes du ligand H_4L_D sont répertoriées dans le tableau 40.

Tableau 40 : Données UV-visible et mesure magnétique à température ambiante des complexes du ligand H_4L_D

Composé	Longueur d'onde (nm)	Attributions	μ_{eff} (MB)
$[\text{Cu}(\text{H}_4\text{L}_D)_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (D₁)	220, 325 et 359	$\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$	1,73
	420	TCLM	
	748	d \rightarrow d	
$[\text{Zn}(\text{H}_4\text{L}_D)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (D₂)	225 et 376	$n \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$	-
	460	TCLM	
$[\text{Mn}(\text{H}_4\text{L}_D)_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (D₃)	223 et 315	$\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$	5,72
$[\text{Co}(\text{H}_4\text{L}_D)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{NO}_3)$ (D₄)	255, 321 et 421	$n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ et TCLM	4,99
	530	d \rightarrow d	

Sur les spectres UV- visible des complexes **D₁** (*Fig. 72*), **D₂** (*Fig. 73*), **D₃** (*Fig. 74*), et **D₄** (*Fig. 75*), nous observons des bandes dans les régions [220 – 265] nm et [315 – 376] nm attribuées respectivement aux absorptions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ du ligand. Outre ces bandes de ligand, nous avons sur les spectres des complexes **D₁**, **D₂** et **D₄**, des absorptions à 420 nm, 460 nm et 421 nm respectivement qui sont assignées aux transferts de charge ligand-métal (TCLM).

Sur le spectre du complexe **D₁**, sort une bande large centrée à 748 nm. Elle est attribuée à la bande de transition d \rightarrow d d'un ion cuivre (II) dans un environnement octaédrique [44].

Le moment magnétique effectif du complexe vaut 1,76 MB. Cette valeur est voisine de 1,73 MB valable pour un ion de cuivre (II) libre.

Sur le spectre du complexe D_4 , apparaît une bande intense et large centrée à 530 nm correspondant à une transition $d \rightarrow d$ [45, 46]. La valeur du moment magnétique effectif de ce complexe qui est de 4,99 MB indique que le complexe D_4 correspond à un mononucléaire de cobalt (II) [44].

L'absence d'une transition $d \rightarrow d$ sur le spectre UV-visible corrélée à la valeur du moment magnétique effectif du complexe D_4 qui vaut 5,72 MB montre que l'ion de manganèse (II) de configuration d^5 est à spin fort dans un environnement octaédrique [47, 48].

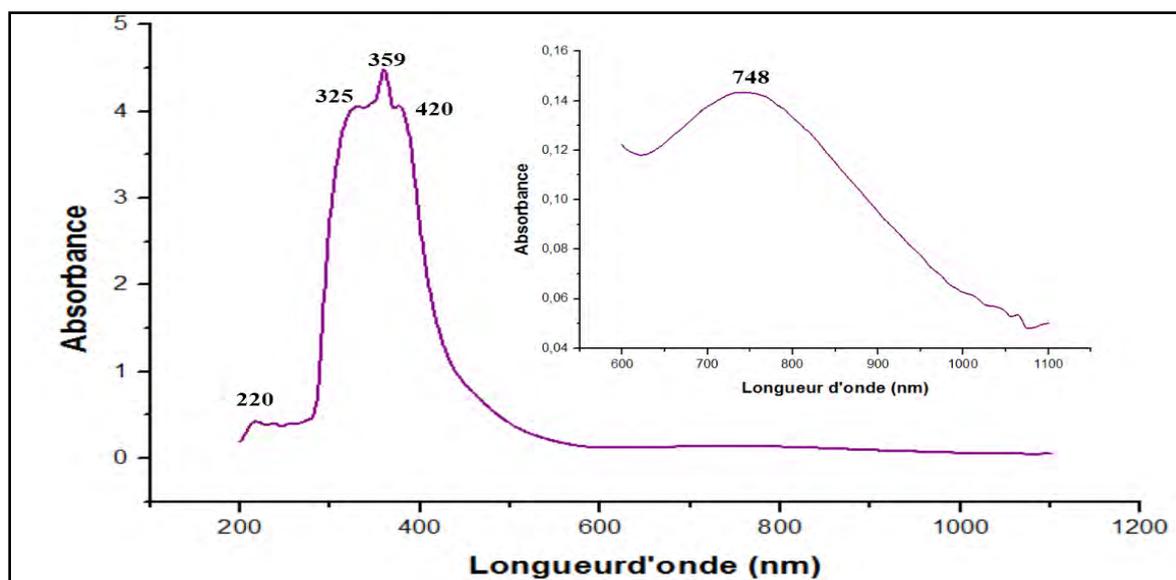


Figure 72 : Spectre UV-visible du complexe $[Cu(H_4L_D)_2] \cdot (ClO_4)_2 (D_1)$

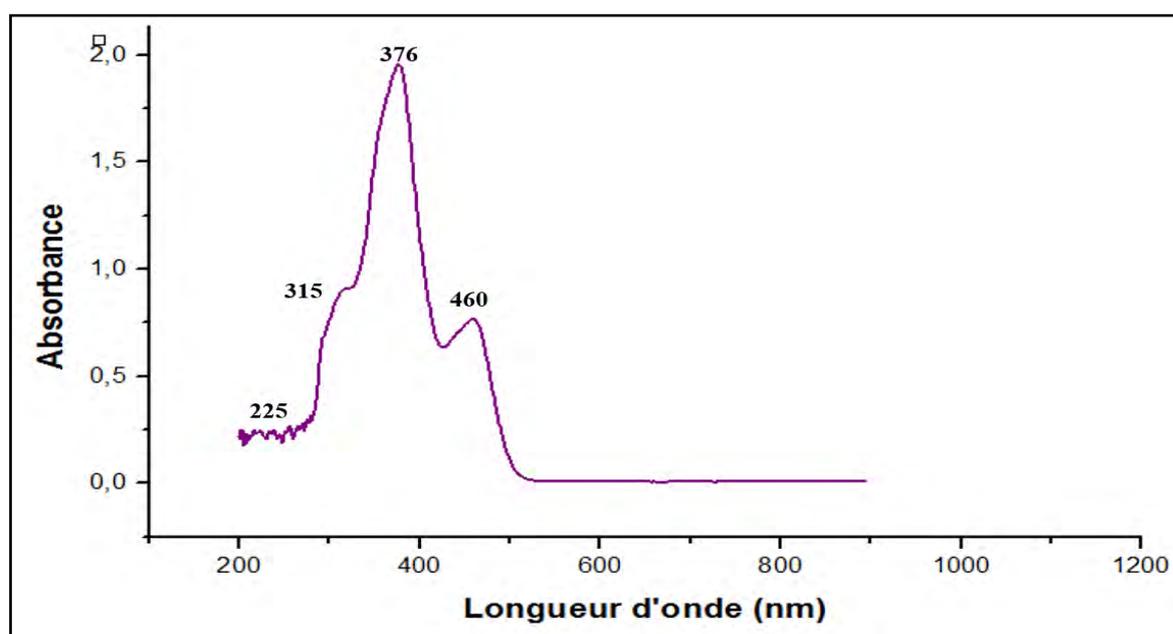


Figure 73 : Spectre UV-visible du complexe $[Zn(H_4L_D)(H_2O)] \cdot (ClO_4)_2 (D_2)$

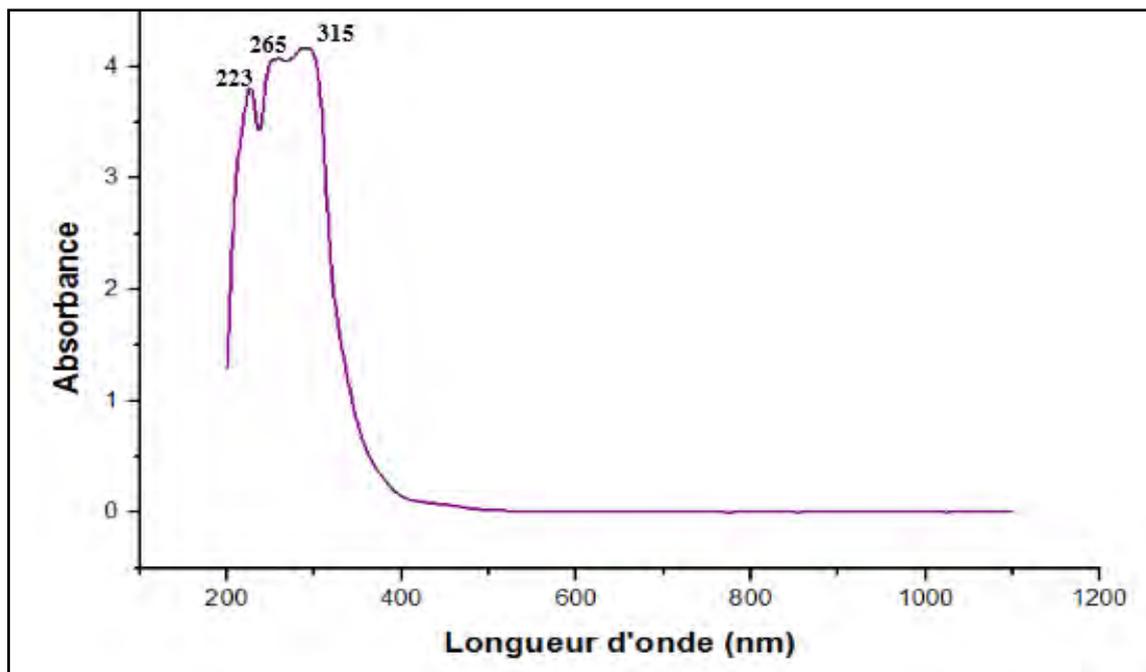


Figure 74 : Spectre UV-visible du complexe $[Mn(H_4L_D)] \cdot (ClO_4)_2 (D_3)$

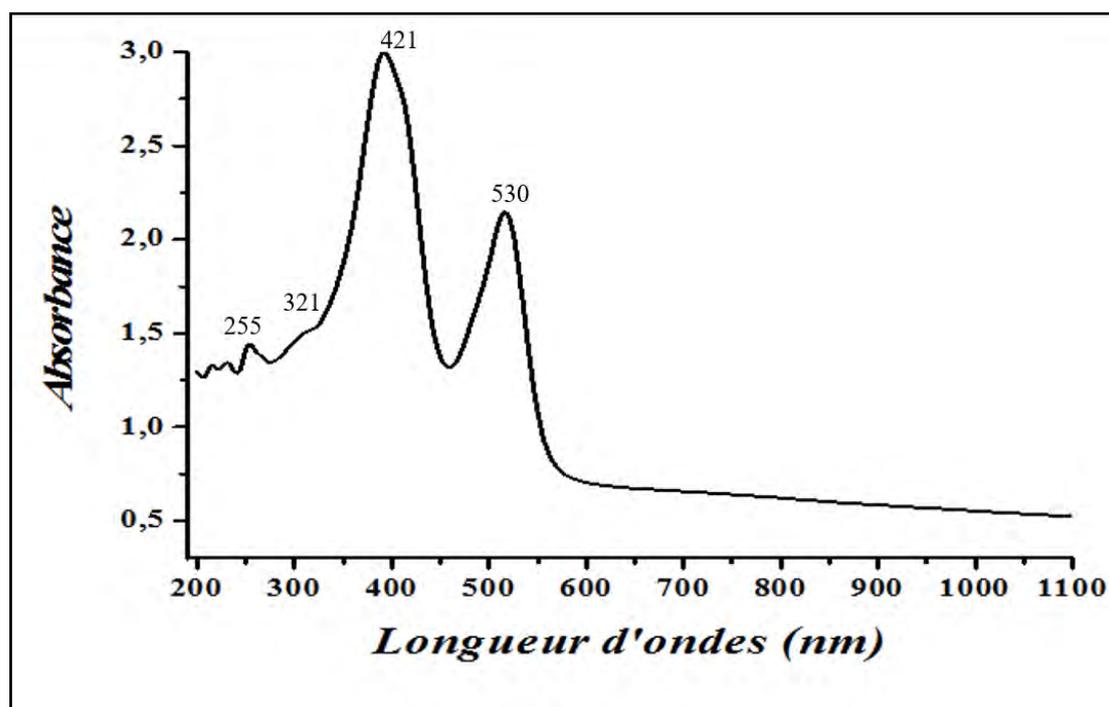
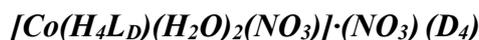


Figure 75 : Spectre UV-visible du complexe $[Co(H_4L_D)(NO_3)(H_2O)_2] \cdot (NO_3) (D_4)$

III.2.2. Etude cristallographique du complexe $[Co(H_4L_D)(H_2O)_2(NO_3)] \cdot NO_3$

Le composé $[Co(H_4L_D)(H_2O)_2(NO_3)] \cdot NO_3 (D_4)$ cristallise dans le système triclinique avec un groupe d'espace P-1. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 8,4248(2) \text{ \AA}$; $b = 8,7674(2) \text{ \AA}$; $c = 10,6885(2) (\text{ \AA})$; $\alpha = 82,151(2)^\circ$; $\beta = 86,273(2)^\circ$; $\gamma = 81,732(2)^\circ$ (Tab. 41).

Tableau 41 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe



Formule brute	C ₈ H ₁₃ CoN ₅ O ₁₀
Masse molaire (g \ mol)	398,16
Radiation (Mo K α) λ (Å)	0,71073
Température (K)	293,0
Forme, Couleur	Prisme, Orange
Dimension du cristal (mm)	0,34 x 0,22 x 0,1
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a ; b ; c (Å)	8,4248(2) ; 8,7674(2) ; 10,6885(2)
α ; β ; γ (°)	82,151(2) ; 86,273(2) ; 81,732(2)
Volume (Å ³)	773,14(3)
Z	2
ρ_{calc} (Mg.m ⁻³)	1,7102
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,171
F(000)	406,9
Angle θ pour la collecte	3,04 à 28,6
Indices h, k, l	-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -14 \leq l \leq 14
Nombre de réflexions collectées	29332
Nombre de réflexions Indépendant	3611
R _{int}	0,0274
T _{min} , T _{max}	0,763 ; 1,000
Données/restriction/paramètres	3611/0/219
GOF	1,070
Indices finaux R [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,0452, wR ₂ = 0,1264
Indices R (pour toutes données)	R ₁ = 0,0493, wR ₂ = 0,1300

La maille cristalline du complexe **D₄** contient deux unités asymétriques (Z = 2). Chaque unité asymétrique est composée d'un ion de cobalt (II), d'une molécule du ligand, d'un ion nitrate bidentate chélatant, de deux molécules d'eau coordinantes et d'un ion nitrate libre. Le ligand est tridentate avec comme atomes donneurs l'atome d'oxygène du groupement carbonyle et les atomes d'azotes de la fonction imine et du noyau pyridine. L'ion

de cobalt (II) est logé dans un site de coordination N₂O₅ avec un environnement bipyramide pentagonal (Fig. 76).

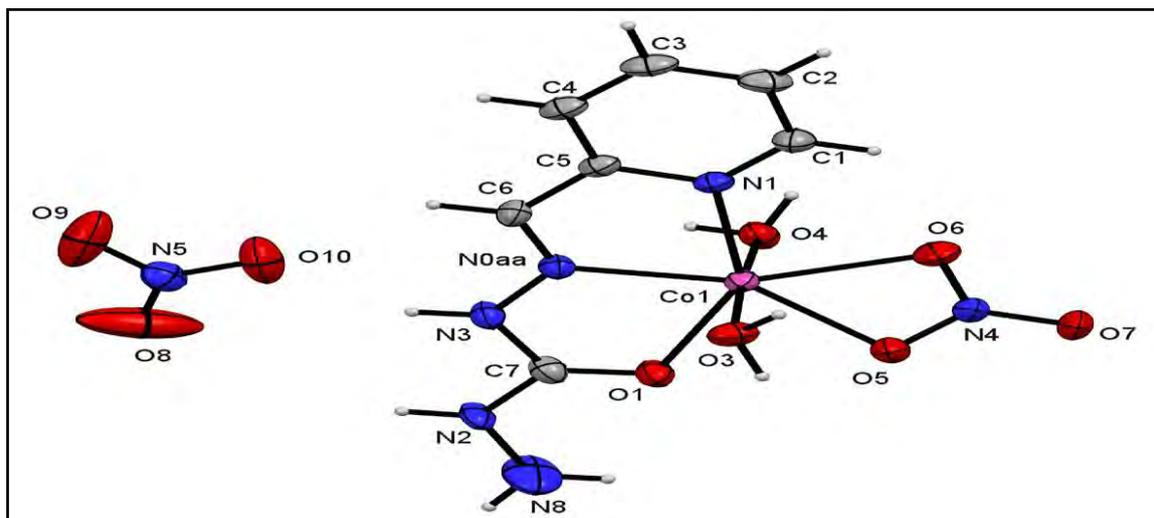


Figure 76 : Structure cristalline du complexe $[Co(H_4L_D)(H_2O)_2(NO_3)] \cdot NO_3$ (D_4)

Le plan équatorial autour de l'ion Co(II) est constitué par les trois atomes donneurs du ligand et les deux atomes d'oxygène du groupement nitrate (NO_3^-) chélatant. Les positions apicales sont occupées par les deux atomes d'oxygène des molécules d'eau. Les angles formés entre les atomes en position équatoriale et l'ion Co(II) N0aa—Co1—O1, N0aa—Co1—N1, N1—Co1—O6, O5—Co1—O1 et O5—Co1—O6 valent respectivement 71,50 (8) °, 74,30 (8) °, 82,65°, 75,71° et 55,96 (8) ° (Tab. 42). La somme de ces angles égale à 360,12 ° est proche de 360 °. L'angle O4—Co1—O3 entre les positions axiales est de 175,31° (Tab. 42). Nous notons une grande disparité entre ces angles et une déviation par rapport aux angles de valence idéaux pour une bipyramide pentagonale régulière (72 ° et 180 °). Toutes ces valeurs montrent que la géométrie autour de l'ion Co(II) est une bipyramide pentagonale fortement déformée (Fig. 77).

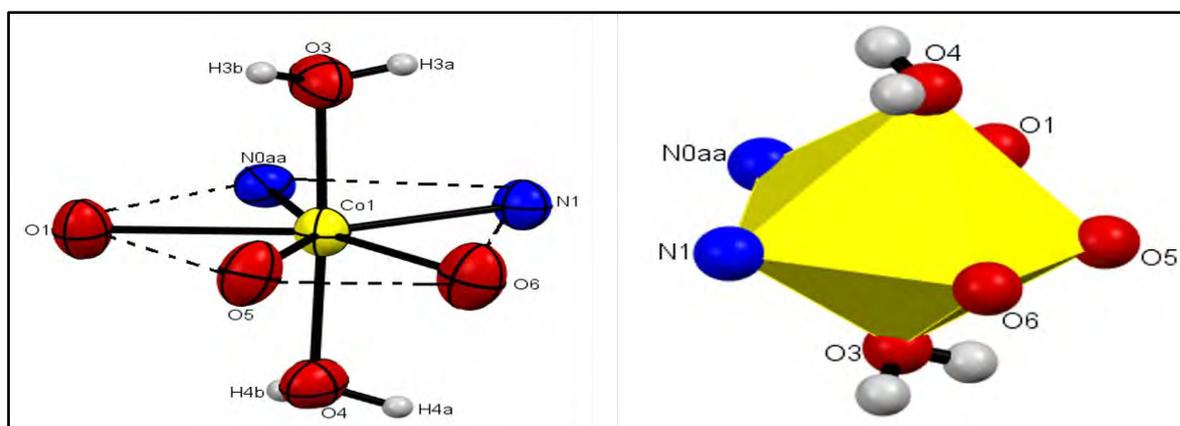


Figure 77 : polyèdre de coordination autour de l'ion de cobalt (II) pour le complexe D_4

Les distances interatomiques entre les atomes coordinants et l'ion cobalt (II) sont :

Co1—O1, Co1—O3, Co1—O4, Co1—O4, Co1—O6, Co1—O6 et Co1—N0aa sont respectivement 2,267(2) Å, 2,104(2) Å, 2,092(2) Å, 2,212(2) Å, 2,298(3) Å, 2,192(2) Å et 2,119(2) Å (**Tab. 43**). L'analyse de ces longueurs de liaison montre que les distances équatoriales sont plus longues que celles apicales. Ceci a été observé avec le complexe dinucléaire de manganèse (II) heptacoordiné du ligand H₄L_C.

Dans la maille cristalline (**Fig. 78**), les différentes molécules sont reliées par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O...H—O et O...H—N. Le type O...H—O s'établit d'une part entre une molécule d'eau coordinante (donneur de proton) et une molécule d'eau libre (accepteur de proton) et d'autre part entre une autre molécule d'eau libre et un ion nitrate via son atome d'oxygène. Le type O...H—N s'établit entre le groupement hydrazino (—NH—NH₂) et le groupement nitrate libre via son atome oxygène. Outre les liaisons hydrogène intermoléculaires, nous observons une interaction de type $\pi \rightarrow \pi$ entre les noyaux pyridine distants de 3,560 Å (**Fig. 79**). Ces liaisons hydrogène intermoléculaires et la présence de l'interaction $\pi \rightarrow \pi$ assurent la stabilité du cristal.

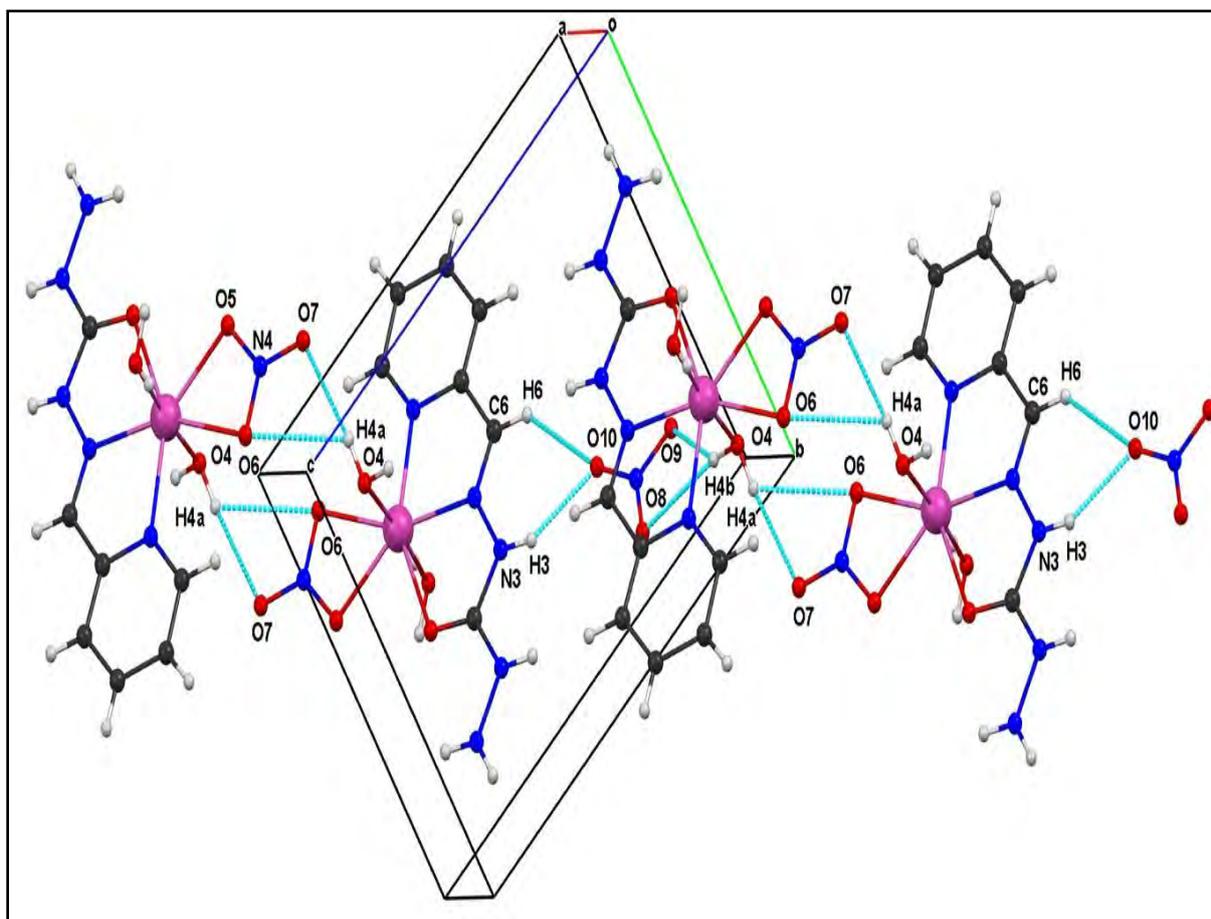


Figure 78 : Liaisons hydrogène intermoléculaires dans la maille cristalline du complexe D₄

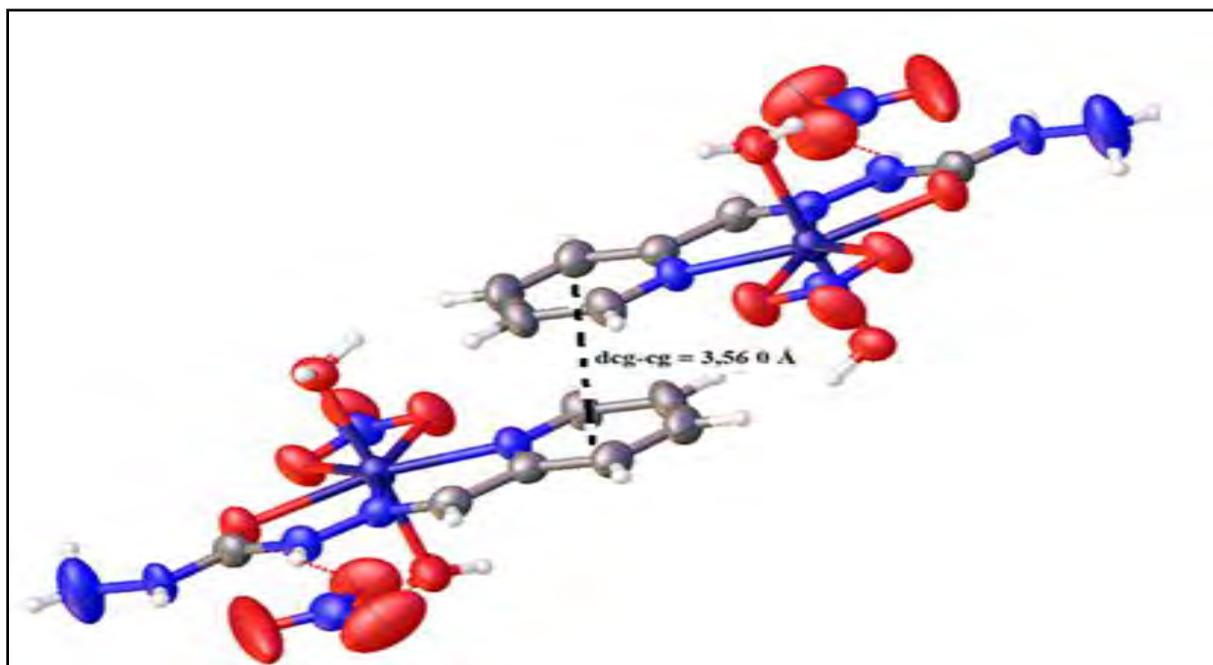


Figure 79 : Interaction de type $\pi \rightarrow \pi$ entre deux unités asymétriques de la structure cristalline du complexe D_4

Tableau 42 : Angles (°) sélectionnées pour la structure du complexe D_4

Liaisons	Angles	Liaisons	Angles
O3—Co1—O1	89,79 (8)	N0aa—Co1—O1	71,50 (8)
O4—Co1—O1	87,90 (8)	N0aa—Co1—O3	89,51 (9)
O4—Co1—O3	175,31 (8)	N0aa—Co1—O4	93,63 (8)
O5—Co1—O1	75,71 (8)	N0aa—Co1—O5	147,14 (8)
O5—Co1—O3	88,23 (9)	N0aa—Co1—O6	156,90 (9)
O5—Co1—O4	87,24 (9)	N0aa—Co1—N1	74,30 (8)
O6—Co1—O1	131,55 (8)	N1—Co1—O1	145,80 (8)
O6—Co1—O3	91,92 (10)	N1—Co1—O3	89,45 (8)
O6—Co1—O4	86,56 (9)	N1—Co1—O4	94,75 (8)
O6—Co1—O5	55,96 (8)	N1—Co1—O5	138,42 (8)
N1—Co1—O6	82,65 (8)		

Tableau 43 : Longueurs de liaison (Å) sélectionnées pour la structure du complexe D₄

Liaisons	Angles	Liaisons	Angles
Co1—O1	2,267 (2)	N0aa—N3	1,355 (3)
Co1—O3	2,104 (2)	N0aa—C6	1,273 (4)
Co1—O4	2,092 (2)	N3—H3	0,8600
Co1—O5	2,212 (2)	N3—C7	1,358 (4)
Co1—O6	2,298 (3)	N2—C7	1,317 (3)
Co1—N1	2,192 (2)	O1—C7	1,214 (3)
Co1—N0aa	2,119 (2)	N2—N8	1,438 (5)

Tableau 44 : Liaisons hydrogène (Å, °) pour la structure du complexe D₄

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O4-H4a...O7vi	0,851(9)	2,053	2,902	174,24
O4-H4a...O6vi	0,851(9)	2,687	3,220	122,02
O4vi-H4a...O7	0,851(9)	2,053	2,902	174,24
O4vi-H4a...O6	0,851(9)	2,687	3,220	122,02
O4-H4b...O8	0,851(9)	2,381	3,194	160,27
O4-H4b...O9	0,851(9)	2,173	2,911	145,53
N3vii-H3...O10	0,860(3)	2,088	2,846	146,61
C6vii-H6...O10	0,929(3)	2,286	3,045	138,49

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

III.2.3. Structures proposées pour les complexes D₁, D₂ et D₃

Sur la base des données spectroscopiques (infrarouge, UV – visible), conductimétriques et magnétiques à température ambiante, les conclusions suivantes ont été tirées :

- ✓ Le ligand est tridentate (NNO) avec comme atomes donneurs l'atome d'oxygène du groupement carbonyle et les atomes d'azote de la fonction imine et du noyau pyridine.
- ✓ Tous les trois complexes sont des électrolytes de type 2 : 1 (deux perchlorates libres dans chaque complexe).
- ✓ Tous les complexes sont mononucléaires.

- ✓ L'environnement autour des ions Cu(II) et Mn(II) respectivement dans les complexes **D₁** et **D₃** est un octaédre. Pour le complexe **D₂**, l'environnement autour de Zn(II) est tétraédrique.

Les structures proposées sont schématisées ci-dessous.

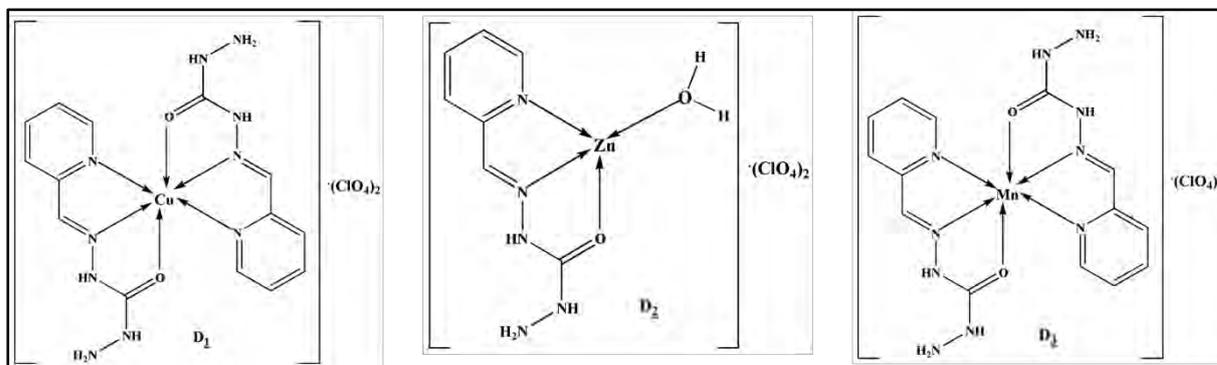


Schéma 36 : Structures proposées des complexes **D₁, **D₂** et **D₃****

III.3. Etude des propriétés magnétiques du complexe [Mn₂(H₄L_C)₂(H₂O)₂] · 4Cl

Les figures 80, 81 et 82 décrivent le comportement magnétique du complexe [Mn(H₂L_A)₂(H₂O)₄]Cl₄.

L'allure de la courbe χT en fonction de la température (**Fig. 81**) montre l'existence de deux transitions spin aux températures $T = 80$ K et $T = 160$ K. La valeur du produit χT à la température ambiante ($\chi T = 8,125$ ému.mol⁻¹. K) est inférieure à celle attendue pour deux ions de manganèse (II) sans interaction magnétique. Ceci indique la présence d'interaction magnétique entre les ions de Mn(II). Cette valeur reste presque constante jusqu'à 200 K. En dessous de cette température, le produit χT décroît légèrement jusqu'à atteindre une valeur de 6,525 ému.mol⁻¹.K à 160 K. Elle montre la nature antiferromagnétique du couplage et la première transition spin. Ensuite il reste presque constant jusqu'à la température de 110 K. Au-delà de cette valeur, le produit χT décroît à nouveau jusqu'à atteindre une nouvelle valeur égale à 5,518 ému.mol⁻¹.K à 80 K montrant la deuxième transition spin. A partir de cette température, on note encore la diminution de la valeur de χT avec le refroidissement jusqu'à $T = 2$ K. La valeur de χT à 2 K égale à 0,222 ému.mol⁻¹.K indique le dépeuplement du premier l'état excité au profit de l'état fondamental non magnétique et une interaction entre-chaine à basse température.

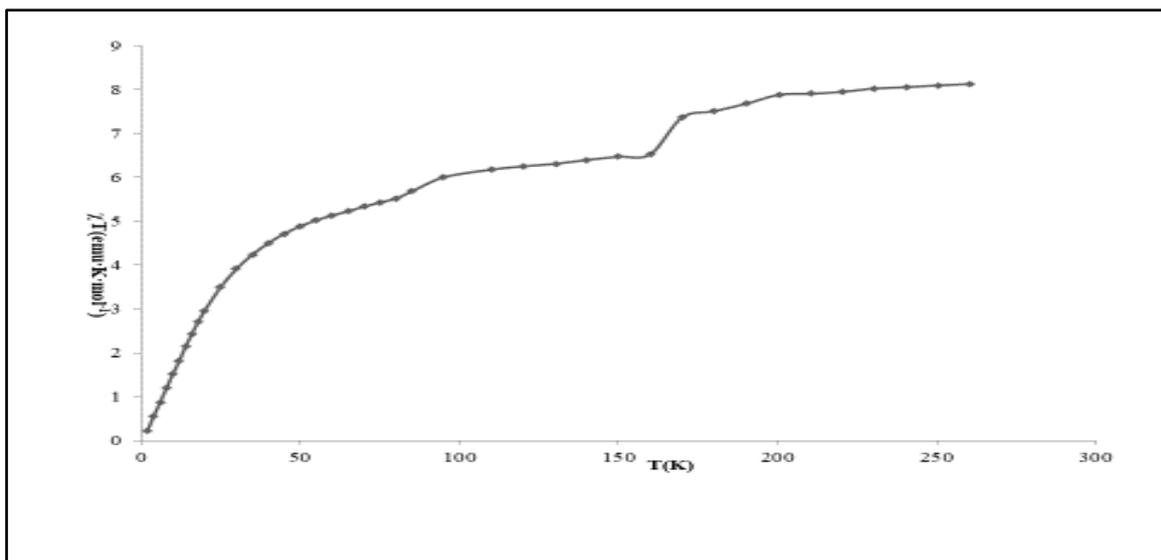


Figure 80 : Variation du produit χT en fonction de la température pour le complexe C₁

Pour mieux visualiser l'existence des transitions de spin, nous avons enregistré la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (Fig. 82). Sur l'allure de cette courbe, nous observons trois segments dans la gamme de température 2 à 300 K. Ces cassures à $T = 80$ et $T = 160$ illustrent les deux transitions spin observées.

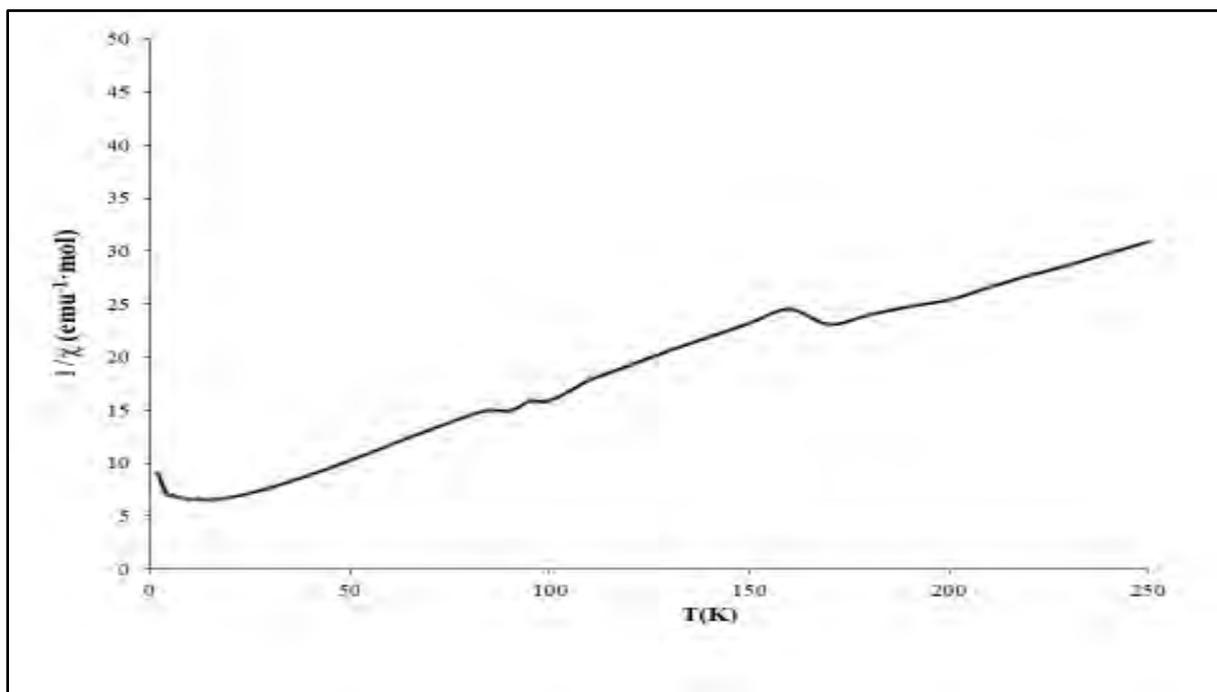


Figure 81 : Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le complexe C₁

L'apparition d'un maximum sur la courbe de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (Fig. 82) à la température $T = 12$ K indique la présence d'une forte interaction magnétique entre les deux ions manganèse (II).

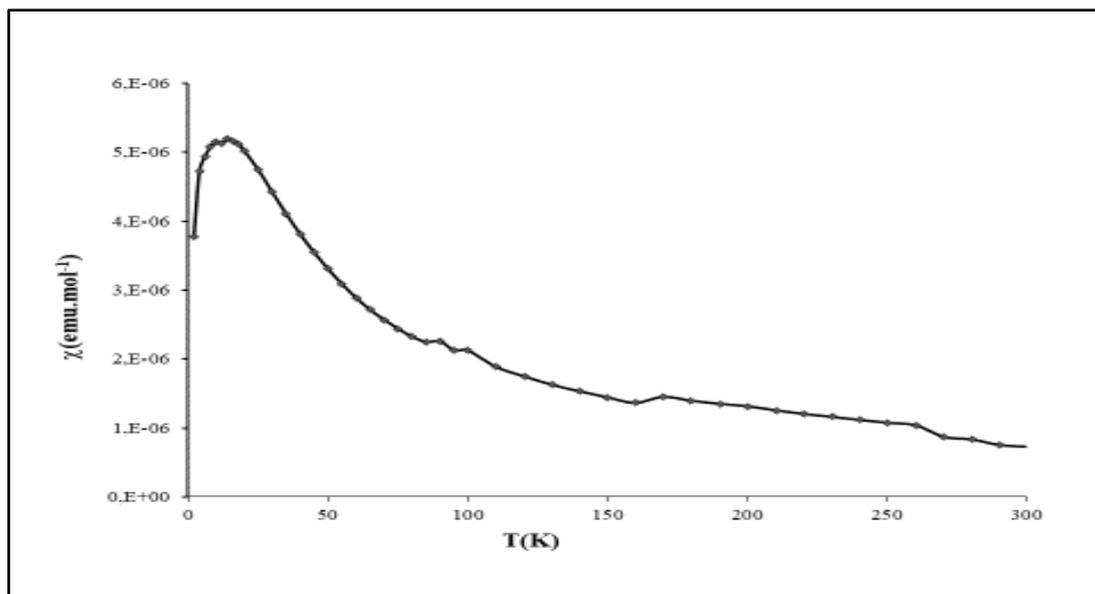


Figure 82 : Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le complexe C_1

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, deux séries de complexes de métaux 3d ont été synthétisés à partir des ligands monocarbonohydrizides (H_4L_C et H_4L_D) et des sels métalliques $MX_2 \cdot 6H_2O$ ($M = Mn, Cu, Zn$ et Co ; $X = Cl^-, NO_3^-$ et ClO_4^-) en milieu alcoolique. Les réactions ont été effectuées sous agitation à la température ambiante pour une durée d'une heure. Les solutions filtrées et placées en évaporation lente donnent des cristaux jaunes et marrons respectivement pour les complexes $[Mn_2(H_4L_C)_2(H_2O)_2] \cdot 4Cl$ (C_1) et $[Co(H_4L_D)(H_2O)_2(NO_3)] \cdot NO_3$ (D_4). Les complexes isolés sont caractérisés par différentes techniques telles que la spectrométrie de masse, l'infrarouge, l'UV – visible, les mesures magnétiques et conductimétriques.

L'analyse par la diffraction des rayons X a montré que le complexe $[Mn_2(H_4L_C)_2(H_2O)_2]Cl_4$ (C_1) est un dinucléaire tandis que le complexe $[Co(H_4L_D)(H_2O)_2(NO_3)] \cdot (NO_3)$ (D_4) est un mononucléaire. Dans le dimère $[Mn_2(H_4L_C)_2(H_2O)_2]Cl_4$, chaque ligand est tétradentate (NNNO) et chélatant alors que dans le complexe $[Co(H_4L_D)(H_2O)_2(NO_3)] \cdot (NO_3)$, il est tridentate (NNO). Les distances interatomiques des groupements carbonyles égales respectivement à 1,2433 (16) Å (O1—C1) et 1,2414 (3) Å (O1—C7) dans les complexes C_1 et D_4 montrent que les ligands H_4L_C et H_4L_D gardent leur forme amide après complexation. L'environnement bipyramide à base pentagonale observé autour des ions Mn(II) et Co(II) est peu fréquent pour les complexes de métaux de transition trouvés dans la littérature. La formation des complexes cationiques $[Mn_2(H_4L_C)_2(H_2O)_2]^{4+}$ et $[Co(H_4L_D)(H_2O)_2(NO_3)]^+$ est confirmée par les mesures

conductimétriques indiquant des électrolytes de type 4 : 1 et 1 : 1 respectivement. Les ions Mn(II) sont reliés par des ponts μ -Oxo. L'étude des propriétés magnétiques à température variable du complexe **C₁** montre la présence de deux transitions de spin aux températures T = 80 K et T = 160 K et un couplage antiferromagnétique entre les ions métalliques Mn(II).

Référence :

- [1] A. Bacchi, M. Carcelli, P. Pelagatti, C. Pelizzi, G. Pelizzi, F. Zani, *J. Inorg. Biochem.*, **75**, (1999), 123 – 133.
- [2] M. M. Sow , *thèse unique*, Universsité Cheikh Anta Diop de Dakar (UCAD), **Sénégal**, (2014), 99-103.
- [3] R. Kothari, B. Sharma, *Orient. J. Chem.*, **26**, (2010), 1577 – 1579.
- [4] H. F. Abd El-Halim, G. G. Mohamed, E. A. M. Khalil, *J. Mol. Struct.*, **1146**, (2017), 153-163.
- [5] G. G. Mohamed, M. M. Omar, A. M. M. Hindy, *Spectrochim. Acta A*, **62**, (2005), 1140-1150.
- [6] J. M. Sece, M. Quiros, M. J. G. Garmendia, *Polyhedron*, **19**, (2000), 1005-1013.
- [7] K. Roztocki, D. Matoga, W. Nitek, *Inorg. Chim. Acta*, **448**, (2016), 86-92.
- [8] J. E. Philip, S. A. Antony, S. J. Eeettinilkunnathil, M. R. P. Kurup, M. P. Velayudhan, *Inorg. Chim. Acta*, **469**, (2018), 87-97.
- [9] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination compounds*, 3rd ed., Wiley- interscience, **New York**, (1978).
- [10] N. Raman, Y. P. Raja, A. Kulandaisamy, *Proc.-Indian Acad. Sci., Chem. Sci.*, **113(3)**, (2001), 183-189.
- [11] D. Lo, P. A. Gaye, I. E. Thiam, A. H. Barry, A. S. Salla, M. Gaye, P. Retailleau, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, **042**, (2016), 43- 51.
- [12] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, (1971), 85-122.
- [13] N. M. Hosny, *Can. J. Anal. Sci. Spectros.*, **53(1)**, (2008), 12.
- [14] J. Yusnita, S. Puvaneswary, H. Mohd. Ali, W. T. Robinson, T. Kwai-Lin, *Polyhedron*, **28**, (2009), 3050 –3054.
- [15] M. Sarr, M. Diop, E. I. Thiam, A. H. Barry, M. Gaye, P. Retailleau, *Acta Cryst.*, **E74**, (2018), 450 – 453.
- [16] J. Brudenell, L. Spiccia, E. R. T. Tiekling, *Inorg. Chem.*, **35**, (1996), 1974-1979.
- [17] M. A. Ali, A. H. Mirza, F. H. Bujang, M. H. Hamid, P. V. Bernhardt, *Polyhedron*, **25**, (2006), 3245-3252.
- [18] E. I. Thiam, F. Tamboura, M. Gaye, A. S. Sall, A. H. Barry, *Acta Cryst.*, **E64**, (2008), 876.

- [19] M. A. Ali, A. H. Mirza, F. H. Bujang, M. H. Hamid, P. V. Bernhardt, *Polyhedron*, **25(17)**, (2006), 3245-3252.
- [20] A. Golobic, L. Ozbolt, F. Pohleven, I. Leban, P. Segedin, *Acta Chim. Slov.*, **53**, (2006), 238 – 244.
- [21] N. Raman, S. Ravichandran, C. Thangaraja, *J. Chem. Sci.*, **116(4)**, (2004), 215-219.
- [22] A. B. P. Lever, *Inorg. Electronic spectroscopy, 2nd ed. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam* (1984), 553.
- [23] P. S. N. Reddy, B. V. Agarwal, *Inorg. Met.-Org. Chem.*, **17(6)**, (1987), 585-594.
- [24] M. Mikuriya, K. Nakadera, T. Kotera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, (1996), 399-405.
- [25] Z. He, Z.-M. Wang, S. Gao, C.-H. Yan, *Inorg. Chem.*, **45(17)**, (2006), 6694-6705.
- [26] G. Mahmoudi, A. A. Khandar, J. K. Zareba, M. J. Bialek, M. S. Gargari, M. Abedi, G. Barandika, D.V. Derveer, J. Mageu, *Inorg. Chim. Acta*, **429**, (2015), 1-14.
- [27] L. Rigamonti, A. Forni, *Inorg. Chim. Acta*, **473**, (2018), 216-222.
- [28] A. Z. El-Sonbati, M. A. Diab, A. A. El-Bindary, G. G. Mohamed, S. M. Morgan, *Inorg. Chim. Acta*, **430**, (2015), 96-107.
- [29] W. T. Carnall, S. Siegel, J. R. Ferrano, B. Tani, E. Gebert, *Inorg. Chem.*, **12**, (1973), 560-564.
- [30] M. M. Radanović, M. V. Rodić, L. S. Vojinović-Ješić, S. Armaković, S. J. Armaković, V. M. Leovac, *Inorg. Chim. Acta.*, **473**, (2018), 160-168.
- [31] A. Bartyzel, A. A. Kaczor, *Polyhedron*, **139**, (2018), 271-281.
- [32] M. Dieng, A. H. Barry, M. Gaye, A. S. Sall, P. Perez-Lourido, L. Valencia-Matarrenz, *Acta Cryst., Sect. E*, **67**, (2011), 830-831.
- [33] N. Smrecki, V. Stilinović, O. Jović, B. M. Kukovec, Z. Popović, *Inorg. Chim. Acta.*, **462**, (2017), 57-63.
- [34] E. S. Avrahama, O. Flekera, L. Benisvya, L. Oakesb, C. L. Pintb, G. D. Nessima, *J. Solid State Chem.*, **253**, (2017), 21-28.
- [35] F. J. Barros-García, F. Luna-Giles, M. A. Maldonado-Rogado, E. Vin˜uelas-Zahı˜nos, *Polyhedron*, **24**, (2005), 2972-2980.
- [36] M. Diop, E. I. Thiam, F. B. Tamboura, A. Sy, M. Diallo, P. A. Gaye, M. L. Gaye, *J. Sci. Technol.*, **6**, (2008), 46 - 55.
- [37] S. A. Mousavi, M. Montazerzohori, A. Masoudiasl, G. Mahmoudi, J. M. White, *Ultrason. Sonochem.*, **46**, (2018), 26-35.

- [38] A. Sy, A. H. Barry, F. B. Amor, A. Driss, M. Gaye, A. S. Sall, *Acta Cryst., Sect. E*, **65**, (2009), 1238.
- [39] A. Gorczyński, D. Marcinkowski, M. Kubicki, M. Löffler, M. Korabik, M. Karbowiak, P. Wiśniewski, C. Rudowiczand, V. Patroniak, *Inorg. Chem. Front.*, **5(3)**, (2018), 605-618.
- [40] Y. J. Dong, J. C. Ma, L.-C. Zhu, W.-K. Dong, Y. Zhang, *J. Coord. Chem.*, **70(1)**, (2016), 103-115.
- [41] X. Q. Song, L. Wang, Q. F. Zheng, W. S. Liu. *Inorg. Chim. Acta*, **391**, (2012), 171-178.
- [42] X. Q. Song, G. Q. Cheng, X. R. Wang, W. Y. Xu, P. P. Liu, *Inorg. Chim. Acta*, **425**, (2015), 145-153.
- [43] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, (1971), 81.
- [44] M. S. Nair, D. Arish, J. Johnson, J. Saudi, *Chem. Soc.*, **20**, (2016), 591- 598.
- [45] M. Bîrzescu, M. Niculescu, R. Demetri, O. Carp, E. Segal, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **96(3)**, (2009), 979-986.
- [46] J. Marmur, *J. Mol. Biol.*, **3**, (1961), 208-2018.
- [47] R. Carballo, B. Covelo, E. G. Martinez, E. M. V. Lopez, A. Castiñeiras, J. Niclós, *Polyhedron*, **22**, (2003), 1052-1053.
- [48] S. F. A. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, (1996).

**Chapitre IV. SYNTHÈSE ET ÉTUDE DES COMPLEXES
DE MÉTAUX DE TRANSITION DÉRIVANT
DES LIGANDS DICARBONOHYDRAZONES
SYMÉTRIQUES**

I. Introduction

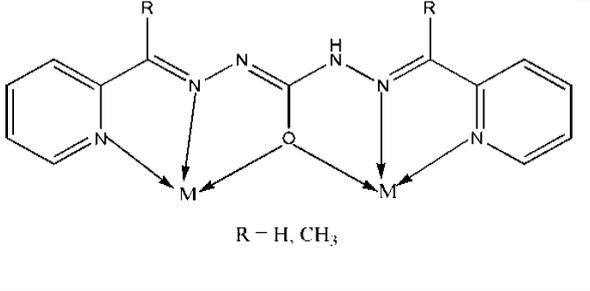
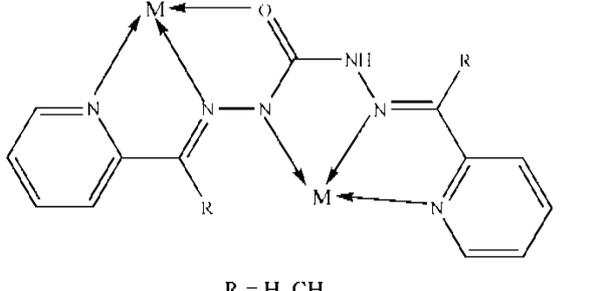
Les dicarbohydrazones symétriques constituent une classe importante de composés qui ont retenu l'attention de beaucoup de chercheurs ces dernières années. Ils présentent souvent une activité biologique qui est accrue après complexation avec certains métaux de transition 3d [1, 2]. Ils peuvent se coordiner aux métaux de transition de manière tridentate, pentadentate ou hexadentate [3, 4], aussi bien sous la forme cétonique ou énolique [5]. Ils peuvent aussi adopter une configuration S-cis-énol ou S-trans au sein des complexes. Son comportement hexadentate se manifeste lorsqu'il est dans la configuration S-trans conduisant en général à la formation d'un complexe dinucléaire avec un pont μ -N-N. Les sites donneurs des ligands impliqués généralement dans ces types de complexes sont : les deux atomes d'azote imines, les deux atomes d'azote pyridines, l'atome d'oxygène du groupement carbonyle et un des atomes d'azote du groupement hydrazine. Ce comportement des ligands est observé dans la littérature pour des complexes dinucléaires de cuivre (II) [6]. L'étude des propriétés magnétiques de ces derniers révèle une forte interaction antiferromagnétique entre les deux ions Cu(II). La valeur de l'angle dièdre (angle formé par deux plans contenant les ions Cu^{2+}) proche de 180° pourrait expliquer le fort couplage antiferromagnétique [6].

Durant ces dernières décennies beaucoup de travaux ont été menés sur les ligands dicarbohydrazones symétriques par de nombreux groupes de recherche. Ils sont utilisés comme précurseurs dans la préparation de nouveaux édifices métallomacrocycliques par auto-assemblage. Parmi les architectures recensées, les grilles carrées et rectangles sont très fréquentes. Au sein de ces complexes, les ions métalliques sont reliés par des ponts μ -hydrazino et ou μ -oxo [4, 7-11]. La formation des liaisons de coordination dans ces types d'architectures implique deux atomes d'azote imines, deux atomes d'azote pyridines et un atome d'oxygène du groupement carbonyle. Ces complexes grilles s'associent par différentes interactions faibles pour donner des édifices supramoléculaires. Les potentielles applications de ces composés dans les domaines tels que le magnétisme moléculaire [12-16], l'optique [17] et la catalyse [2] sont rapportées dans la littérature.

Dans le but de préparer des complexes polynucléaires en particulier les complexes grilles carrées et rectangles, nous avons utilisé comme précurseurs les ligands H_2L_A et H_2L_B qui sont obtenus en suivant les procédures décrites dans le chapitre II. A partir de ces composés, treize (13) complexes ont été synthétisés en utilisant la méthode d'auto-assemblage. Les propriétés magnétiques à température variable de cinq (05) complexes polynucléaires sont étudiées.

Les propriétés fluorescentes d'un complexe tétranucléaire grille carrée de zinc(II) sont également rapportées.

Tableau 45 : Modes de coordination des ligands dicarbohydrazones symétriques synthétisés (chapitre II)

Schéma de coordination	Nature du ligand
 <p>R - H, CH₃</p>	Pentadentates, monodéprotoné et cis -énol
 <p>R - H, CH₃</p>	hexadentate, monodéprotoné et S- trans

II. Partie expérimentale

II.1. Synthèse des complexes de métaux de transition 3d à partir du ligand H₂L_A

Mode opératoire général :

Les complexes sont synthétisés dans le rapport 1 / 1 : Ligand / Sel métallique de transition.

Le mode opératoire général consiste à introduire dans un ballon de 100 mL contenant 10 mL de méthanol, 200 mg (0,676 mmol) de H₂L_A. On y ajoute sous agitation à la température ambiante, 5 mL d'une solution de méthanol contenant 0,676 mmol de sel métallique de transition préalablement préparée. Le mélange est agité pendant une heure à la température ambiante. On obtient des solutions limpides pour tous les complexes qui sont ensuite filtrées et placées en évaporation lente. Pour le complexe A₄, 5 mL d'une solution de méthanol contenant du NaCl (0,676 mmol) est ajoutée. Le mélange obtenu est maintenu sous

agitation à la température ambiante pendant une heure. Après filtration la solution est placée en évaporation lente.

Dans un intervalle de deux (02) à quatre (04) semaines, les filtrats de tous les complexes ont donné des cristaux de même couleur que les solutions obtenues. La diffraction des rayons X nous a permis d'élucider la structure cristalline de chaque complexe.

Tableau 46 : Aspects, Rendements et points de fusion des complexes du ligand H_2L_A

Sels métalliques	Complexe / Reference	Aspect	Rdt (%)	PF (°C)
MnCl ₂ ·6H ₂ O	[Mn(H ₂ L _A)H ₂ OCl ₂] / (A₁)	Solution jaune	74,12	> 280°C
CuCl ₂ ·6H ₂ O	[Cu ₂ (HL _A)(H ₂ O)Cl ₃]·2H ₂ O / (A₂)	Solution verte	64,79	> 280°C
CoCl ₂ ·6H ₂ O	[Co ₂ (HL _A) ₂ (μ-OH)]Cl ₃ ·6H ₂ O / (A₃)	Solution marron	81,36	> 280°C
Cu(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	[Cu ₄ (HL _A) ₂ Cl(H ₂ O) ₃ (ClO ₄) ₅]·4H ₂ O·0,2(CH ₃ OH) (A₄)	Solution verte	59,46	> 280°C
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	[Zn ₄ (HL _A) ₄](NO ₃) ₄ ·2H ₂ O / (A₅)	Solution jaune	61,04	> 280°C
Zn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	[Zn ₄ (HL _A) ₄](ClO ₄) ₄ ·2H ₂ O / (A₆)	Solution jaune	67,21	> 280°C
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	[Ni ₄ (HL _A) ₄](NO ₃) ₄ ·4H ₂ O / (A₇)	Solution marron	57,62	> 280°C
NiCl ₂ ·6H ₂ O	[Ni(HL _A) ₄]Cl ₄ ·9H ₂ O / (A₈)	Solution marron	63,56	> 280°C
Fe(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	[Fe ₄ (HL _A) ₄](NO ₃) ₄ ·2H ₂ O / (A₉)	Solution rouge sang	39,46	> 280°C
Mn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	[Mn ₄ (HL _A) ₄](ClO ₄) ₄ ·4H ₂ O / (A₁₀)	Solution jaune	77,04	> 280°C

A₁ : IR (cm⁻¹) : 3177 ; 3088 ; 3021 ; 2924 ; 1650 ; 1592 ; 1525 ; 1471 ; 1413 ; 1374 ; 1307 ; 1230 ; 1184 ; 1079. Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, Acétonitrile) : Solution fraîche : 26 ; Quinze jours après : 128,4. UV-vis (Acétonitrile, nm) : 294, 388. μ_{eff} (MB) = 5,32.

A₂ : IR (cm⁻¹) : 3521 ; 3384 ; 3190 ; 1620 ; 1582 ; 1461 ; 1400 ; 1296 ; 1267 ; 1208 ; 1159 ; 1097 ; 825. Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, Acétonitrile) : solution fraîche : 12,1 ; Quinze jours après : 79,5. UV-vis (Acétonitrile, nm) : 295 ; 357 ; 451 ; 776. μ_{eff} (MB) = 2,59.

A₃ : IR (cm⁻¹) : 3536 ; 3317 ; 3086 ; 3016 ; 1685 ; 1599 ; 1543 ; 1436 ; 1375 ; 1155 ; 1089 ; 864. UV-vis (Acétonitrile, nm) : 273 ; 377 ; 510 ; 680. Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, Acétonitrile) : solution fraîche : 233,2 ; Quinze jours après : 237,1. μ_{eff} (MB) = 4,12.

A₄ : IR (cm⁻¹) : 3547 ; 3287 ; 3080 ; 1615 ; 1571 ; 1547 ; 1463 ; 1358 ; 1303 ; 1214 ; 1077 ; 621. Λ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, Acétonitrile) : Solution fraîche : 28,7; Quinze jours après : 291,4. UV-vis (Acétonitrile, nm) : 356 ; 460 ; 760. μ_{eff} (MB) = 2,87. SM (ESI-TOF) (m/z) : 297,1 [C₁₅H₁₇N₆O]⁺ ; 358,5 [CuC₁₅H₁₅N₆O]⁺ ; 477,7 [Cu₂C₁₅H₁₇N₆O₂Cl]²⁺ ou [Cu₂C₁₅H₂₁N₆O₄]²⁺.

A₅ : IR (cm⁻¹) : 3459 ; 3152 ; 3089 ; 2916 ; 1627 ; 1573 ; 1547 ; 1466 ; 1354 ; 1310 ; 1262 ; 1213 ; 1158 ; 1089. Λ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, Acétonitrile) : Solution fraîche : 414,41 ; Quinze jours après : 426,42. UV-vis (Acétonitrile, nm) : 210 ; 285 ; 384 ; 386 ; 475.

A₆ : IR (cm⁻¹) : 3566 ; 3266 ; 3089 ; 1631 ; 1570 ; 1547 ; 1466 ; 1352 ; 1153 ; 1095. SM (ESI-TOF) (m/z) : 297,1 [C₁₅H₁₇N₆O]⁺ ; 380 [ZnC₁₅H₁₅N₆O]⁺ ; 480 [Zn₂C₁₅H₁₉N₆O₃Na]³⁺ ; 593,1 [C₃₀H₃₄N₁₂O₂]²⁺ ; 655,2 [ZnC₃₀H₃₀N₁₂O₂]⁺. Λ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, Acétonitrile) : Solution fraîche : 312,8 ; Quinze jours après : 331,1. UV-vis (Acétonitrile, nm) : 208 ; 254 ; 285 ; 386 ; 475.

A₇ : IR (cm⁻¹) 3484 ; 3137 ; 3072 ; 3022 ; 1630 ; 1568 ; 1545 ; 1466 ; 1349 ; 1294 ; 1207 ; 1153 ; 1086. Λ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, Acétonitrile) : Solution fraîche : 438,14 ; Quinze jours après : 441,32. UV-vis (Acétonitrile, nm) : 211 ; 286 ; 383 ; 475 ; 790 ; 975. μ_{eff} (MB) = 5,75.

A₈ : IR (cm⁻¹) : 3352 ; 3050 ; 2928 ; 1628 ; 1571 ; 1540 ; 1464 ; 1355 ; 1302 ; 1207 ; 1154 ; 1025. Λ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, Acétonitrile) : Solution fraîche : 449,14 ; Quinze jours après : 455,96. UV-vis (Acétonitrile, nm) : 210 ; 285 ; 385 ; 475. μ_{eff} (MB) = 5,86.

A₉ : IR (cm⁻¹) : 3461 ; 3157 ; 3075 ; 2919 ; 1617 ; 1572 ; 1546 ; 1464 ; 1357 ; 1317 ; 1201 ; 1152 ; 1011. Λ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, Acétonitrile) : Solution fraîche : 439,1 ; Quinze jours après : 444,4. UV-vis (Acétonitrile, nm) : 208 ; 288 ; 385 ; 475. μ_{eff} (MB) = 9,89.

A₁₀ : IR (cm⁻¹) : 3553 ; 3258, 3089 ; 1618 ; 1570 ; 1547 ; 1465 ; 1357 ; 1312 ; 1209 ; 1149 ; 1078 ; 622. SM (ESI TOF) (m/z) : 297,1 [C₁₅H₁₇N₆O]⁺ ; 350,7 [MnC₁₅H₁₅N₆O]⁺ ; 466,42 [Mn₂C₁₅H₁₉N₆O₃Na]⁺ ; 593,28 [C₃₀H₃₄N₁₂O₂]²⁺ ; 699,12 [Mn₂C₃₀H₃₆N₁₂O₅]⁺. Λ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, Acétonitrile) : Solution fraîche : 304,65 ; Quinze jours après 309,2 : UV-vis (Acétonitrile, nm) : 248 ; 288 ; 365 ; 475. μ_{eff} (MB) = 11,02.

II.2. Synthèse des complexes de métaux de transition 3d à partir du ligand H₂L_B

Avec la même procédure utilisée pour préparer les complexes dérivant du ligand H₂L_A, nous avons synthétisé des complexes de métaux de transition à partir du ligand H₂L_B et les sels métalliques Mn(ClO₄)₂.6H₂O, NiCl₂.6H₂O et ZnCl₂.6H₂O. Les aspects obtenus sont répertoriés dans le tableau ci-dessous (Tab. 47).

Les filtrats des complexes **B₁**, **B₂** et **B₃** ont donnés des cristaux de mêmes couleurs que les solutions obtenues. La diffraction des rayons X nous a permis d'élucider la structure de chaque complexe.

Tableau 47 : Aspects, Rendements et points de fusion des complexes B₁, B₂ et B₃

Sel métallique	Complexe / Reference	Aspect	Rendement (%)	PF (°C)
Mn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	[Mn(H ₂ L _B) ₂](ClO ₄) ₂ ·3H ₂ O / (B₁)	Solution jaune	68,8	> 280° C
NiCl ₂ ·6H ₂ O	[Ni ₄ (HL _B) ₄]Cl ₄ ·H ₂ O / (B₂)	Solution marron	84,3	> 280 °C
ZnCl ₂ ·6H ₂ O	[{Zn(HL _B)Cl ₂ H ₂ O}(μ-Cl) ₂ {Zn(HL _B)Cl ₂ H ₂ O} / (B₃)	Solution jaune	87,9	> 280 °C

B₁ : IR (cm⁻¹) : 3566 ; 3226,58 ; 3081 ; 1667 ; 1590 ; 1527 ; 1470 ; 1436 ; 1381 ; 1285 ; 1071 ; 620 cm⁻¹ : UV-vis (DMF, nm) : 225 ; 334 ; 405. μ_{eff} (MB) = 6,11. Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) : solution fraîche : 153 ; Quinze jours après : 157.

B₂ : IR (cm⁻¹) : 3366 ; 3231 ; 3064 ; 1602 ; 1570 ; 1511 ; 1465 ; 1353 ; 1298 ; 1209 ; 1152 ; 1093 : UV-vis (Acétonitrile, nm) : 213 ; 270 ; 356 ; 460. μ_{eff} (MB) = 5,19. Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, Acétonitrile) : solution fraîche : 452 ; Quinze jours après : 459.

B₃ : IR (cm⁻¹) : 3428 ; 3116 ; 3043 ; 1585 ; 1553 ; 1497 ; 1461 ; 1377 ; 1313 ; 1226 ; 1143 ; 820 : UV-vis (DMF, nm) : 225 ; 265 ; 345 ; 456. Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) : solution fraîche : 11,2 ; Quinze jours après : 14,7.

III. Résultats et Discussions

Les complexes sont caractérisés par différentes techniques spectroscopiques telles que l'infrarouge, l'UV –visible et la spectrométrie de masse. Les mesures de la conductance et de la susceptibilité magnétique (à température ambiante et/ou variable) de même que la diffraction des rayons X sur monocristal sont aussi utilisés pour la caractérisation des complexes.

III.1. Etude du complexe mononucléaire [Mn(H₂L_A)(H₂O)Cl₂] (A₁)

III.1.1. Etudes spectroscopiques, conductimétriques et magnétiques à la température ambiante

✚ Etude infrarouge

La comparaison des spectres infrarouges du complexe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}_\text{A})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ (**Fig. 83**) et du ligand $\text{H}_2\text{L}_\text{A}$ a permis de faire les observations suivantes :

Un déplacement vers les basses fréquences des bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\nu(\text{C}=\text{N})$ imine du ligand après complexation. Ces bandes qui sortent respectivement à 1650 cm^{-1} et 1591 cm^{-1} sur le spectre du complexe sont pointées à 1681 cm^{-1} et 1612 cm^{-1} sur celui du ligand libre. L'abaissement des fréquences de ces bandes est lié à la participation de l'atome d'oxygène du groupement carbonyle et de l'atome d'azote imine du ligand à la coordination de l'ion $\text{Mn}(\text{II})$ [18-21]. Les fréquences associées aux vibrations $\nu(\text{C}=\text{C})$ et $\nu(\text{C}=\text{N})$ des noyaux pyridines sont observées entre 1471 et 1525 cm^{-1} sur le spectre du complexe alors qu'elles sortaient entre 1465 et 1577 cm^{-1} sur celui du ligand. Ce déplacement indique la coordination du noyau pyridine via son atome d'azote. Les bandes à 3177 cm^{-1} et 3088 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations $\nu(\text{O}-\text{H})$ de la molécule d'eau et $\nu(\text{N}-\text{H})$ [22-24]. La bande à 832 cm^{-1} est attribuée à la vibration $\delta(\text{OH}_2)$ de la molécule d'eau coordonnée [25].

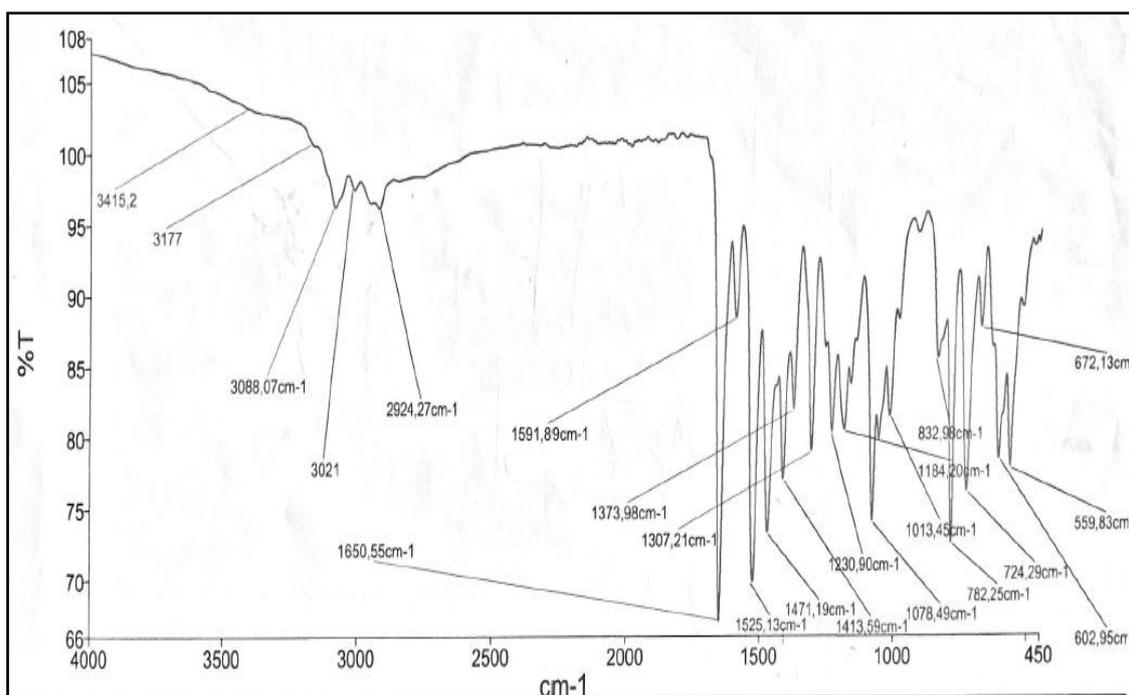


Figure 83 : Spectre infrarouge du complexe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}_\text{A})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ (A_1)

✚ Etude conductimétrique

La valeur de la conductivité molaire d'une solution fraîche d'acétonitrile contenant le complexe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}_\text{A})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ vaut $26\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Elle indique selon Geary [26] que le complexe est un électrolyte neutre. Après quinze jours de stockage, la valeur passe à $128,4\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (électrolyte de type 2 : 1). Cette variation est due à la substitution des

deux ions chlorure par deux molécules d'acétonitrile. Ces informations montrent la coordination de deux ions chlorure au centre métallique Mn(II) et l'instabilité du complexe dans l'acétonitrile.

✚ Etude UV-visible et magnétique à la température ambiante

Le spectre UV-visible du complexe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}_\text{A})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ (**Fig. 84**) enregistré dans l'acétonitrile présente deux absorptions à 294 nm et 388 nm. Elles sont attribuées respectivement aux bandes de transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ du ligand. Ces deux bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ sont repérées respectivement à 296 nm et 398 nm sur le spectre UV-visible du ligand libre [27]. Ce déplacement pourrait être dû à la coordination du ligand. La valeur du moment magnétique effectif (μ_{eff}) à la température ambiante du complexe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}_\text{A})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ est de $5,33 \mu_{\text{B}}$. L'absence de bande due aux transitions $d \rightarrow d$ sur le spectre UV-visible du complexe corrélée à la valeur du moment magnétique effectif, comprise entre $5,32$ et $6 \mu_{\text{B}}$ indique un complexe mononucléaire de manganèse (II) de configuration d^5 spin fort [28].

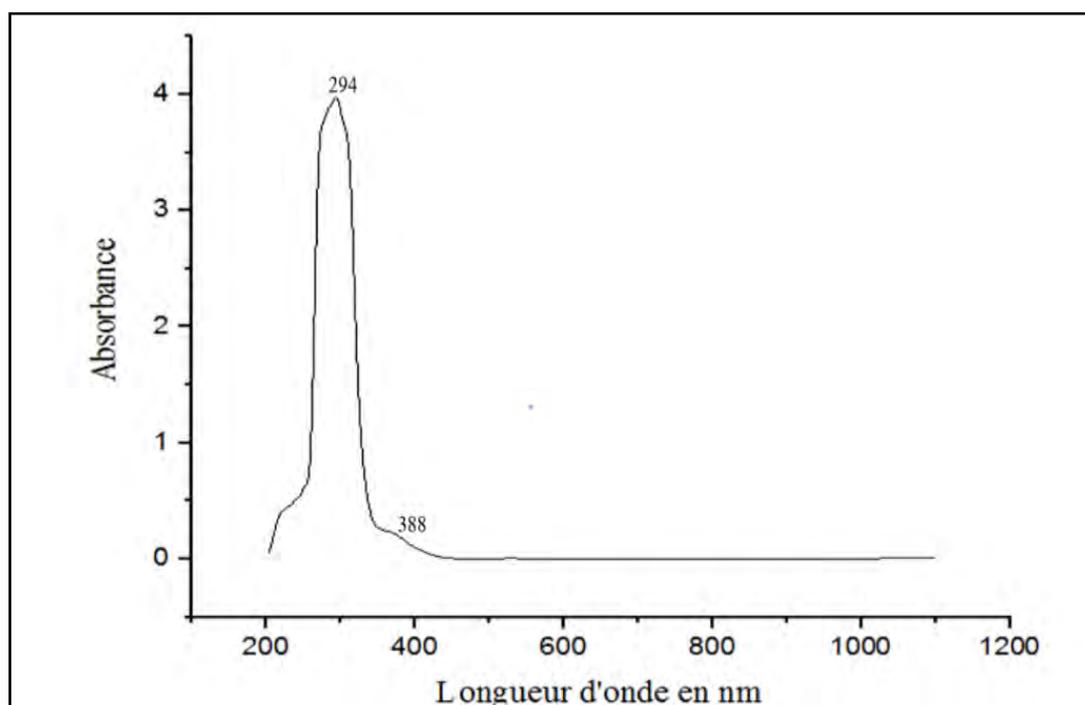


Figure 84 : Spectre UV-visible du complexe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}_\text{A})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ (A_1)

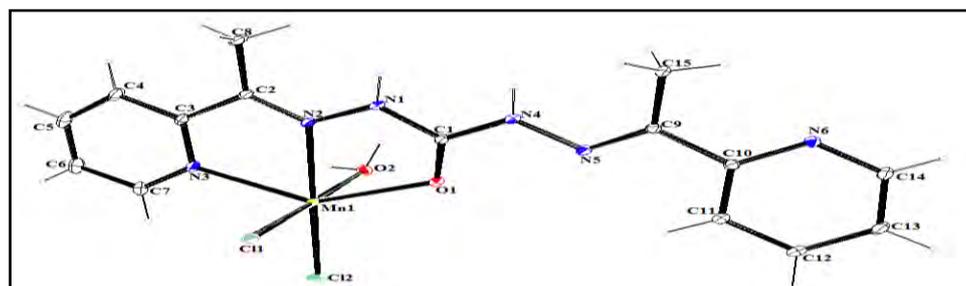
III.1.2. Etude cristallographique du complexe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}_\text{A})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ (A_1)

Le composé $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}_\text{A})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ cristallise dans le système triclinique avec un groupe d'espace P-1. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 8,5453(13) \text{ \AA}$, $b = 9,4231(10) \text{ \AA}$, $c = 9,4231(17) \text{ \AA}$, $\alpha = 78,1680(10)^\circ$, $\beta = 81,361(13)^\circ$ et $\gamma = 81,361(13)^\circ$ (**Tab. 48**).

Tableau 48 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe

Formule moléculaire	$C_{15}H_{18}Cl_2MnN_6O_2$
Masse molaire (g/mol)	440,19
Température (K)	293
Dimension du cristal (mm^3)	0,38 x 0,24 x 0,05
Radiation (\AA)	1,54184
Couleur du cristal	Jaune
Système cristallin ; Groupe d'espace	Triclinique ; P-1
Z	2
a ; b ; c (\AA)	8,5453(13) ; 9,4231(10) ; 12,2273(17)
α ; β ; γ ($^\circ$)	78,168(10) ; 81,361(13) ; 83,187(11)
Volume (\AA^3)	948,8(2)
ρ calculée ($Mg.m^{-3}$)	1,541
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	8,450
F(000)	450,0
Domaine angulaire θ ($^\circ$)	7,45 à 142,668
Indices h, k, l	$-8 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -14 \leq l \leq 14$
Nombre de réflexions mesurées	5844
Nombre de réflexions indépendantes	3509
R_{int}	0,0502
GOF	1,111
Indices finaux R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0844, wR_2 = 0,2403$
Indices R (pour toutes les données)	$R_1 = 0,0933, wR_2 = 0,2567$
Données/ Paramètres	3509/237

L'unité asymétrique du complexe est composée d'un ion Mn(II), d'une molécule du ligand, de deux ions chlorure et d'une molécule d'eau coordinante. Le ligand est tridentate avec comme atomes donneurs l'atome d'oxygène du groupement carbonyle et deux atomes d'azotes imine et pyridinique. Les deux autres atomes d'azote imine (N5) et pyridinique (N6) du ligand ne participent pas à la coordination de l'ion Mn(II). L'ion manganèse (II) est dans un site de coordination $N_2O_2Cl_2$ avec un environnement octaédrique. Le plan équatorial est formé par les atomes O1, N2, N3 et Cl2 alors que les positions apicales sont occupées par les atomes O2 et Cl1 (**Fig. 85**).

**Figure 85 : Structure cristalline du complexe $[Mn(H_2L_A)(H_2O)Cl_2] (A_1)$**

Les valeurs des angles de liaison autour de l'ion Mn(II) sont listées dans le tableau 49.

Tableau 49 : Angles de liaison (°) pour la structure du complexe A_1

Liaisons	Angles	Liaisons	Angles
Cl2-Mn1-Cl1	94,92(6)	O2-Mn1-O1	85,14(16)
O1-Mn1-Cl1	92,31(12)	O2-Mn1-N2	84,49(16)
O1-Mn1-Cl2	112,97(10)	O2-Mn1-N3	87,49(17)
O1-Mn1-N3	139,33(17)	N2-Mn1-Cl1	92,39(12)
O2-Mn1-Cl1	176,51(11)	N2-Mn1-Cl2	172,11(12)
O2-Mn1-Cl2	88,29(12)	N2-Mn1-O1	69,63(14)
N2-Mn1-N3	69,87(18)	N3-Mn1-Cl1	92,91(13)
N3-Mn1-Cl2	106,71(15)		

La géométrie autour de l'ion Mn(II) est un octaèdre déformé (**Fig. 86**). La déformation est illustrée par la somme des angles autour de Mn(II) qui est de 359,18° mais aussi par la déviation des angles autour de l'ion Mn(II) par rapport à ceux attendus pour un octaèdre régulier (90° et 180°).

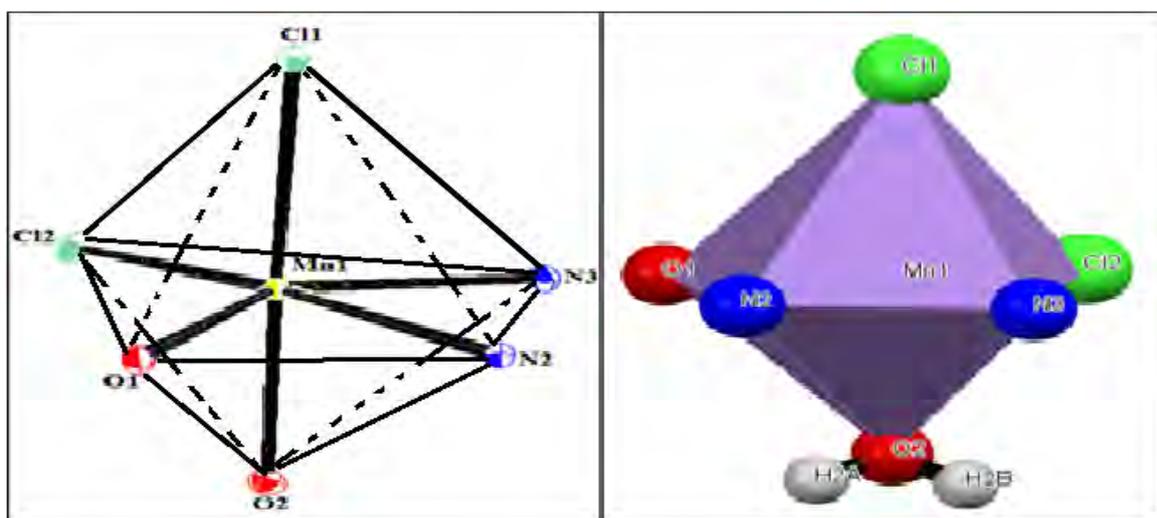


Figure 86 : polyèdre de coordination autour de l'ion de manganèse (II) pour le complexe $[Mn(H_2L_A)(H_2O)Cl_2]$ (A_1)

Les distances interatomiques Mn1-Cl1, Mn1-Cl2, Mn1-O1, Mn1-O2, Mn1-N2 et Mn1-N3 sont respectivement égales à 2,532 (16) Å, 2,339 (16) Å, 2,286 (4) Å, 2,213 (4) Å, 2,274 (4) Å et 2,305 (5) Å (**Tab. 51**). Elles sont similaires à celles trouvées dans le complexe $[MnCl_2(H_2O)(L_5)]$ avec L_5 étant le ligand pyridin-2-ylméthylènebenzohydrazide [29].

La longueur de la liaison C1-O1 qui est de 1,227 Å est caractéristique d'une double liaison. Les liaisons N1-N2, N4-N5, C1-N1 et C1-N4 qui ont respectivement pour valeur 1,351 Å, 1,379 Å, 1,366 Å et 1,361 Å (*Tab. 50*) correspondent à des liaisons simples. Ces distances interatomiques montrent que le ligand est sous la forme amide dans le complexe.

Tableau 50 : Longueurs de liaison (Å) pour la structure du complexe A_1

Liaisons	Distances	Liaisons	Distances
Mn1-C11	2,5232(16)	N1-H1	0,8600
Mn1-C12	2,3997(16)	N1-N2	1,351(7)
Mn1-O1	2,286(4)	N1-C1	1,366(7)
Mn1-O2	2,213(4)	N2-C2	1,289(7)
Mn1-N2	2,274(4)	N4-H4	0,8600
Mn1-N3	2,305(5)	N4-N5	1,379(6)
O1-C1	1,227(7)	N4-C1	1,361(7)

Dans le tableau 51 nous avons recensé les liaisons hydrogène intermoléculaires de type Cl \cdots H—N, Cl \cdots H—O, N \cdots H—O, N \cdots H—C et O \cdots H—C. Elles assurent la connexion entre les différentes molécules et la cohésion de la structure cristalline du complexe. Ces liaisons visualisées sur la figure 87 s'établissent entre les hydrogènes des groupements hydrazides (NH) et les ions chlorure d'une part et l'oxygène du groupement carbonyle d'autre part. Nous avons également des liaisons hydrogène impliquant les molécules d'eau.

Tableau 51 : Liaisons hydrogène (Å, °) pour le complexe $[Mn(H_2L_A)(H_2O)Cl_2]$ (A_1)

D—H---A	D—H (Å)	H---A (Å)	D-----A (Å)	D—H---A (°)
N1—H1---Cl1	0,86	2,37	3,1566 (5)	153
O2—H2A---N6	0,85	1,97	2,7987 (5)	166
O2—H2B---Cl2	0,85	2,30	3,1108 (5)	159
N4—H4---Cl1	0,86	2,15	3,2586 (5)	147
C15—H15C---N6	0,96	2,37	2,8390 (4)	110
C15—H15C---O2	0,96	2,55	3,4052 (5)	148

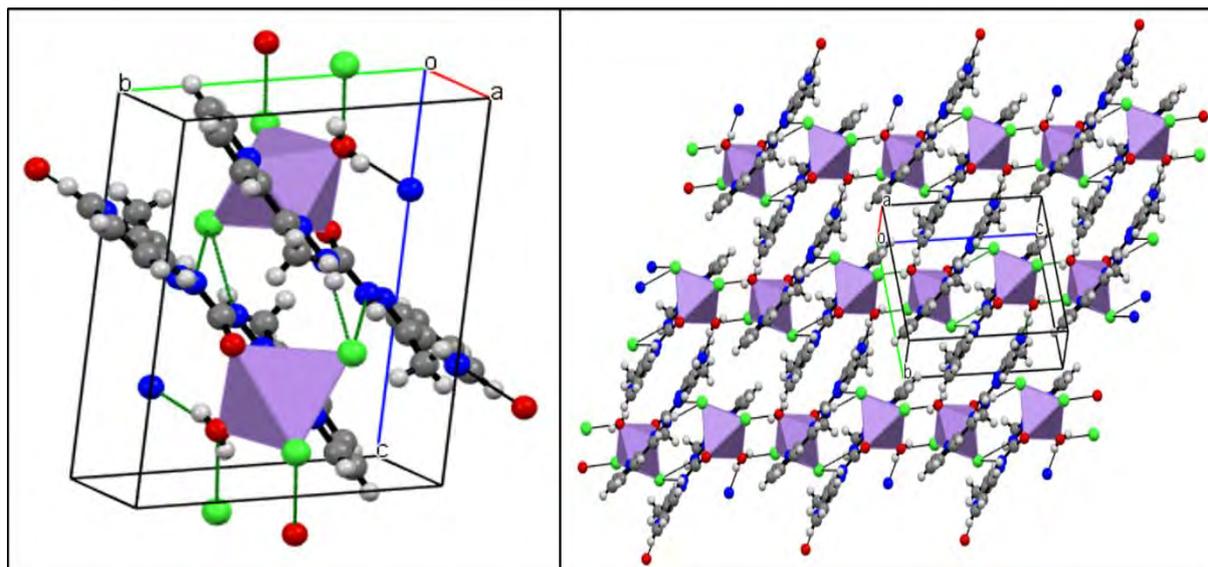


Figure 87 : Liaisons hydrogène intermoléculaires du complexe $[Mn(H_2L_A)(H_2O)Cl_2]$ (A_1)

III.2. Etude des complexes dinucléaires de cuivre (II) (A_2) et de cobalt (III) (A_3)

III.2.1. Etudes spectroscopiques, conductimétrique et magnétique à la température ambiante

✚ Etude infrarouge

Les principales vibrations observées sur les spectres infrarouges des complexes A_2 , A_3 et du ligand H_2L_A sont répertoriées dans le tableau 52.

Tableau 52 : Données infrarouges des complexes A_2 , A_3 et du ligand H_2L_A

Composés	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$ imine	$\nu(C=N)py$ et $\nu(C=C)py$	$\nu(N-H)$	$\nu(O-H)$ de H_2O	$\delta(H_2O)$
H_2L_A	1681	1612	1467 – 1574	3206	-----	-----
(A_2)	1618	1582	1464 -1534	3190	3384-3595	825
(A_3)	1684	1599	1436 – 1543	3253	3317-3536	-----

En comparant les données infrarouges du ligand et à celles des complexes A_2 et A_3 , nous remarquons un déplacement vers les basses fréquences des bandes de vibration $\nu(C=N)$ imine et des bandes caractéristiques du noyau pyridine $\nu(C=N)py$ et $\nu(C=C)py$. Ces bandes sortent respectivement dans les régions $1582 - 1599\text{ cm}^{-1}$ et $1436 - 1543\text{ cm}^{-1}$ sur les spectres des complexes alors qu'elles sont pointées respectivement à 1612 cm^{-1} et dans la région $1467 - 1574\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre du ligand libre. Ce glissement est dû à la participation des atomes d'azote imine et pyridine du ligand lors de sa coordination avec les ions métalliques [30, 31]. Nous remarquons la non coordination de l'atome d'oxygène du ligand dans le

complexe A_3 . En effet, la bande relative à la vibration $\nu(C=O)$ du ligand apparaît à 1684 cm^{-1} sur le spectre du complexe A_3 alors qu'elle est notée à 1681 cm^{-1} sur celui du ligand libre. Cette même bande est observée sur le spectre du complexe A_2 à 1618 cm^{-1} (**Tab. 52**). Cet abaissement prouve l'implication de l'atome d'oxygène du ligand lors dans la coordination de l'ion $Cu(II)$. La présence de la bande $\nu(N-H)$ entre 3190 et 3253 cm^{-1} sur les spectres des complexes montre que le ligand n'est pas totalement déprotonné. Dans la région $3317-3595\text{ cm}^{-1}$ nous observons une large bande sur les spectres des complexes. Elle est attribuée à la vibration $\nu(O-H)$ des molécules d'eau [32, 33]. La présence de la bande $\delta(H_2O)$ à 825 cm^{-1} sur le spectre du complexes A_2 est une preuve de la coordination d'une molécule d'eau. L'absence de cette bande sur le spectre du complexe A_3 , indique que les molécules d'eau sont libres dans le complexe A_3 .

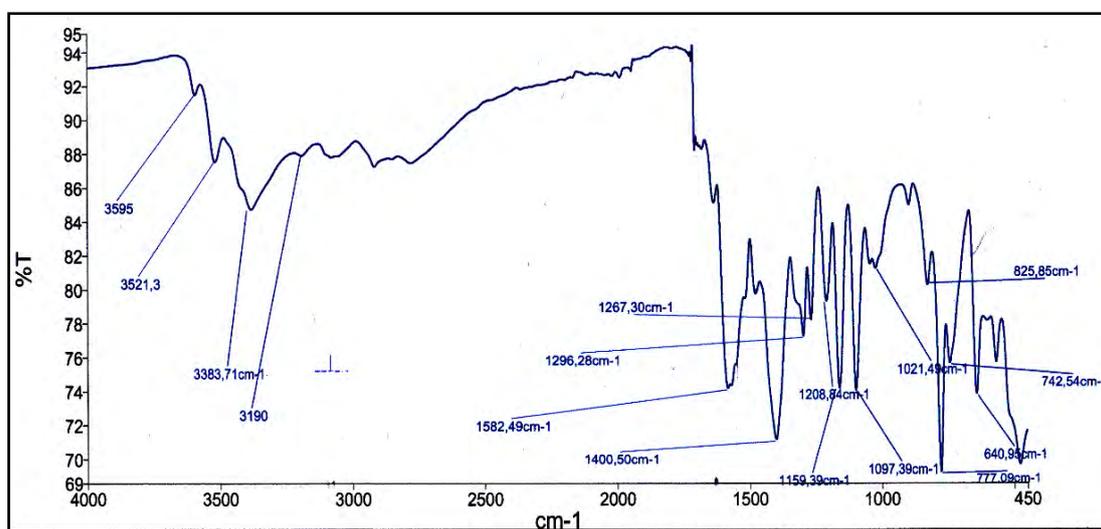


Figure 88 : Spectre IR du complexe $[Cu_2(HL_A)(H_2O)Cl_3] \cdot 2(H_2O)$ (A_2)

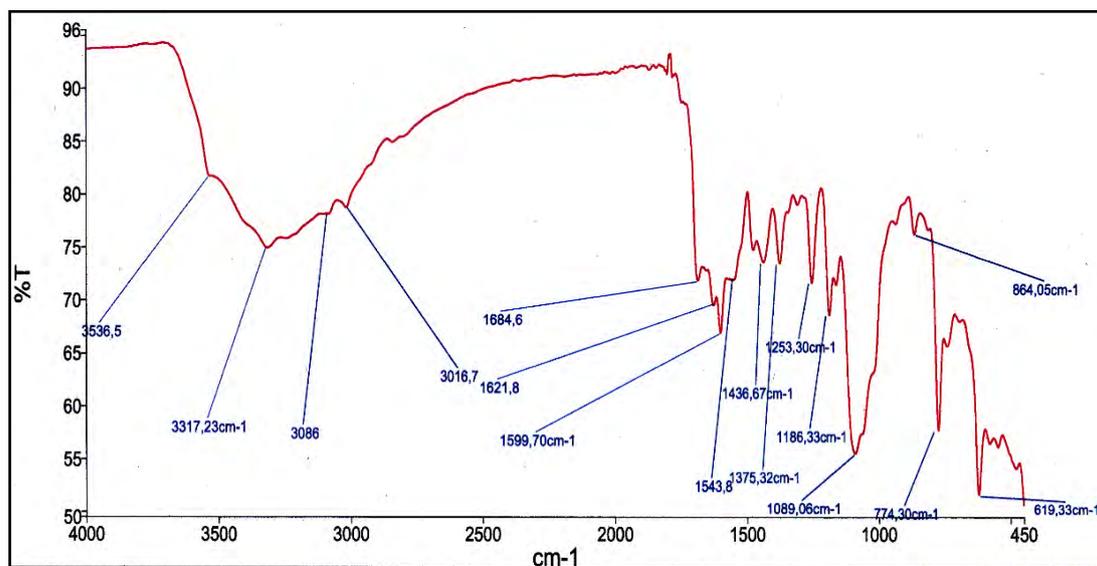


Figure 89 : Spectre IR du complexe $[Co_2(HL_A)_2(\mu-OH)]Cl_3 \cdot 6(H_2O)$ (A_3)

✚ Etude conductimétrique

Les valeurs des conductivités molaires des solutions fraîches d'acétonitrile et des solutions quinze après sont consignées dans le tableau 53.

Tableau 53 : Données conductimétriques des complexes A_2 et A_3 dans l'acétonitrile

Complexes	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹) fraîche		Λ (S.cm ² .mol ⁻¹) après 15 jours	
[Cu ₂ (HL _A)(H ₂ O)Cl ₃]·2(H ₂ O) (A₂)	12,1	Electrolyte	79,5	Electrolyte
		Neutre		1 : 1
[Co ₂ (HL _A) ₂ (H ₂ O)]Cl ₃ ·6(H ₂ O) (A₃)	233,2	Electrolyte	227,1	Electrolyte
		3 : 1		3 : 1

Les mesures des conductivités molaires réalisées dans des solutions millimolaires d'acétonitrile fraîchement préparées des complexes **A₂** et **A₃** donnent respectivement les valeurs 12,1 S.cm².mol⁻¹ et 233,2 S.cm².mol⁻¹. Ces valeurs montrent que le complexe **A₂** est un électrolyte neutre alors que le complexe **A₃** est un électrolyte de type 3 : 1 [26]. Ces résultats complètent les données infrarouges et renseignent sur le comportement des ions chlorure qui sont coordinants dans le complexe **A₂** et libres dans le complexe **A₃**.

Après quinze jours de stockage, le complexe **A₃** reste un électrolyte de type 3 : 1 (**Tab. 53**), montrant ainsi la stabilité du complexe en solution dans l'acétonitrile. Cependant pour le complexe **A₂** le passage d'un électrolyte neutre à un électrolyte de type 1 : 1 montre l'instabilité du complexe dans l'acétonitrile. Cette évolution pourrait résulter de la substitution d'un ion chlorure coordinant par une molécule de solvant (CH₃CN).

✚ Etude UV-visible et magnétique à la température ambiante

Les données spectroscopiques UV-visible et magnétiques à la température ambiante sont consignées dans le tableau 54.

Tableau 54 : Données UV-Visible et magnétiques des complexes A_2 et A_3

Composé	Longueur d'onde (nm)	Attributions	μ_{eff} (MB)
[Cu ₂ (HL _A)(H ₂ O)Cl ₃]·2(H ₂ O) (A₂)	225 -273	$\pi \rightarrow \pi^*$	2,59
	357	$n \rightarrow \pi^*$	
	451	TCLM	
	776	$d \rightarrow d$	
[Co ₂ (HL _A) ₂ (H ₂ O)]Cl ₃ ·6(H ₂ O) (A₃)	225 – 273	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,12
	377	$n \rightarrow \pi^*$	
	510 et 680	$d \rightarrow d$	

Les spectres UV-visible des complexes A_2 et A_3 (*Fig. 90 et Fig. 91*) ont été enregistrés dans les solutions d'acétonitrile précédemment utilisées lors des mesures conductimétriques. Sur tous les spectres, nous avons des bandes dans les intervalles 225-273 nm et 357-377 nm. Elles correspondent respectivement aux bandes de transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ du ligand. Outre ces bandes intra-ligand, nous avons sur les spectres des complexes A_2 et A_3 une absorption intense entre 451 et 470 nm qui est assignée à une bande de transfert de charge ligand – métal (TCLM). En plus de cette bande, nous observons dans le domaine du visible sur le spectre du complexe A_2 , une large absorption centrée à 776 nm attribuée à une transition $d \rightarrow d$ d'un ion cuivre(II) dans un environnement pyramide à base carrée [34, 45]. Sur le spectre du complexe A_3 , nous avons une bande à 680 nm correspondant à une transition $d \rightarrow d$ d'un ion cobalt (III) dans un environnement octaédrique [36].

La valeur du moment magnétique effectif du complexe A_2 qui est de 2,59 MB est supérieure à 1,73 MB attendue pour un ion de cuivre(II). Elle indique un complexe dinucléaire de cuivre (II) présentant une interaction antiferromagnétique [37-39]. La valeur du moment magnétique effectif du complexe A_3 à la température ambiante est de 4,15 μ_B . Cette valeur non nulle écarte la configuration $t_{2g}^6 e_g^0$ (diamagnétique) pour l'ion cobalt (III). L'étude par diffraction des rayons X sur monocristal montre que le complexe est un dinucléaire de cobalt (III). La corrélation entre les données magnétiques et la structure du complexe permet également de constater que la valeur du moment magnétique est inférieure à 4,90 MB attendue pour un ion de Co(III) à spin fort (configuration $t_{2g}^4 e_g^2$). Ainsi nous pouvons en déduire que le complexe est dinucléaire et présente une interaction antiferromagnétique entre les ions de cobalt (III) dont la configuration pourrait être $t_{2g}^5 e_g^1$ (2,8 – 3,3 MB).

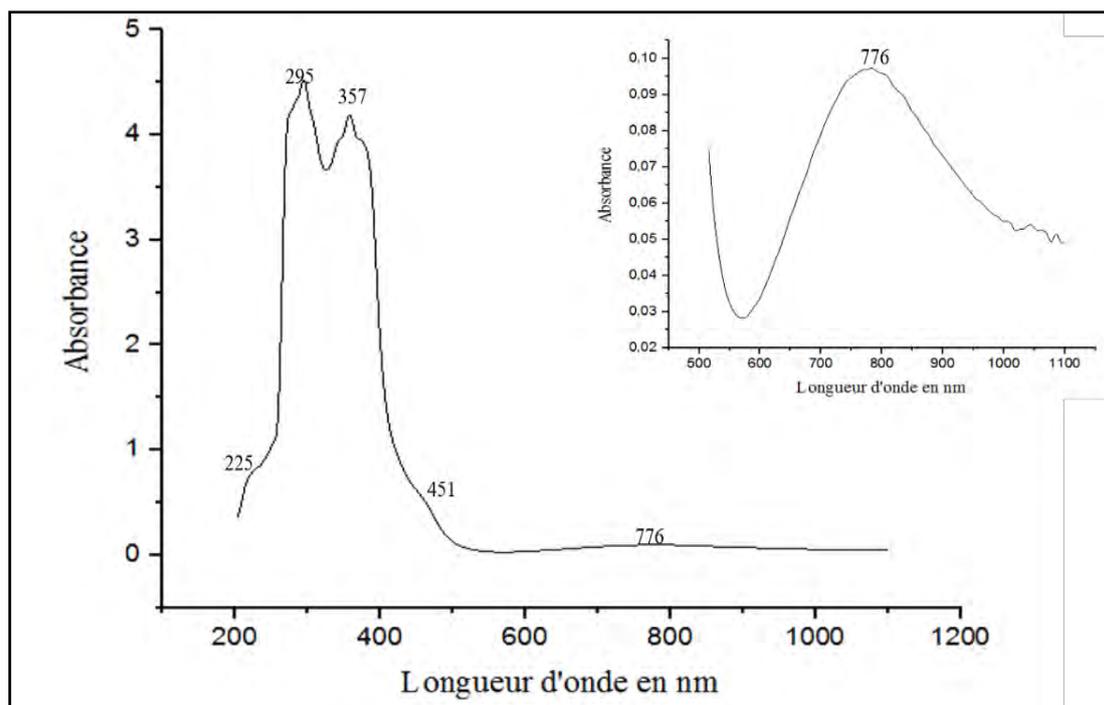


Figure 90 : Spectre UV-Visible du complexe $[Cu_2(HL_A)(H_2O)Cl_3] \cdot 2(H_2O)$ (A_2)

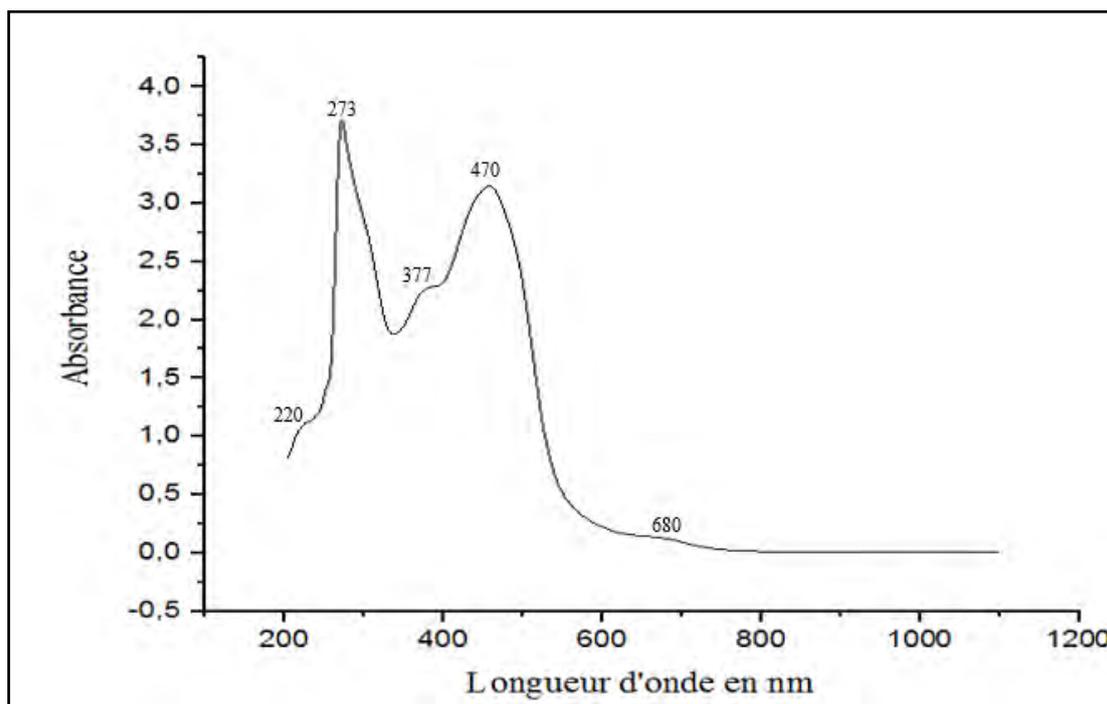


Figure 91: Spectre UV-Visible du complexe $[Co_2(HL_A)_2(\mu-OH)]Cl_3 \cdot 6(H_2O)$ (A_3)

III.2.2. Etude cristallographique du complexe $[Cu_2(HL_A)(H_2O)Cl_3] \cdot 2(H_2O)$ (A_2)

Le complexe $[Cu_2(HL_A)(H_2O)Cl_3] \cdot 2H_2O$ cristallise dans le système triclinique avec un groupe d'espace P-1. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 8,8240$ (7) Å, $b = 11,3514$ (7) Å, $c = 11,3886$ (7) Å, $\alpha = 69,334$ (6) °, $\beta = 81,071$ (6) ° et $\gamma = 85,069$ (6) ° (Tab. 55).

Tableau 55 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe $[\text{Cu}_2(\text{HL}_A)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A_2)

Formule moléculaire	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_4$
Masse molaire (g/mol)	583
Température (K)	298(2)
Radiation (Å)	1,54184
Couleur du cristal	Vert
Système cristallin; Groupe d'espace	Triclinique, P-1
Z	2
a ; b ; c (Å)	8,8240 (7) ; 11,3514(7) ; 11,3886(7)
α ; β ; γ (°)	69,334 (6) ; 81,071(6) ; 85,069(6)
Volume (Å ³)	1053,80(13)
ρ calculée (Mg.m ⁻³)	1,577
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	6,087
F(000)	504,0
Domaine angulaire θ (°)	8,33 à 144,96
Indices h, k, l	$-9 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 14$
Nombre de réflexions mesurées	9855
Nombre de réflexions indépendantes	3977
R_{int}	0,0874
GOF	1,046
Indices finaux R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0581, wR_2 = 0,1519$
Indices R (pour toutes les données)	$R_1 = 0,0839, wR_2 = 0,1763$
Données/ Paramètres	3977/296

La résolution de la structure cristalline par la diffraction des rayons X a montré que l'unité asymétrique du complexe $[\text{Cu}_2(\text{HL}_A)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est constituée de deux ions de cuivre (II), d'une molécule du ligand, de trois ions chlorure coordinants, d'une molécule d'eau liée et enfin de deux molécules d'eau de recristallisation. Le complexe est neutre. Ceci a été confirmé par la conductivité molaire de la solution fraîche qui est de 12,1 S.cm².mol⁻¹.

Le ligand est monodéprotoné et hexadentate. Il adopte la conformation S-trans et est lié aux centres métalliques par le biais de l'atome d'oxygène (O1), des atomes d'azote imines (N2 et N5), des deux atomes d'azote des noyaux pyridines (N1 et N6) et d'atome d'azote du

groupement hydrazine (N3). Les ions chlorure complètent la sphère de coordination des ions Cu(II). Les ions Cu1(II) et Cu2(II) logés respectivement dans des sites de coordination N₃Cl₂ et N₂O₂Cl sont reliés par un pont μ -N-N (*Fig. 92*).

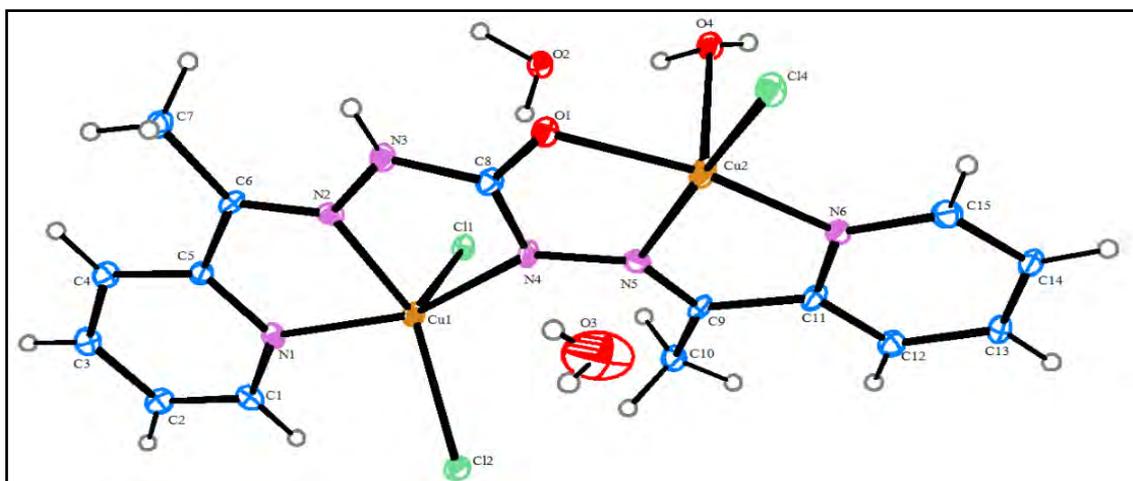


Figure 92 : Structure cristalline du complexe $[Cu_2(HLA)(H_2O)Cl_3] \cdot 2H_2O$ (A_2)

Les angles de liaison autour des ions Cu1(II) et Cu2(II) sont listés dans le tableau 56.

Tableau 56 : Angles de liaison en (°) pour la structure du complexe A_2

Liaisons	Angles	Liaisons	Angles
Cl1-Cu1-Cl2	108,42(7)	Cl4-Cu2-N6	101,9(2)
Cl1-Cu1-N4	98,2(2)	Cl4-Cu2-O1	96,2(2)
Cl1-Cu1-N2	106,5(2)	Cl4-Cu2-N5	165,7(2)
Cl1-Cu1-N1	90,8(2)	O1-Cu2-N5	80,53(2)
Cl2-Cu1-N4	102,1(2)	N6-Cu2-O1	161,9(2)
Cl2-Cu1-N2	144,4(2)	N6-Cu2-N5	82,0(3)
Cl2-Cu1-N1	94,9(2)	N5-N4-C8	107,0(6)
N4-Cu1-N2	79,5(2)	N4-C8-N3	117,3(6)
N4-Cu1-N1	157,1(2)	N2-N3-C8	115,2(6)
N2-Cu1-N1	77,7(2)	O1-C8-N3	116,6(6)

La somme des angles autour des ions Cu1(II) et Cu2(II) donne respectivement 359,32 ° et 360,63 °.

Dans le but d'étudier la stéréochimie autour des ions Cu1(II) et Cu2(II), nous avons utilisé le paramètre d'Addison (τ) [40]. Il est défini par $\tau = [\alpha - \beta] / 60$, où α et β sont les deux angles

les plus grands en degré ($^{\circ}$) autour de l'ion métallique. Sa valeur nous permet de différencier la géométrie pyramide à base carrée et de la bipyramide trigonale.

- Si $\tau = 1$, la géométrie autour de l'ion métallique est une bipyramide trigonale régulière.
- Si $\tau = 0$, la géométrie autour de l'ion métallique est une pyramide à base carrée idéale.

Pour ce complexe les valeurs de τ sont égales à 0,21 et 0,06 respectivement pour les ions Cu1(II) et Cu2(II). Ces valeurs associées à la somme des angles autour des ions Cu1(II) et Cu2(II) indiquent une géométrie pyramide à base carrée déformée autour des deux centres métalliques [41]. Les déviations des valeurs des angles autour de ces ions par rapport à l'angle idéal de 90° confirment la déformation de la géométrie.

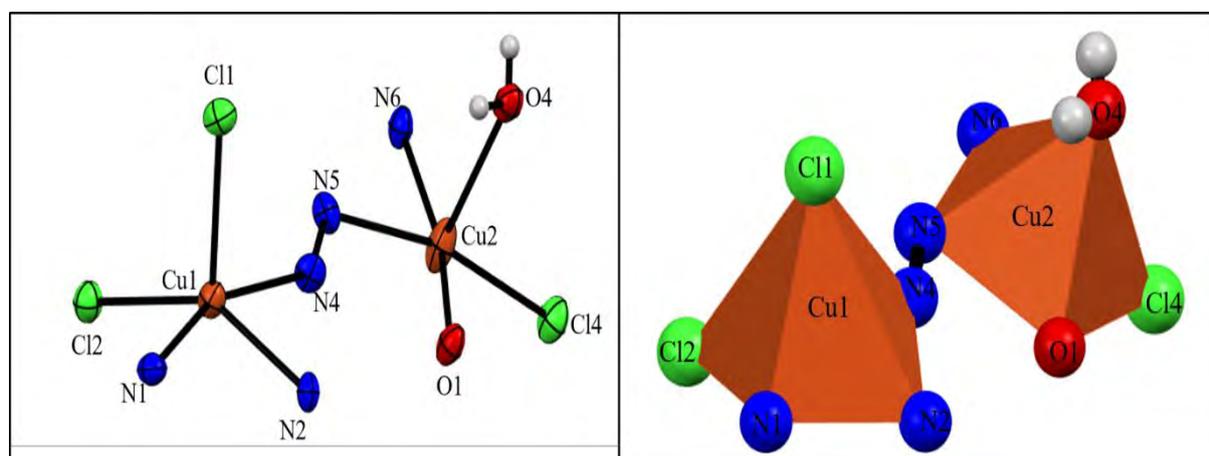


Figure 93 : polyèdre de coordination autour des ions Cu1 et Cu2 pour le complexe A_2

Les distances interatomiques Cl1-Cu1, Cl2-Cu1, N2-Cu1, N4-Cu1 et N1-Cu1 valent respectivement 2,484(14) Å, 2,264(14) Å, 1,977(5) Å, 2,048 (5) Å et 2,039 (4) Å. Pour le Cu2 nous avons respectivement 2,233 (15) Å, 1,960 (5) Å, 1,974(5) Å, 1,956 (5) Å et 2,473(5) Å pour les distances interatomiques Cl4-Cu2, N6-Cu2, N5-Cu2, O1-Cu2 et O4-Cu2 (**Tab. 58**). Elles sont très proches de celles trouvées dans un complexe dinucléaire de cuivre(II) pentacoordiné [42].

L'étude comparative des longueurs de liaison autour des ions Cu1(II) et Cu2(II) révèle que les distances interatomiques Cl1-Cu1 et O4-Cu2 plus longues correspondent aux positions apicales. La différence entre les longueurs de liaison équatoriales et apicales autour des ions Cu(II) montre que le complexe a subi une distorsion tétragonale due à l'effet Jahn Teller [43, 44]. La distance qui sépare les deux ions Cu1(II) et Cu2(II) est de 4,890 Å. Elle est très

proche de celle trouvée dans un complexe dinucléaire de cuivre présentant un couplage antiferromagnétique rapporté par R. Bikas et coll., [45]. La distance interatomique O1-C8 égale à 1,247(7) Å est plus courte que celle observée dans les complexes contenant la forme énol de ligands N-arylidènehydrazone rapportés dans la littérature [46-48]. Elle est plutôt comparable à celle observée dans les ligands libres contenant le motif carbonohydrone [49]. Toutes ces valeurs montrent que dans le complexe nous avons un ligand monodéprotonné mais sans énoilisation. Ceci est également confirmé par le spectre infrarouge du complexe avec l'apparition de la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1618 cm^{-1} . Ce comportement très rare des ligands carbonohydrone a été observé récemment dans des complexes de cuivre [50], de manganèse [51] et de vanadium [52-54]. Les longueurs de liaisons N3-C8 et N4-C8 égales respectivement à 1,336 (1) Å et 1,369 (1) Å sont caractéristiques de liaisons simples. Elles confirment également l'absence de la forme énolique du ligand dans le complexe. En comparant aussi ces distances de liaison avec celles du ligand libre (O1-C8 = 1,224(16) Å, N3-C8 = 1,3626 (18) Å et N4-C8 = 1,3595 (19) Å), nous remarquons un allongement des liaisons O1-C8 et N4-C8 et un raccourcissement de la liaison N3-C8 du ligand dans le complexe. Ceci indique une certaine délocalisation des électrons allant de N3 à O1 (N3...C8...O1).

Tableau 57 : Longueurs de liaison en (Å) pour la structure du complexe A_2

Liaisons	Distances	Liaisons	Distances
Cu1-Cl1	2,4843(14)	Cu2-Cl4	2,233(15)
Cu1-Cl2	2,2640(14)	Cu2-N6	1,960(5)
Cu1-N4	2,048(5)	Cu2-O4	2,473(5)
Cu1-N2	1,977(5)	Cu2-O1	1,950(5)
Cu1-N1	2,039(4)	Cu2-N5	1,974(5)
O1-C8	1,247(7)	N3-C8	1,366(1)
N2-C6	1,296(7)	N4-C8	1,369(1)
N4-N5	1,374(9)	N5-C9	1,358(7)
N2-N3	1,366(6)	N3-C8	1,361(7)
N3-H	0,860(7)		

Dans la maille cristalline (**Fig. 94**), nous observons des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O...H-N, O...H-O et Cl...H-O. Le type O...H-N s'effectue entre l'atome d'oxygène en position apicale qui agit comme accepteur de proton et le groupement

hydrazine qui est le donneur. Le type $O\cdots H-O$ s'établit entre deux molécules d'eau. Le dernier type $Cl\cdots H-O$ s'établit entre un ion chlorure et une molécule d'eau libre.

Dans le réseau cristallin (*Fig. 95*), nous notons que les molécules sont connectées par des cycles à six adoptant une configuration chaise. Ces cycles sont formés à partir des liaisons hydrogène intermoléculaires de type $O\cdots H-O$ et $Cl\cdots H-O$. Ces liaisons hydrogène intermoléculaires assurent la stabilité du cristal.

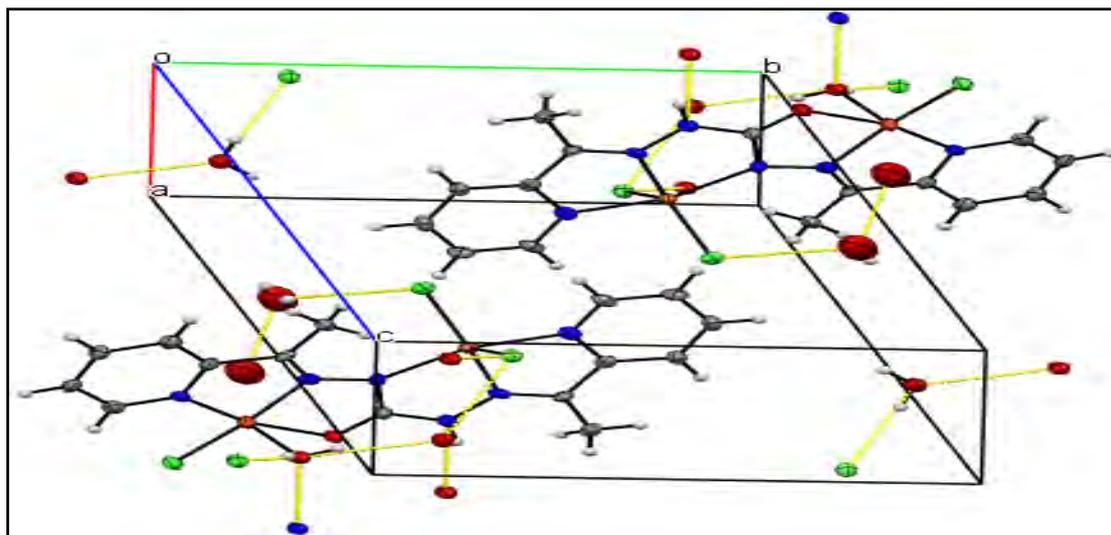


Figure 94 : Maille cristalline du complexe $[Cu_2(HL_A)(H_2O)Cl_3]\cdot 2H_2O$ (A_2) stabilisée par des liaisons hydrogène intermoléculaires

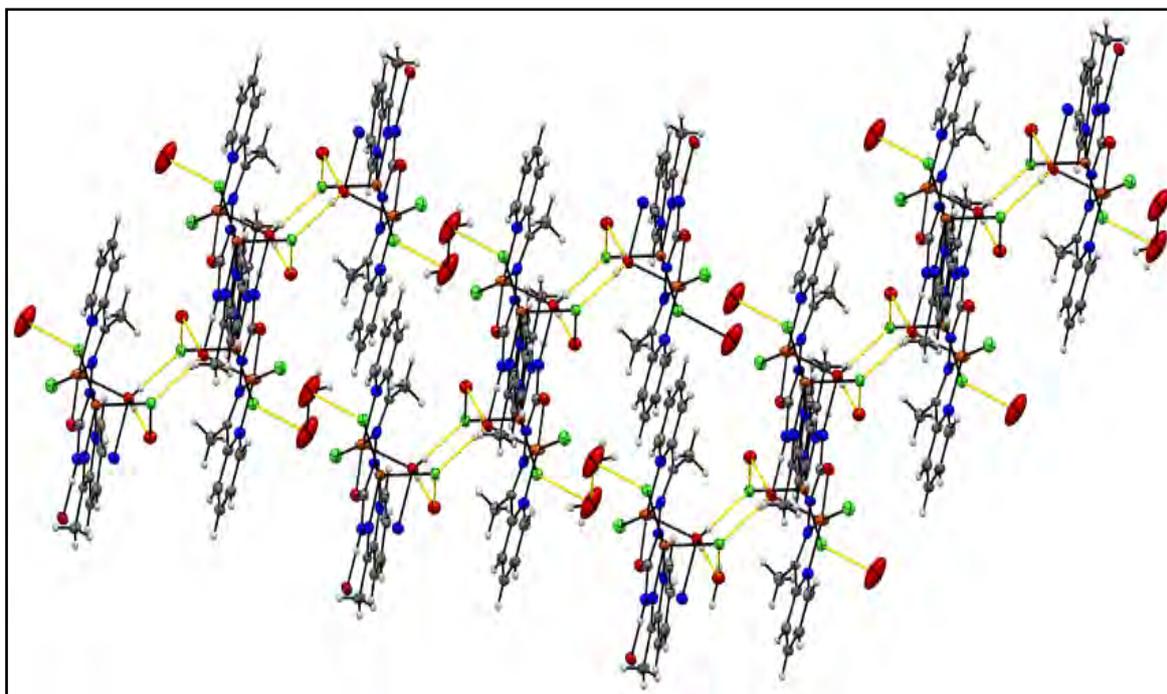


Figure 95 : Réseau cristallin du complexe $[Cu_2(HL_A)(H_2O)Cl_3]\cdot 2H_2O$ (A_2) stabilisé par des liaisons hydrogène intermoléculaires

III.2.3. Etude des propriétés magnétiques à la température variable du complexe $[\text{Cu}_2(\text{HL}_A)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A_2)

La courbe du produit $\chi_M T$ en fonction de la température est reportée sur la figure 96a. A température ambiante, la valeur du produit $\chi_M T$ du complexe est de 0,8 $\text{é.m.u.}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$. Elle est proche de celle attendue pour deux ions de cuivre (II) sans interaction magnétique (avec $g = 2,0$) qui est de l'ordre 0,75 $\text{é.m.u.}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ [6]. Lorsque la température diminue, la valeur du produit $\chi_M T$ diminue progressivement jusqu'à atteindre un plateau de 0,118 $\text{é.m.u.}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 2 K. Ceci indique la présence d'une interaction antiferromagnétique. Elle est confirmée par l'allure de la courbe χ_M en fonction de la température (**Fig. 96b**). En effet sur cette figure, nous observons une augmentation de la valeur de χ_M lorsqu'on abaisse la température jusqu'à atteindre une valeur de 0,1591 $\text{é.m.u.}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 2 K.

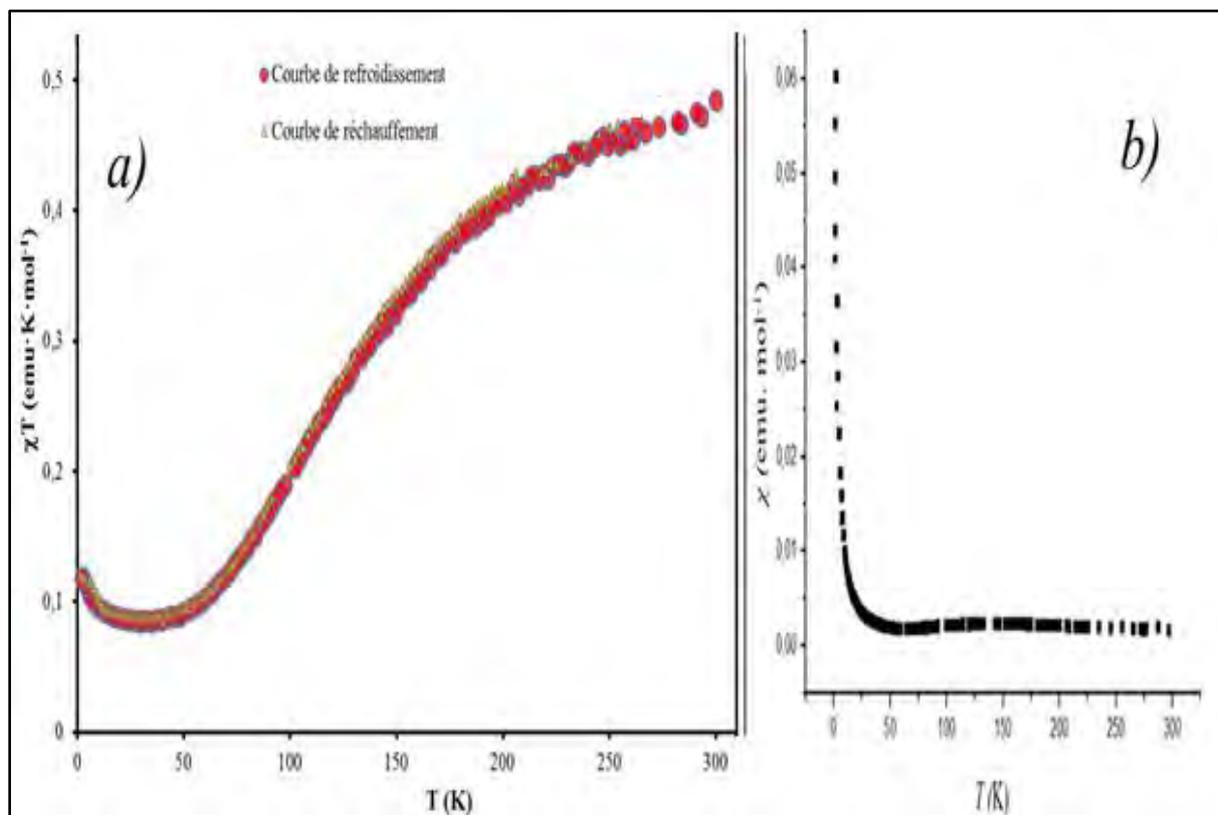


Figure 96 : a) Evolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température b) Evolution de la susceptibilité en fonction de la température pour le complexe A_2

Nous remarquons que les courbes de variation $\chi_M T$ en fonction de la température en remonté et en descente sont superposables. Ceci montre que les propriétés magnétiques de notre molécule sont réversibles.

La valeur de $\chi_M T$ à 2 K est différente de zéro, elle indique le peuplement du niveau fondamental non magnétique ($S = 0$) et la présence de faibles interactions intermoléculaires.

Dans le but de confirmer ce peuplement, nous avons enregistré la variation de l'aimantation en fonction de l'excitation magnétique pour des valeurs de champ allant de 0 à 80000 Oe à 2 K (*Fig. 97*).

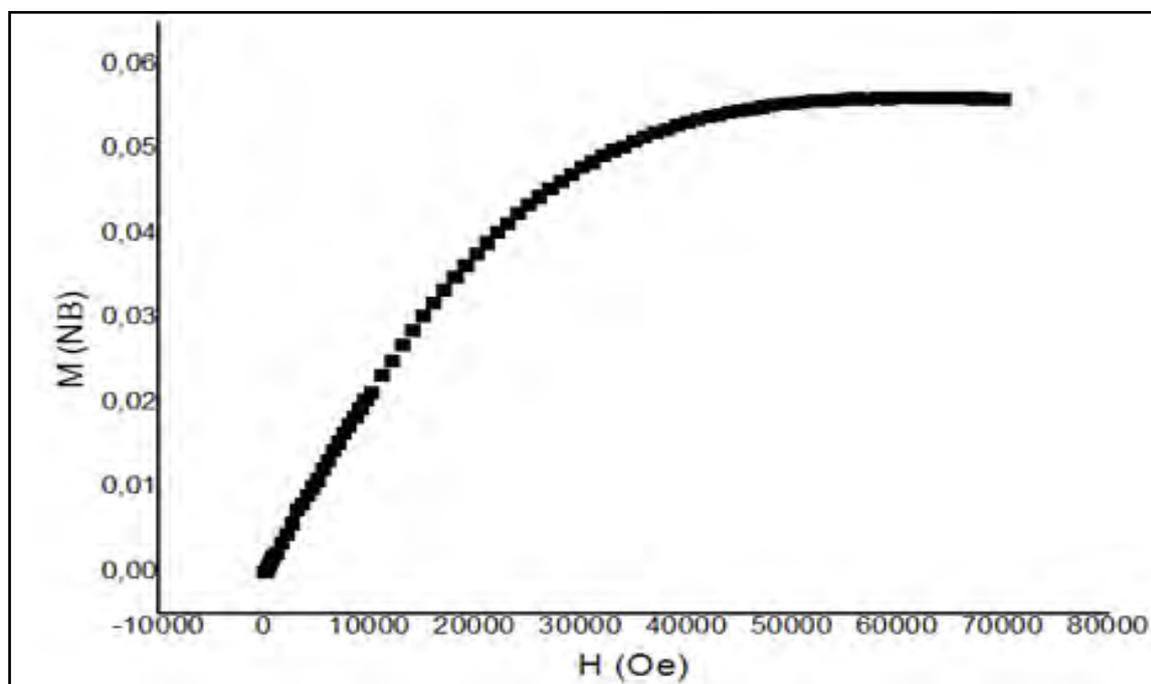


Figure 97 : variation de l'aimantation en fonction de l'excitation magnétique à 2 K pour le complexe A_2

Sur cette figure 97, nous notons une augmentation de l'aimantation avec le champ appliqué. A la saturation, l'aimantation vaut 0,0565 $N\beta$ pour des champs appliqués supérieurs à 60000 Oe. Elle confirme le peuplement du niveau fondamental diamagnétique ($S = 0$) et la présence des interactions intermoléculaires.

Pour l'étude magnéto-structurale nous avons examiné les différents facteurs susceptibles d'influencer le comportement magnétique de notre molécule. Il s'agit :

- **La nature du pont**
- **La distance $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ séparant les deux ions Cu(II)**
- **L'angle dièdre φ (Angle entre les plans moyens portant les deux cuivres)**

La structure cristalline du composé a montré que les deux centres métalliques Cu1(II) et Cu2(II) reliés par un pont $\mu\text{-N-N}$ sont situés dans un même plan. Nous avons une distance Cu1-Cu2 de 4,890 Å et un angle dièdre $\varphi = 177,01^\circ$. Ces données cristallographiques sont en accord avec les propriétés magnétiques qui indiquent un couplage antiferromagnétique entre les deux centres métalliques. On note ainsi une corrélation parfaite entre les propriétés magnétiques et les données cristallographiques de la molécule.

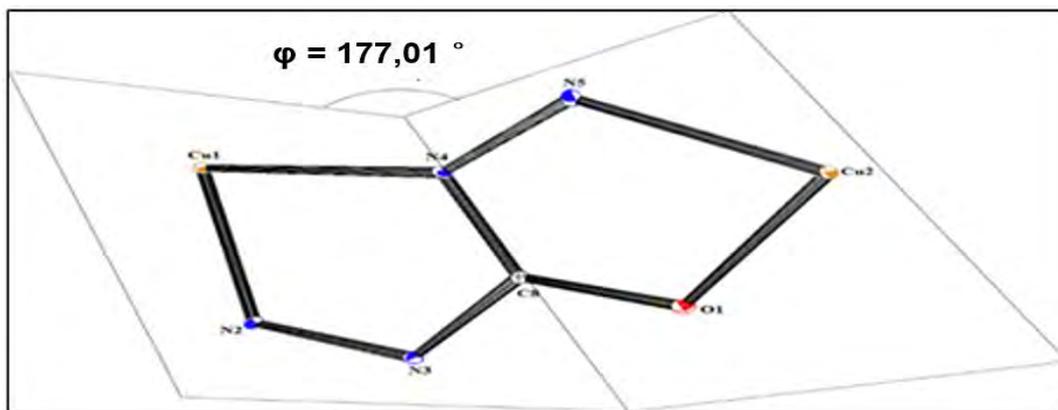


Figure 98 : Angle entre les plans moyens portant les deux ions de Cu(II) pour le complexe A_2

III.2.4. Etude cristallographique du complexe $[Co_2(HL_A)_2(\mu-OH)]Cl_3 \cdot 6H_2O$ (A_3)

L'analyse par diffraction aux rayons X montre que le complexe cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 11,5812(3) \text{ \AA}$, $b = 22,1819(5) \text{ \AA}$, $c = 15,1687(3) \text{ \AA}$ et $\beta = 90,078(2)^\circ$ (**Tab. 58**).

Tableau 58 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe $[Co_2(HL_A)_2(\mu-OH)]Cl_3 \cdot 6(H_2O)$ (A_3)

Formule moléculaire	$C_{30}H_{43}Cl_3Co_2N_{12}O_9$
Masse molaire (g/mol)	939,97
Température (K)	293,0
Radiation (\AA)	0,71073
Couleur du cristal	Marron
Dimension du cristal (mm^3)	$0,28 \times 0,18 \times 0,1$
Système cristallin ; Groupe d'espace	Monoclinique ; $P2_1/c$
Z	4
a ; b ; c (\AA)	11,5812 (3) ; 22,1819(5) ; 15,1687(3)
β ($^\circ$)	90,078(2)
Volume (\AA^3)	3896,73(15)
ρ calculée (mg/m^3)	1,602
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	1,12
F(000)	1936
Domaine angulaire θ ($^\circ$)	2,9 à 28,5
Indices h, k, l	$-13 \leq h \leq 12, -28 \leq k \leq 28, -19 \leq l \leq 16$
Nombre de réflexions mesurées	30814
Nombre de réflexions indépendantes	8326
R_{int}	0,028
GOF	0,99
Indices finaux R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0434, wR_2 = 0,1115$
Indices R (pour toutes les données)	$R_1 = 0,0553, wR_2 = 0,1213$
Données/ Paramètres	8326/512

L'étude de la structure cristalline du complexe $[\text{Co}_2(\text{HL}_A)_2(\mu\text{-OH})]\text{Cl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ montre que chaque maille renferme quatre unités asymétriques ($Z = 4$). Chaque unité asymétrique est composée de deux ions de cobalt (III), deux ligands monodéprotonés, un ion hydroxyde, trois ions chlorure libres et six molécules d'eau de cristallisation. Chaque ligand est pentadentate avec comme atomes donneurs les atomes d'azotes des fonctions imines, des noyaux pyridines et d'un groupement hydrazine. Les atomes d'oxygène des ligands sont libres, ce qui corrobore les données du spectre infrarouge du complexe. Chaque ion de cobalt (III) est logé dans un site de coordination octaédrique N_5O (**Fig. 99**). Les deux ions Co^{3+} sont reliés d'une part par l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle (Co-O-Co) et d'autre part par deux ponts hydrazine, $\text{Co-N}_2\text{-N}_3\text{-Co}$ et $\text{Co-N}_{10}\text{-N}_{11}\text{-Co}$.

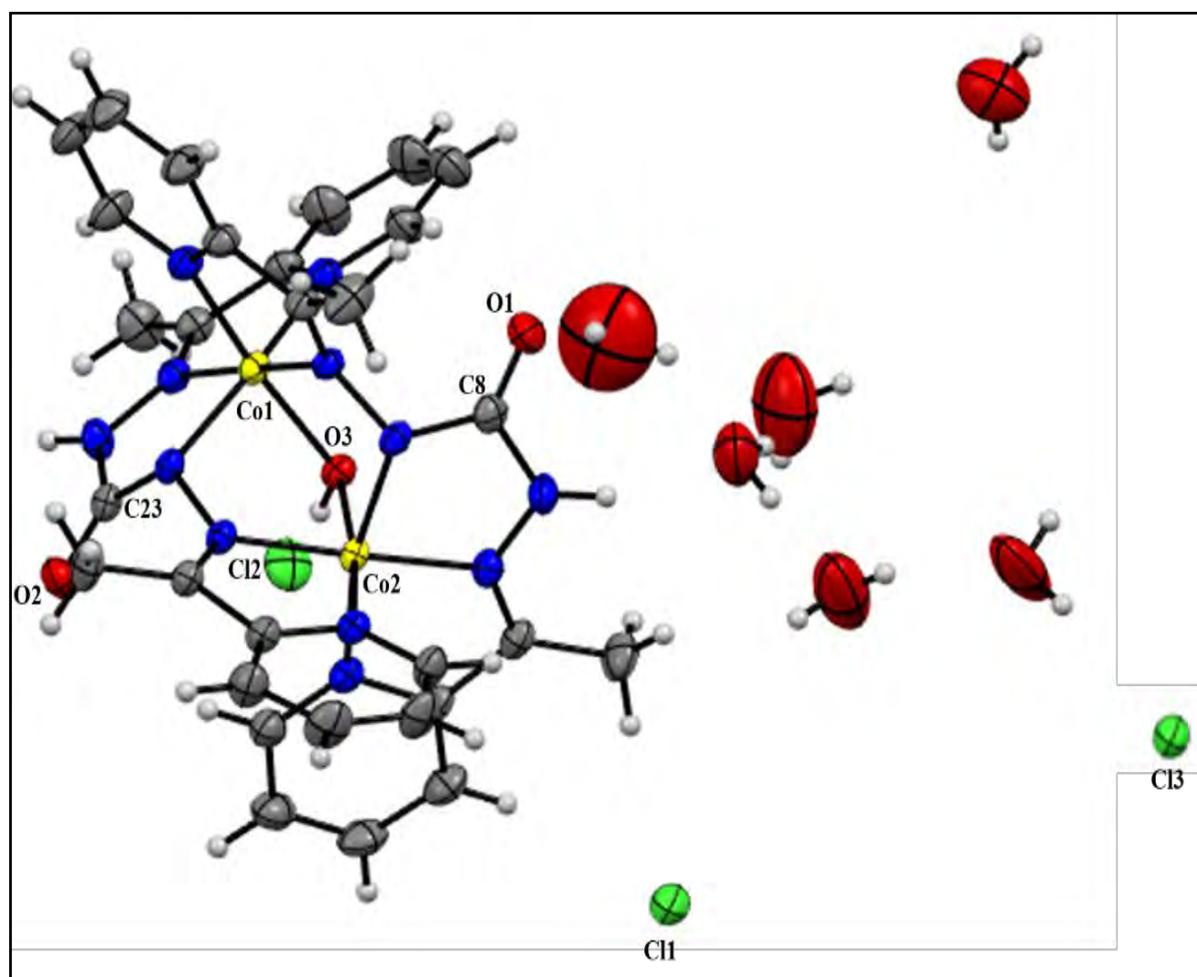


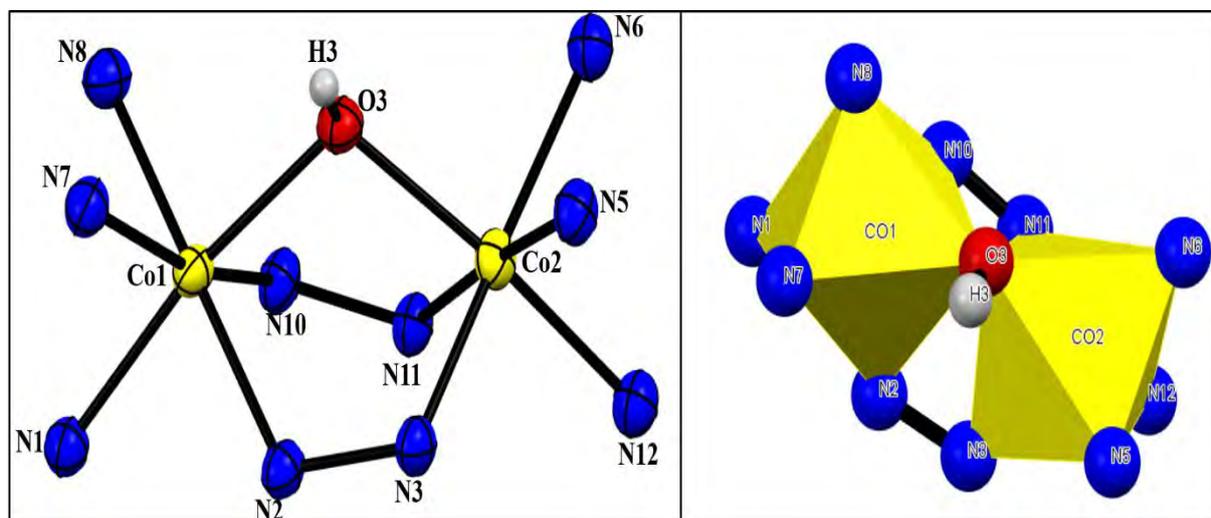
Figure 99 : Structure cristalline du complexe $[\text{Co}_2(\text{HL}_A)_2(\mu\text{-OH})]\text{Cl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (A_3)

Autour des ions $\text{Co}1(\text{III})$ et $\text{Co}2(\text{III})$, nous avons respectivement par les atomes (N8, N7, N2, N10) et (N6, O3, N3, N12) sur les positions équatoriales et les atomes (N1, O3) et (N12, O3) sur celles apicales. Les angles de liaison autour des ions $\text{Co}1(\text{III})$ et $\text{Co}2(\text{III})$ sont listés dans le tableau 59.

Tableau 59 : Angles de liaison en ($^{\circ}$) pour la structure du complexe A_3

Liaisons	Angles	Liaisons	Angles
N8—Co1—N2	177,23 (10)	N5—Co2—N11	175,75 (10)
N8—Co1—N10	83,29 (10)	N5—Co2—N3	83,30 (10)
N2—Co1—N10	94,07 (10)	N11—Co2—N3	92,85 (10)
N8—Co1—O3	90,53 (9)	N5—Co2—O3	94,34 (9)
N2—Co1—O3	90,01 (9)	N11—Co2—O3	87,27 (9)
N10—Co1—O3	84,20 (9)	N3—Co2—O3	87,33 (9)
N8—Co1—N1	97,44 (10)	N5—Co2—N12	96,68 (10)
N2—Co1—N1	81,83 (9)	N11—Co2—N12	81,73 (10)
N10—Co1—N1	92,34 (10)	N3—Co2—N12	93,88 (10)
O3—Co1—N1	170,90 (9)	O3—Co2—N12	168,98 (9)
Co2—O3—Co1	105,65 (8)	Co2—O3—H3	119,7
N8—Co1—N7	82,49 (10)	N1—Co1—N7	91,18 (10)
N2—Co1—N7	100,18 (10)	N5—Co2—N6	82,47 (10)
N10—Co1—N7	165,67 (10)	N11—Co2—N6	101,47 (10)
O3—Co1—N7	94,23 (9)	N3—Co2—N6	165,45 (10)
O3—Co2—N6	90,77 (9)	N12—Co2—N6	90,73 (10)
Co1—O3—H3	119,5		

L'analyse de ce tableau permet de remarquer que les valeurs des angles entre deux positions adjacentes (cis) autour des ions Co1(III) et Co2(III) sont toutes différents de la valeur idéale de 90° pour un octaèdre régulier. Les angles entre les positions axiales sont aussi différents de 180° . Nous avons pour O3—Co1—N1 et O3—Co2—N12 respectivement $170,90 (9)^{\circ}$ et $168,98 (9)^{\circ}$. La somme des angles équatoriaux autour des ions Co1(III) et Co2(III) est respectivement $360,09^{\circ}$ et $360,02$. Elles sont proches de 360° . Toutes ces valeurs montrent que la géométrie autour des ions cobalt (III) est un octaèdre déformé (Fig. 100).

Figure 100 : polyèdre de coordination autour de Co1(II) et Co2(II) pour le complexe A_3

La valeur de l'angle de pontage Co2-O3-Co1 est de 105,65° (8). Elle n'est pas dans l'intervalle des angles (inférieure de 97,5 °) pour lequel l'interaction entre les centres magnétiques soit de nature ferromagnétique [55]. Nous pouvons dire qu'une interaction antiferromagnétique est attendue au sein de ce complexe.

Les distances interatomiques autour des ions Co1(III) et Co2(III) sont listées dans le tableau 60.

Tableau 60 : Longueurs de liaisons en (Å) pour la structure du complexe A_3

Co1—N8	1,872 (2)	Co2—N5	1,870 (2)
Co1—N2	1,894 (2)	Co2—N11	1,895 (2)
Co1—N10	1,897 (2)	Co2—N3	1,895 (2)
Co1—O3	1,9195 (19)	Co2—O3	1,9121 (18)
Co1—N1	1,924 (2)	Co2—N12	1,929 (2)
Co1—N7	1,942 (2)	Co2—N6	1,952 (2)
O2—C23	1,211 (4)	O1—C8	1,213 (4)

Elles sont très proches de celles trouvées dans des complexes octaédriques cobalt (III) [56-58]. Les distances O1-C8 et O2-C23 égales respectivement à 1,213 (4) Å et 1,211 (4) Å sont caractéristiques de double liaison [59, 60]. Elles sont inférieures à celle observée dans la structure cristalline du ligand libre qui est de l'ordre 1,2248 Å. Ce constat montre que les ligands gardent leur forme amide dans le complexe et confirme la non coordination de l'oxygène carbonyle des ligands aux ions Co(III).

Sur la figure 101, nous observons trois types de liaisons hydrogène intermoléculaires. Le premier type (Cl••H—O) s'établit d'une part entre une molécule d'eau et un ion chlorure et d'autre part entre le groupement hydroxo pontant et un autre ion chlorure. Le second type (Cl••H—N) relie les atomes d'azotes N4 et N9 des groupements hydrazine (donneurs de protons) et à l'ion chlorure (accepteur de proton). Le dernier type (O••H—O) s'établit entre deux molécules d'eau. Ces liaisons hydrogène intermoléculaires assurent la cohésion du cristal et le développement de la structure dans le réseau cristallin.

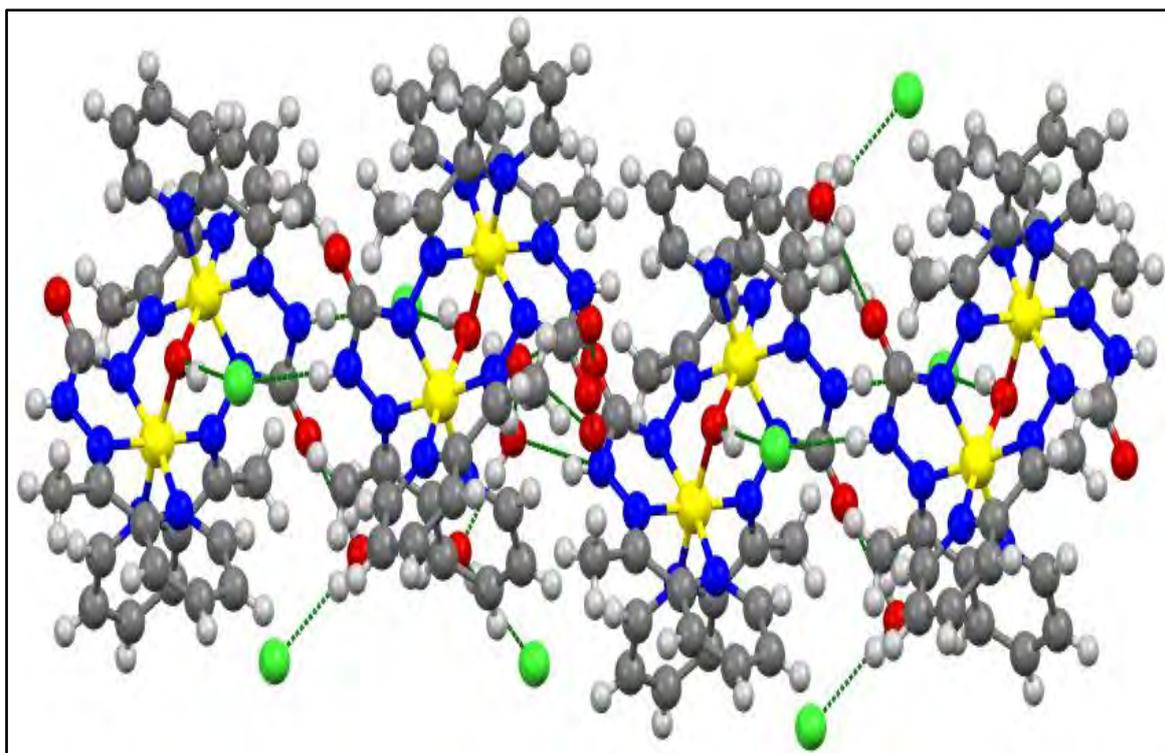


Figure 101 : Liaisons hydrogène intermoléculaires au sein de la structure cristalline du complexe A_3

III.2.5. Etude des propriétés magnétiques à température variable du complexe $[Co_2(HL_A)_2(\mu-OH)]Cl_3 \cdot 6(H_2O)$ (A_3)

La dépendance en température du produit de la susceptibilité magnétique par la température du complexe A_3 est reportée sur la figure 102a. L'allure de cette courbe est presque constante entre 200 et 300 K. Ceci est en accord avec la relation de Curie ($J = 0$). Sa valeur à 300 K vaut $2,03 \text{ ému K mol}^{-1}$. Elle montre que le complexe n'est pas diamagnétique. Cependant cette valeur reste inférieure à celle attendue pour un deux ions de cobalt (III) à spin fort ($S = 2$) isolés magnétiquement. Ainsi nous supposons l'existence d'une interaction antiferromagnétique au sein de la molécule. Cette valeur correspond d'après la relation $\chi_M T = \frac{g^2}{8} \sqrt{S(S+1)}$ à un spin effectif $S = 2$ à la température ambiante. Cette valeur ne correspond pas à la configuration spin fort ($t_{2g}^4 e_g^2$) pour deux ions cobalt (III) sans couplage magnétique. Lorsqu'on abaisse température à partir de 200 K, la courbe $\chi_M T$ décroît jusqu'à atteindre une valeur de $1,15 \text{ ému K mol}^{-1}$ à 2 K, correspondant à un spin effectif $S = 1$. Ceci confirme que l'état fondamental est magnétique ($S \neq 0$). Ainsi, nous notons le couplage antiferromagnétique est négligeable [61]. D'ailleurs, l'absence de maximum sur la courbe de la susceptibilité en fonction de la température (**Fig. 102b**) confirme cette hypothèse. Cette

décroissance pourrait être due à la présence d'un couplage spin-orbite ou à une anisotropie magnétique.

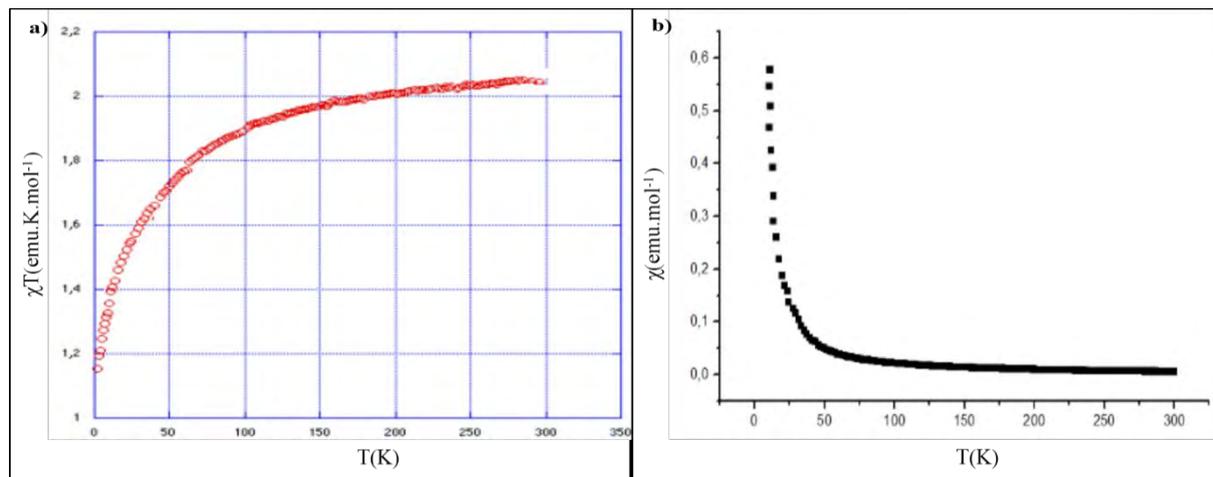


Figure 102 : a) Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température b) variation de χ_M en fonction de la température pour le complexe A_3

Dans le but d'étudier les propriétés magnétiques du complexe A_3 à basse température, nous avons enregistré la variation de l'aimantation en fonction de l'excitation magnétique à 2 K. L'allure de cette courbe montre une augmentation rapide de l'aimantation entre 0 à 40 kOe. Au delà de ce champ, l'aimantation croît légèrement jusqu'à atteindre la valeur $1,65 N\beta$ pour une valeur de champ 80 kOe. Cette valeur corrélée avec l'absence de la saturation montre l'absence du couplage antiferromagnétique et la présence d'une anisotropie magnétique [61]. L'allure de la courbe de l'aimantation en fonction du champ extérieur (**Fig. 103b**) n'a pas mis en évidence la présence d'une ouverture de cycle. Ce résultat indique une relaxation trop rapide de l'aimantation caractéristique de faible propriété d'aimant pour notre molécule et une absence de propriétés de mémoire.

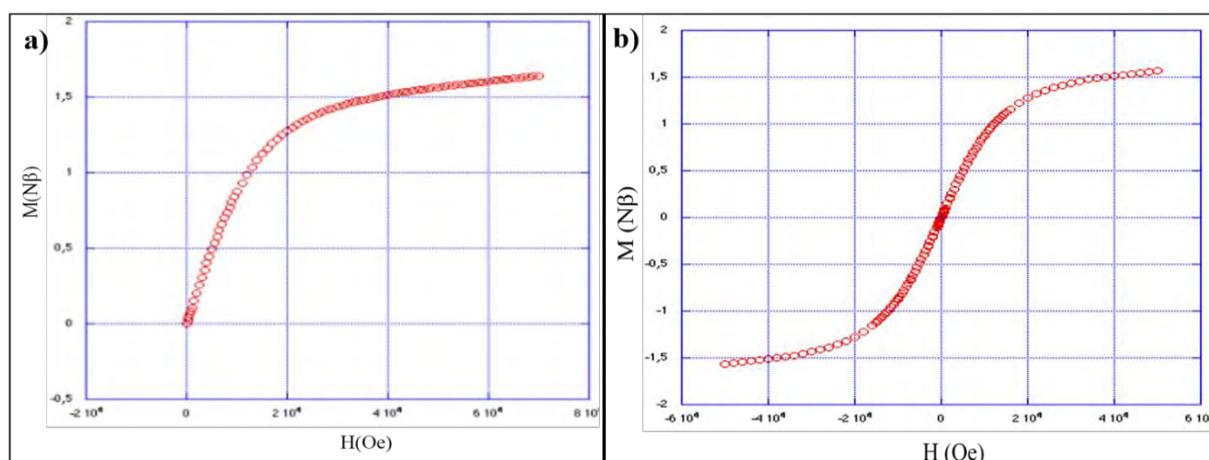


Figure 103 : a) Variation de l'aimantation en fonction de l'excitation magnétique à 2 K pour le complexe A_3 b) cycle hystérésis du complexe A_3

L'étude magnéto-structurale du complexe montre que le comportement magnétique de notre molécule pourrait s'expliquer par la valeur de l'angle de pontage $\text{Co2—O3—Co1} = 105,65$ et la distance intermétallique ($\text{Co2—Co1} = 3,055 \text{ \AA}$). Ces valeurs sont proches de celles observées ($98,97^\circ$ et $3,20 \text{ \AA}$) pour deux ions cobalt (II) reliés par un pont hydroxyle sans interaction [61].

III.3. Etude du complexe $[\text{Cu}_4(\text{HL}_A)_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}(\text{ClO}_4)_5] \cdot 3(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2(\text{CH}_3\text{OH})$ (A_4)

III.3.1. Etudes spectroscopiques, conductimétriques et magnétiques à la température ambiante

Etude Spectrométrie de masse

Le spectre de masse du complexe A_4 (Fig. 104) révèle la présence d'un pic à $m/z = 297,1$ correspondant au pic de l'ion moléculaire du ligand $[\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}]^+$. D'autres pics sont observés à $m/z = 359,06$ et $m/z = 477,74$. Ils correspondent respectivement aux fragments $[\text{CuC}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_6\text{O}]^+$ et $[\text{Cu}_2\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cl}]^{2+}$ ou $[\text{Cu}_2\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}_4]^{2+}$. La présence de ces pics montre la coordination du ligand à l'ion Cu(II) et l'existence de ces différents motifs mononucléaires et dinucléaires dans notre complexe.

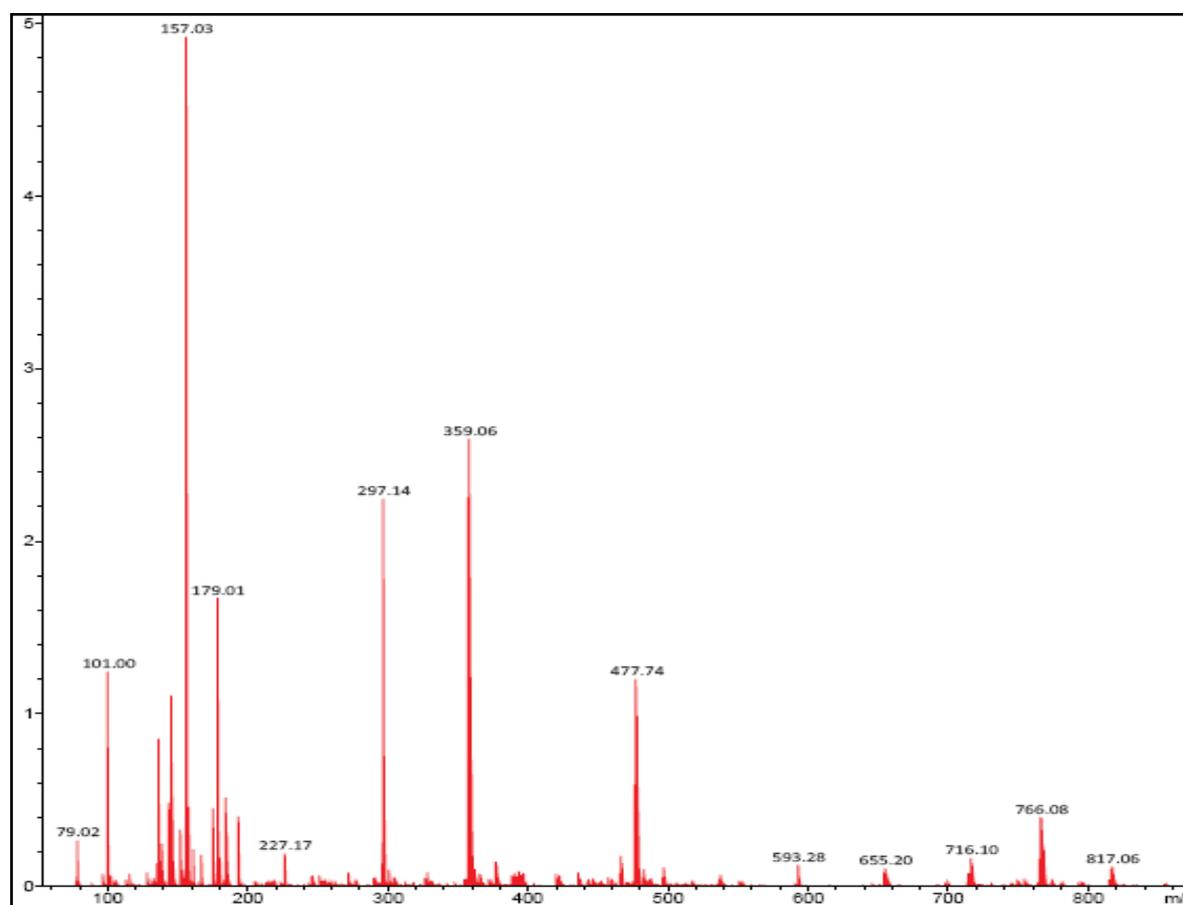


Figure 104 : Spectre de masse ESI-TOF du complexe A_4

Etude infrarouge

En comparant les données du spectre infrarouge du ligand (**Fig. 105**) et celles du complexe **A₄**, nous remarquons un déplacement vers les basses fréquences des bandes de vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ imine et des bandes caractéristiques du noyau pyridine $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ et $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{py}}$. Ces bandes sortent respectivement à 1606 cm^{-1} , 1559 cm^{-1} et dans la région $1440\text{ -}1491\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre du complexe alors qu'elles sont pointées respectivement à 1681 cm^{-1} , 1612 cm^{-1} et dans la région $1467\text{ -}1574\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre du ligand libre. Ce glissement est dû à la participation de l'atome d'oxygène et les atomes d'azote iminique et pyridinique du ligand à la coordination de l'ion métalliques Cu(II) [30, 31]. En plus de ces bandes, nous observons d'autres absorptions dans la région $3252\text{ -}3534\text{ cm}^{-1}$. Elles correspondent aux bandes $\nu(\text{N-H})$ du ligand et $\nu(\text{O-H})$ des molécules d'eau. La présence de la bande $\nu(\text{N-H})$ indique que le ligand n'est pas totalement déprotoné après coordination avec l'ion Cu(II). La présence de la bande $\delta(\text{OH}_2)$ à 852 cm^{-1} montre l'existence de molécules d'eau coordinantes à l'ion Cu(II). Les bandes à 1080 cm^{-1} , 1034 cm^{-1} et 620 cm^{-1} sont attribuées aux bandes de vibrations ν_4 et ν_1 et ν_3 des perchlorates liés [62, 63]. Ce comportement des perchlorates est très rare dans la littérature

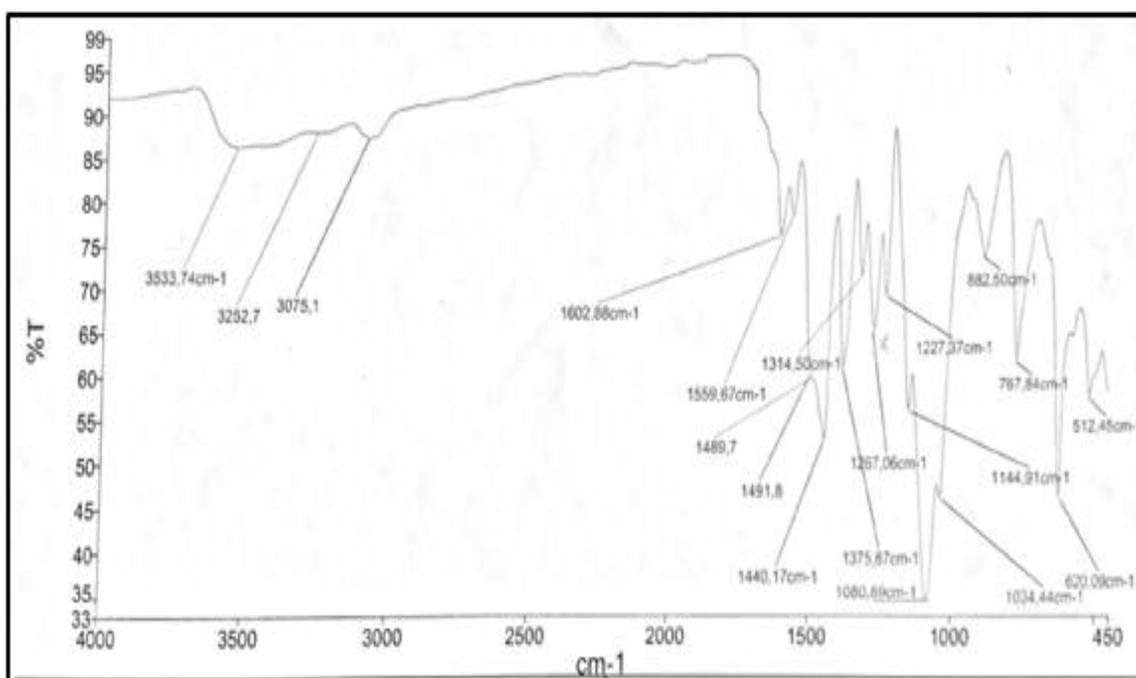


Figure 105 : Spectre IR du complexe **A₄**

Etude conductimétrique

Les mesures conductimétriques du complexe **A₄** ont été effectuées dans une solution millimolaire d'acétonitrile fraîchement préparée et après quinze jours de conservation.

La valeur de $28,7 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ mesurée indique que le complexe est un électrolyte neutre. Ceci montre la participation des ions perchlorate dans la coordination du complexe. Ce résultat est en accord avec les données infrarouges. Après quinze jours de stockage, la conductivité passe à $291,4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ correspondant à un électrolyte de type 4 : 1. Cette hausse est due à la substitution de quatre ions perchlorate par des molécules du solvant indiquant la labilité des ions perchlorate dans l'acétonitrile.

✚ Etude UV –visible et magnétique à la température ambiante

Sur le spectre UV-visible du complexe A_4 (Fig. 106), nous avons des bandes d'absorption à 356 nm et 460 nm. Elles correspondent respectivement aux bandes de transition $n \rightarrow \pi^*$ du ligand [64] et de transfert de charge ligand - métal (TCLM) [65-67]. Une large bande est repérée dans la zone du visible avec un maximum à 760 nm. Elle est attribuée à une transition $d \rightarrow d$ d'un ion Cu(II) octaédrique [68, 69].

La valeur du moment magnétique effectif du complexe qui est de 2,87 MB est supérieure à 1,73 MB attendue pour un complexe mononucléaire de cuivre (II). Cette valeur est proche de celle rapportée par D. Drangacea et coll., [6] pour un complexe tétranucléaire de cuivre (II).

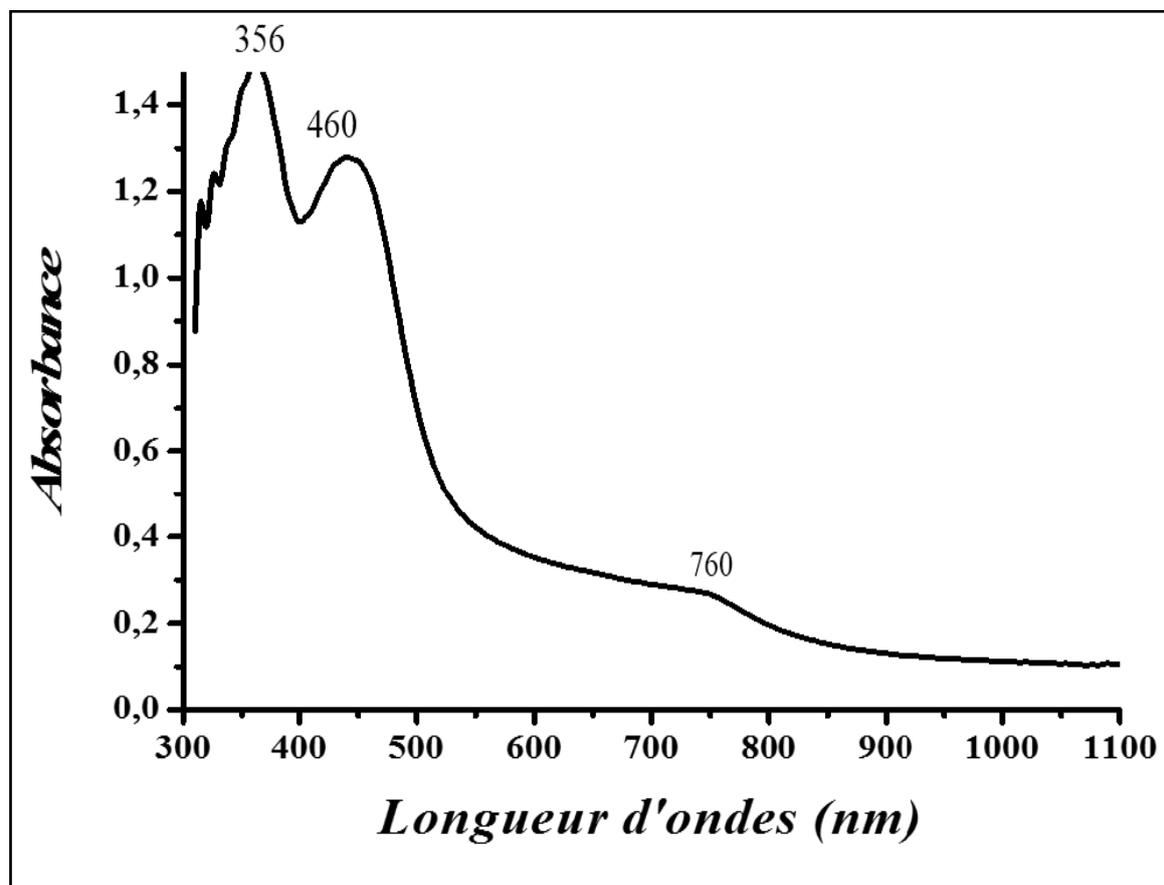


Figure 106 : Spectre UV-visible du complexe A_4

III.3.2. Etude cristallographique du complexe tétranucléaire de cuivre (II) A₄

L'étude par diffraction aux rayons X montre que le complexe cristallise dans le système monoclinique avec un groupe d'espace P2₁/c. Les paramètres de la maille élémentaire sont : a = 17,9999(2) Å, b = 12,7649(10) Å, c = 25,6449(3) Å et β = 109,97(10) ° (*Tab. 61*).

Tableau 61 : Données cristallographiques et les paramètres d'affinement du complexe A₄

Formule moléculaire	C _{30.2} H ₄₆ Cl ₆ Cu ₄ N ₁₂ O _{29.8}
Masse molaire (g/mol)	1520,85
Température (K)	293(2)
Radiation (Å)	1,54184
Couleur du cristal	Vert
Dimension du cristal (mm)	0,280 × 0,140 × 0,050
Système cristallin ; Grouped'espace	Monoclinique ; P2 ₁ /c
Z	4
a ; b ; c (Å)	17,9999(2) ; 12,76210 (10) ; 25,6449 (3)
β (°)	109,9770 (10)
Volume (Å ³)	5536,59 (10)
ρ calculée (mg/m ³)	1,825
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	5,288
F(000)	3070,0
Domaine angulaire θ (°)	7,336 à 141,876
Indices h, k, l	-22 ≤ h ≤ 21, -15 ≤ k ≤ 15, -30 ≤ l ≤ 31
Nombre de réflexions mesurées	10558
R _{int}	0,0226
Nombre de réflexions indépendantes	42174
GOF	1,098
Indices finaux R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0741, wR ₂ = 0,2195
Indices R (pour toutes les données)	R ₁ = 0,0785, wR ₂ = 0,2253
Données/ Paramètres/contrainte	10558/85/779
Diffractomètre	Super Nova, Dual, Cu at home/near, AtlasS2

La structure cristalline du complexe est un tétranucléaire de cuivre (II), composé de deux entités dinucléaires reliées par un ion perchlorate bidentate pontant. Au sein de chaque entité dinucléaire, les ions de Cu(II) sont liés par un pont μ-N-N (*Fig. 107*).

La maille élémentaire est constituée de quatre unités asymétriques (Z = 4). Chaque unité asymétrique est composée de quatre ions Cu(II) coordonnés par deux molécules de ligand, cinq ions perchlorate, trois molécules d'eau et d'un ion chlorure. Nous notons également la présence de quatre molécules d'eau libres et 20 % d'une molécule de méthanol de recristallisation. Les ligands sont monodéprotonnés et adoptent une configuration S-trans. Ils sont hexadentates avec comme atomes donneurs les atomes d'azotes imines et pyridiniques,

l'atome d'oxygène du groupement carbonyle et enfin un des atomes d'azote du groupement hydrazine. La déprotonation des ligands a eu lieu sans énoilisation. Ce comportement du ligand est observé dans le complexe dinucléaire de cuivre (II) rapporté précédemment. Les ions Cu1(II) et Cu3(II) sont respectivement logés dans les sites de coordination octaédriques N₃O₂Cl et N₃O₃. Contrairement les ions Cu2(II) et Cu4(II) pentacoordinés occupent des sites de coordination N₂O₃ (**Fig. 107**).

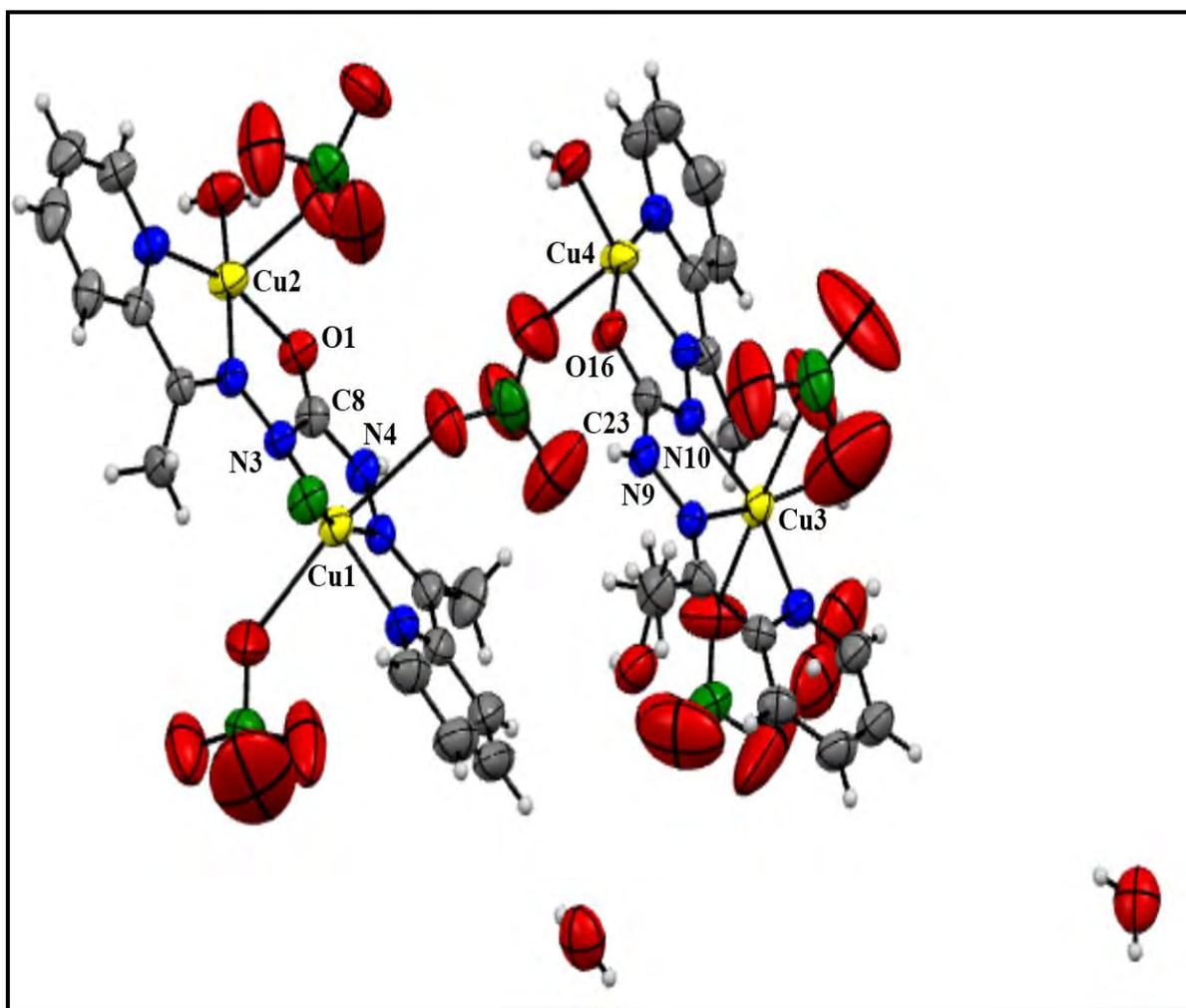


Figure 107 : Structure cristalline du complexe tétranucléaire de cuivre (II) (A₂)

Sur les positions équatoriales autour des centres métalliques à environnement octaédrique nous avons trois atomes d'azote et un chlorure autour de Cu1(II) alors que pour le Cu3(II) on a trois atomes d'azote et une molécule d'eau. Les deux positions apicales autour de des ions Cu1(II) et Cu3(II) sont occupées par des ions perchlorate.

Les angles de valence équatoriaux autour des ions Cu1(II) et Cu3(II) sont :

$$\begin{aligned} \text{N6-Cu1-Cl1} &= 98,3 (1)^\circ, & \text{Cl1-Cu1-N3} &= 104,3 (1)^\circ, & \text{N3-Cu1-N5} &= 79,3 (2)^\circ, \\ \text{N5-Cu1-N6} &= 79,0 (2)^\circ, & \text{O15-Cu3-N7} &= 98,0 (2)^\circ, & \text{N7-Cu3-N8} &= 79,8(2)^\circ, \end{aligned}$$

$N8-Cu3-N10 = 80,4 (2)^\circ$ et $N10-Cu3-O15 = 102,3 (2)^\circ$. La somme des angles autour des ions $Cu1(II)$ et $Cu3(II)$ sont respectivement à $360,9^\circ$ et $360,5^\circ$. Elle est très proche de 360° . Les angles entre les positions apicales $O7-Cu1-O11$ et $O18-Cu3-O23$ valent respectivement $170,5(2)$ et $178,2(2)$. La déviation des valeurs des angles autour des ions $Cu1(II)$ et $Cu3(II)$ par rapport à celles attendues pour un octaèdre régulier (90° et 180°) indiquent une déformation de la géométrie octaédrique.

Pour les ions $Cu2(II)$ et $Cu4(II)$, le plan équatorial est formé par trois atomes d'azote et une molécule d'eau alors que la position apicale est occupée par un ion perchlorate. Les valeurs des angles entre les positions équatoriales autour de ces ions $O1-Cu2-O2$, $O1-Cu2-N2$, $N1-Cu2-N2$, $N1-Cu2-O2$, $N11-Cu4-O16$, $O16-Cu4-O17$, $O14-Cu4-O17$, $N11-Cu4-N12$ sont respectivement $96,6 (2)^\circ$, $80,5(1)^\circ$, $82,1(2)^\circ$, $99,9 (2)^\circ$, $76,5 (5)^\circ$, $89,9 (6)^\circ$, $106,42 (6)^\circ$ et $84,5 (6)^\circ$ (**Tab. 62**). La somme des angles autour des ions $Cu2(II)$ et $Cu4(II)$ valent respectivement $359,1^\circ$ et $357,3^\circ$. Elles sont proches de 360° .

La stéréochimie autour des ions $Cu2(II)$ et $Cu4(II)$ est déterminée à partir des paramètres d'Addison (τ), défini par $\tau = [\alpha - \beta] / 60$ [40]. Les valeurs 0,195 et 0,008 trouvées respectivement pour les ions $Cu2(II)$ et $Cu4(II)$ associées aux valeurs des angles autour de ces ions métalliques indiquent une géométrie pyramidale à base carrée fortement déformée autour de ces derniers [70] (**Fig. 108**).

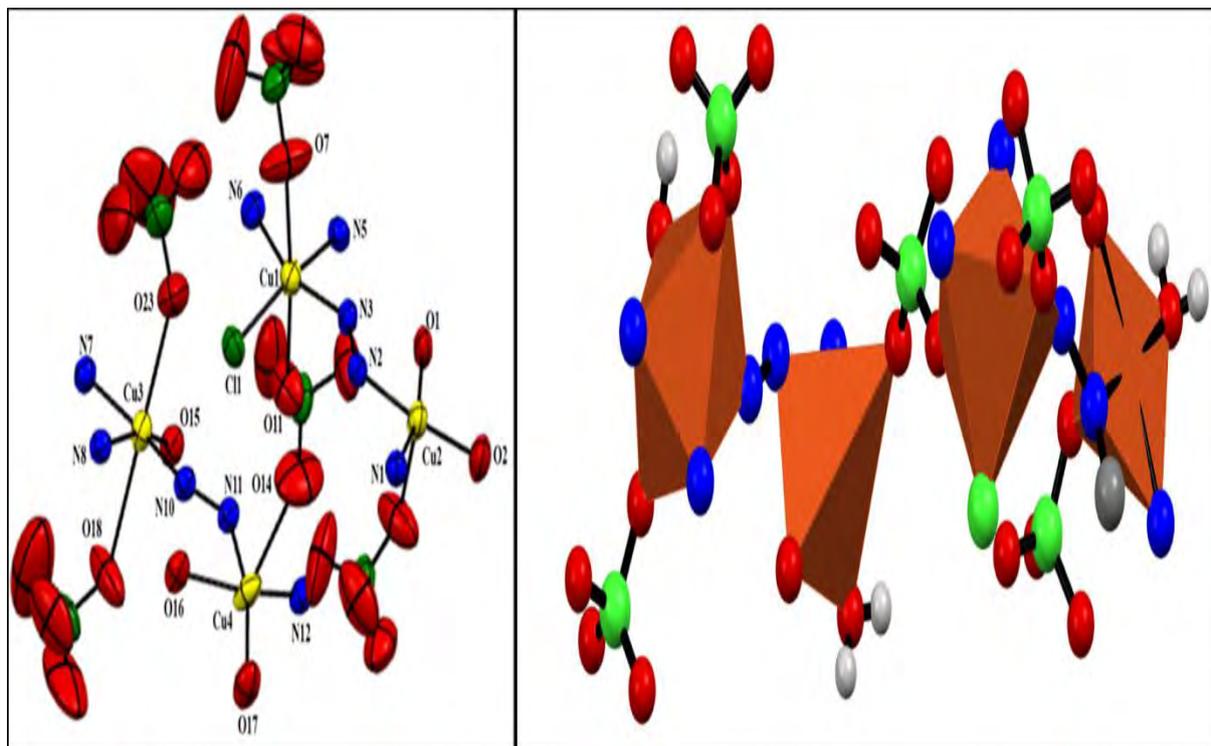


Figure 108 : polyèdre de coordination autour des ions de $Cu(II)$ pour le complexe A_4

Tableau 62 : Angles de liaison (°) pour la structure du complexe A₄

Liaisons	Angles	Liaisons	Angles
Cl1-Cu1-N3	104,3(1)	O15-Cu3-N7	98,0(2)
Cl1-Cu1-N5	166,2(1)	O15-Cu3-N8	161,4(2)
Cl1-Cu1-N6	98,3(1)	O15-Cu3-N10	102,3(2)
Cl1-Cu1-O7	96,5(2)	O15-Cu3-O18	80,4(2)
Cl1-Cu1-O11	84,7(1)	O15-Cu3-O23	98,1(2)
N3-Cu1-N5	79,3(2)	N7-Cu3-N8	79,8(2)
N3-Cu- N6	157,4(2)	N7-Cu3-N10	159,6(2)
N3-Cu1-O7	90,4(2)	N7-Cu3-O18	92,6(2)
N3-Cu1-O11	98,5(2)	N7-Cu3-O23	86,7(2)
N5-Cu1-N6	79,0(2)	N8-Cu3-N10	80,4(2)
N5-Cu1-O7	96,9(2)	N8-Cu3-O18	81,3(2)
N5-Cu1-O11	81,5(2)	N8-Cu3-O23	100,3(2)
N6-Cu1-O7	86,2(2)	N10-Cu3-O18	89,3(2)
N6-Cu1-O11	84,3(2)	N10-Cu3-O23	91,9(2)
O7-Cu1-O11	170,5(2)	O18-Cu3-O23	178,2(2)
O1-Cu2-O3	87,1(2)	O14-Cu4-O16	108,0(6)
O1-Cu2-N1	161,3(1)	O14-Cu4-O17	106,5(6)
O1-Cu2-N2	80,5(1)	O14-Cu4-N11	91,9(6)
O1-Cu2-O2	96,6(2)	O14-Cu4-N12	78,9(5)
O3-Cu2-N1	102,0(2)	O16-Cu4-O17	89,9(6)
O3-Cu2-N2	97,4(2)	O16-Cu4-N11	76,5(5)
O3-Cu2-O2	88,7(2)	O16-Cu4-N12	159,95 (8)
N1-Cu2-N2	82,1(2)	O17-Cu4-N11	160,0(9)
N1-Cu2-O2	99,9(2)	O1-Cu4-N12	106,4(7)
N2-Cu2-O2	173,0(2)	N11-Cu4-N12	84,5(6)

Les données du tableau 63 montrent que les longueurs de liaison équatoriales autour des ions Cu(II) sont plus courtes que celles apicales. Cet allongement des liaisons apicales dans le complexe est lié à une distorsion tétragonale due à l'effet Jahn Teller [71].

Tableau 63 : Longueurs de liaison (Å) pour la structure du complexe A₄

Liaisons	Distances	Liaisons	Distances
Cu1—C11	2,228 (1)	Cu3—N8	1,934 (4)
Cu1—N3	2,026 (3)	Cu3—O15	1,945 (5)
Cu1—N6	2,035 (3)	Cu3—N10	2,005 (4)
Cu1—N5	1,949 (4)	Cu3—N10	2,004 (3)
Cu1—O7	2,530 (7)	Cu3—O18	2,727 (8)
Cu1—O11	2,734 (8)	Cu3—O23	2,529 (7)
Cu2—O2	1,925 (4)	Cu4—O17	1,930 (1)
Cu2—N2	1,943 (3)	Cu4—N11	1,970 (1)
Cu2—O1	1,970 (3)	Cu4—O16	2,120 (1)
Cu2—N1	1,978 (4)	Cu4—N12	1,840 (2)
Cu2—O3	2,370 (1)	Cu4—O14	2,734 (2)
O1—C8	1,253 (5)	O16—C23	1,254 (5)
N1—C5	1,360 (6)	N8—N9	1,357 (5)
N2—C6	1,284 (6)	N11—C24	1,292 (6)
N3—C8	1,361 (5)	N10—C23	1,358 (5)
N4—C8	1,363 (5)	N9—C23	1,365 (5)

Les distances apicales sont comparables à celles trouvées par M. Estrader et coll., [72] dans des complexes polynucléaires de cuivre(II) $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_n$, $[\text{Cu}(\mu\text{-gly})(\text{p}_2)(\text{ClO}_4)]_n$ et $[\text{Cu}(\mu\text{-pro})(\text{P}_2)(\text{ClO}_4)]_n$ avec gly (glycine), P₂ (pyrazole) et pro (proline) qui sont de l'ordre 2,761 (6) Å et 2,889 (4) Å.

Les longueurs des liaisons O1-C8 = 1,253 (5) Å et O16-C23 = 1,254 (5) Å sont plus courtes que les distances de liaison C-O trouvées dans les complexes dérivant de ligands bases de Schiff hydrazone émolisés [54, 73]. Elles suggèrent une double liaison C=O. Cette délocalisation est confirmée par le raccourcissement des liaisons N3-C8 = 1,361 (5) Å et N9-C23 = 1,365 (5) Å et l'allongement des liaisons N4-C8 = 1,363 (5) Å, et N10-C23 = 1,358 (5) Å des ligands dans le complexe [74]. Les distances intermétalliques Cu1(II)-Cu2(II), Cu3(II)-Cu4(II) et Cu1(II)-Cu4(II) correspondent respectivement à 4,788 Å, 4,667 Å et 7,373 Å.

Sur la figure 109, des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O•••H—N, Cl•••H—O et O•••H—O sont notées. Le premier type O•••H—N s'établit entre l'atome d'azote

du groupement hydrazine qui agit comme donneur de proton et un ion perchlorate qui agit comme accepteur de proton. Le second type $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{O}$ relie un ion chlorure et une molécule d'eau. Le dernier type $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ d'une part entre deux molécules d'eau et d'autre part entre une molécule d'eau et un ion perchlorate. Ces liaisons hydrogène intermoléculaires assurent la cohésion et le développement de la structure cristalline du complexe.

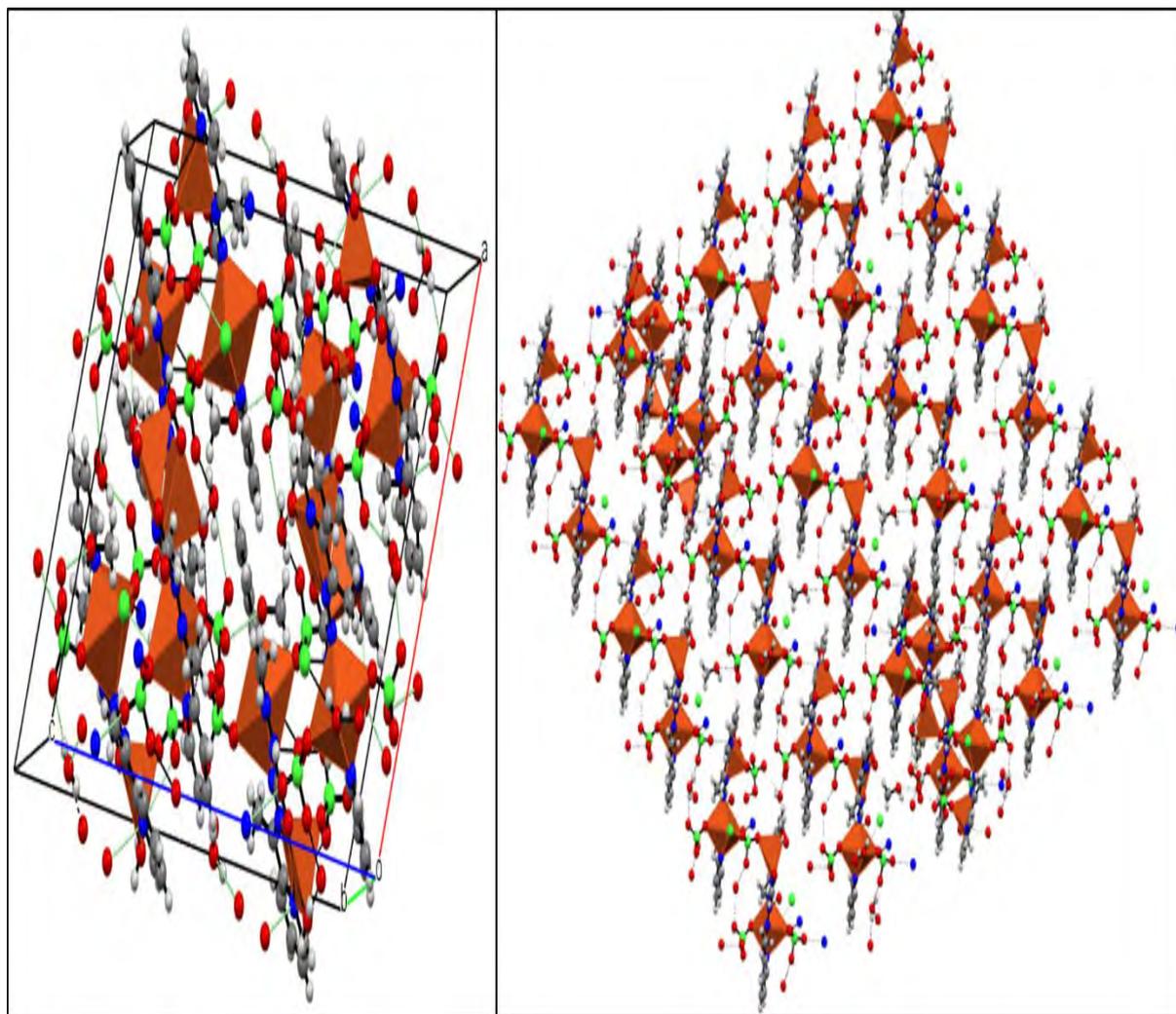


Figure 109 : Liaisons hydrogène intermoléculaires de type $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$, $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{O}$ et $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ pour la structure du complexe A_4

III.4. Etude des complexes tétranucléaires grilles carrées et rectangles

III.4.1. Etudes spectroscopiques, conductimétrique et magnétique à la température ambiante

✚ Etude par absorption infrarouge

Les principales bandes de vibration observées sur les spectres infrarouges des complexes (Fig. 110 à Fig. 115) et du ligand H_2L_A sont répertoriées dans le tableau 64.

Tableau 64 : Données infrarouge des complexes tétranucléaires grilles carrées et rectangles du ligand H_2L_A

Composés	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$ imine	$\nu(C=N)py +$ $\nu(C=C)py$	$\nu(N-H)$	$\nu(C=N)^*$	$\nu(O-H)$ de H_2O	$\nu(NO_3)$	$\nu(ClO_4)$ $\delta(ClO_4)$	$\nu(C-O)$
(H_2L_A)	1681	1612	1467 - 1574	3206	-----	-----	-----	-----	-----
A_5	-----	1573	1466 - 1547	3152	1627	3459	1354	-----	1311
A_6	-----	1570	1465 - 1547	3258	1631	3566	-----	1080 ; 621	1300
A_7	-----	1568	1466 - 1545	3137	1630	3484	1349	-----	1294
A_8	-----	1571	1464 - 1540	3352	-----	3352	-----	-----	1302
A_9	-----	1572	1464 - 1546	3157	1617	3461	1357	-----	1317
A_{10}	-----	1569	1465 - 1547	3258	1618	3553	-----	1076 ; 622	1312

$\nu(C=N)^*$: bande de vibration du nouveau groupement imine de la forme énol du ligand.

La comparaison des données du spectre IR du ligand H_2L_A à celles des complexes montre que le ligand a subi une énoilisation suivie d'une déprotonation lors de sa complexation avec les ions métalliques [3, 5, 9]. Ce constat est confirmé par l'absence de la bande de vibration attribuée à $\nu(C=O)$ amide du ligand et l'apparition de nouvelles bandes $\nu(C=N)^*$ et $\nu(C-O)$ sur les spectres des complexes [3, 5, 9]. En effet $\nu(C-O)$ et $\nu(C=N)^*$ du groupement azométhine de la forme iminole du ligand sont repérées respectivement entre 1294-1317 cm^{-1} [75, 76] et 1617-1631 cm^{-1} [3, 77] (Tab. 64). Il est également intéressant de remarquer sur tous les spectres des complexes, le déplacement vers les basses fréquences des bandes de vibration $\nu(C=N)$ imines, $\nu(C=N)py$ et $\nu(C=C)py$ du ligand après coordination. Elles sortent respectivement dans les régions 1568 - 1572 cm^{-1} et 1464 - 1547 cm^{-1} sur les spectres des complexes alors qu'elles sont pointées respectivement à 1612 cm^{-1} et dans la région 1467 - 1574 cm^{-1} sur le spectre du ligand libre. Ce glissement est la preuve de la coordination des atomes d'azote iminiques et pyridiniques du ligand aux ions métalliques [78-80].

L'apparition de la bande de vibration $\nu(N-H)$ sur tous les spectres des complexes entre 3136 - 3352 cm^{-1} et l'absence de la bande $\nu(O-H)$ iminole montrent que le ligand a subi une monodéprotonation [81]. Outre ces bandes caractéristiques du ligand, nous observons une bande large entre 3352 - 3566 cm^{-1} sur tous les spectres des complexes. Elle correspond à la bande de la vibration $\nu(O-H)$ des molécules d'eau libres [82, 83]. La bande pointée dans la

région $1349\text{-}1357\text{ cm}^{-1}$ sur les spectres des complexes A_5 , A_7 et A_9 est attribuée à la vibration de valence ν_3 d'un nitrate libre [2, 84, 85]. Les bandes observées dans les régions $1076\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ et $621\text{-}622\text{ cm}^{-1}$ sur les spectres des complexes A_6 et A_{10} sont attribuées respectivement aux vibrations ν_3 et ν_4 caractéristiques d'un perchlorate libre [5, 86].

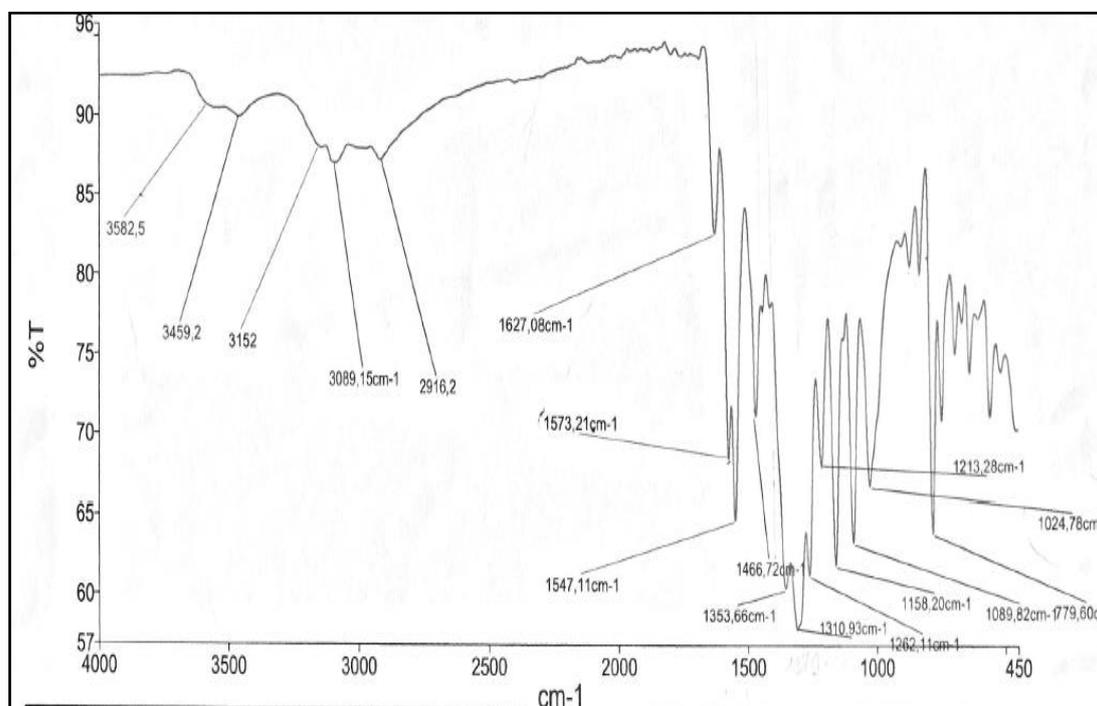


Figure 110 : Spectre infrarouge du complexe A_5

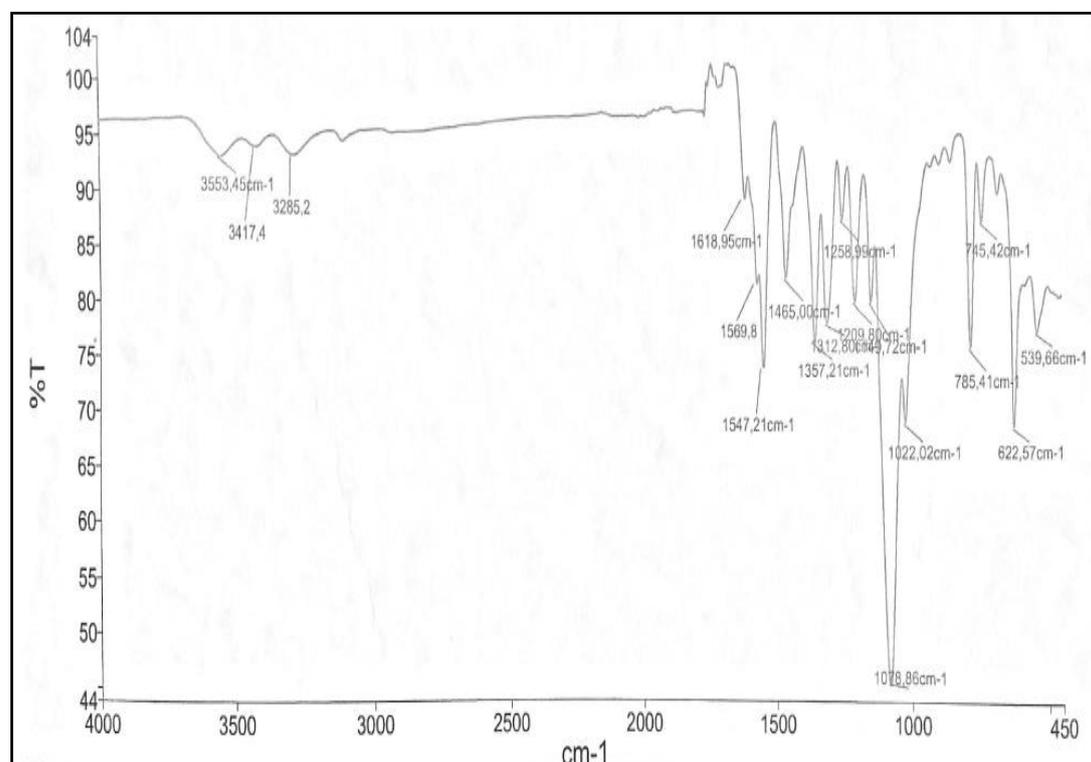


Figure 111 : Spectre infrarouge du complexe A_6

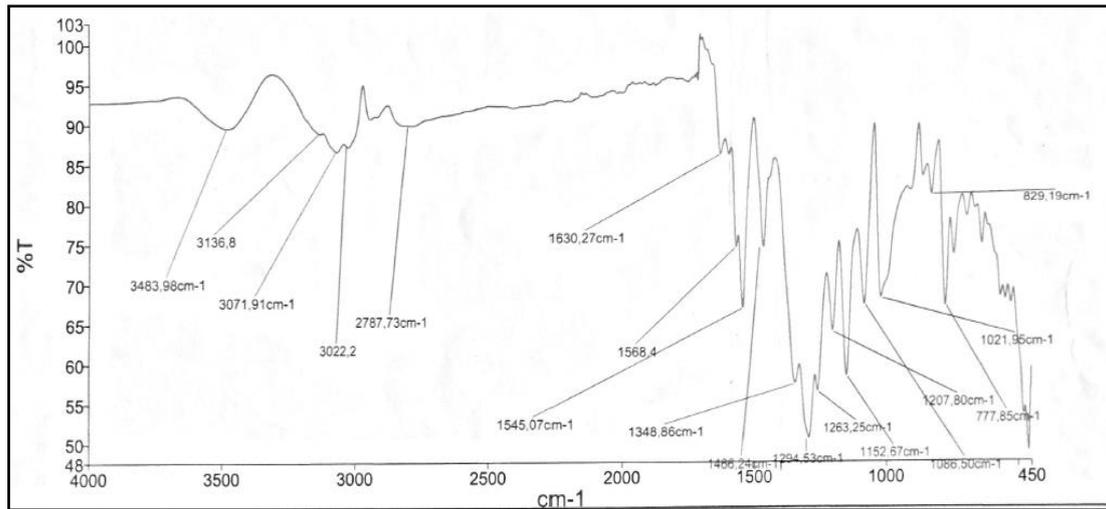


Figure 112 : Spectre infrarouge du complexe A₇

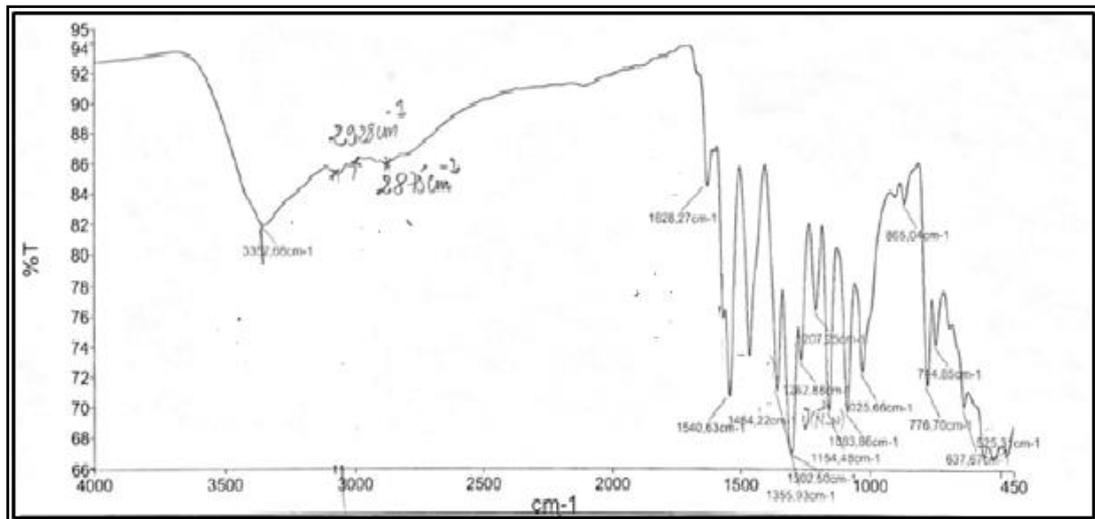


Figure 113 : Spectre infrarouge du complexe A₈

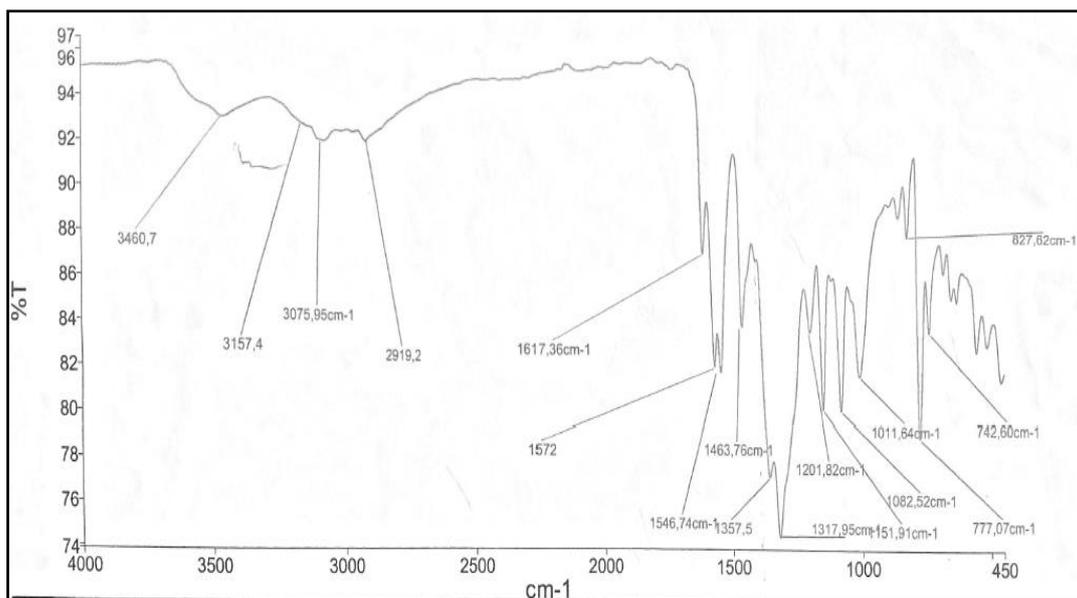
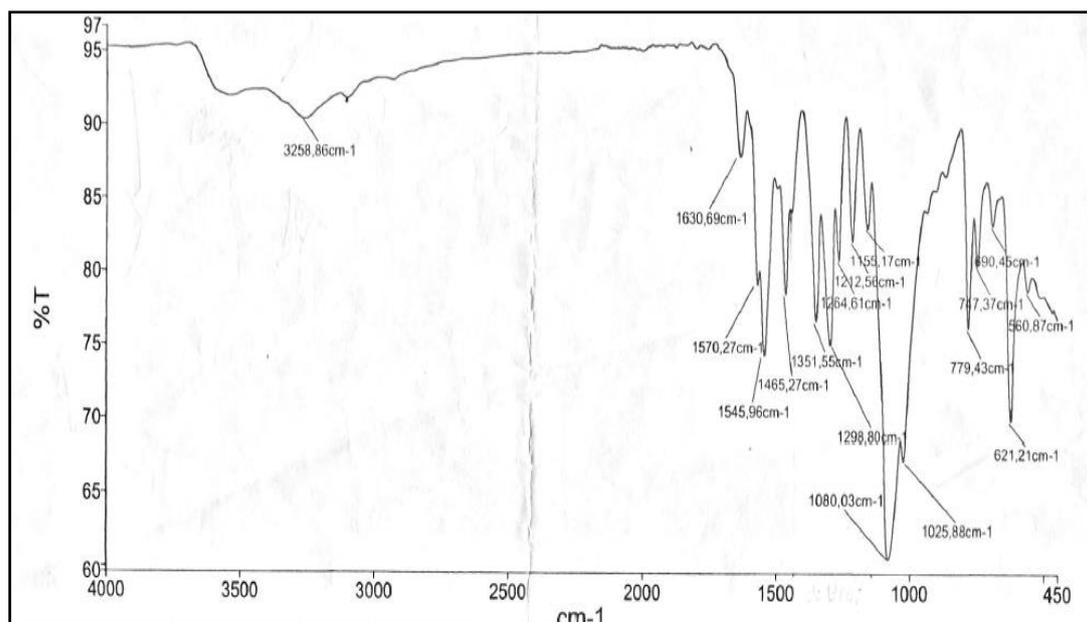


Figure 114 : Spectre infrarouge du complexe A₂


 Figure 115 : Spectre infrarouge du complexe A_{10}

✚ Etude par spectrométrie de masse

Les valeurs des pics observées sur les spectres de masse des complexes A_6 et A_{10} (Fig. 116 et Fig. 117) ainsi que les fragments correspondants sont consignés dans le tableau 65.

 Tableau 65 : Données spectrométries de masse des complexes A_6 et A_{10}

Composé	m/z	Fragments correspondants	Composé	m/z	Fragments correspondants
A_6	297,1	$[C_{15}H_{17}N_6O]^+$	A_{10}	297,1	$[C_{15}H_{17}N_6O]^+$
	162,0	$[C_7H_{10}N_3O]^+$		105,98	$[C_6H_5N_2O]$
	319	$[NaC_{15}H_{16}N_6O]^+$		207,06	$[(C_9H_{11}N_5O)]$
	360	$[ZnC_{15}H_{15}N_6O]^+$		350,07	$[MnC_{15}H_{15}N_6O]^+$
	480	$[Zn_2C_{15}H_{19}N_6O_3Na]^{3+}$		466,42	$[MnC_{15}H_{19}N_6O_3Na]^+$
	593,1	$\{[C_{15}H_{17}N_6O]^+\}_2$		593,1	$\{[C_{15}H_{17}N_6O]^+\}_2$
615,2	$[NaC_{30}H_{32}N_{12}O_2]^+$	699,21	$[Mn_2C_{30}H_{30}N_{12}O_2]^{2+}$		

Les spectres de masse des complexes A_6 et A_{10} sont très similaires. Ils présentent un pic à $m/z = 297,1$ attribués à l'ion moléculaire du ligand $[C_{15}H_{17}N_6O]^+$. D'autres pics à $m/z = 360$ et $m/z = 480$ sont notés sur le spectre du complexe A_6 . Ils correspondent respectivement aux fragments $[ZnC_{15}H_{15}N_6O]^+$ et $[Zn_2C_{15}H_{19}N_6O_3Na]^+$. L'apparition de ces derniers montre la présence des différents motifs suivants : le ligand $(HL)^+$, $[Zn(HL)]^+$ et $[Zn_2(HL)_2 \cdot 2H_2O \cdot Na]^+$. Sur le spectre du complexe A_{10} , les pics repérés à $m/z = 350,07$, $m/z = 466,42$ et $m/z = 699,12$ correspondent respectivement aux fragments $[Mn(HL)]^+$, $[Mn(HL) \cdot 2H_2O \cdot Na]^+$ et $[Mn_2(HL)_2]^{2+}$. La présence de ces derniers est une confirmation de la similitude structurale entre les complexes A_6 et A_{10} .

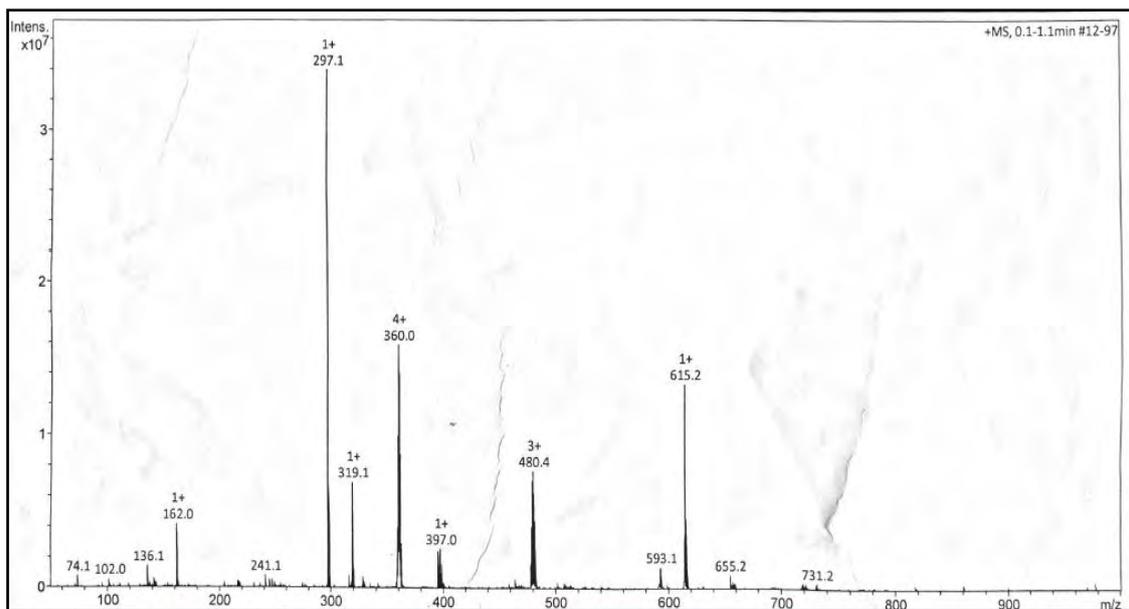


Figure 116 : Spectre de masse ESI- TOF du complexe A_6

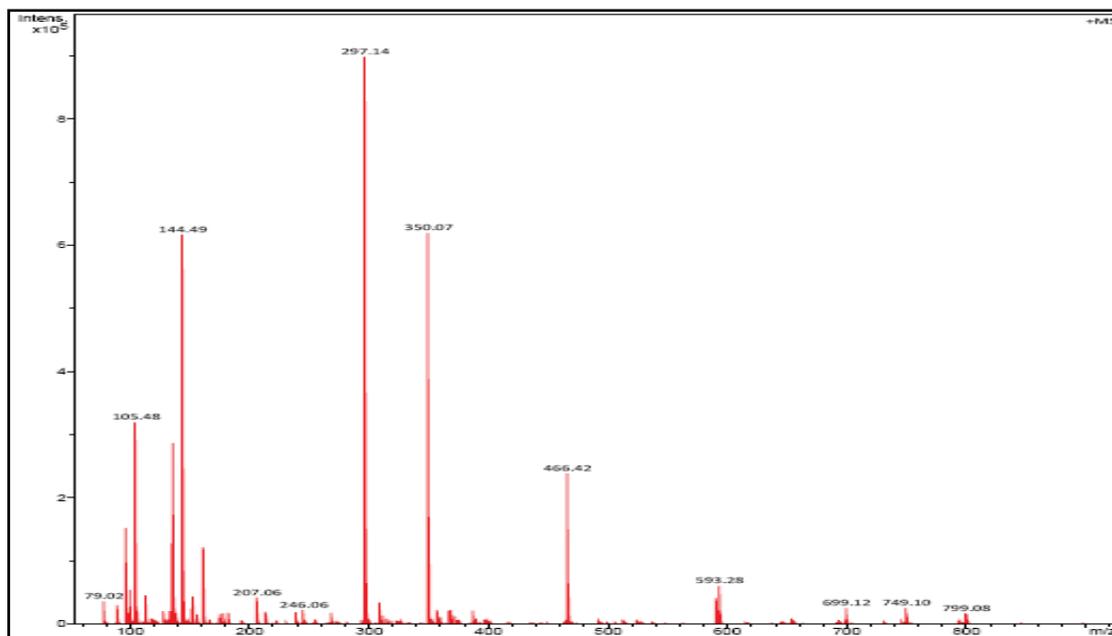


Figure 117 : Spectre de masse ESI-TOF du complexe A_{10}

Etude conductimétrique

Les mesures conductimétriques de tous les complexes ont été effectuées dans des solutions millimolaires d'acétonitrile. Les valeurs consignées dans le tableau 66 ont montré selon Geary [26] que tous les complexes sont des électrolytes de type 4 : 1. Ceci indique que les contre anions nitrate (NO_3^-), perchlorate (ClO_4^-) et chlorure (Cl^-) sont non coordinants dans tous les complexes en solution. Ce résultat confirme les données infrarouges des complexes. Après quinze jours de stockage, une faible variation des valeurs de la conductivité molaire est notée. Ceci atteste la stabilité des complexes en solution dans l'acétonitrile.

Tableau 66 : Données conductimétriques des complexes tétranucléaires grilles carrées et rectangles de métaux de transition du ligand H_2L_A

Complexes	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹) fraiche	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹) après 15 jours	Electrolyte
[Zn ₄ (HL _A) ₄](NO ₃) ₄ ·2(H ₂ O) (A₅)	414,41	426,42	4 : 1
[Zn ₄ (HL _A) ₄](ClO ₄) ₄ ·2(H ₂ O) (A₆)	312,8	331,1	4 : 1
[Ni ₄ (HL _A) ₄](NO ₃) ₄ ·4(H ₂ O) (A₇)	438,14	441,32	4 : 1
[Ni ₄ (HL _A) ₄]Cl ₄ ·9(H ₂ O) (A₈)	449,14	455,96	4 : 1
[Fe ₄ (HL _A) ₄](NO ₃) ₄ ·H ₂ O (A₉)	439,1	444,4	4 : 1
[Mn ₄ (HL _A) ₄](ClO ₄) ₄ ·3H ₂ O (A₁₀)	304,65	309,2	4 : 1

Etude UV-visible et magnétique à température ambiante

Les données UV –visible et magnétiques à température ambiante des complexes grilles carrées et rectangles obtenus à partir du ligand H_2L_A sont regroupées dans le tableau 67.

Tableau 67 : Données UV-visibles, et magnétiques des complexes tétranucléaires grilles carrées obtenus avec le ligand H_2L_A

Composé	Longueur d'onde λ (nm)	Attribution	μ_{eff} (μ_B)
[Zn ₄ (HL _A) ₄](NO ₃) ₄ ·2(H ₂ O) (A₅)	210 et 285	$\pi \rightarrow \pi^*$	-
	384 – 386	$n \rightarrow \pi^*$	
	475	TCLM	
[Zn ₄ (HL _A) ₄](ClO ₄) ₄ ·2(H ₂ O) (A₆)	208 -285	$\pi \rightarrow \pi^*$	-
	386	$n \rightarrow \pi^*$	
	475	TCLM	
[Ni ₄ (HL _A) ₄](NO ₃) ₄ ·4(H ₂ O) (A₇)	211 – 286	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,76
	386	$n \rightarrow \pi^*$	
	475	TCLM	
[Ni ₄ (HL _A) ₄]Cl ₄ ·9(H ₂ O) (A₈)	210 – 285	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,86
	386	$n \rightarrow \pi^*$	
	475	TCLM	
[Fe ₄ (HL _A) ₄](NO ₃) ₄ ·2H ₂ O (A₉)	208 et 288	$\pi \rightarrow \pi^*$	9,89
	385	$n \rightarrow \pi^*$	
	475	TCLM	
[Mn ₄ (HL _A) ₄](ClO ₄) ₄ ·3(H ₂ O) (A₁₀)	208 - 288	$\pi \rightarrow \pi^*$	11,02
	365	$n \rightarrow \pi^*$	
	475	TCLM	

Sur les spectres UV-visible de tous les complexes, apparaissent des bandes repérées dans les intervalles 208-286 nm, 365-386 nm et à 475 nm (**Fig. 118** à **Fig. 123**). Elles correspondent respectivement aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ et de transfert de charge ligand-métal (TCLM) [2, 87, 88]. L'apparition de la bande de transfert de charge

ligand-métal (TCLM) sur les spectres des complexes A_5 et A_6 confirme la configuration d^{10} de l'ion $Zn(II)$ dans un environnement octaédrique [5, 7]. Les valeurs des moments magnétiques effectifs nulles de ces derniers confirment la nature diamagnétique des complexes A_5 et A_6 . La valeur du moment magnétique effectif du complexe A_9 est de 9,89 BM. Elle est supérieure à celle attendue pour un ion de fer (II) à spin fort comprise entre 5,2 et 5,5 BM. Ce constat suggère que le complexe A_9 a une nucléarité différente de un.

Sur le spectre du complexe A_{10} , l'absence de la bande de transition $d \rightarrow d$ sur le spectre du complexe A_{10} montre que l'ion $Mn(II)$ est de configuration d^5 à spin fort.

La valeur du moment magnétique effectif du complexe A_{10} qui est de 11,02 BM est supérieure à celle attendue pour un complexe mononucléaire de manganèse (II) à spin fort qui est dans la fourchette 5,8 – 5,9 MB [89] et celle d'un complexe dinucléaire de manganèse (II) sans couplage entre les deux centres $Mn(II)$ qui est proche de 8,36 MB [90]. Elle est très proche de la valeur de 11,83 MB observée pour un complexe tétranucléaire grille carrée de $Mn(II)$ présentant une interaction antiferromagnétique rapportée par Li. Zhang Juan et coll., [5].

Les valeurs des moments magnétiques effectifs des complexes A_7 et A_8 sont respectivement 5,75 MB et 5,87 MB. Elles sont très proches de celles obtenues par M. M. Sow et coll., [4] pour un complexe tétranucléaire de nickel (II) présentant une interaction antiferromagnétique.

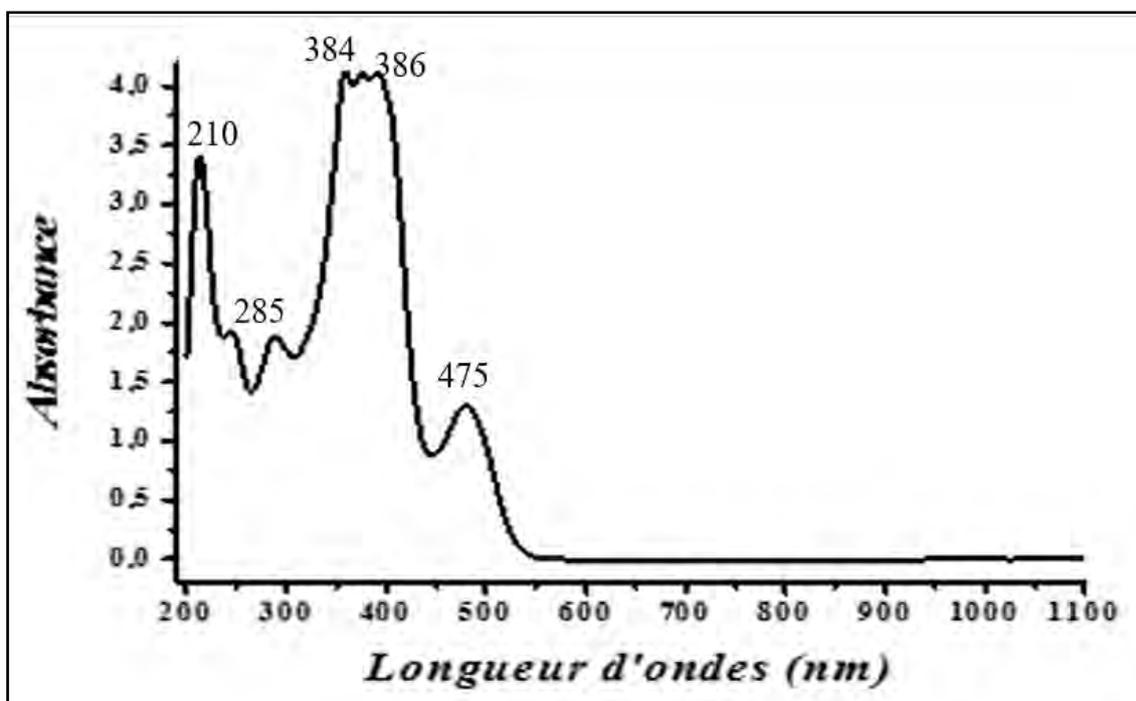


Figure 118 : Spectre UV-visible du complexe $[Zn_4(HL_A)_4](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ (A_5)

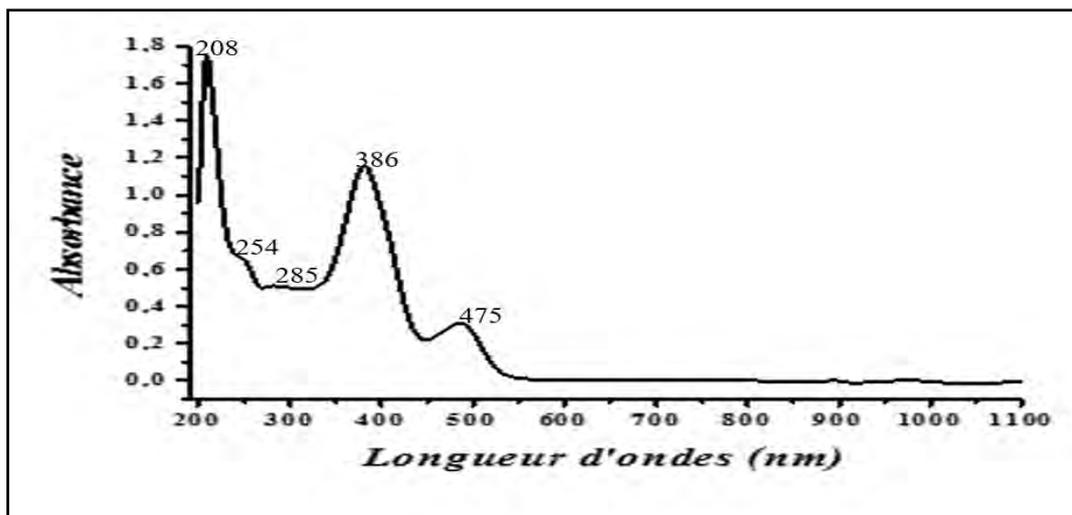


Figure 119 : Spectre UV-visible du complexe $[Zn_4(HLA)_4](ClO_4)_4 \cdot 2H_2O$ (A₆)

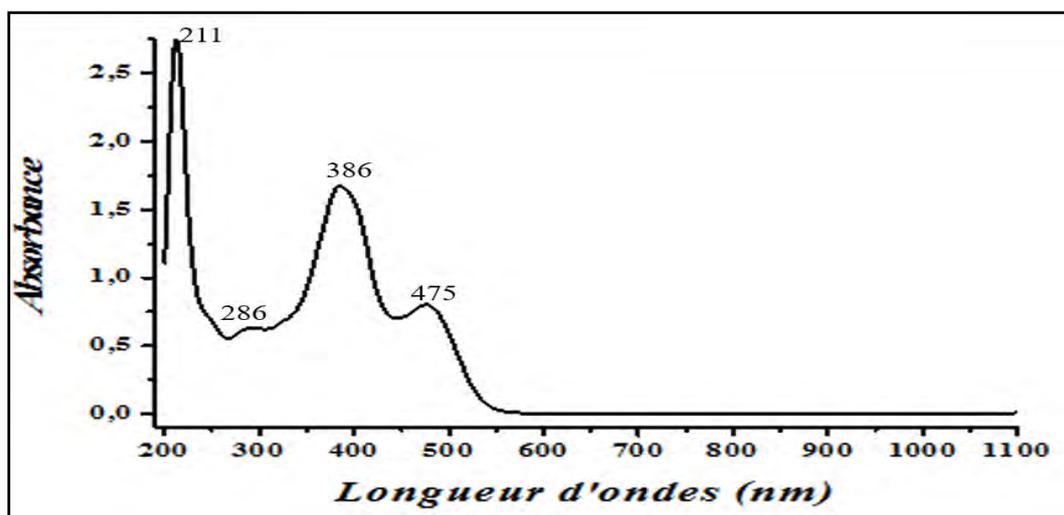


Figure 120 : Spectre UV-visible du complexe $[Ni_4(HLA)_4](NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ (A₇)

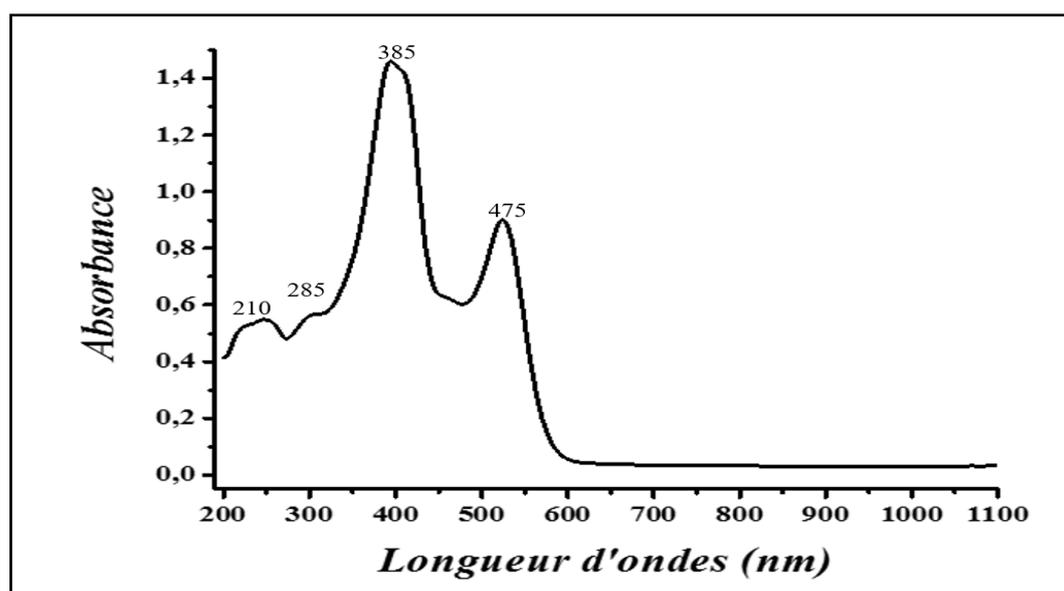


Figure 121 : Spectre UV – visible du complexe $[Ni_4(HLA)_4]Cl_4 \cdot 9H_2O$ (A₈)

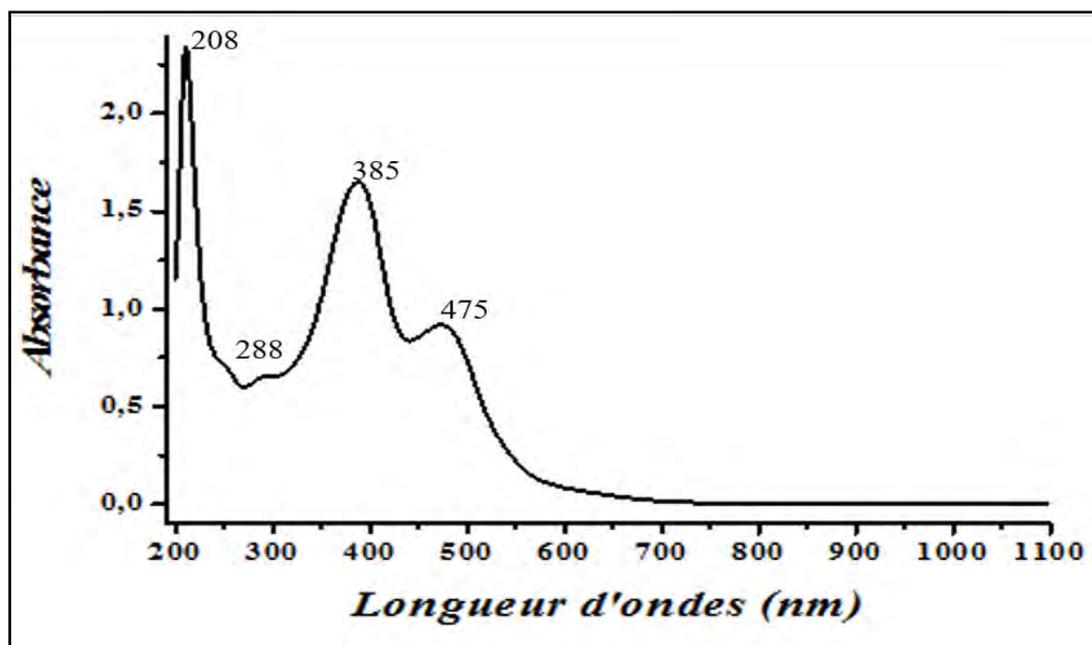


Figure 122 : Spectre UV-visible du complexe $[Fe_4(HLA)_4](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ (A₉)

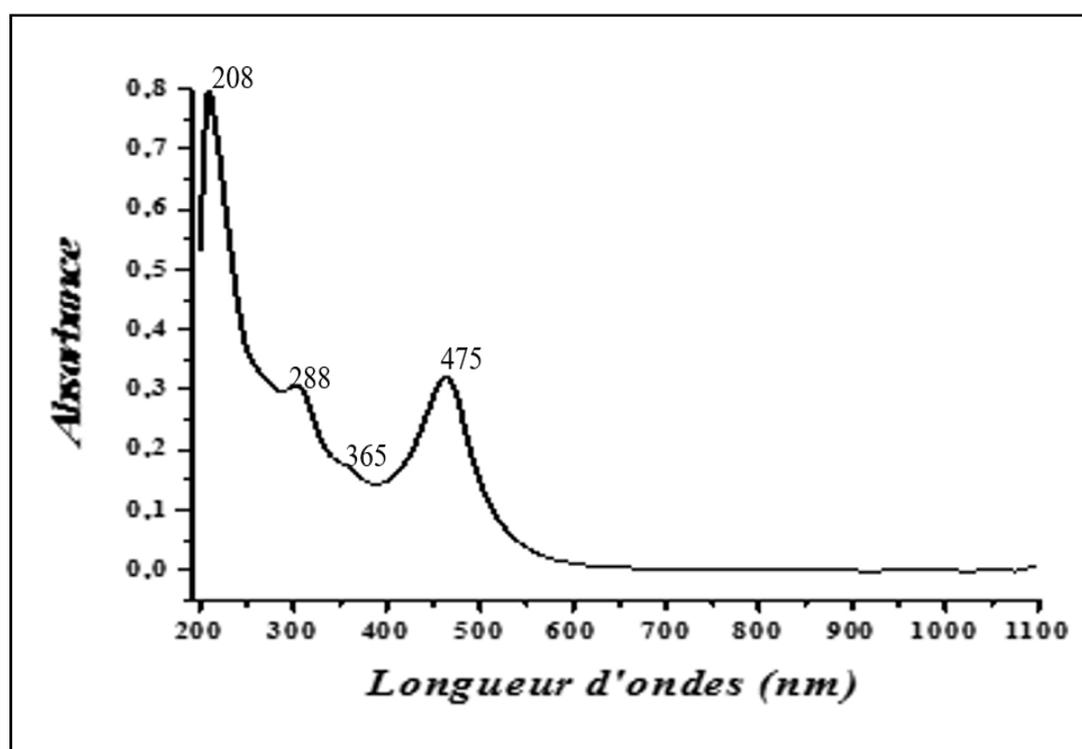


Figure 123 : Spectre UV-visible du complexe $[Mn_4(HLA)_4](ClO_4)_4 \cdot 3H_2O$ (A₁₀)

III.4.2. Etude cristallographique des complexes A₅ et A₆

Les complexes A₅ et A₆ cristallisent dans le système tétragonal avec comme groupe d'espace respectif I4₁/a et P4₂/n. Les paramètres de la maille élémentaire pour le complexe A₅ sont $a = b = 14,0254$ (2) Å, $c = 35,7967$ Å ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (Tab. 68). Pour le complexe A₆ nous avons $a = b = 13,7891$ (3) Å, $c = 20,08147$ Å ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (Tab. 68).

Tableau 68 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement des complexes A_5 et A_6

Formule moléculaire	$C_{60}H_{60}N_{24}O_4Zn_4 \cdot 4(NO_3) \cdot 2(H_2O)$	$C_{60}H_{60}N_{24}O_4Zn_4 \cdot 4(ClO_4) \cdot 2(H_2O)$
Masse molaire	1712,84	1868,1
Température (K)	293(2)	173(10)
Radiation (\AA)	0,71073	0,71073
Couleur du cristal	Jaune	Jaune
Dimension du cristal (mm)	0,09 x 0,07 x 0,06	-
Système cristallin; ; Groupe d'espace	Tétragonal ; $I_{41/a}$	Tétragonal; $P4_2/n$
Z	16	17
a (\AA)	14,0254(2)	13,7891 (3)
b (\AA)	14,0254(2)	13,7891 (3)
c (\AA)	35,7967(8)	20,0814 (7)
Volume (\AA^3)	7041,6(3) \AA^3	3318,26(18)
ρ calculée ($Mg \cdot m^{-3}$)	1,616	1,5914
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	1,436	1,403
F(000)	3536	1864
Domaine angulaire θ ($^\circ$)	3,580 à 29,155	3,580 à 29,155
Indices h, k, l	-17 $\leq h \leq$ 15 -15 $\leq k \leq$ 17 -39 $\leq l \leq$ 48	-16 $\leq h \leq$ 17 -14 $\leq k \leq$ 18 -27 $\leq l \leq$ 21
Nombre de réflexions mesurées	32421	21260
Nombre de réflexions indépendantes	4265	4491
Nombre de réflexions R [$I > 2\sigma(I)$]	3282	4491
R_{int}	0,73	0,0374
Indices finaux R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0438$; $wR_2 = 0,1096$	$R_1 = 0,2021$; $wR_2 = 0,5402$
Données \ Paramètres	3044 \ 201	4491 \ 261
GOF	1,037	4,573
$\Delta\rho_{max, min}$ e \AA^{-3}	0,23 – 0,21	3,47 – 2,38

L'analyse des résultats de la diffraction aux rayons X montre une similitude structurale entre les complexes A_5 et A_6 . En effet ces deux structures ne diffèrent que par les anions stabilisateurs. Elles sont formées de cations complexes tétranucléaires grilles carrées avec des anions nitrate pour A_5 et perchlorate pour A_6 . Les perchlorates sont désordonnés ce qui conduit à un facteur R relativement élevé environ 20 %. Ce désordre pourrait être dû à l'agitation thermique ou au problème du groupe d'espace. Une tentative d'élaboration d'un

modèle tenant compte d'un tel désordre n'a pas amélioré les résultats de la résolution structurale.

Chaque entité cationique des complexes A_5 et A_6 est composée de quatre ions Zn(II) et de quatre ligands monodéprotonés disposés parallèlement deux à deux formant un arrangement carré. Chaque ligand pentadentate adopte une configuration Cis – énoil. Il est lié aux ions métalliques par les deux atomes d'azote des fonctions imines, les deux atomes d'azote des noyaux pyridines et l'atome d'oxygène. Les ions Zn(II) sont reliés deux à deux par un pont μ -Oxo. L'ensemble constitué par les quatre ions Zn(II) et les quatre atomes d'oxygène pontants forme un cycle à huit adoptant une conformation bateau-bateau. Chaque ion Zn(II) est dans un site de coordination octaédrique N_4O_2 (Fig. 124a).

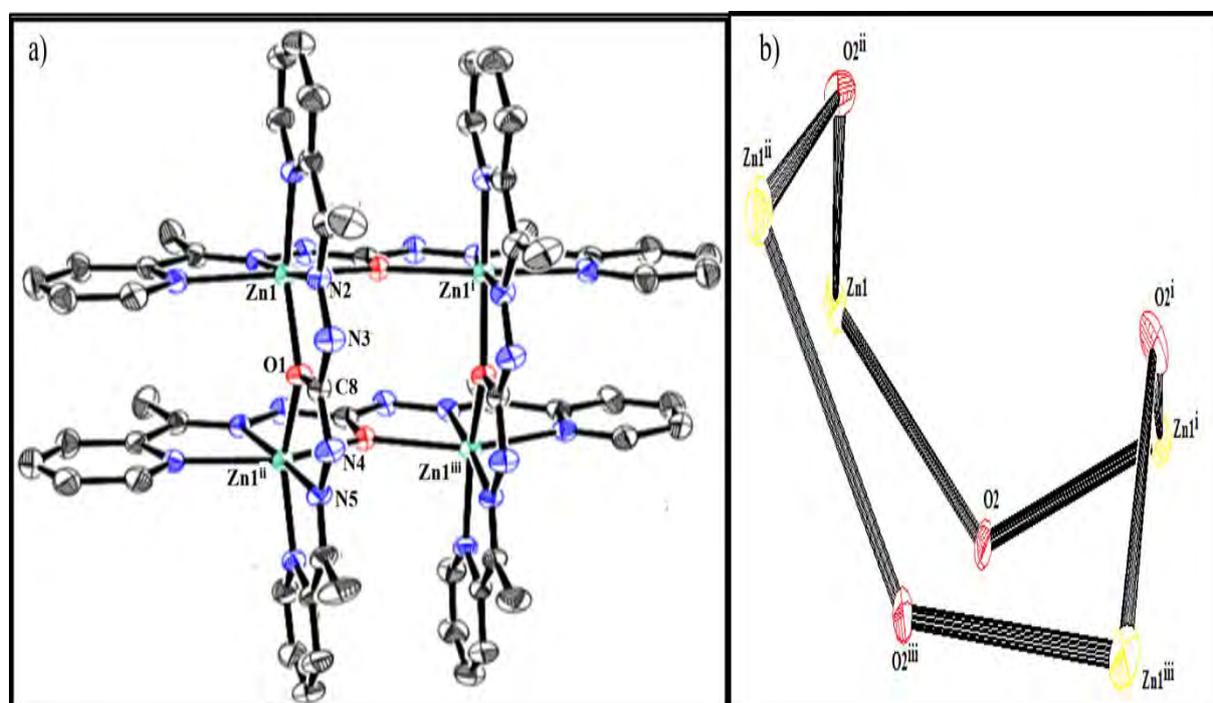


Figure 124 : a) Structure cationique des complexes A_5 et A_6 b) Cycle à huit en configuration « Bateau- Bateau » formé par les ions Zn(II) et les atomes d'oxygène pontants

Le plan équatorial autour des ions Zn(II) est formé par un atome d'azote pyridinique (N1), deux atomes d'azote imine (N2, N5ⁱ) provenant de deux ligands disposés perpendiculairement et d'un atome d'oxygène du groupement carbonyle (O1). Les positions axiales sont occupées par un atome d'azote pyridinique N6ⁱ et un atome d'oxygène du groupement carbonyle O1ⁱ appartenant à un même ligand.

Les angles sélectionnés autour de l'ion Zn1(II) dans les complexes A_5 et A_6 sont listés dans le tableau 69.

Tableau 69 : Angles de liaison en (°) pour les structures des complexes A₅ et A₆

[Zn ₄ (HL _A) ₄](NO ₃) ₄ ·2(H ₂ O) (A ₅)		[Zn ₄ (HL _A) ₄](ClO ₄) ₄ ·2(H ₂ O) (A ₆)	
N5 ⁱ —Zn1—N2	174,43 (7)	O1—Zn1—N2	73,3 (4)
N5 ⁱ —Zn1—O1 ⁱ	75,29 (7)	O1 ⁱ —Zn1—N2	110,5 (4)
N2—Zn1—O1 ⁱ	110,07 (7)	N5 ⁱ —Zn1—N2	173,8 (4)
N5 ⁱ —Zn1—N1	105,85 (10)	N5 ⁱ —Zn1—O1 ⁱ	74,0 (4)
N2—Zn1—N1	75,79 (8)	N5 ⁱ —Zn1—O1	102,9 (4)
O1 ⁱ —Zn1—N1	92,88 (8)	N1—Zn1—N2	77,1 (5)
N5 ⁱ —Zn1—O1	104,04 (8)	N1—Zn1—O1	149,8 (5)
N2—Zn1—O1	74,61 (8)	N1—Zn1—O1 ⁱ	94,7 (4)
N1—Zn1—N6 ⁱ	97,02 (8)	N1—Zn1—N5 ⁱ	107,1 (5)
O1—Zn1—N6 ⁱ	92,88 (8)	N6 ⁱ —Zn1—N1	96,9 (5)
N2—Zn1—N6 ⁱ	99,66 (8)	N6 ⁱ —Zn1—O1 ⁱ	151,9 (5)
O1 ⁱ —Zn1—N6 ⁱ	150,13 (8)	N6 ⁱ —Zn1—N4 ⁱ	78,2 (6)
N5 ⁱ —Zn1—N6 ⁱ	74,92 (8)	N6 ⁱ —Zn1—N5	97,5 (5)
N1—Zn1—O1	150,00 (8)	N6 ⁱ —Zn1—O1	91,9 (5)
Zn1 ⁱⁱ —O1—Zn1	134,98 (8)	Zn1 ⁱⁱ —O1—Zn1	132,52 (8)
O1 ⁱ —Zn1—O1	92,64 (8)	O1 ⁱ —Zn1—O1	90,19 (8)

Nous avons des géométries quasi identiques pour les ions zinc (II) et des angles de valence peu différents dans les deux complexes. Ainsi nous présentons l'environnement autour de l'ion Zn1(II) pour les complexes A₅ et A₆. Sur le plan équatorial les angles O1—Zn1—N5ⁱ, N5ⁱ—Zn1—N1, N1—Zn1—N2 et N2—Zn1—O1 sont respectivement égaux à [102,9 ; 102,04] °, [105,85 ; 107,1] °, [75,79 ; 77,1] ° et [73,3 ; 74,61] °. L'angle entre les positions axiales N6ⁱ—Zn1—O1ⁱ est égal à [150,13 ; 151,9] °. La somme des angles autour de l'ion Zn1(II) dans les complexes A₅ et A₆ vaut respectivement 360,29° et 360,04°. Les valeurs de ces angles différentes de 90 ° et 180 ° attendues pour un octaèdre régulier, indiquent que les géométries autour des ions Zn(II) sont déformées dans les complexes A₅ et A₆ (**Fig. 125**). Nous pouvons en déduire que la géométrie autour de chaque ion Zn(II) dans les complexes A₅ et A₆ est un octaèdre déformé. Les valeurs des angles Zn—O—Zn, O—Zn—O et Zn—Zn—Zn dans les complexes A₅ et A₆ sont respectivement dans les gammes [132,52 ; 134,98] °, [90,19 ; 92,64] ° et [89,70 ; 89,72] °.

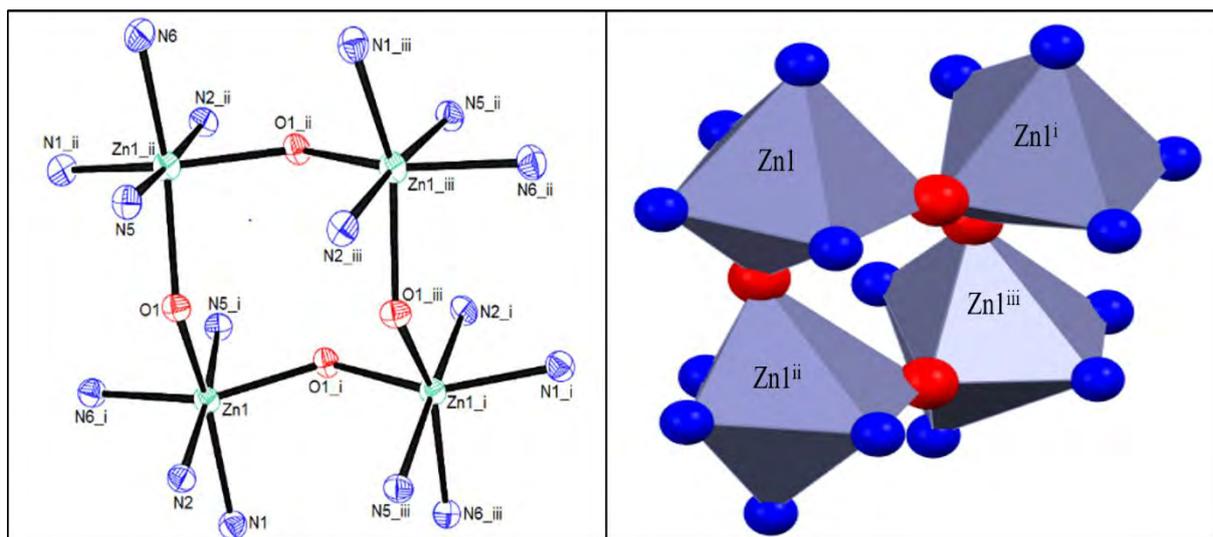


Figure 125 : Polyèdre de coordination autour de l'ion Zn(II) dans les complexes A_5 et A_6

Les distances des liaisons autour de l'ion Zn1(II) dans les deux complexes sont listées dans le tableau 70.

Tableau 70 : Longueurs de liaisons en (Å) pour les structures des complexes A_5 et A_6

[Zn ₄ (HL _A) ₄]·4(NO ₃)·2(H ₂ O) (A_5)		[Zn ₄ (HL _A) ₄]·4(ClO ₄)·2H ₂ O (A_6)	
Zn1—N5 ⁱ	2,072 (2)	Zn1—N5 ⁱ	2,049 (9)
Zn1—N2	2,076 (2)	Zn1—N2	2,089 (10)
Zn1—O1 ⁱ	2,1366 (14)	Zn1—O1 ⁱ	2,134 (8)
Zn1—N1	2,151 (2)	Zn1—N1	2,115 (11)
Zn1—O1	2,1533 (14)	Zn1—O1	2,164 (8)
Zn1—N6 ⁱ	2,193 (2)	Zn1—N6 ⁱ	2,193 (16)
O1—C8	1,280 (3)	O1—C8	1,264 (15)

Les longueurs des liaisons Zn1—Npy, Zn1—Nimine et Zn1—O sont respectivement comprises dans les intervalles [2,115 ; 2,199] Å, [2,049 ; 2,089] Å et [2,134 ; 2,164] Å. Elles sont très proches de celles rapportées dans un complexe tétranucléaire de zinc hexacoordiné par P. Manoj et coll., [7]. Les longueurs des liaisons C8—O dans les deux complexes sont comprises entre 1,264 Å et 1,280 Å. Ces valeurs intermédiaires entre une simple et une double liaison confirment que le ligand a subi une énoilisation lors de sa complexation. Les ions Zn(II) sont aux sommets d'un carré déformé de coté 3,934 Å et de diagonale 5,591 Å.

Sur la figure 126 et dans le tableau 71, nous reportons les liaisons hydrogène intermoléculaires. Elles s'établissent d'une part entre une molécule d'eau (donneur de proton) et un ion nitrate (accepteur de proton) (O3•••H—O2W) et d'autre part entre un atome d'azote

du groupement hydrazine (donneur de proton) et un deuxième ion nitrate (accepteur de proton) ($O6 \cdots H-N4$). Ces liaisons assurent la cohésion du cristal et le développement de la structure du complexe A_5 en 3D.

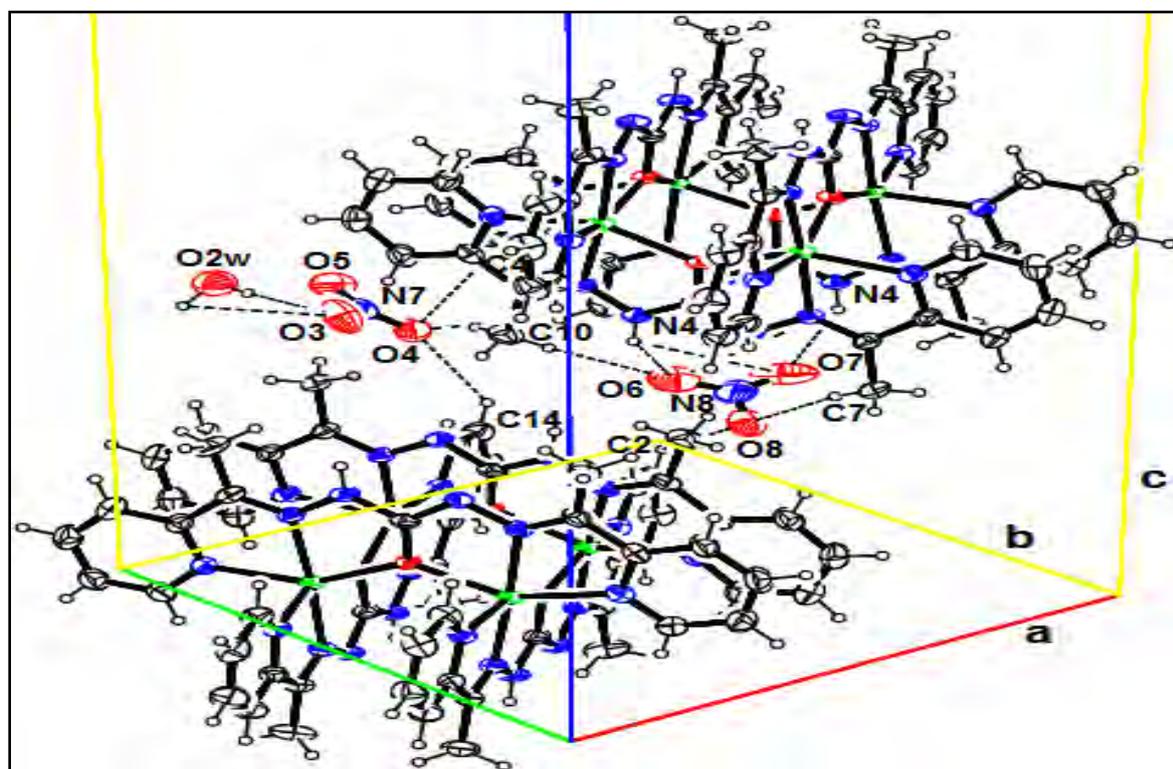


Figure 126 : Représentation du réseau cristallographique avec les liaisons hydrogène intermoléculaires du complexe $[Zn_4(HL)_4](NO_3)_4 \cdot 2(H_2O)$ (A_5)

Tableau 71 : Liaisons hydrogène pour la structure du complexe A_5

D—H---A	D—H (Å)	H---A (Å)	D-----A (Å)	D—H---A (°)
O2W—H2W---O3	0,91	2,15 (3)	3,037 (17)	165 (17)
O2W—H2W---O4 ⁱ	0,91	2,09 (4)	2,944 (15)	165 (17)
N4—H4---O6	0,86	2,23	2,960 (9)	142,6
N4—H4---O7 ⁱⁱ	0,86	2,19	2,951 (11)	147,2
C1—H1---O6 ⁱⁱⁱ	0,93	2,60	3,406 (11)	145,9
C1—H1---O7 ^{iv}	0,93	2,49	3,327 (12)	150,1
C2—H2---O8 ^{iv}	0,93	2,51	3,155 (8)	126,9
C4—H4A---O3 ^v	0,93	2,57	3,326 (9)	138,2
C4—H4A---O3 ^v	0,93	2,45	3,303 (8)	152,6
C7—H7C---O6 ⁱⁱ	0,96	2,58	3,360 (10)	138,6
C7—H7C---O8	0,96	2,53	3,478 (8)	170,6
C10—H10A---N3 ^{vii}	0,96	2,61	3,477 (5)	150,9
C10—H10B---O5 ^{viii}	0,96	2,53	3,456 (10)	162,3
C10—H10C---O6	0,96	2,61	3,556 (7)	170,3
C12—H10---O3 ^{ix}	0,93	2,57	3,404 (10)	149,8
C14—H14A---O4 ^x	0,93	2,64	3,320 (11)	130,5

Sur la figure 127, nous observons les liaisons hydrogène intermoléculaires de type $O\cdots H-N$ dans la structure du complexe A_6 . Elles relient l'atome d'azote du groupement hydrazine et un ion perchlorate. Ces liaisons hydrogène intermoléculaires assurent la stabilité de la structure cristalline du complexe A_6 .

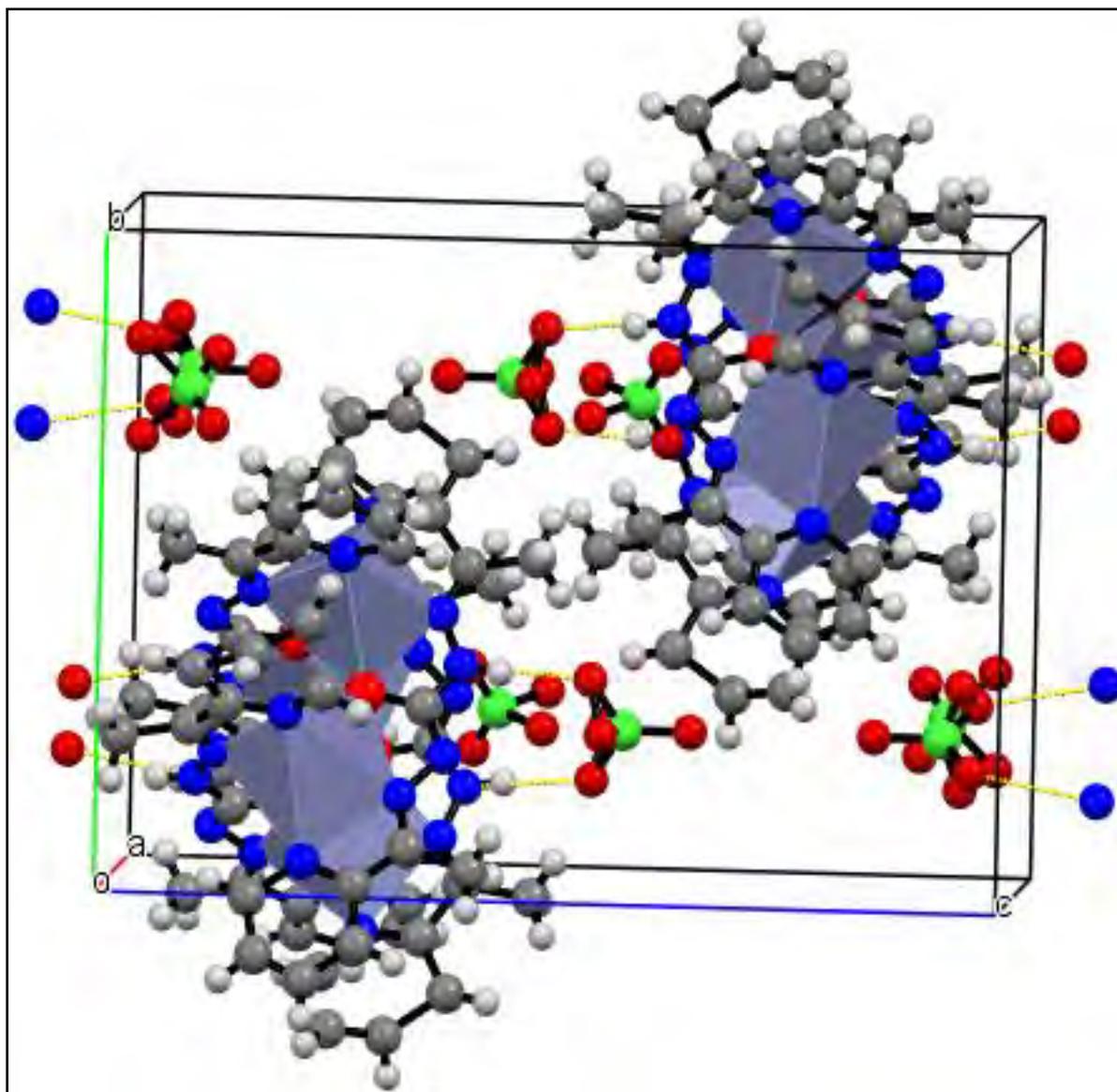


Figure 127 : Maille cristalline du complexe A_6 stabilisée par des liaisons hydrogène intermoléculaires

Sur la figure 128, nous observons de fortes interactions de type $\pi\cdots\pi$ qui impliquent deux noyaux pyridines face à face séparés par une distance moyenne de 3,765 Å [91]. Ce type d'interaction $\pi\cdots\pi$ est souvent observé dans les complexes grilles carrées contenant des noyaux pyridines [92-93]. Sur la figure 129, nous mettons en exergue des interactions $\pi\cdots H-C$ de type T. Elles s'établissent entre les noyaux pyridines et les groupes C-H des noyaux pyridines des cations complexes voisins [91].

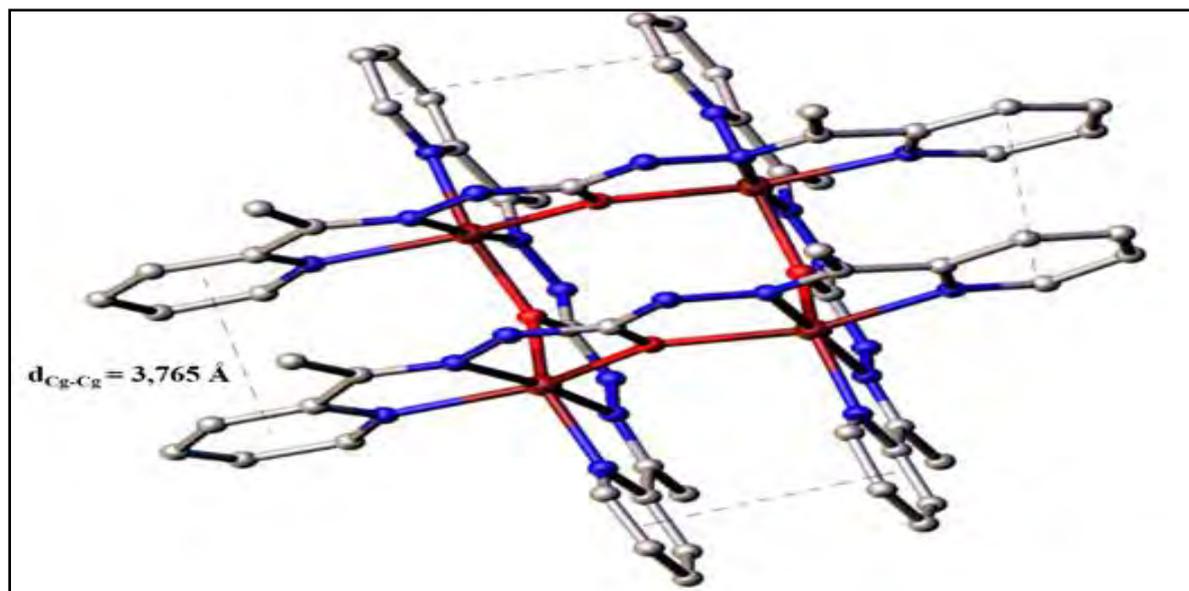


Figure 128 : Structure cristalline du cation $[Zn_4(H_2LA)_4]^{4+}$ montrant les interactions π - π entre noyaux pyridine qui font face.

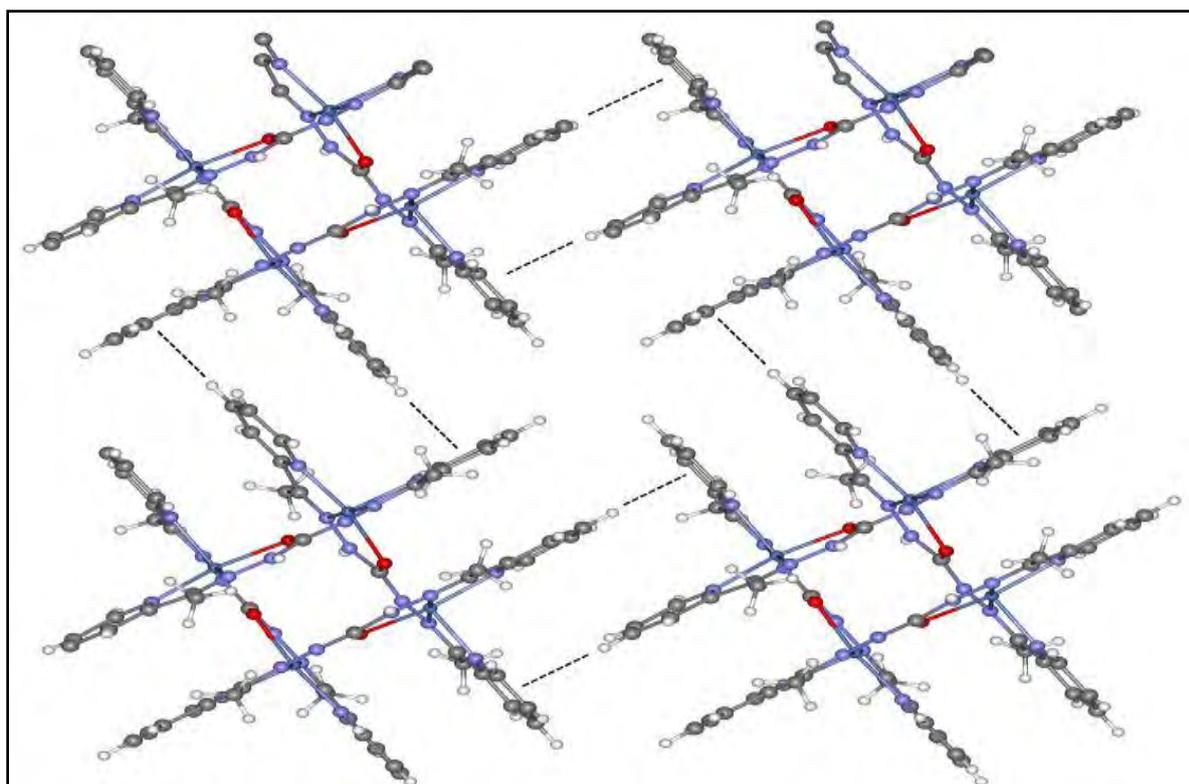


Figure 129 : Interaction $C-H \cdots \pi$ de type T entre les noyaux pyridine les groupes $C-H$ des noyaux pyridines pour le complexe A_5

III.4.3. Étude cristallographiques des complexes A₇ et A₈

Le complexe A₇ cristallise dans le système tétragonal avec un groupe d'espace I4(1)/a. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = b = 13,6343(10) \text{ \AA}$, $c = 40,4899(4) \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (Tab. 72).

Le complexe A_8 cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace P_{21}/C . Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 13,3853(3) \text{ \AA}$, $b = 39,8009(4)$, $c = 13,9430(4) \text{ \AA}$ et $\beta = 91,850(2)^\circ$ (*Tab. 72*).

Tableau 72 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement des complexes A_7 et A_8

Formule moléculaire	$C_{60}H_{60}N_{24}O_4Ni_4 \cdot 4(NO_3) \cdot 4(H_2O)$	$C_{60}H_{60}N_{24}O_4Ni_4 \cdot 4Cl \cdot 9(H_2O)$
Masse molaire	1729,28	1555,96
Température (K)	293(2)	293(2)
Radiation (\AA)	1,5418	0,71073
Couleur du cristal	Orange	Orange
Dimension cristal (mm)	0,4 x 0,24 x 0,22	-
Groupe d'espace	$I42d$	P_{21}/C
Système cristallin	Tétragonal	Monoclinique
Z	16	4
a (\AA)	13,6343(10)	13,3853(3)
b (\AA)	13,6343(10),	39,8009(14)
c (\AA)	40,4899(4)	13,9430(4)
β ($^\circ$)	90	91,850(2)
Volume (\AA^3)	7526,84(13)	7424,2(4)
ρ calculée (Mg.m^{-3})	1,616	1,394
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	1,873	1,20
F(000)	3572	3200
Domaine angulaire θ ($^\circ$)	3,9020 à 70,9050	2,5 à 30,7
Indices h, k, l	$-14 \leq h \leq 16$ $-16 \leq k \leq 16$ $-49 \leq l \leq 49$	$-19 \leq h \leq 14$ $-53 \leq k \leq 43$ $-17 \leq l \leq 17$
Nombre de réflexions mesurées	45471	48353
Nombre de réflexions indépendantes	3638	17899
Nombre de réflexions R [$I > 2\sigma(I)$]	3575	12992
Paramètres	302	981
R_{int}	0,028	0,055
GOF	1,11	1,18
Indices finaux R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0364$; $wR_2 = 0,1095$	$R_1 = 0,11$; $wR_2 = 0,230$
$\Delta\rho_{max, min}$ e \AA^{-3}	0,44, -0,27	1,45, -1,19

La structure de cœur des deux complexes A_7 et A_8 est constituée de quatre ions métalliques Ni(II) reliés par quatre ligands. Les ligands sont en configuration cis-énol, monodéprotonés et pentadentates avec comme atomes donneurs l'atome d'oxygène du

groupement carbonyle et les atomes d'azotes iminiques et pyridiniques. Les atomes d'oxygène sont pontants et relient les ions Ni(II) deux à deux. L'ensemble forme un cycle à huit (quatre ions nickel (II) et quatre atomes d'oxygène) adoptant une conformation bateau-bateau. Les valeurs des angles Ni—O—Ni et O—Ni—O dans les complexes sont égales respectivement à $137,50^\circ$ (A_7) ; $137,58^\circ$ (A_8) et $90,48^\circ$ (A_7) ; $92,57^\circ$ (A_8). La neutralité électrique des complexes A_7 et A_8 est assurée respectivement par quatre ions nitrate et quatre ions chlorure. Tous les ions nickel (II) des deux complexes occupent des sites octaédriques N_4O_2 (Fig. 130).

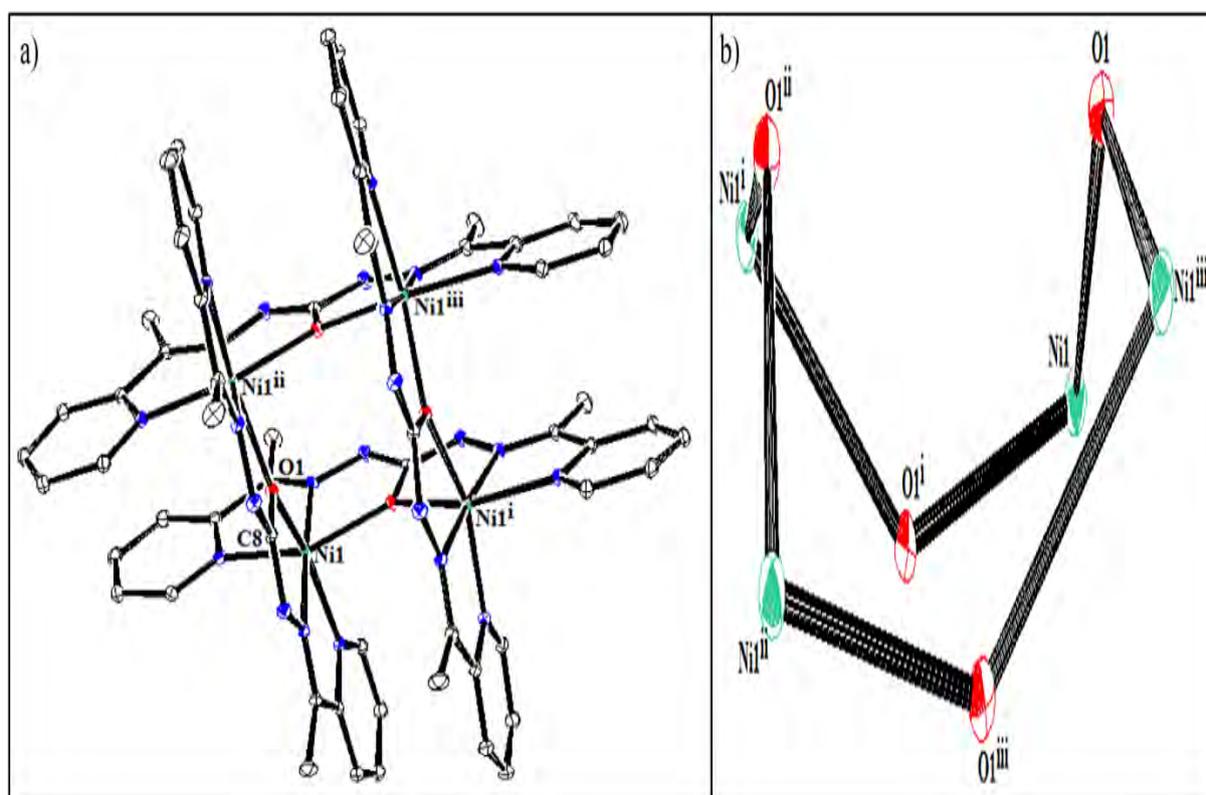


Figure 130 : a) Structure cationique des complexes A_7 et A_8 b) Cycle à huit en configuration « Bateau – Bateau » formé par les ions Ni(II) et les atomes d'oxygène pontants

Les angles entre deux positions cis autour de l'ion Ni1(II) dans le complexe A_7 sont tous différents de 90° . En effet nous avons pour $N2-Ni1-O1^i$, $N2-Ni1-N6^i$, $N6^i-Ni1-N5^i$ et $N5^i-Ni1-O1^i$, $N2-Ni1-O1$, les valeurs $102,68^\circ$, $103,31^\circ$, $77,0^\circ$ et $77,1^\circ$ $76,39$ (11) respectivement. Nous notons aussi une déviation pour les valeurs des angles entre deux positions trans qui sont toutes différentes de 180° . L'angle entre les deux positions apicales occupées par les atomes d'azote N1 et d'oxygène O1, $N1-Ni-O1$ égal à $154,95^\circ$ corrélé aux valeurs des angles équatoriaux montrent que la géométrie octaédrique autour des ions nickel (II) est très déformée. La somme des angles équatoriaux autour des ions Ni(II)

dans les complexes égale à $360,06^\circ$ (A_7) et $360,07^\circ$ (A_8) est presque égale de la valeur attendue 360° .

Tableau 73 : Angles de liaisons en ($^\circ$) pour les structures des complexes A_7 et A_8

$[\text{Ni}_4(\text{HL}_A)_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (A_7)		$[\text{Ni}_4(\text{HL}_A)_4]\text{Cl}_4 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ (A_8)	
N2—Ni1—O1 ⁱ	102,68 (11)	N2—Ni1—O1 ⁱ	103,0(2)
N2—Ni1—O1	76,39 (11)	N2—Ni1—O1	77,1(2)
N1—Ni1—O1 ⁱ	93,38 (11)	N1—Ni1—O1 ⁱ	91,9(2)
N1—Ni1—O1	154,95 (11)	N1—Ni1—O1	155,0(2)
N2—Ni1—N1	78,61 (12)	N2—Ni1—N1	78,1(2)
N2—Ni1—N5 ⁱ	174,24 (13)	N2—Ni1—N5 ⁱ	174,6(2)
N2—Ni1—N6 ⁱ	103,31 (13)	N2—Ni1—N6 ⁱ	103,2 (2)
N5 ⁱ —Ni1—O1	109,33 (11)	N5 ⁱ —Ni1—O1	108,3(2)
N5 ⁱ —Ni1—O1 ⁱ	77,10 (11)	N5 ⁱ —Ni1—O1 ⁱ	77,5(2)
N5 ⁱ —Ni1—N1	95,64 (12)	N5 ⁱ —Ni1—N1	96,7(2)
N5 ⁱ —Ni1—N6 ⁱ	77,51 (13)	N5 ⁱ —Ni1—N6 ⁱ	77,0(2)
N6 ⁱ —Ni1—O1 ⁱ	153,61 (11)	N6 ⁱ —Ni1—O1 ⁱ	153,4(2)
N6 ⁱ —Ni1—O1	91,20 (11)	N6 ⁱ —Ni1—O1	87,9(2)
N6 ⁱ —Ni1—N1	96,14 (12)	N6 ⁱ —Ni1—N1	98,5(2)
Ni1 ⁱⁱ —O1—Ni1	137,58 (11)	Ni1 ⁱⁱ —O1—Ni1	137,50 (2)
O1 ⁱ —Ni1—O1	90,48 (13)	O1 ⁱ —Ni1—O1	92,57 (2)

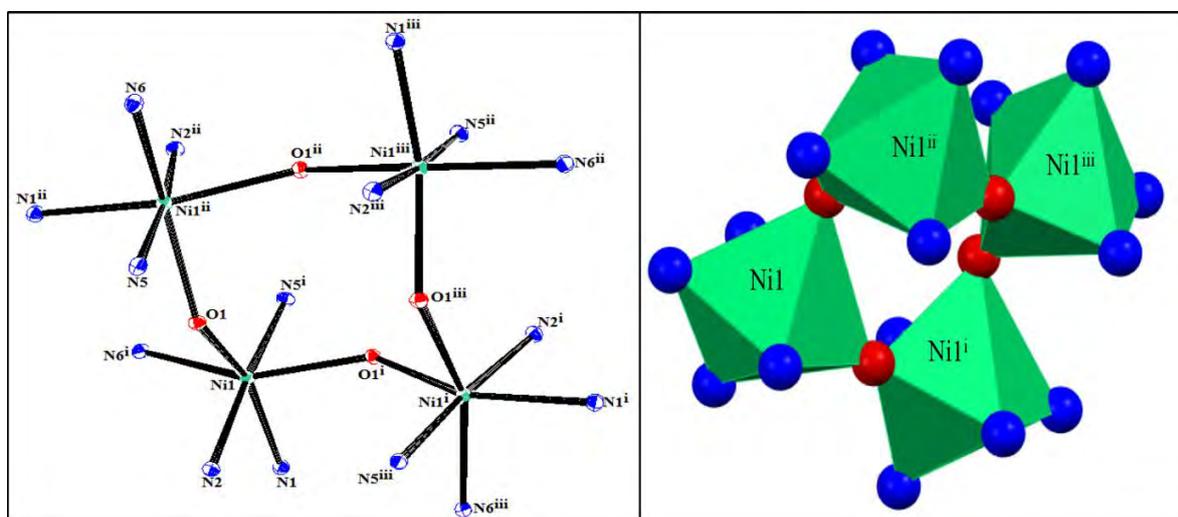


Figure 131 : Polyèdre de coordination autour des ions Ni(II) pour les complexes A_7 et A_8

Les longueurs des liaisons Ni1—Npy, Ni1—Nimine et Ni1—O sont respectivement égales 2,051 Å, 1,983 Å et 2,032 Å. Elles sont très proches de celles rapportées par M. Sow et coll., [4], Greatti et coll., [96], R. Bastida et coll., [97] et par E. P. Manoj et coll., [8] pour un complexe tétranucléaire de nickel (II) hexacoordiné. La longueur de la liaison C8—O dans les deux complexes est de 1,28 Å. Cette valeur intermédiaire entre une simple et une double liaison est une confirmation de l'iminoisation du ligand lors de sa complexation.

Tableau 74 : Distances en (Å) sélectionnées pour les structures des complexes A_7 et A_8

[Ni ₄ (HL _A) ₄](NO ₃) ₄ ·4(H ₂ O) (A_7)		[Ni ₄ (HL _A) ₄]Cl ₄ ·9(H ₂ O) (A_8)	
Ni1—O1 ⁱ	2,099 (2)	Ni1—O1 ⁱ	2,032(4)
Ni1—O1	2,108 (2)	Ni1—O1	2,168(5)
Ni1—N1	2,091 (3)	Ni1—N1	2,141 (2)
Ni1—N2	1,983 (3)	Ni1—N2	1,995(6)
Ni1—N5 ⁱ	2,000 (3)	Ni1—N5 ⁱ	2,011 (6)
Ni1—N6 ⁱ	2,083 (3)	Ni1—N6 ⁱ	2,051 (6)
O1—C8	1,282 (4)	O1—C8	1,280 (6)

Sur la figure 132, nous observons des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O•••H—O, et O•••H—N. Le premier type O•••H—O s'établit d'une part entre les ions nitrate (accepteur de proton) et les molécules d'eau (donneurs de proton) et d'autre part entre deux molécules d'eau. Le type O•••H—N relie d'une part le groupement hydrazine (donneur de proton) et un ion nitrate (accepteur de proton) et d'autre part un deuxième groupement hydrazine (donneur de proton) et une molécule d'eau (accepteur de proton). Ces liaisons relient les molécules dans la maille cristalline. Nous remarquons également que les molécules sont séparées par une chaîne curviligne formée d'ions nitrate et de molécules d'eau alternant le long de l'axe b (*Fig. 132*).

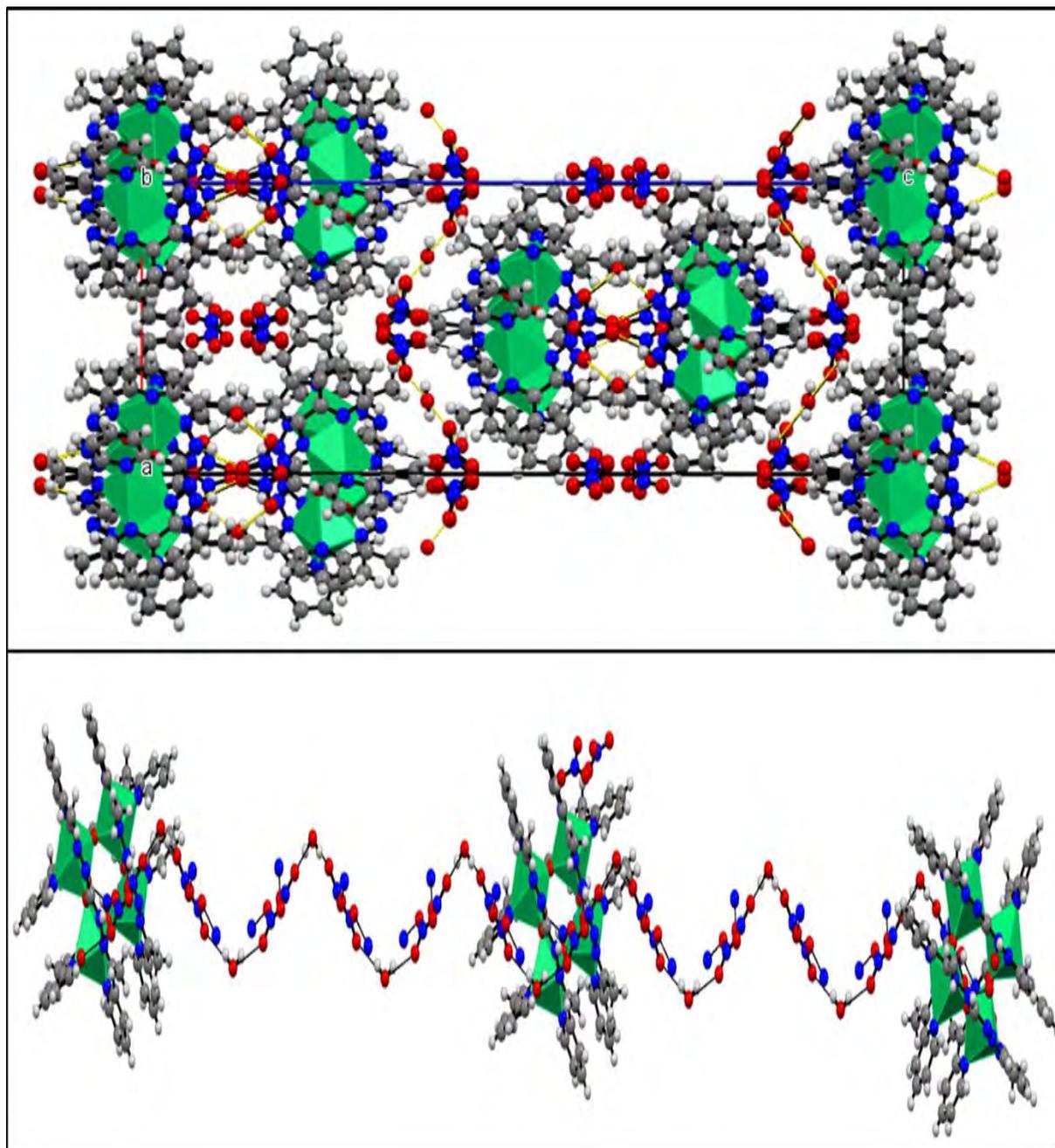


Figure 132 : Liaisons hydrogène intermoléculaires de type $O\cdots H-O$ et $O\cdots H-N$ pour la structure cristalline du complexe A_7

La structure supramoléculaire du complexe A_8 (Fig. 133) génère quatre types de liaisons hydrogène intermoléculaires. Le premier type $Cl\cdots H-O$ s'établit entre un ion chlorure et une molécule d'eau. Le deuxième type $O\cdots H-O$ relie deux molécules d'eau alors que le troisième type $Cl\cdots H-N$ implique un ion chlorure et un atome d'azote du groupement hydrazine. Le quatrième et dernier type $O\cdots H-N$ connecte un atome d'azote du deuxième groupement hydrazine (donneur de proton) et une molécule d'eau (accepteur de proton). Ces liaisons hydrogène intermoléculaires assurent la cohésion et la stabilité du cristal et entretiennent le développement du réseau. Nous pouvons observer également que les

molécules sont interconnectées par une chaîne composée d'ions chlorure et de molécule d'eau (Fig. 133).

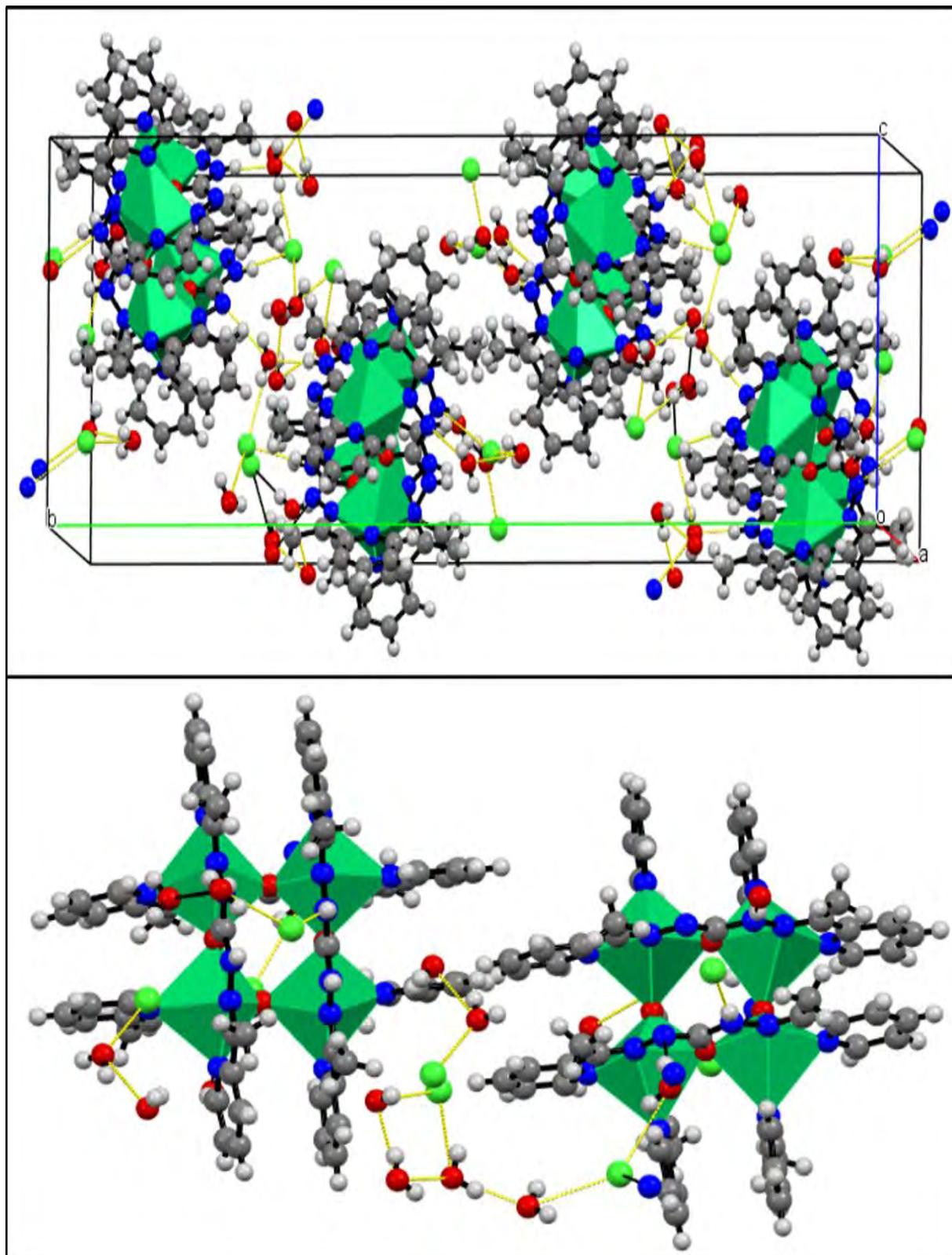


Figure 133 : liaisons hydrogène intermoléculaires de type $Cl\cdots H-O$, $O\cdots H-O$, $Cl\cdots H-N$ et $O\cdots H-N$ pour le complexe A_8

III.4.4. Etude cristalline du complexe A₉

Le composé cristallise dans le système tétragonal avec un groupe d'espace I4₁/a. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = b = 13,8395 (3) \text{ \AA}$, $c = 35,8385 (10) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (Tab. 75).

Tableau 75 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe A₂

Formule moléculaire	C ₆₀ H ₆₀ N ₂₄ O ₄ Fe ₄ ·4(NO ₃)·2(H ₂ O)
Masse molaire	1696,27
Température (K)	293(2)
Radiation (Å)	0,71073
Système cristallin	Tétragonale
Grouped'espace	I4 ₁ /a
Z	36
a (Å)	13,8395 (4)
b (Å)	13,8395 (4)
c (Å)	35,8385 (10)
Volume (Å ³)	6864,2 (3)
ρ calculée (Mg.m ⁻³)	1,626
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	0,92
F(000)	3447,15
Domaine angulaire θ (°)	4,2 à 29,5
Indices h, k, l	$-10 \leq h \leq 18, -18 \leq k \leq 7, -45 \leq l \leq 27$
Nombre de réflexions mesurées	11710
Nombre de réflexions indépendantes	4107/118
Nombre de réflexions R [$I > 2\sigma(I)$]	3130
R _{int}	0,034
GOF	1,02
Indices finaux R [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,053, wR ₂ = 0,127
Paramètre	271
Diffractomètre	Bruker APEX-II CCD

L'analyse par diffraction aux rayons X révèle que le complexe est un tétranucléaire grille carrée de fer(II) analogue à ceux des complexes de **A₅**, **A₆**, **A₇**, et **A₈**, rapportés précédemment. L'entité cationique est composée de quatre ligands monodéprotonnés et de quatre ions de fer(II) reliés deux à deux par des ponts μ -Oxo. Les ions Fe^{2+} et les atomes d'oxygène pontants forment un cycle à huit adoptant une conformation bateau-bateau (**Fig. 134b**). Le ligand est pentadentate avec comme atomes donneurs deux atomes d'azote imines, deux atomes d'azote pyridiniques et un atome d'oxygène du groupement carbonyle (**Fig. 134a**). L'environnement autour de chaque ion de Fe(II) est un octaédre. Les ions nitrate qui assurent la neutralité du complexe sont désordonnés (agités) (**Fig. 136**). Ce désordre pourrait être dû à l'agitation thermique.

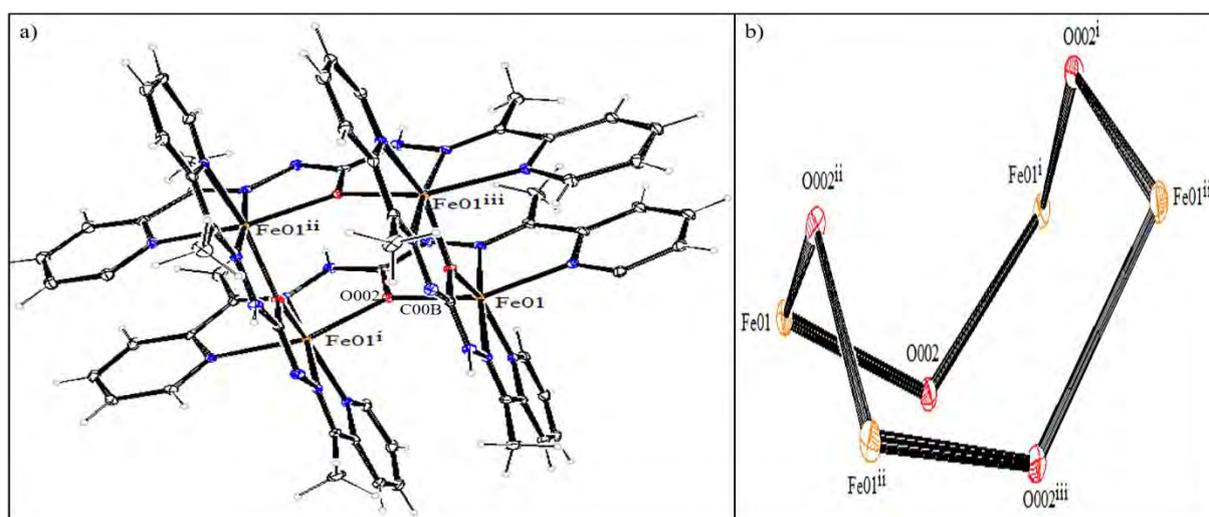


Figure 134 : a) Structure cationique du complexe **A₂** b) Cycle à huit en configuration « Bateau - Bateau » formé par les ions Fe(II) et les atomes d'oxygène pontants

Les angles de liaison autour de l'ion de Fe01 (II) sont listés dans le tableau 76.

Tableau 76 : Angles de liaisons en ($^{\circ}$) pour la structure du complexe **A₂**

Liaisons	Angles	Liaisons	Angles
N004 ⁱ —Fe01—O002 ⁱ	73,97 (9)	N006—Fe01—N004 ⁱ	172,59 (10)
N004 ⁱ —Fe01—O002	112,83 (9)	N006—Fe01—N005	74,07 (10)
N005—Fe01—O002 ⁱ	94,71 (9)	N00A ⁱ —Fe01—O002	93,08 (9)
N005—Fe01—O002	148,42 (9)	N00A ⁱ —Fe01—O002 ⁱ	148,18 (9)
N005—Fe01—N004 ⁱ	98,72 (10)	N00A ⁱ —Fe01—N004 ⁱ	74,51 (10)
N006—Fe01—O002 ⁱ	107,86 (8)	N006—Fe01—O002	74,36 (9)
N00A ⁱ —Fe01—N005	94,13 (9)	N00A ⁱ —Fe01—N006	103,96 (10)

Les angles équatoriaux autour de Fe01 : $\text{N00A}^i\text{—Fe01—N006}$, $\text{N00A}^i\text{—Fe01—N004}^i$, $\text{N004}^i\text{—Fe01—O002}^i$ et N006—Fe01—O002^i sont égaux respectivement à $103,96 (10)^\circ$, $74,36 (9)^\circ$, $73,97 (9)^\circ$ et $107,86 (8)^\circ$. L'angle entre les positions apicales N005—Fe01—O002 est de $148,42 (9)^\circ$. La somme des angles autour de l'ion Fe01^{2+} vaut $360,15^\circ$. Les valeurs de ces différents angles dévient de celles attendues 90° (cis) et 180° (trans) pour un octaèdre régulier et montrent que la géométrie autour de l'ion Fe01^{2+} est un octaèdre déformé (*Fig. 135*).

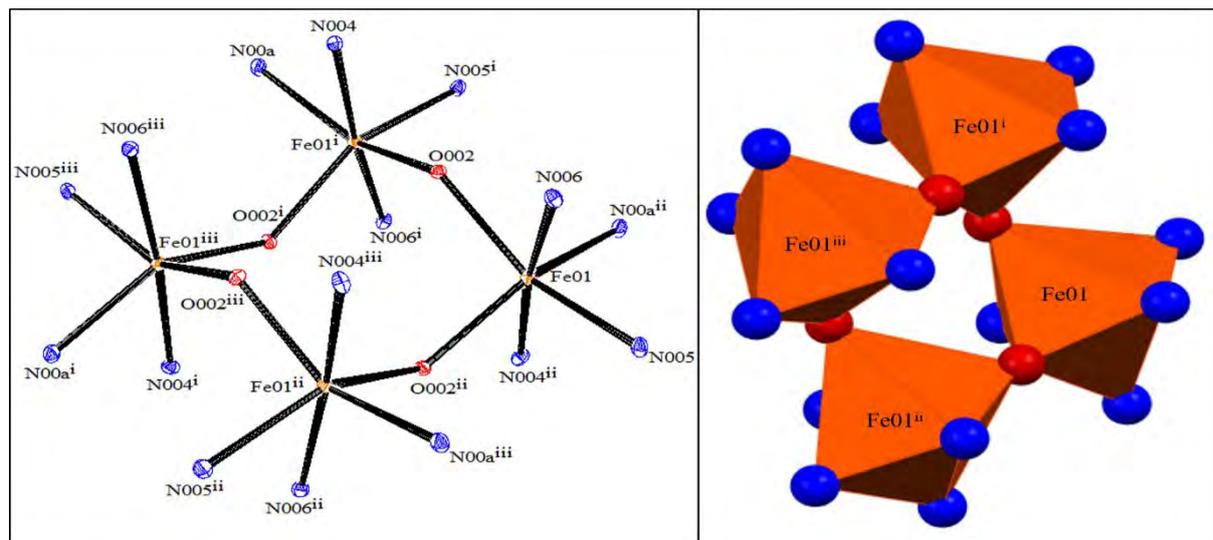


Figure 135 : Polyèdre de coordination autour des ions Fe(II) dans le complexe $[\text{Fe}_4(\text{HLA})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (A_9)

Les longueurs des liaisons Fe01—Npy , Fe01—Nimine et Fe01—O sont respectivement égales à $2,150 \text{ \AA}$, $2,098 \text{ \AA}$ et $2,105 \text{ \AA}$. Elles sont comparables à celles rapportées par Li. Zhang Juan et coll., [5] pour un complexe grille rectangle de fer(II). La distance $\text{O002—C00B} = 1,302 (3) \text{ \AA}$ (*Tab. 77*) indique que le ligand est sous sa forme iminol dans le complexe.

Tableau 77 : Longueurs de liaison en (Å) pour la structure du complexe A_9

Liaisons	Distances	Liaisons	Distances
Fe01—O002^i	$2,105 (2)$	Fe01—N005	$2,176 (3)$
Fe01—O002	$2,1155 (19)$	Fe01—N006	$2,098 (2)$
Fe01—N004^i	$2,104 (2)$	Fe01—N00A^i	$2,150 (3)$
O002—C00B	$1,302 (3)$		

Sur la structure supramoléculaire du complexe (*Fig. 136*), nous observons un enchainement d'ions nitrate et de molécules d'eau qui sont reliés par des liaisons hydrogène

intermoléculaires de type $O\cdots H-O$. Ce même type $O\cdots H-O$ est observé entre deux molécules d'eau. Un autre type de liaison hydrogène intermoléculaire $O\cdots H-N$ s'établit d'une part entre un ion nitrate et un groupement hydrazine et d'autre part entre une molécule d'eau (accepteur de proton) et un autre groupement hydrazine (donneur de proton). Ces liaisons hydrogène intermoléculaires assurent la stabilité du cristal et le développement du réseau.

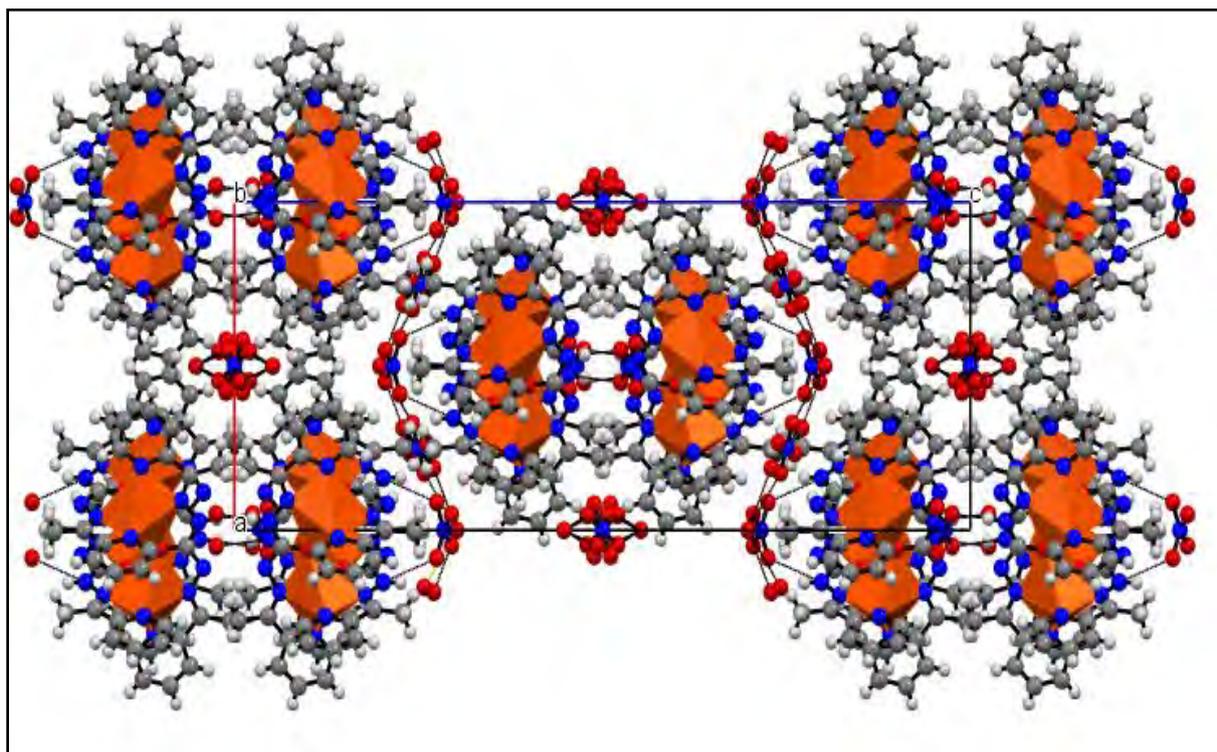


Figure 136 : Liaisons hydrogène intermoléculaires de type $O\cdots H-O$ et $O\cdots H-N$ du complexe A_2

III.4.5. Etude cristallographique du complexe A_{10}

Le complexe A_{10} cristallise dans le système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/n$. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 18,3367 (2) \text{ \AA}$, $(2) \text{ \AA}$, $b = 21,7571 (3) \text{ \AA}$, $c = 18,8562 (3) \text{ \AA}$ et $\beta = 90,5390 (10)^\circ$ (*Tab. 80*).

L'analyse par la diffraction des rayons X montre que le complexe est un tétranucléaire de manganèse (II) dont l'entité cationique est constituée de quatre ions de manganèse (II) et quatre ligands. Les ligands sont différents deux à deux. Deux sont en configuration cis-énol, pentadentates et monodéprotonés et se lient aux ions métalliques par deux atomes d'azote pyridines, deux atomes d'azote pyridiniques et un atome oxygène énolyle. Les deux autres sont en configuration S-trans, monodéprotonné et hexadentate. Ils se coordinent aux ions métalliques via de deux atomes d'azote imines, deux atomes d'azote pyridiniques, un atome

d'oxygène carbonyle et un des atomes d'azote des groupements hydrazines. Les ions de manganèse (II) sont reliés deux à deux via des ponts μ -Oxo et μ -N-N. l'ensemble (quatre ions de manganèse et les atomes pontants) forme un cycle à dix en adoptant une configuration bateau-chaise (**Fig. 138a**). La neutralité du complexe est assurée par quatre ions perchlorate. L'environnement autour de chaque ion de Mn(II) est un octaèdre (**Fig. 137**).

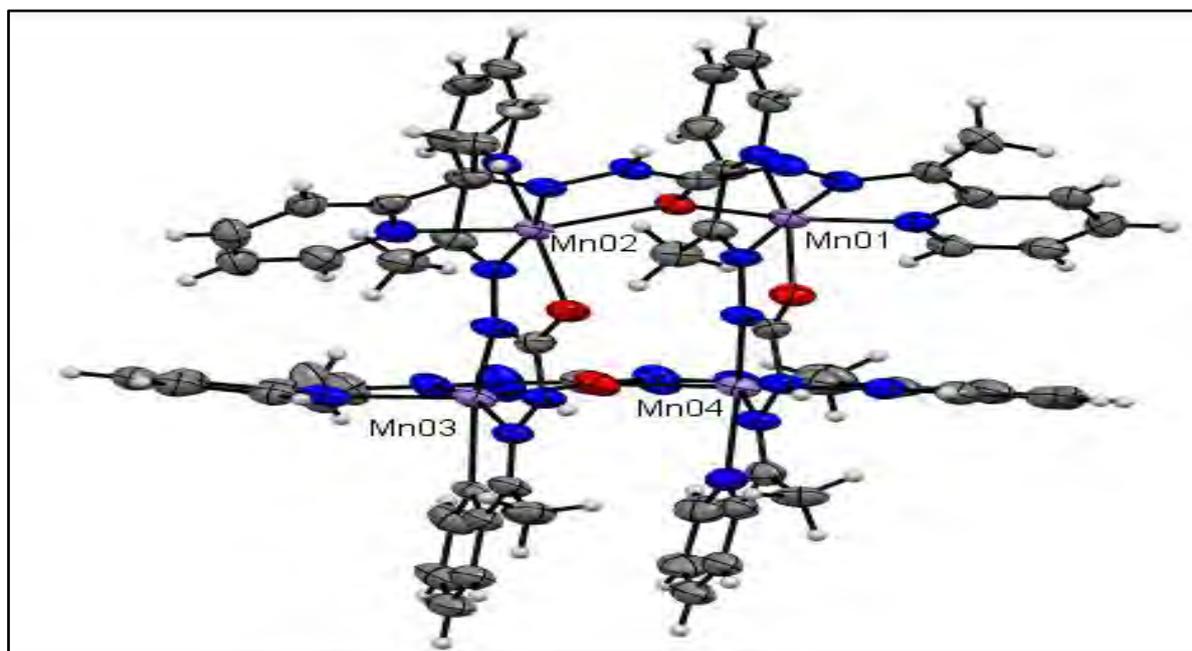


Figure 137 : Structure cristalline de la partie cationique du complexe $[Mn_4(HLA)_4]^{4+}$ (A₁₀)

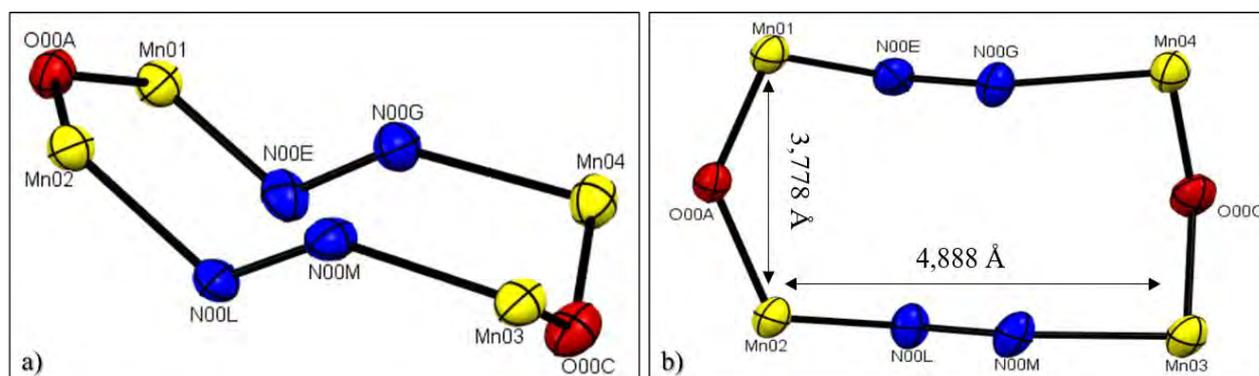


Figure 138 : a) configuration bateau-chaise b) architecture grille rectangle pour le complexe A₁₀

Les valeurs des angles de valence autour de chaque ion Mn(II) consignées dans le tableau 78 sont toutes différentes des valeurs idéales 90 ° et 180 ° attendues pour un octaèdre régulier. La somme des angles équatoriaux autour des ions Mn(II) est comprise dans l'intervalle 360,2-360,5 °. Cette somme corrélée aux valeurs des angles retrouvées autour de chaque Mn(II) montre que la géométrie autour de chaque ion Mn(II) est un octaèdre déformé (**Fig. 139**).

Tableau 78 : Angles de liaison en (°) pour la structure du complexe A₁₀

Liaisons	Angles	Liaisons	Angles
O00A—Mn01—O009	88,77(18)	N00J—Mn03—O00C	107,2(2)
N00E—Mn01—O009	81,1(2)	N00M—Mn03—O00C	95,28(19)
N00E—Mn01—O00A	102,7(2)	N00M—Mn03—N00J	74,7(2)
N00F—Mn0—O009	162,2(2)	N00X—Mn03—O00C	147,1(2)
N00F—Mn01—O00A	90,3(2)	N00X—Mn03—N00J	105,5(2)
N00F—Mn01—N00E	81,7(2)	N00X—Mn03—N00M	96,3(2)
N00H—Mn01—O009	98,0(2)	N00Y—Mn03—O00C	74,1(2)
N00H—Mn01—O00A	80,2(2)	N00Y—Mn03—N00J	163,1(2)
N00H—Mn01—N00E	176,9(2)	N00Y—Mn03—N00M	122,2(2)
N00H—Mn01—N00F	99,4(2)	N00Y—Mn03—N00X	73,7(2)
N00Q—Mn01—O009	92,5(2)	N010—Mn03—O00C	96,56 (19)
N00Q—Mn01—O00A	162,3(2)	N010—Mn03—N00J	72,4(2)
N00Q—Mn01—N00E	94,9(2)	N010—Mn03—N00M	147,0(2)
N00Q—Mn01—N00F	93,8(2)	N010—Mn03—N00X	90,2(2)
N00Q—Mn01—N00H	82,1(2)	N010—Mn03—N00Y	90,7(2)
O00B—Mn02—O00A	92,08(17)	N00G—Mn04—O00C	100,27(19)
N00I—Mn02—O00A	93,63(18)	N00S—Mn04—O00C	114,0(2)
N00I—Mn02—O00B	146,3(2)	N00S—Mn04—N00G	73,7(2)
N00K—Mn02—O00A	73,06(19)	N00U—Mn04—O00C	148,0(2)
N00K—Mn02—O00B	110,89(19)	N00U—Mn04—N00G	98,7(2)
N00K—Mn02—N00I	102,6(2)	N00U—Mn04—N00S	95,9(2)
N00L—Mn02—O00A	118,12(19)	N00W—Mn04—O00C	87,03(19)
N00L—Mn02—O00B	73,55(18)	N00W—Mn04—N00G	144,6(2)
N00L—Mn02—N00I	74,5(2)	N00W—Mn04—N00S	71,7(2)
N00L—Mn02—N00K	168,3(2)	N00W—Mn04—N00U	92,2(2)
N00O—Mn02—O00A	146,1(2)	N00Z—Mn04—O00C	73,2(2)
N00O—Mn02—O00B	99,14(19)	N00Z—Mn04—N00G	125,3(2)
N00O—Mn02—N00I	94,4(2)	N00Z—Mn04—N00S	159,4(2)
N00O—Mn02—N00K	73,0(2)	N00Z—Mn04—N00U	74,9(3)
N00O—Mn02—N00L	95,8(2)	N00Z—Mn04—N00W	90,1(2)

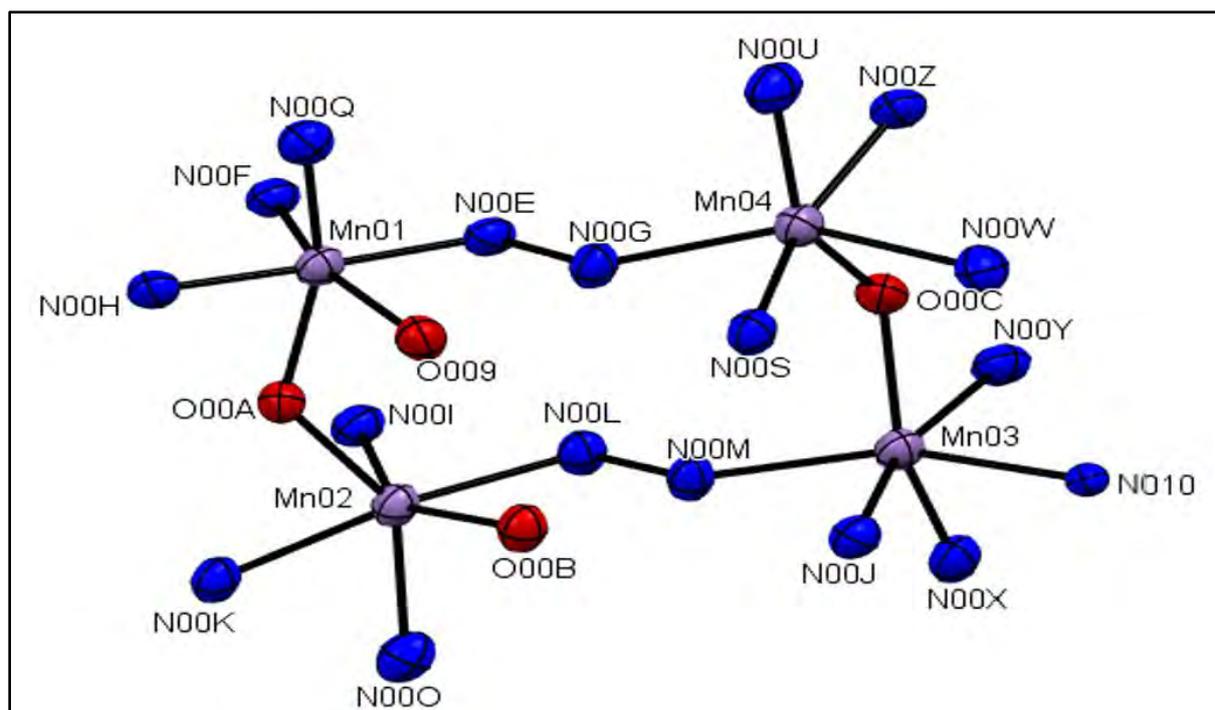


Figure 139 : Polyèdre de coordination autour des ions Mn(II) du complexe A_{10}

Les longueurs de liaison sélectionnées autour des ions Mn(II) sont répertoriées dans le tableau 79.

Tableau 79 : Longeurs de liaison en (Å) pour la structure du complexe A_{10}

Liaisons	Distances	Liaisons	Distances
Mn01—O009	1,983(4)	Mn03—O00C	2,103(5)
Mn01—O00A	1,994(4)	Mn03—N00J	2,083(6)
Mn01—N00E	1,898(6)	Mn03—N00M	2,187(5)
Mn01—N00F	1,924(5)	Mn03—N00X	2,153(6)
Mn01—N00H	1,874(5)	Mn03—N00Y	2,125(6)
Mn01—N00Q	1,930(6)	Mn03—N010	2,260(6)
Mn02—O00A	2,128(4)	Mn04—O00C	2,135(5)
Mn02—O00B	2,029(4)	Mn04—N00G	2,193(5)
Mn02—N00I	2,128(5)	Mn04—N00S	2,113(6)
Mn02—N00K	2,123(5)	Mn04—N00U	2,184(6)
Mn02—N00L	2,155(5)	Mn04—N00W	2,234(5)
Mn02—N00O	2,191(6)	Mn04—N00Z	2,090(6)
O009—C015	1,273(8)	O00A—C019	1,272(7)
O00B—C011	1,268(8)	O00C—C01M	1,312(8)

Elles sont très proches de celles rencontrées dans la littérature [5]. Les distances interatomiques $O00B-C011 = 1,268 (8) \text{ \AA}$ et $O00A-C019 = 1,272 (7) \text{ \AA}$ (**Tab. 79**) des ligands en configuration S-trans sont plus courtes que celles ($O009-C15 = 1,273 (8)$, $O00C-C01M = 1,312 (8) \text{ \AA}$) (**Tab. 79**) des ligands en configuration cis-énol. Elles sont toutes plus élevées que la liaison $C=O$ du ligand libre qui est de l'ordre de $1,223 (13) \text{ \AA}$.

Sur la figure 140, nous relevons des liaisons hydrogène intermoléculaires de type $O\cdots H-O$ et $O\cdots H-N$. Le type $O\cdots H-O$ est assuré par un ion perchlorate et une molécule d'eau libre tandis que le type $O\cdots H-N$ est établi entre une molécule d'eau libre qui agit comme accepteur de proton et un groupement hydrazine qui agit comme donneur de proton. Ces liaisons hydrogène intermoléculaires assurent la stabilité de la structure cristalline du complexe et interconnectent les différents molécules dans la maille cristalline.

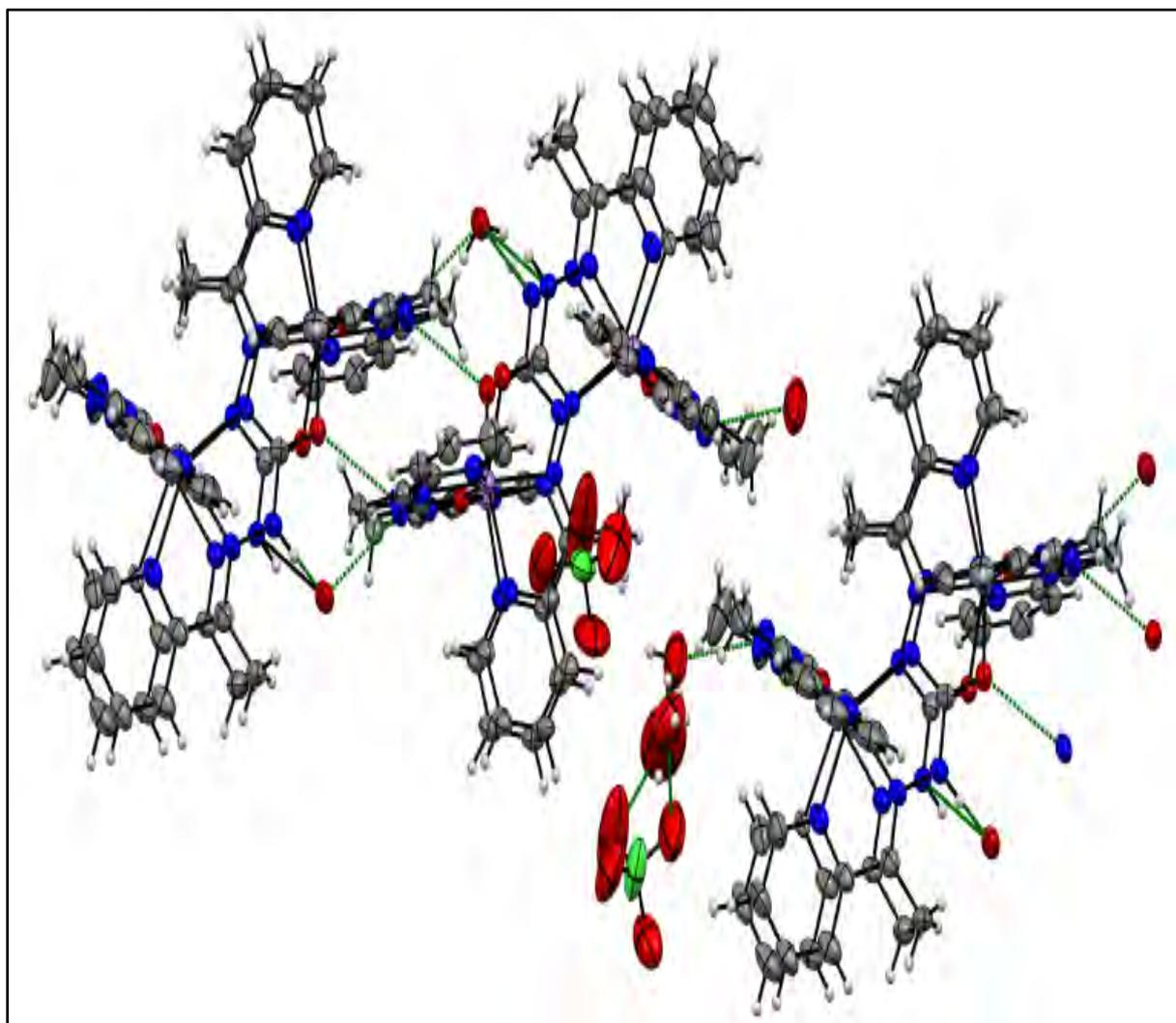


Figure 140 : Liaisons hydrogène intermoléculaires de type $O\cdots H-O$ et $O\cdots H-N$ pour la structure du complexe A_{10}

Tableau 80 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe A_{10}

Formule moléculaire	$C_{60}H_{60}N_{24}O_4Mn_4 \cdot 4(ClO_4) \cdot 4(H_2O)$
Masse molaire	1870,9
Température (K)	298
Radiation Cu $K\alpha$ (Å)	1,54178)
Système cristallin	Monoclinique
Grouped'espace	$P2_1/n$
Z	16
a (Å)	18,3367(2)
b (Å)	21,7571(3)
c (Å)	18,8562(3)
β (°)	90,5390(10)
Volume (Å ³)	7522,41(18)
ρ calculée (Mg.m ⁻³)	1,6740
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	7,121
F(000)	3900.8
Domaine angulaire 2θ (°)	6,2 à 136,48
Indices h, k, l	$-21 \leq h \leq 22, -26 \leq k \leq 25, -21 \leq l \leq 22$
Nombre de réflexions mesurées	63036
Nombre de réflexions indépendantes	13637
Rint	0,0802,
GOF	1,709
Indices finaux R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0955, wR_2 = 0,2608$
Paramètre	1094

III.4.6. Etude des propriétés fluorescences du complexe $[Zn_4(HL_A)_4](NO_3)_4 \cdot 2(H_2O)$

Les spectres d'émission du ligand H_2L_A et du complexe de $[Zn_4(HL_A)_4](NO_3)_4 \cdot 2(H_2O)$ ont été enregistrés à température ambiante dans de l'eau ultra-pure à différentes concentrations (**Fig. 141**). Nous notons une différence entre les spectres d'émission du ligand et du complexe dans de l'eau ultra-pure. En effet pour une même longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{ex} = 340$ nm) nous observons les pics d'émission du ligand et du complexe respectivement à 390 nm et à 447 nm. Nous remarquons également que l'intensité du spectre d'émission du complexe est

beaucoup plus élevée que celle du ligand libre. Ces faits montrent que la fluorescence du ligand est renforcée par la présence des ions Zn(II).

L'augmentation de la fluorescence du complexe par rapport au ligand libre peut s'expliquer par des facteurs liés à la levée de la restriction du transfert d'électrons photo-induit, à la rigidité de la structure du complexe mais aussi à l'implication des orbitales du métal [95]. Par ailleurs une diminution de la fluorescence après complexation du ligand avec un métal de transition est un phénomène très fréquent. Il pourrait s'expliquer par des facteurs tels que l'activité redox, la perturbation magnétique et le transfert d'énergie électronique [94].

Dans le cas de notre étude, l'augmentation de la fluorescence du complexe par rapport au ligand libre semble être due aux deux premiers facteurs. Comme le montre la structure cristalline du complexe qui est une structure grille [2 x 2] rigide. Nous observons que la conformation bateau-bateau de la structure du complexe est plus rigide que celle du ligand libre. Cette rigidité réduit les possibilités de perte d'énergie par vibration. Ainsi, on observe une augmentation de l'intensité de fluorescence du complexe.

Lorsqu'on fait varier la concentration des solutions contenant le complexe ou le ligand dans de l'eau ultra-pure, aucun décalage de la longueur d'onde d'émission n'est observé. Par contre l'intensité de la fluorescence augmente avec la concentration (*Fig. 141b*). Ceci montre que les intensités d'émissions sont sensibles à la concentration [94].

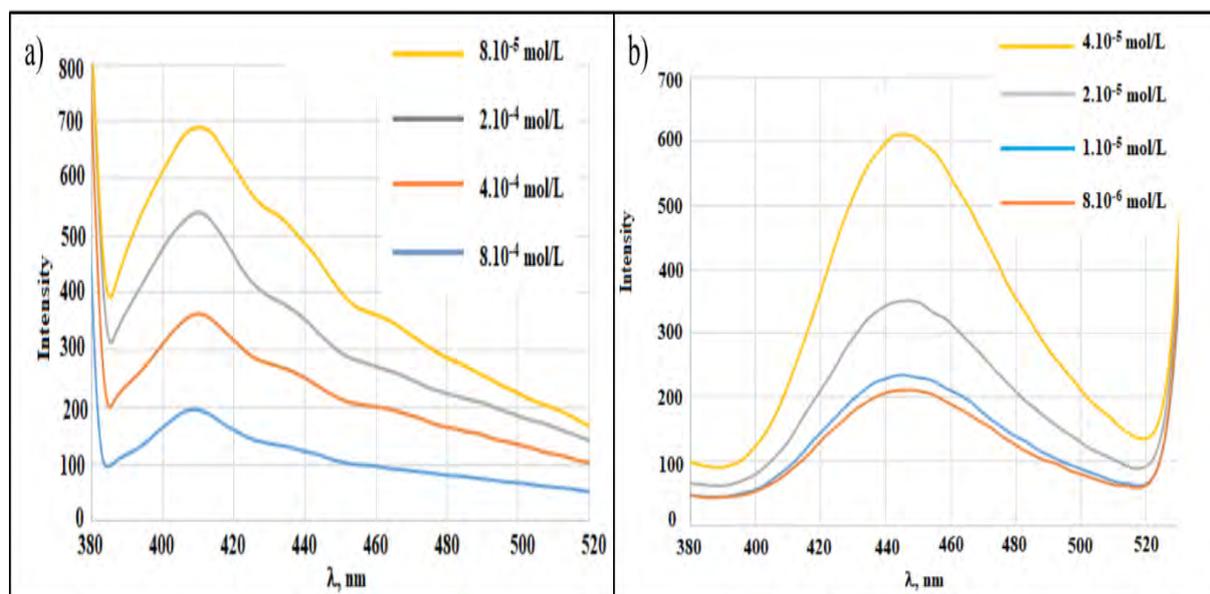


Figure 141 : a) Spectre fluorescence du ligand H_2L_A dans l'eau pur à différentes concentration à température ambiante b) Spectre fluorescence du complexe A_5 dans l'eau pure à différentes concentration à température ambiante

Dans le but d'étudier l'effet du solvant sur les propriétés fluorescentes du complexe, nous avons enregistré son spectre d'émission dans le méthanol et dans l'eau pure à 2.10^{-5} mol/L. La comparaison des spectres du complexe pris dans les deux solvants (**Fig. 142**), montre une croissance significative de la fluorescence dans le méthanol par rapport à l'eau. En raison des possibilités des interactions intermoléculaires entre le solvant et le complexe, les interactions sont plus fortes dans le méthanol que dans l'eau à cause de la différence de polarité des deux solvants. En effet, il a été démontré que si les interactions intermoléculaires sont fortes, les propriétés fluorescentes seront importantes.

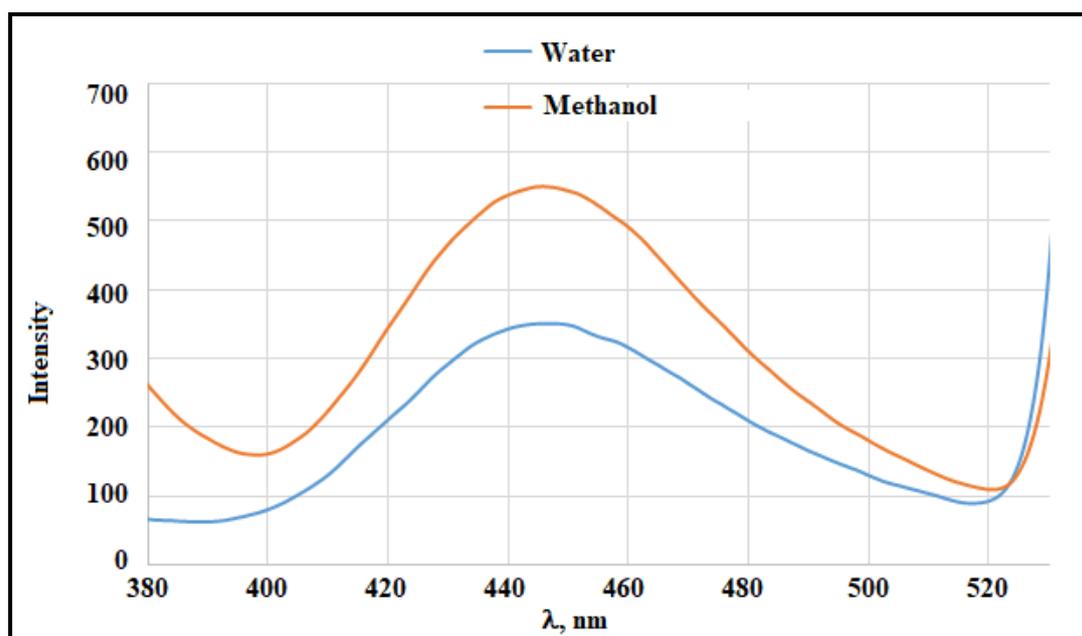


Figure 142 : Spectre fluorescence du complexe A_5 dans l'eau pure et dans le méthanol

III.4.7. Etude des propriétés magnétiques du complexe A_9

Sur les figures 143 et 144 sont représentées respectivement les courbes de variation du produit $\chi_M T$ et de la susceptibilité magnétique (χ_M) en fonction de la température (T). La susceptibilité magnétique varie faiblement dans l'intervalle de température 300-100 K. En dessous de 100 K elle croît plus rapidement et tend de façon asymptotique vers l'axe des ordonnées aux basses températures. Par contre la valeur du produit $\chi_M T$ est presque constante entre 200 et 300 K. A la température ambiante, elle est égale à $10,69 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette valeur est inférieure à $12,004 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ attendue pour quatre ions fer(II) isolés magnétiquement en considérant $g = 2,0$. En dessous de 200 K, on note une diminution du produit $\chi_M T$ qui tend vers une valeur de $2,33 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 2 K. Ceci indique la présence d'une interaction antiferromagnétique entre les ions Fe(II) au sein de notre complexe.

Dans le but d'élucider l'intensité de cette interaction, nous avons tracé la courbe de variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température (**Fig. 145**). Dans le domaine de température 300-25 K la susceptibilité magnétique obéit à la loi de Curie Weiss $1/\chi_M = (T - \Theta)/C$ avec les valeurs des constantes de Curie (C) et de Weiss (Θ) égales respectivement à 11,69 et -27,55. Cette dernière confirme l'interaction antiferromagnétique au sein du complexe.

En dessous de 25 K les propriétés magnétiques ne peuvent plus être décrites par la loi de Curie-Weiss. En effet nous avons la courbe $1/\chi_M = f(T)$ qui s'écarte de la droite et la courbe $\chi_M T = f(T)$ qui tend vers $2,33 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 2 K.

Dans le but de clarifier le comportement à basse température, nous avons enregistré l'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à 2 K (**Fig. 146**). L'allure de la courbe montre une dépendance de l'aimantation à l'intensité du champ appliqué. L'aimantation croît avec le champ appliqué et tend vers $4,505 N\beta$ à 70 kOe. Cette valeur est très loin de celle attendue pour quatre ions Fe(II) à spin fort ($S = 2$) à la saturation avec $M_{\text{sat}} = g \times S N\beta$. Ce comportement à basse température serait dû principalement à deux phénomènes le zéro field splitting et l'anisotropie. La valeur de l'aimantation à champ nul égale à $2,5 N\beta$ et la présence de l'anisotropie magnétique montrent que notre molécule possède des propriétés d'aimant.

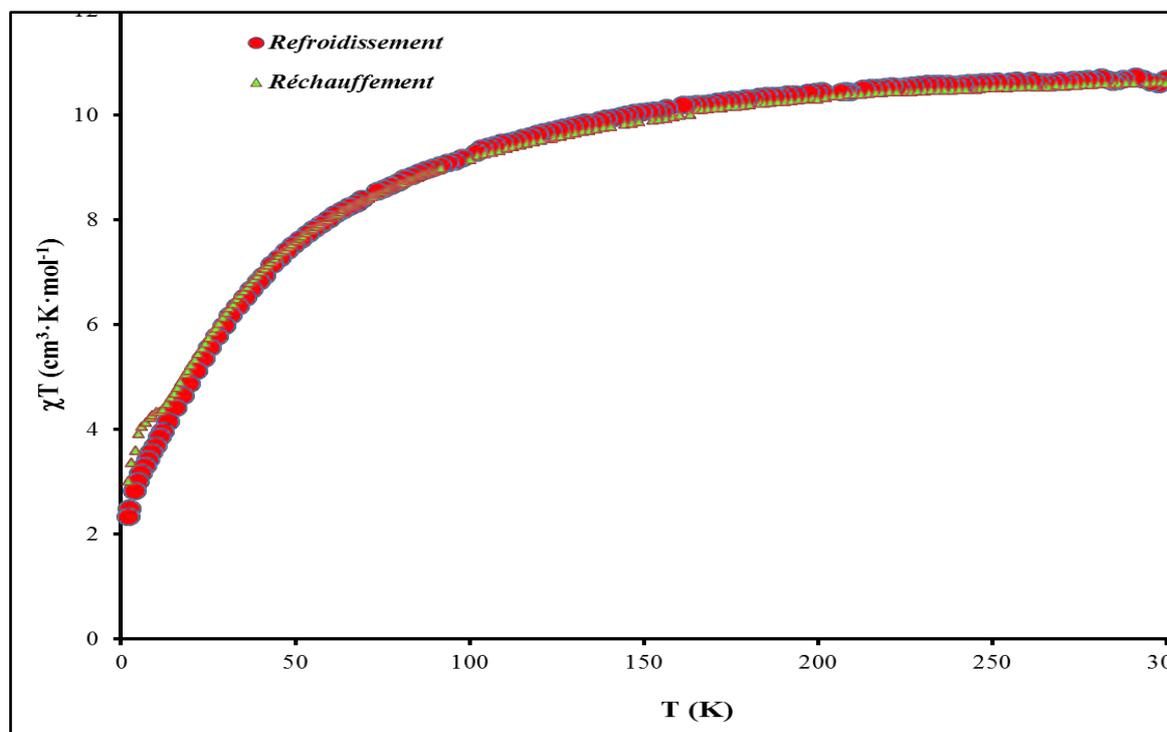


Figure 143 : Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le complexe A_9

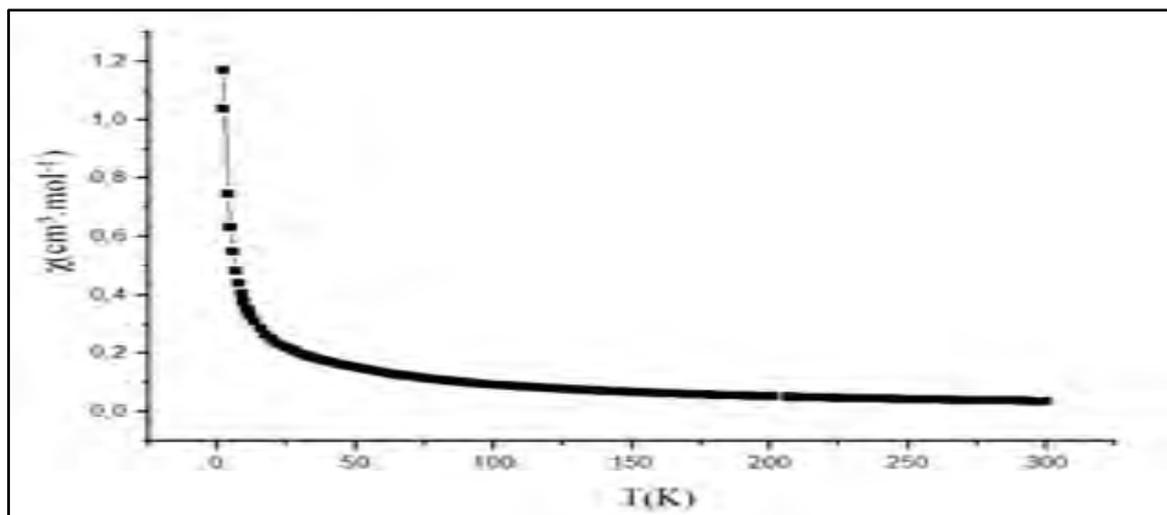


Figure 144 : Variation de la susceptibilité χ_M en fonction de la température T pour le complexe A_2

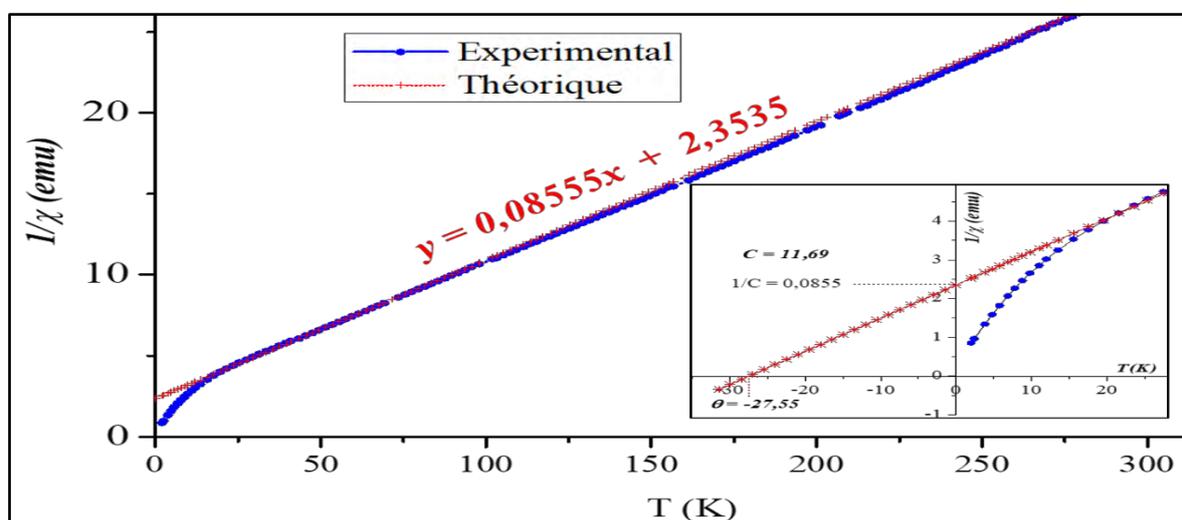


Figure 145 : Variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour le complexe A_2

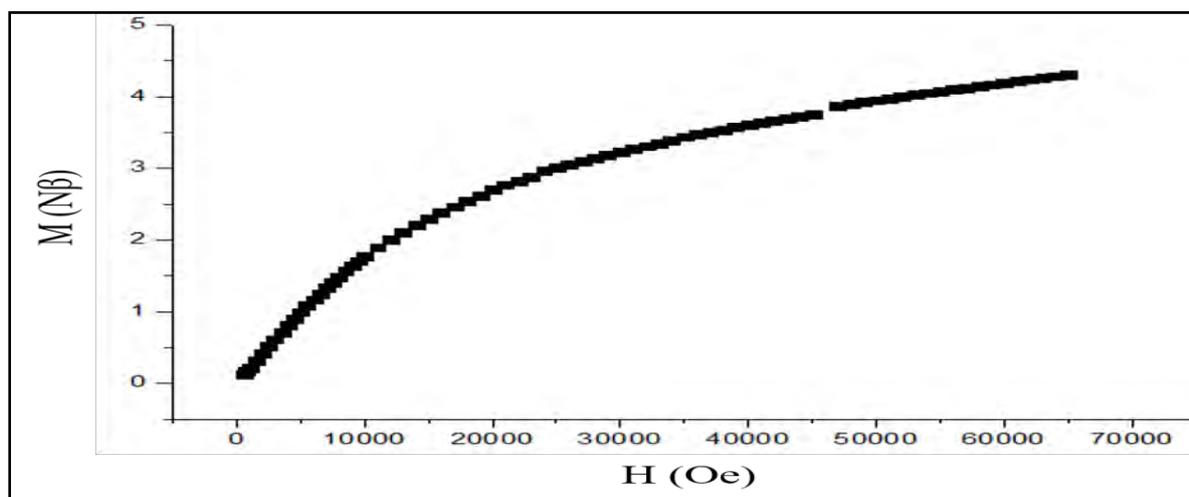


Figure 146 : L'évolution de l'aimantation en fonction de l'excitation magnétique à 2 K pour le complexe A_2

L'étude magnéto-structurale montre une corrélation parfaite entre les données cristallographiques et les propriétés magnétiques de notre complexe. Les distances entre deux ions de fer (II) adjacents et deux ions de fer (II) en position diagonale mesurent respectivement 3,841 Å et 6,415 Å. La distance 3,841 Å est proche de celle (3,792 Å) observée dans un complexe tétranucléaire de fer (II) présentant une interaction antiferromagnétique entre les ions de Fe(II) adjacents [5]. La distance 6,415 Å est supérieure à celle observée entre deux ions de fer (II) sans interaction qui est de l'ordre 5,254 Å [5]. Nous pouvons dire donc que l'interaction entre les ions de fer (II) diagonales est négligeable. Seuls ceux qui sont adjacents s'interagissent magnétiquement. L'angle pontage Fe-O-Fe mesure 135 °, il colle avec la nature antiferromagnétique observée entre les ions Fe(II) [98-100].

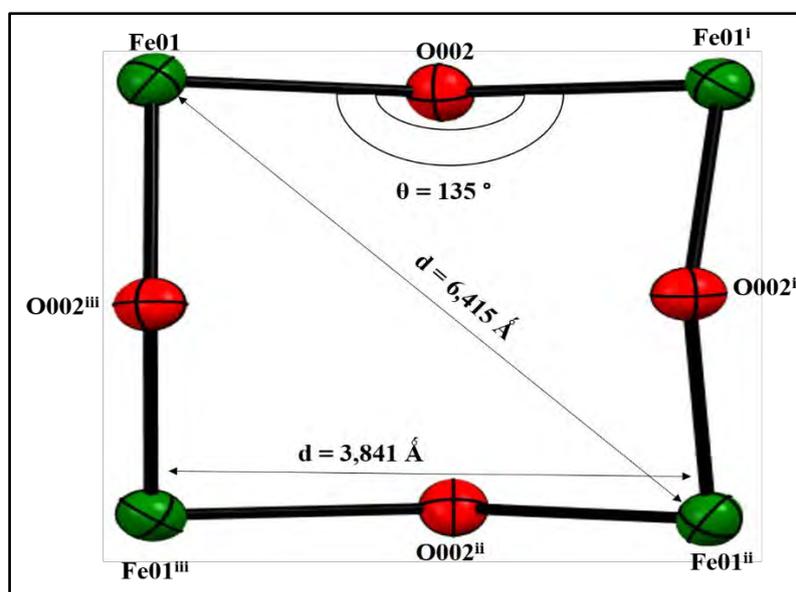


Figure 147 : grille carrée avec les paramètres structuraux pouvant influencer les propriétés magnétiques du complexe A_2

III.4.8. Etude des propriétés magnétiques du complexe A_{10}

Sur la figure 148a est représentée la courbe $\chi_M T$ en fonction de la température. Nous notons une décroissance du produit $\chi_M T$ avec le refroidissement dans l'intervalle de température 300 - 2 K. La valeur du produit $\chi_M T$ à la température ambiante est de 15,46 cm³. mol⁻¹. K. Elle est inférieure à 17,52 cm³. mol⁻¹ correspondant à la valeur attendue pour quatre Mn(II) isolés magnétiquement [5]. L'allure de cette courbe indique la présence d'un couplage antiferromagnétique intramoléculaire. L'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température représentée sur la figure 148b confirme le comportement antiferromagnétique. Elle croit avec le refroidissement de

0,010 cm³/mol à 0,034 cm³/mol dans l'intervalle 300 - 41 K et décroît par la suite très rapidement jusqu'à 0,003 cm³/mol. La présence d'un maximum à la température de Neel (T_N = 41 K) est caractéristique d'une forte interaction antiferromagnétique intramoléculaire. Ces propriétés magnétiques s'expliquent par la structure du complexe. En effet nous avons une interaction d'échange entre les ions Mn(II) via les deux atomes d'oxygène pontants (μ-Oxo) et les deux groupements hydrazine (μ-N-N).

En baissant la température à partir de la température ambiante (300 K), la valeur de χ_MT diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur de 0,18 cm³mol⁻¹ K à 2 K. Cet abaissement pourrait indiquer également la présence d'un couplage antiferromagnétique entre les centres magnétiques Mn(II) au sein de notre complexe à basse température [5].

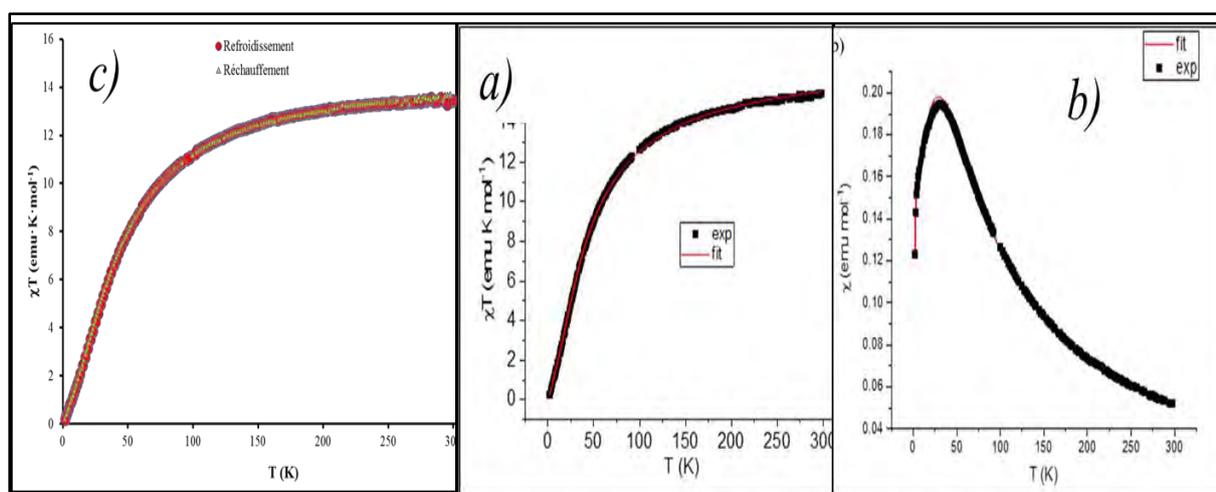


Figure 148 : a) et c) Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température T b) Variation de la susceptibilité χ_M en fonction de la température T pour le complexe A_{10}

A température ambiante, à partir de la relation $\chi_M T = \frac{g^2}{8} \sqrt{S(S+1)}$ avec $g = 2,0$ nous notons le peuplement de l'état excité $S = 5$. A basse température, la faible valeur de $\chi_M T$ qui vaut de 0,18 cm³mol⁻¹ presque zéro indique un faible peuplement de l'état excité la plus basse d'énergie ($S = 1$). La corrélation entre les courbes théoriques et les courbes expérimentales nous a permis de trouver les bonnes valeurs de la constante de couplage J et le facteur gyromagnétique g . Ils valent respectivement -38 cm⁻¹ et 2.

Pour élucider les propriétés magnétiques à basse température nous avons enregistré les valeurs de l'aimantation à 2 K en fonction du champ magnétique extérieur (**Fig. 149**). La courbe montre une augmentation de l'aimantation avec le champ appliqué entre 0 et 70 kOe sans atteindre la saturation. L'allure de la courbe montre que notre matériau se comporte comme un matériau paramagnétique simple sans aucune propriété d'aimant. La très faible

valeur de l'aimantation pour des valeurs de champs très élevés ($M = 0,07 \text{ N}\beta$ à 7 kOe) révèle la présence d'une très faible interaction intermoléculaire [5].

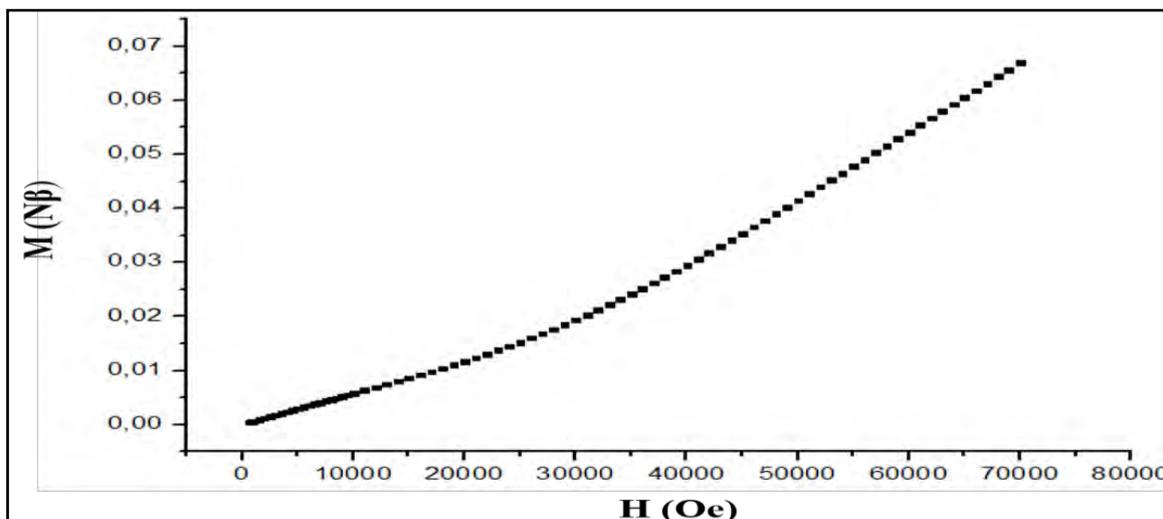


Figure 149 : Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique extérieur pour le complexe A_{10}

Pour élucider les paramètres structuraux (Fig. 150) responsables de la présence de la forte interaction antiferromagnétique au sein de notre complexe, nous avons effectué une étude magnéto-structurale de notre complexe. L'étude cristallographique a révélé que les ions de manganèse (II) du côté court du grille rectangle sont connectées par des ponts μ -Oxo (Mn01 – O – Mn02, Mn03 – O – Mn04) avec un angle de pontage $\theta = 132,7^\circ$ et une distance de $3,778 \text{ \AA}$. Les ions Mn(II) du côté long sont reliés par des ponts μ -N-N (Mn01 – N-N – Mn04, Mn02 – N-N – Mn03) avec une distance de $4,888 \text{ \AA}$. L'angle entre deux plans contenant les ions Mn (II) noté φ vaut $168,96^\circ$. Les valeurs de l'angle pontage θ et l'angle dièdre φ collent avec les interactions antiferromagnétiques fortes observées au sein de notre complexe [5]. Pour cette étude, nous notons une corrélation parfaite entre la structure cristalline du complexe et les propriétés magnétiques.

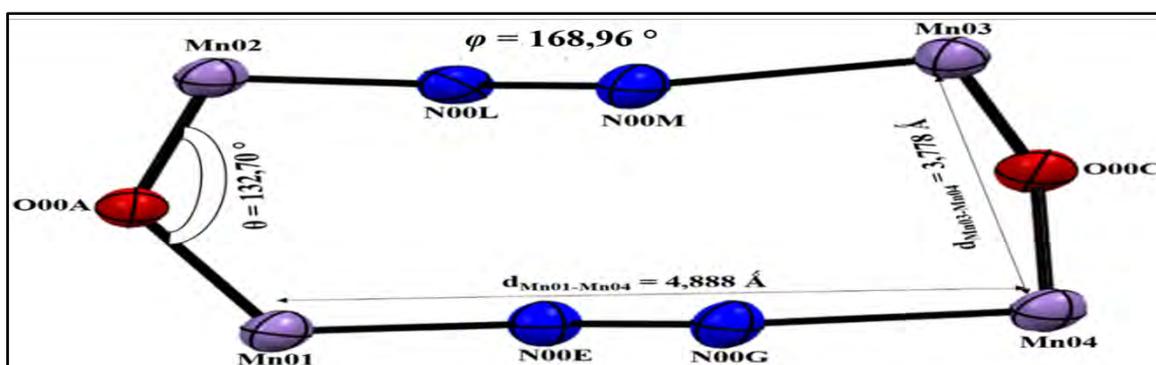


Figure 150 : grille rectangle avec les paramètres structuraux pouvant influencer les propriétés magnétiques du complexe A_{10}

Nous notons que les propriétés magnétiques des complexes grilles carrée de fer (II) et rectangle de manganèse (II) sont réversibles. Ceci est illustré par la superposabilité de leurs courbes de la variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température en remontée et en descente (refroidissement et réchauffement).

III.5. Etude du complexe mononucléaire de manganèse dérivant du ligand H_2L_B

III.5.1 Etudes spectroscopiques, conductimétriques et magnétiques à la température ambiante

Etude par absorption infrarouge

Les principales bandes de vibration observées sur le spectre infrarouge du complexe B_1 (Fig. 151) et celui du ligand sont répertoriées au tableau 81.

Tableau 81 : Données infrarouge du complexe B_1 et du ligand H_2L_B

Composés	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$ imine	$\nu(C=N) + \nu(C=N)_{py}$	$\nu(N-H)$	$\nu(O-H)$ de H_2O	$\delta(OH_2)$	$\nu(ClO_4)$
(H_2L_B)	1674	1610	1465-1582	3204	-----	-----	-----
B_1	1624	1600 1571	1469 -1540	3101	3542	830	1080 et 620

La comparaison des données infrarouge du complexe et celles du ligand montre un déplacement vers les basses fréquences des bandes $\nu(C=O)$, $\nu(C=N)$ et $\nu(C=N)_{py}$ du ligand après sa coordination avec l'ion $Mn(II)$. Ces bandes sortent respectivement à 1624 cm^{-1} , 1571 cm^{-1} et dans la région $1469 -1527\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre du complexe alors qu'elles pointaient respectivement à 1674 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} et dans la région $1467-1582\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre du ligand. Ce glissement est une preuve de la participation de l'atome d'oxygène et des atomes d'azote de la fonction imine et du noyau pyridine du ligand lors de la coordination du ligand avec l'ion $Mn(II)$ [18, 101]. Les bandes observées à 3101 cm^{-1} et 3542 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux bandes de vibrations $\nu(N-H)$ et $\nu(O-H)$ des molécules d'eau [102, 103]. La présence de la bande $\nu(N-H)$ montre que le ligand n'est pas totalement déprotonné. L'apparition de la bande de déformation $\delta(OH_2)$ vers 830 cm^{-1} est une preuve de la coordination des molécules d'eau. La présence des bandes de vibration à 1081 cm^{-1} et à 620 cm^{-1} sur le spectre du complexe attribuables respectivement aux vibrations $\nu_{as}(ClO_4)$ (ν_3) et $\delta_{as}(ClO_4)$ (ν_4) des perchlorates montrent que ses ions sont libres [104]. La bande observée

vers 1600 cm^{-1} est attribuée à la vibration $\nu(\text{C}=\text{N}$ imine). Sa présence montre qu'il existe dans la structure du complexe un ou des groupement(s) imine libre(s).

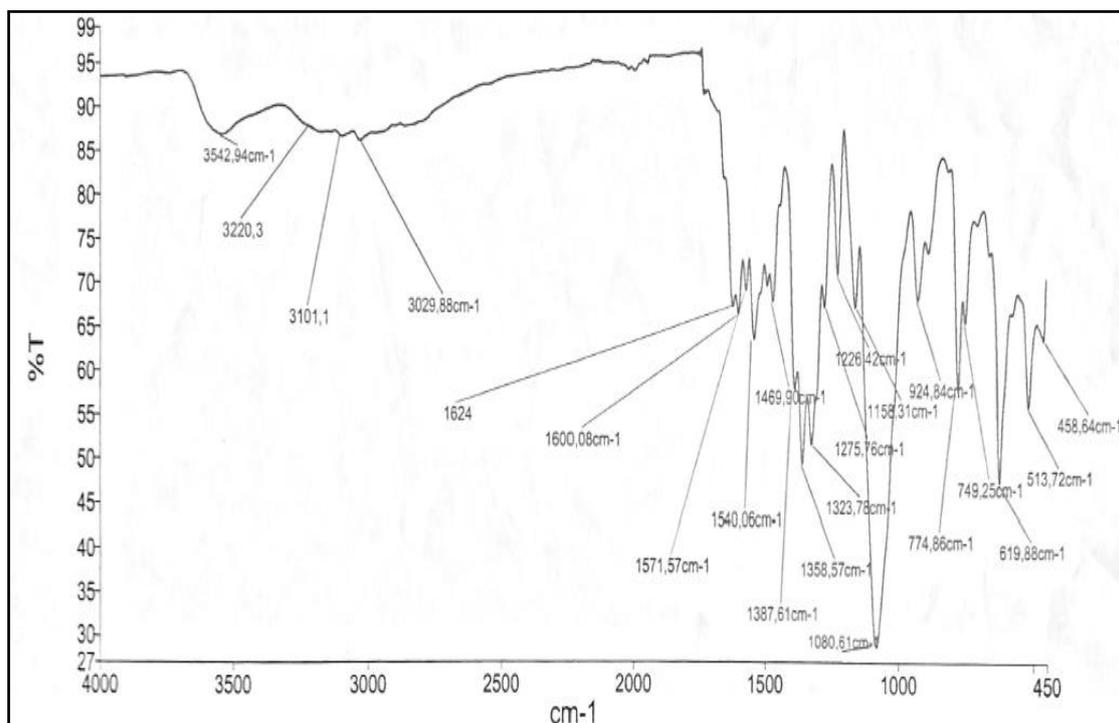


Figure 151 : Spectre IR du complexe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{LB})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (B_1)

Etude conductimétrique

Les mesures conductimétriques ont été effectuées dans une solution millimolaire de diméthylformamide (DMF) fraîchement préparée et après quinze jours de stockage. La valeur de la conductivité molaire du complexe B_1 est de $153\text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Elle indique que le complexe est un électrolyte de type 2 : 1 [26]. Ce résultat est en accord avec les données du spectre infrarouge du complexe. La valeur de la conductivité molaire passe à $157\text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ après quinze jours de conservation. Cette faible variation indique la stabilité du complexe en solution dans le DMF.

Etude UV-visible et magnétique à la température ambiante

Nous avons enregistré le spectre UV-visible de la solution du complexe B_1 utilisée en conductimétrie. Les données UV-visible et magnétiques de ce complexe sont répertoriées dans le tableau 82.

Tableau 82 : Données UV-visible et magnétique à la température ambiante du complexe B_1

Composé	Longueur d'onde λ (nm)	Attributions	μ_{eff} (μ_B)
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{LB})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (B_1)	225, 334	$\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$	6,11
	405	TCLM	

Sur le spectre UV-visible du complexe (*Fig. 152*), nous observons deux bandes d'absorption à 225 nm et 334 nm. Elles correspondent respectivement aux bandes de transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ du ligand [64]. La bande qui apparaît à 405 nm est assignée au transfert de charge ligand- métal (TCLM) [65-67]. L'absence de bande $d \rightarrow d$ sur le spectre du complexe **B₁** montre que l'ion Mn(II) est de configuration d^5 spin fort [105]. La valeur du moment magnétique effectif du complexe vaut 6,11 MB.

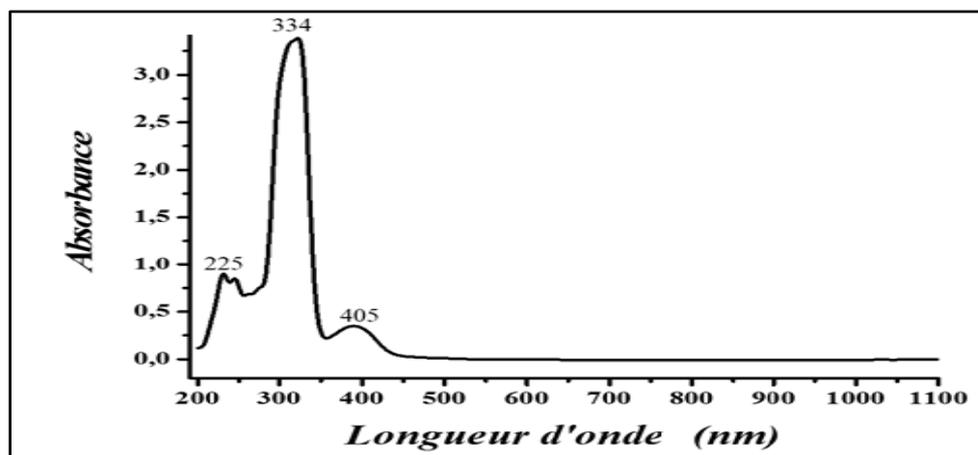


Figure 152 : Spectre UV-visible du complexe **B₁**

III.5.2 Etude cristallographique du complexe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}_\text{B})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

L'analyse par diffraction des rayons X montre que le complexe **B₁** cristallise dans le système triclinique avec un groupe d'espace P-1. Les paramètres de la maille sont : $a = 10,8879(5) \text{ \AA}$, $b = 13,4705(6) \text{ \AA}$, $c = 15,3934(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 100,846(4)^\circ$, $\beta = 101,676(4)^\circ$ et $\gamma = 113,599(4)^\circ$ (*Tab. 83*).

L'unité asymétrique est composée d'un ion Mn(II), de deux molécules du ligand, de deux molécules d'eau coordinantes, de deux ions perchlorate libres et de trois molécules d'eau de cristallisation. Le ligand bien qu'étant symétrique adopte deux modes de coordination différents dans ce complexe. D'une part il est tridentate et se lie à l'ion métallique par un côté en utilisant l'atome d'oxygène du groupement carbonyle et les atomes d'azote de la fonction imine et du noyau pyridine. D'autre part il est bidentate chélatant avec comme atomes donneurs l'atome d'oxygène du groupement carbonyle et l'atome d'azote du groupement imine. Pour l'un des molécules du ligand, nous avons deux atomes d'azote des noyaux pyridines (N1 et N6) et un atome d'azote imine (N2) non coordinants et pour l'autre un atome d'azote pyridinique (N12) et un atome d'azote iminique (N10) sont libres (*Fig. 153*). Ceci est en accord parfait avec les données du spectre infrarouge du complexe qui montrait des atomes d'azote libre dans le complexe.

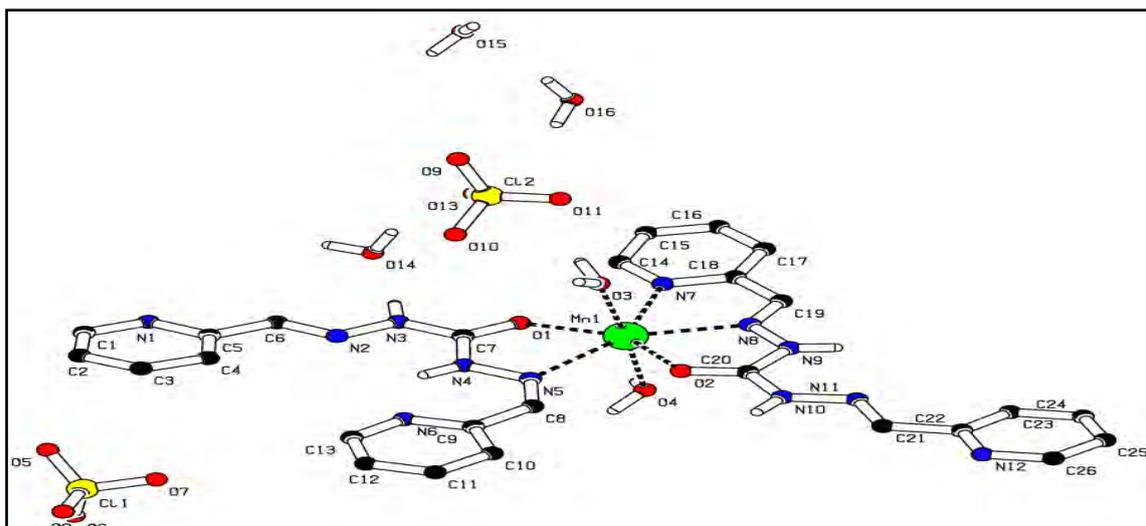


Figure 153 : Structure cristalline du complexe $[Mn(H_2LB)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O B_1$

L'environnement autour de l'ion Mn(II) est décrit comme une bipyramide à base pentagonal avec un site de coordination N_3O_4 autour de l'ion Mn(II). Le plan de base est formé par deux atomes d'azote de la fonction imine, deux atomes d'oxygène du groupement carbonyle et un atome d'azote du noyau pyridine. La position apicale est occupée par deux atomes d'oxygène provenant de deux molécules d'eau (**Fig. 154**).

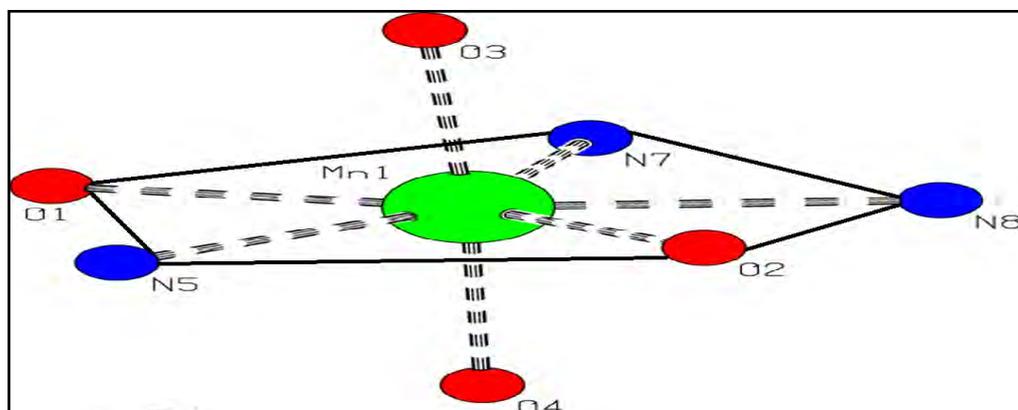


Figure 154 : polyèdre de coordination autour de l'ion Mn(II) du complexe B_1

Les valeurs des angles de valence autour de l'ion Mn(II) $O_2-Mn1-N_8$, $N_8-Mn1-N_7$, $N_7-Mn1-O_1$, $O_1-Mn1-N_5$, $N_5-Mn1-O_2$ sont respectivement $67,64 (14)^\circ$, $67,80 (15)^\circ$, $80,80 (14)^\circ$, $68,88 (14)^\circ$ et $75,22 (14)^\circ$. La somme de ces angles égale à $360,34^\circ$ montre qu'ils forment le plan équatorial. Ces valeurs sont différentes de 72° correspondant à l'angle idéal pour un pentagone régulier. L'angle formé entre les atomes en position apicale et l'ion métallique ($O_4-Mn1-O_3$) vaut $175,95 (15)^\circ$. Toutes ces valeurs indiquent que la géométrie autour de l'ion Mn(II) est une bipyramide à base pentagonale déformée.

Les longueurs des liaisons Mn1—O1, Mn1—O2, Mn1—O3, Mn1—O4, Mn1—N5, Mn1—N7 et Mn1—N8 valent respectivement 2,317(4) Å, 2,214(4) Å, 2,269(4) Å, 2,188(4) Å, 2,183(4) Å, 2,433(4) Å et 2,408(4) Å. Elles sont proches de celles trouvées dans des complexes heptacoordinés de Mn(II) : [Mn(L)(NO₃)₂] avec L : 2,6-bis(1-butyl-1H-benzoimidazol-2-yl)pyridine rapporté par Kose et coll., [106] et [MnCl(HL_A)(NO₃)(H₂O)] où HL_A est ((E)-1-(pyridin-2-yl)-2-(pyridin-2-ylméthylène) hydrazine rapporté par M. Sarr et coll., [107]. Les distances interatomiques O1—C7 = 1,236(6) Å et O2—C20 = 1,229(6) Å des ligands sont très proches de celle trouvée au sein de la structure cristalline du ligand H₂L_B libre (1,2246 (16) Å) [108] correspondant à une double liaison(C=O). Ceci montre que les ligands ont gardé leurs formes amides dans la structure cristalline du complexe. Les longueurs des liaisons N—N varient entre 1,316(6) Å et 1,376(6) Å. Elles sont caractéristiques d'une liaison simple et confirment également la forme amide des ligands dans le complexe.

Dans la structure supramoléculaire du complexe (*Fig. 155*) nous notons que les molécules sont reliées par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O•••H—O. Elles s'établissent d'une part entre une molécule d'eau liée qui agit comme donneur de proton et une molécule d'eau de recristallisation comme accepteur de proton. D'autre part entre une autre molécule d'eau liée et un ion perchlorate. Ces liaisons hydrogène assurent la stabilité et le développement de la structure cristalline du complexe.

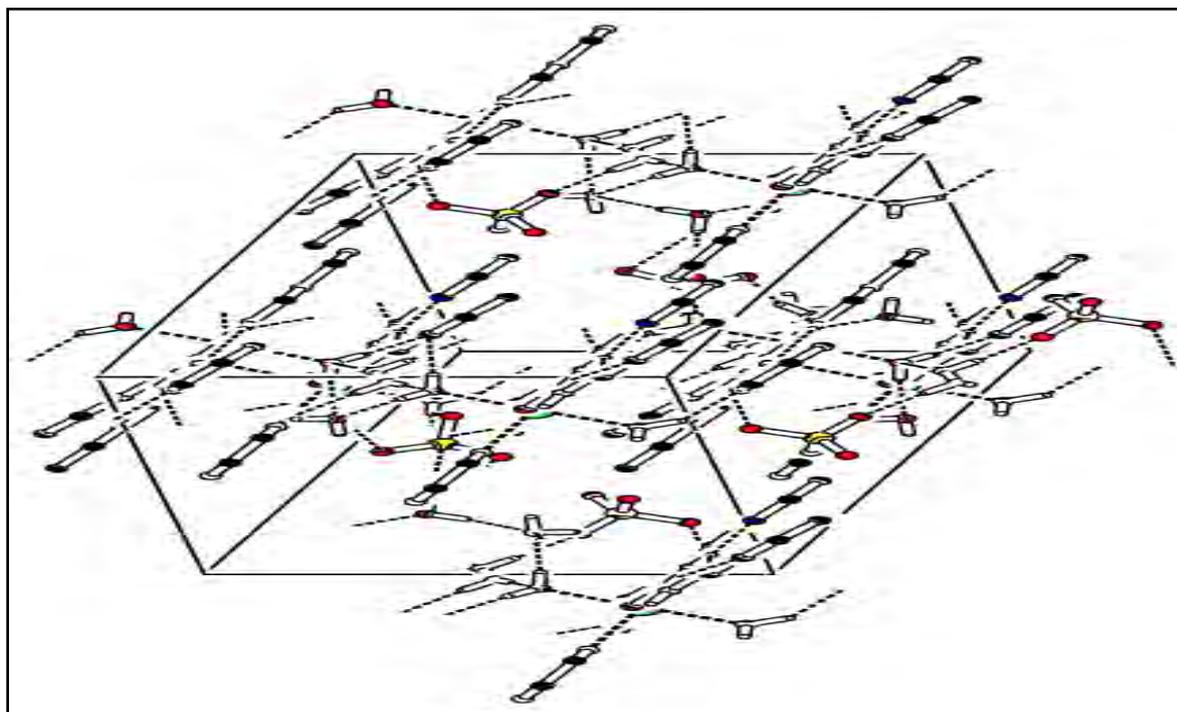


Figure 155 : Maille cristalline du complexe [Mn(H₂L_B)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂·3H₂O (B₁) stabilisée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H...O

Tableau 83 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe B₁

Formule moléculaire	C ₂₆ H ₃₄ Cl ₂ MnN ₁₂ O ₁₅
Masse molaire	880,49
Température (K)	293
Radiation (Å)	0,71073
Dimension (mm ³)	0,16 × 0,04 × 0,03
Couleur du cristal	Jaune
Système cristallin ;	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Z	2
a ; b ; c (Å)	10,8879(5) ; 13,4705(6) ; 15,3934(6)
α ; β ; γ (°)	100,846(4) ; 101,676(4) ; 113,599(4)
Volume (Å ³)	1932,76(16)
ρ calculée (Mg.m ⁻³)	1,513
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	0,561
F(000)	906,0
Domaine angulaire θ (°)	5,828 à 58,046
Indices h, k, l	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 19
Nombre de réflexions mesurées	29305
Nombre de réflexions indépendantes	8520 [R _{int} = 0,0568, R _{sigma} = 0,0664]
GOF	1,031
Indices finaux R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0922, wR ₂ = 0,2538
Indices R (pour toutes les données)	R ₁ = 0,1491, wR ₂ = 0,2965
Paramètres	8520/523

Tableau 84 : Longueurs de liaison en (Å) pour la structure du complexe B₁

Liaisons	Distances	Liaisons	Distances
Mn1—O1	2,317 (4)	Mn1—N7	2,433 (4)
Mn1—O2	2,214 (4)	Mn1—N8	2,408 (4)
Mn1—O3	2,269 (4)	O1—C7	1,236 (6)
Mn1—O4	2,188 (4)	O2—C20	1,229 (6)
Mn1—N5	2,183 (4) Å,		

Tableau 85 : Angles de liaison en (°) pour la structure du complexe B₁

Liaisons	Angles	Liaisons	Angles
O1—Mn1—O2	143,84 (13)	N7—Mn1—N5	149,68 (15)
O1—Mn1—N5	68,88 (14)	N8—Mn1—N5	142,44 (15)
O1—Mn1—N7	80,80 (14)	N8—Mn1—N7	67,80 (15)
O1—Mn1—N8	148,50 (15)	O4—Mn1—O2	92,16 (16)
O2—Mn1—N5	75,22 (14)	O4—Mn1—O3	175,95 (15)
O2—Mn1—N7	135,00 (14)	O4—Mn1—N5	88,24 (15)
O2—Mn1—N8	67,64 (14)	O4—Mn1—N7	92,11 (15)
O3—Mn1—O1	86,24 (15)	O4—Mn1—N8	87,70 (16)
O3—Mn1—O2	88,36 (16)	O4—Mn1—O1	90,99 (16)
O3—Mn1—N5	88,01 (15)	O3—Mn1—N8	96,21 (16)
O3—Mn1—N7	90,36 (15)		

III.6. Etude du complexe tétranucléaire grille rectangle de nickel (II) dérivant du ligand H₂L_B

III.6.1. Etude spectroscopiques, conductimétriques et magnétiques à la température ambiante

Etude par absorption infrarouge

Les principales bandes de vibration observées sur le spectre infrarouge du complexe **B₂** (*Fig. 156*) et du ligand sont consignées dans le tableau 86.

Tableau 86 : Données infrarouges du complexe B₂ dérivant du ligand H₂L_B

Composés	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$ imine	Noyau pyridine	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{O}-\text{H})$ de H ₂ O	$\nu(\text{N}-\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$
H₂L_B	1684	1610	1465-1582	3204	Absent	1107	-----
B₂	-----	1602 - 1571	1453-1511	3231	3366	1152	1299

L'absence de la bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ du ligand sur le spectre IR du complexe et l'apparition d'une nouvelle bande à 1299 cm⁻¹ montrent que le ligand est sous la forme iminole dans le complexe **B₂**. Cette dernière est attribuée à la vibration $\nu(\text{C}-\text{O})$ de la forme iminole du ligand. Nous remarquons un déplacement vers les basses fréquences des bandes de

vibration $\nu(\text{C}=\text{N})$ imine, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$ et $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{py}}$. Ces bandes sortent respectivement dans les régions $1571\text{--}1602\text{ cm}^{-1}$ et $1453\text{--}1511\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre du complexe alors qu'elles pointaient respectivement à 1610 cm^{-1} et dans la région $1465\text{--}1582\text{ cm}^{-1}$. Cet abaissement de la fréquence est dû à la coordination des atomes d'azote imine et pyridine du ligand à l'ion métallique Ni(II) [109-113]. La présence de la bande $\nu(\text{N-H})$ sur le spectre du complexe à 3231 cm^{-1} montre que le ligand n'est pas totalement déprotonné. Outre ces bandes du ligand, nous observons une bande large dans la région $3336\text{--}3527\text{ cm}^{-1}$. Elle est attribuée à la vibration $\nu(\text{O-H})$ des molécules d'eau libres [114,115].

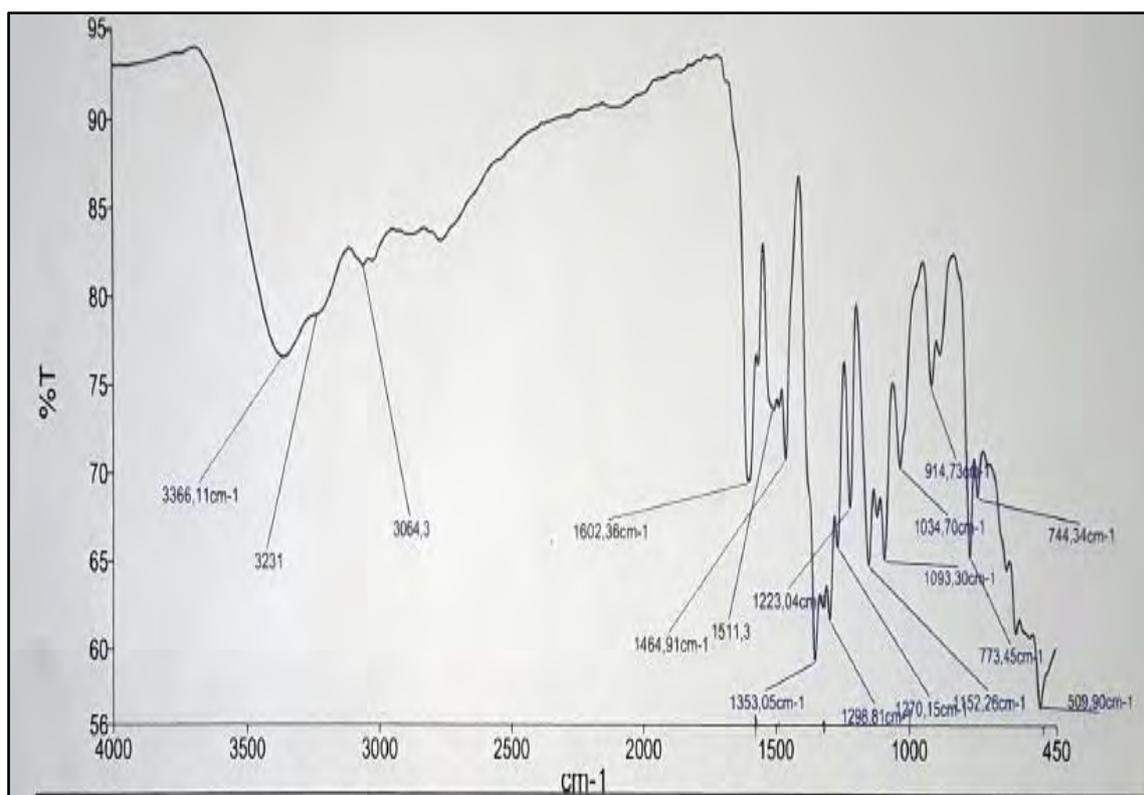


Figure 156 : Spectre infrarouge du complexe $[\text{Ni}_4(\text{HLB})_4]\text{Cl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (B_2)

Etude conductimétrique

Les mesures de la conductivité molaire du complexe B_2 sont réalisées dans une solution millimolaire d'acétonitrile fraîchement préparée et après quinze jours de conservation. La valeur obtenue est de $452\text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Elle montre que le complexe est un électrolyte de type 4 : 1 [26]. Ceci se traduit par la présence de quatre ions chlorure libres dans le complexe. Ce résultat complète les données du spectre infrarouge du complexe. La valeur de la conductivité molaire au bout de deux semaines est de $459\text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette faible variation indique la stabilité du complexe dans une solution d'acétonitrile.

✚ Etude UV-visible et magnétique à la température ambiante

Les bandes observées entre 213 - 270 nm et à 356 nm sont attribuées respectivement aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ du ligand [64]. Outre ces bandes du ligand, nous observons sur le spectre UV-visible du complexe B_2 une absorption à 460 nm. Elle est attribuée à la bande de transfert de charge ligand-métal (TCLM) [116-119]. Aucune bande de transition $d \rightarrow d$ n'est observée. La mesure de la susceptibilité magnétique à température ambiante montre que la valeur du moment magnétique effectif est de 5,19 MB. Cette valeur non nulle montre que le complexe est paramagnétique. Elle indique aussi que l'environnement autour de l'ion Ni(II) n'est pas plan carré. Cette valeur du moment magnétique effectif est supérieure à celle attendue pour un complexe mononucléaire de Ni(II) à spin fort et proche de celle observée pour un complexe tétranucléaire de nickel (II) grille carrée obtenue avec le ligand H_2L_A .

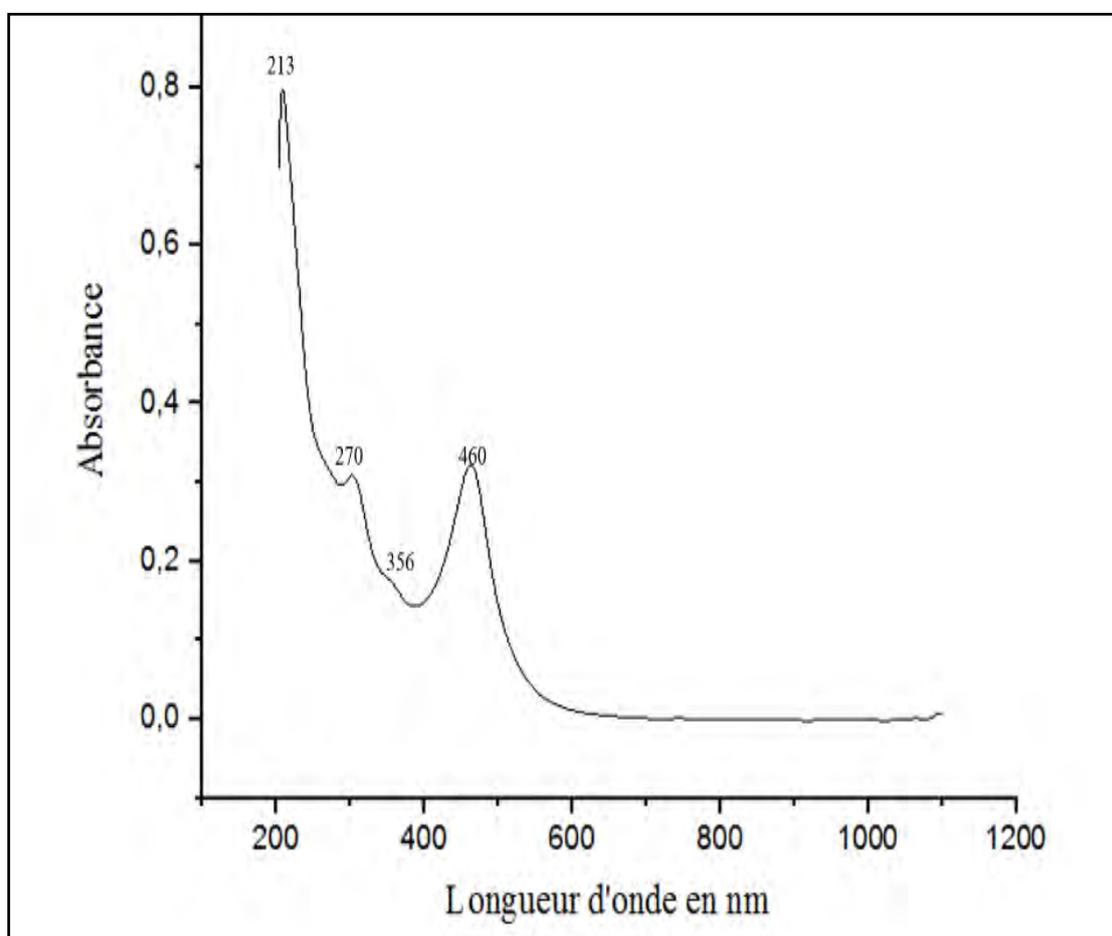


Figure 157 : Spectre UV-visible du complexe B_2

III.6.2. Etude cristallographique du complexe $[Ni_4(HL_B)_4]Cl_4 \cdot H_2O$ (B_2)

Le complexe cristallise dans le système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/n$. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 18,0385(5) \text{ \AA}$, $b = 21,2548(4) \text{ \AA}$, $c = 19,6539(4) \text{ \AA}$ et $\beta = 90,398(2)^\circ$ (Tab. 87).

Tableau 87 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe B₂

Formule moléculaire	C ₆₀ H ₆₂ N ₂₄ Ni ₄ O ₅ Cl ₄
Température (K)	293,0
Radiation (Å)	1,54184
Dimension (mm ³)	0,2 × 0,1 × 0,02
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
Z	4
a ; b ; c(Å)	18,0385(5) ; 21,2548(4) ; 19,6539(4)
β (°)	90,398(2)
Volume (Å ³)	7535,2(3)
ρ calculée (Mg.m ⁻³)	1,148
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	1,545
F(000)	2664,0
Domaine angulaire θ (°)	6,124 à 142,832
Indices h, k, l	-22 ≤ h ≤ 21, -25 ≤ k ≤ 25, -23 ≤ l ≤ 24
Nombre de réflexions mesurées	13526
Nombre de réflexions indépendantes	14490 [R _{int} = 0,0743, R _{sigma} = 0,0317]
GOF	1,046
Indices finaux R [I>2σ(I)]	R ₁ = 0,0625, wR ₂ = 0,2138
Indices R (pour toutes les données)	R ₁ = 0,0823, wR ₂ = 0,2302
Paramètres	14490/757

L'analyse des résultats de la diffraction des rayons X du complexe B₂ montre que la maille contient quatre unités asymétriques (Z = 4). Chaque unité asymétrique est constituée de quatre ligands, quatre ions de Ni(II), quatre ions chlorure et une molécule d'eau de cristallisation. La structure révèle aussi la formation d'une grille rectangle et la coexistence des deux configurations *syn* et *anti* des ligands. Les deux ligands en configuration *syn* formant la largeur sont pentadentates alors que ceux en configuration *anti* disposés sur la longueur sont hexadentates. Toutes les quatre molécules du ligand sont monodéprotonés.

Les quatre ions de nickel (II) sont logés dans deux sites de coordination différents. Les ions Ni1(II) et Ni2(II) sont situés dans un site de coordination N₄O₂ constitués par deux atomes d'oxygène énolyles, deux atomes d'azote imines et deux atomes d'azote des noyaux

pyridines provenant de deux ligands de configurations différentes disposés perpendiculairement. Les deux autres ions Ni3(II) et Ni4(II) occupant un site de coordination N₅O sont coordonnés par deux atomes d'azote imines, un atome d'azote du groupement hydrazine, deux atomes d'azote pyridiniques et un atome d'oxygène du groupement carbonyle. Ces atomes donneurs proviennent de deux ligands de configurations différentes et disposés perpendiculairement. Les quatre ions Ni(II) sont reliés deux à deux par deux ponts μ -O et deux ponts μ -N—N. L'ensemble forme un cycle à dix (quatre ions de nickel (II), deux atomes d'oxygène et deux groupements hydrazino) adoptant une configuration chaise-bateau (**Fig. 159a**). L'environnement autour de chaque ion de Ni(II) est un octaèdre (**Fig. 158**).

Les positions apicales autour des ions Ni(II) sont occupées par un atome d'oxygène et un atome d'azote pyridinique provenant d'un même ligand de configuration *anti*. Le plan équatorial autour des ions Ni(II) est constitué par deux atomes d'azote imine, un atome d'oxygène et un atome d'azote pyridinique. Ces atomes appartiennent à deux ligands de configurations différentes disposés perpendiculairement.

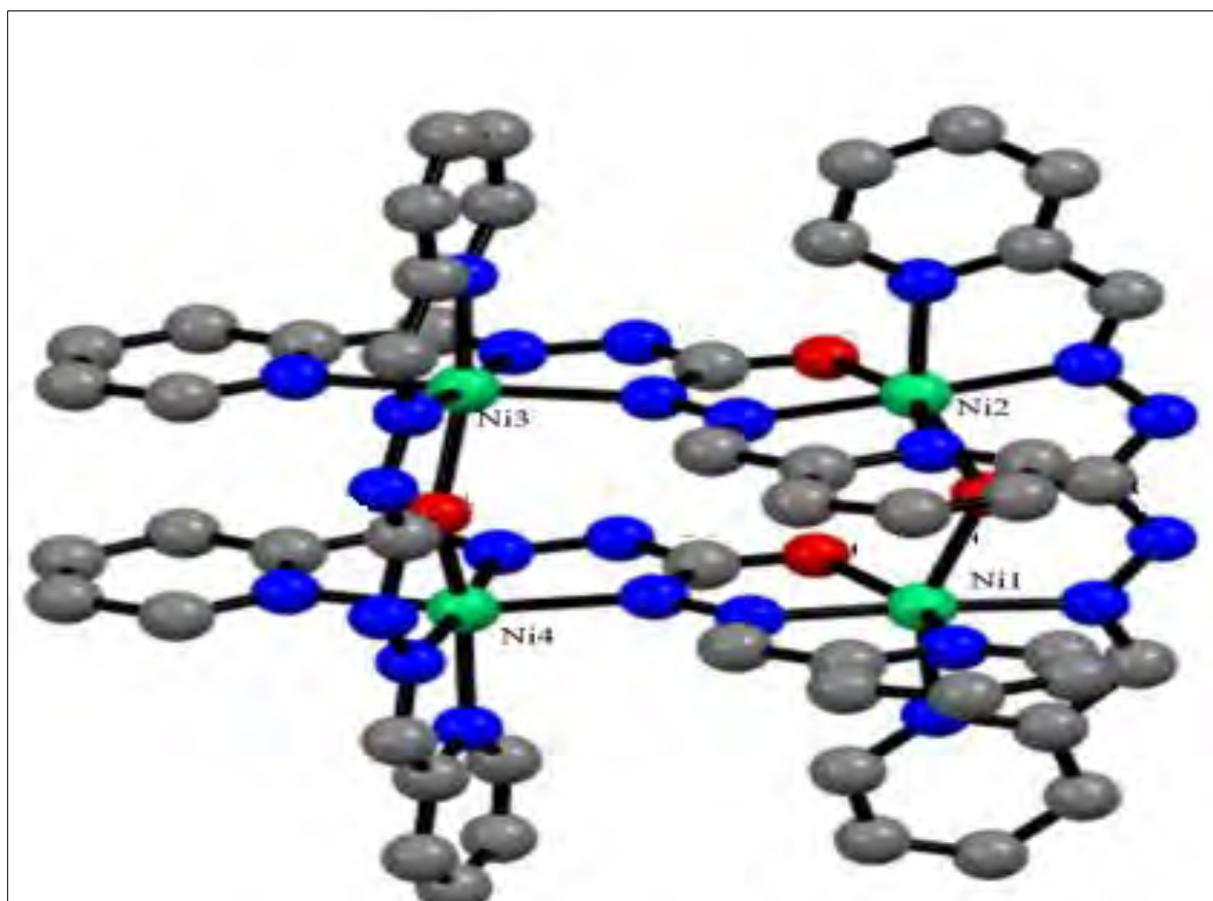


Figure 158 : Structure cristalline de la partie cationique du complexe $[Ni_4(HL_B)_4]Cl_4 \cdot H_2O$ (B_2)

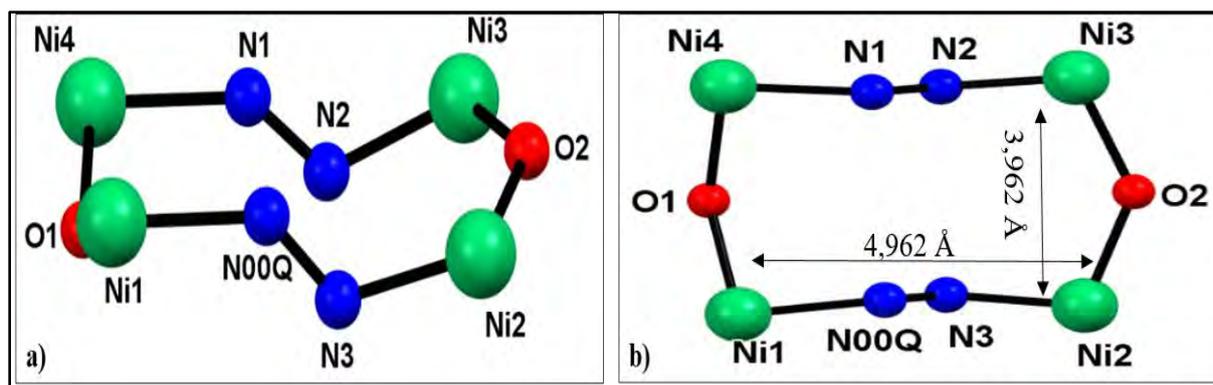


Figure 159 : a) configuration bateau-chaise b) architecture grille rectangle pour le complexe $[Ni_4(HL_B)_4]Cl_4 \cdot H_2O (B_2)$

Les longueurs de liaison sélectionnées autour des ions Ni(II) sont regroupées dans le tableau 88.

Tableau 88 : Longueurs de liaison en (°) pour la structure du complexe B_2

Liaisons	Distances	Liaisons	Distances	Liaisons	Distances
Ni1—O1	2,133 (3)	Ni2—O1	2,141 (3)	O1—C7	1,270 (5)
Ni1—O4	2,087 (3)	Ni2—O3	2,110 (3)	O2—C20	1,277 (5)
Ni1—N1	2,092 (4)	Ni2—N5	1,990 (3)	O3—C33	1,261 (5)
Ni1—N2	1,995 (4)	Ni2—N6	2,099 (3)	O4—C46	1,247 (5)
Ni1—N23	1,988 (3)	Ni2—N13	2,072 (4)	N2—N3	1,370 (5)
Ni1—N24	2,092 (4)	Ni2—N14	1,991 (3)	N4—N5	1,351 (5)
Ni3—O2	2,118 (3)	Ni4—O2	2,139 (3)	N4—C7	1,372 (5)
Ni3—N7	2,091 (4)	Ni4—N11	1,995 (4)	N7—C18	1,377 (7)
Ni3—N8	1,993 (4)	Ni4—N12	2,111 (4)	N8—C19	1,272 (6)
Ni3—N15	2,085 (3)	Ni4—N19	2,114 (4)	N11—C21	1,264 (7)
Ni3—N17	2,004 (4)	Ni4—N20	2,000 (4)	N14—C32	1,269 (5)
Ni3—N18	2,111 (4)	Ni4—N22	2,089 (4)	N17—C34	1,284 (6)
N2—C6	1,264 (6)	N8—N9	1,362 (6)	N20—C45	1,264 (6)
N5—C8	1,273 (5)	N3—C7	1,311 (5)	N10—N11	1,373 (6)
N7—C14	1,286 (7)	N9—C20	1,354 (6)	N10—C20	1,344 (6)
N13—C27	1,322 (6)	N14—N15	1,366 (5)	N4—H4	0,086
N13—C31	1,365 (5)	N16—H16	0,086	N21—C46	1,360(6)
N22—C46	1,348(5)	N15—C33	1,342(5)	N16—C33	1,374(6)

Les distances interatomiques Ni—O, Ni—Nimine et Ni—Npy sont comprises respectivement dans les intervalles 2,087(3)-2,133(5) Å, 1,990(3)-2,089(5) Å et 2,072(3)-2,1145) Å. Elles sont proches de celles trouvées dans un complexe tétranucléaire grille carrée avec le ligand H₂L_A. Les distances interatomiques O1—C7 = 1,270 (5) Å et O2—C20 = 1,277 (5) Å des ligands en configuration cis-énol sont plus longues que celles des ligands en configuration S-trans (O3—C33 = 1,261 (5) Å, O4—C46 = 1,247 (5) Å). Elles sont toutes plus élevées que la liaison C=O du ligand libre.

Les valeurs des angles de valence autour de chaque ion Ni(II) rapportées dans le tableau 87 sont toutes différentes des valeurs idéales 90 ° et 180 ° attendues pour un octaèdre régulier. La somme des angles équatoriaux autour des ions Ni(II) est comprise dans l'intervalle 360,07-360,29 °. Cette somme corrélée aux valeurs des angles retrouvées autour de chaque Ni(II) montre que la géométrie est un octaèdre déformé (**Fig. 160**).

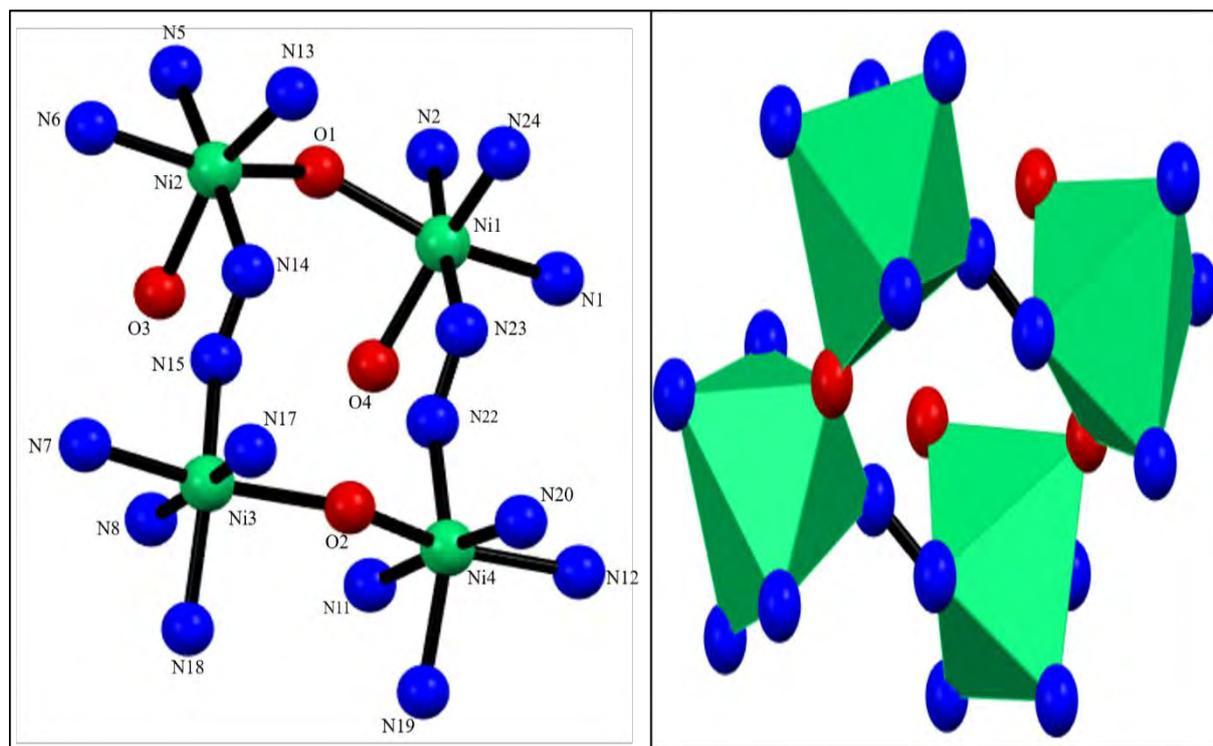


Figure 160 : polyèdre de coordination autour des ions Ni(II) dans le complexe $[Ni_4(HL)_4]Cl_4 \cdot H_2O$ (**B₂**)

Tableau 89 : Angles de liaison en (°) pour la structure du complexe B₂

O4—Ni1—O1	89,33 (11)	O3—Ni2—O1	90,20 (11)
O4—Ni1—N1	90,85 (14)	N5—Ni2—O1	76,37 (12)
O4—Ni1—N24	156,23 (14)	N5—Ni2—O3	101,83 (12)
N1—Ni1—O1	154,73 (14)	N5—Ni2—N6	77,89 (13)
N1—Ni1—N24	96,58 (15)	N5—Ni2—N13	102,32 (14)
N2—Ni1—O1	75,59 (12)	N5—Ni2—N14	176,02 (14)
N2—Ni1—O4	99,44 (13)	N6—Ni2—O1	154,20 (12)
N2—Ni1—N1	79,46 (16)	N6—Ni2—O3	93,47 (13)
N2—Ni1—N24	104,11 (16)	N13—Ni2—O1	89,48 (12)
N23—Ni1—O1	105,39 (12)	N13—Ni2—O3	155,06 (12)
N23—Ni1—O4	77,59 (13)	N13—Ni2—N6	97,57 (14)
N23—Ni1—N1	99,32 (15)	N14—Ni2—O1	107,36 (11)
N23—Ni1—N2	176,81 (15)	N14—Ni2—O3	76,98 (12)
N23—Ni1—N24	78,93 (15)	N14—Ni2—N6	98,34 (13)
N24—Ni1—O1	93,33 (13)	N14—Ni2—N13	79,33 (13)
N7—Ni3—O2	155,53 (15)	N11—Ni4—O2	76,00 (14)
N7—Ni3—N18	93,56 (15)	N11—Ni4—N12	78,34 (18)
N8—Ni3—O2	76,26 (14)	N11—Ni4—N19	97,8 (2)
N8—Ni3—N7	79,60 (17)	N11—Ni4—N20	173,19 (17)
N8—Ni3—N15	109,13 (15)	N11—Ni4—N22	108,65 (17)
N8—Ni3—N17	173,30 (15)	N12—Ni4—O2	154,33 (16)
N8—Ni3—N18	96,19 (16)	N12—Ni4—N19	95,73 (17)
N15—Ni3—O2	91,26 (12)	N19—Ni4—O2	88,47 (14)
N15—Ni3—N7	92,84 (14)	N20—Ni4—O2	108,55 (14)
N15—Ni3—N18	154,61 (15)	N20—Ni4—N12	97,07 (18)
N17—Ni3—O2	101,41 (13)	N20—Ni4—N19	77,55 (18)
N17—Ni3—N7	103,02 (16)	N20—Ni4—N22	76,51 (15)
N17—Ni3—N15	77,04 (14)	N22—Ni4—O2	93,29 (13)
N17—Ni3—N18	77,57 (15)	N22—Ni4—N12	94,18 (16)
N18—Ni3—O2	92,99 (13)	N22—Ni4—N19	153,15 (18)
Ni1—O1—Ni2	137,63 (13)	Ni3—O1—Ni4	137,04 (14)

Dans la structure supramoléculaire du complexe, nous observons deux molécules liées par un ion chlorure via une liaison hydrogène intermoléculaire (*Fig. 161*).

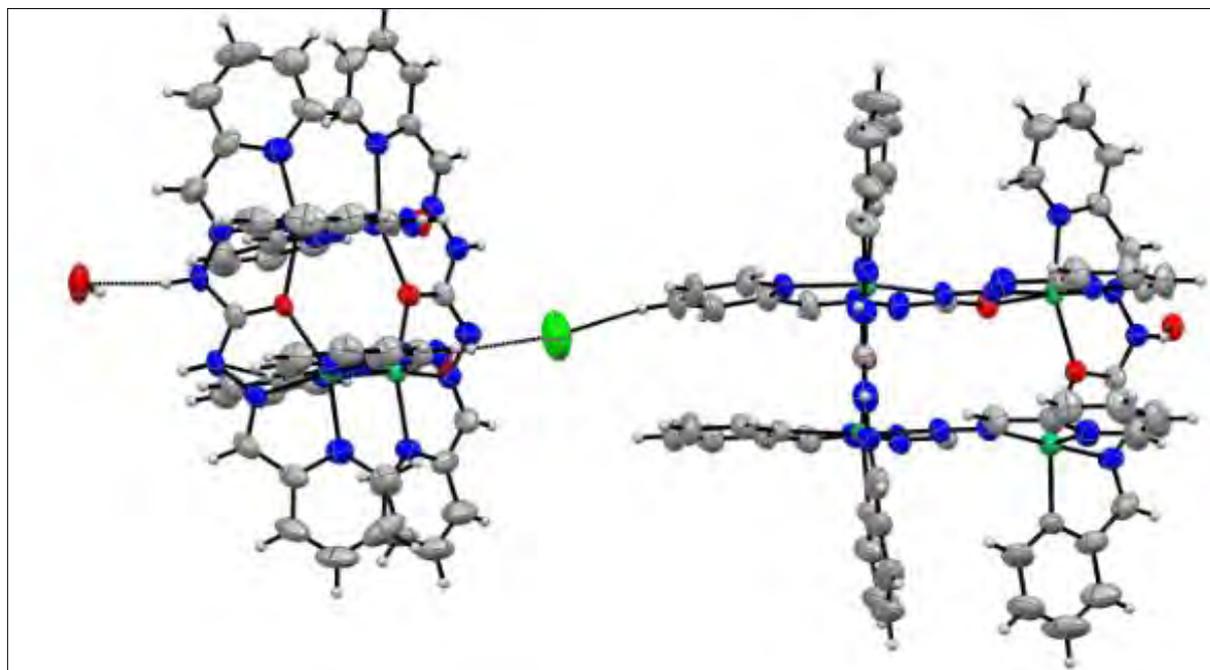


Figure 161 : Deux unités motifs liés par une liaison hydrogène intermoléculaire

III.6.3. Etude des propriétés magnétiques du complexe $[\text{Ni}_4(\text{HL})_4]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B_2)

La courbe du produit $\chi_{\text{M}}T$ en fonction de la température en présence d'un champ de 1000 Oe est représentée à la figure 162a. Elle montre que le produit $\chi_{\text{M}}T$ est presque constante dans l'intervalle de température 125-300K. A la température ambiante, sa valeur vaut $3,883 \text{ ému.K.mol}^{-1}$. Elle est inférieure à la valeur attendue pour quatre ions nickel (II) à spin fort sans interaction magnétique ($5,06 \text{ ému. K. mol}^{-1}$ pour un $g = 2,248$) [4]. Ceci indique la présence d'un couplage antiferromagnétique entre les ions Ni(II) au sein du complexe. Cette interaction antiferromagnétique est confirmée par l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. La présence d'un maximum sur la courbe à 47 K (*Fig. 162b*) est la signature d'un fort couplage antiferromagnétique intramoléculaire. En dessous de 125 K, lorsqu'on abaisse la température le produit $\chi_{\text{M}}T$ diminue progressivement et tend vers une valeur de $0,0775 \text{ ému.K.mol}^{-1}$ à 2 K. Cette valeur très proche de zéro indique le dépeuplement du niveau excité basse d'énergie au profit de l'état fondamental diamagnétique ($S = 0$) à basse température.

La corrélation des courbes théoriques et des courbes expérimentales nous a permis de déterminer les bonnes valeurs du rapport gyromagnétique g et la constante de couplage J . Elles sont respectivement $2,20$ et $-19,4 \text{ cm}^{-1}$.

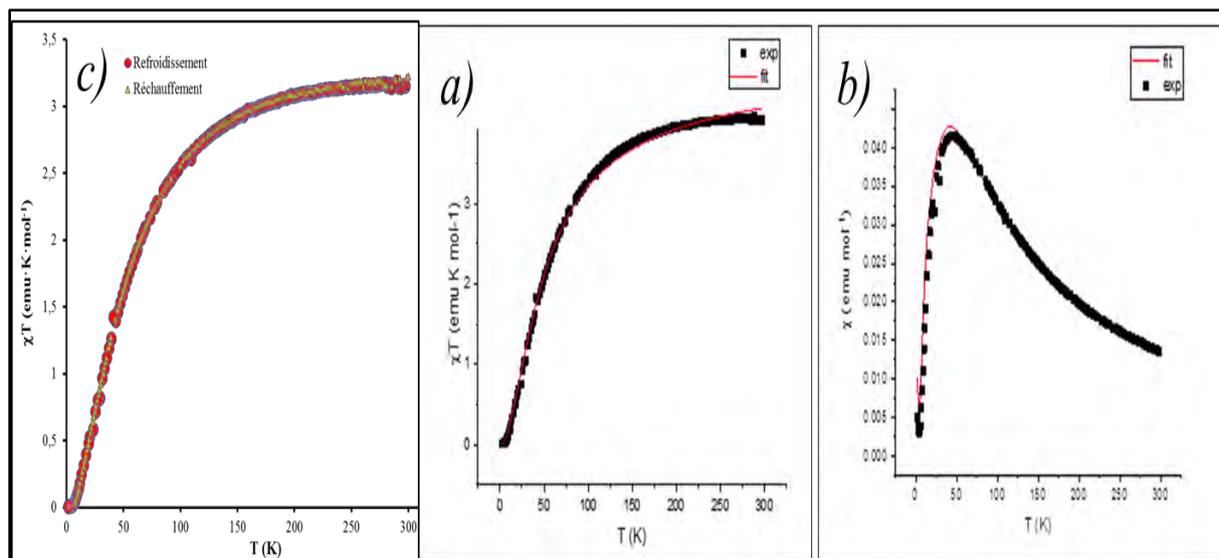


Figure 162 : a) Evolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température b) Evolution de la susceptibilité en fonction de la température pour le complexe B₂

Dans le but de clarifier le peuplement de l'état fondamental diamagnétique ($S = 0$) à basse température, nous avons enregistré la variation de l'aimantation en fonction de l'excitation magnétique à 2 K (Fig. 163). L'allure de la courbe $M = f(H)$ représentée sur la figure 153 révèle une augmentation de l'aimantation lorsque le champ extérieur appliqué varie entre 0-70 kOe. L'absence de saturation dans l'intervalle 0-70 kOe corrélée à la très faible valeur (0,025 N β) de l'aimantation pour un champ appliqué de 7 T indiquent le peuplement de l'état fondamental non magnétique ($S = 0$) à 2 K et l'existence de faibles interactions intermoléculaires.

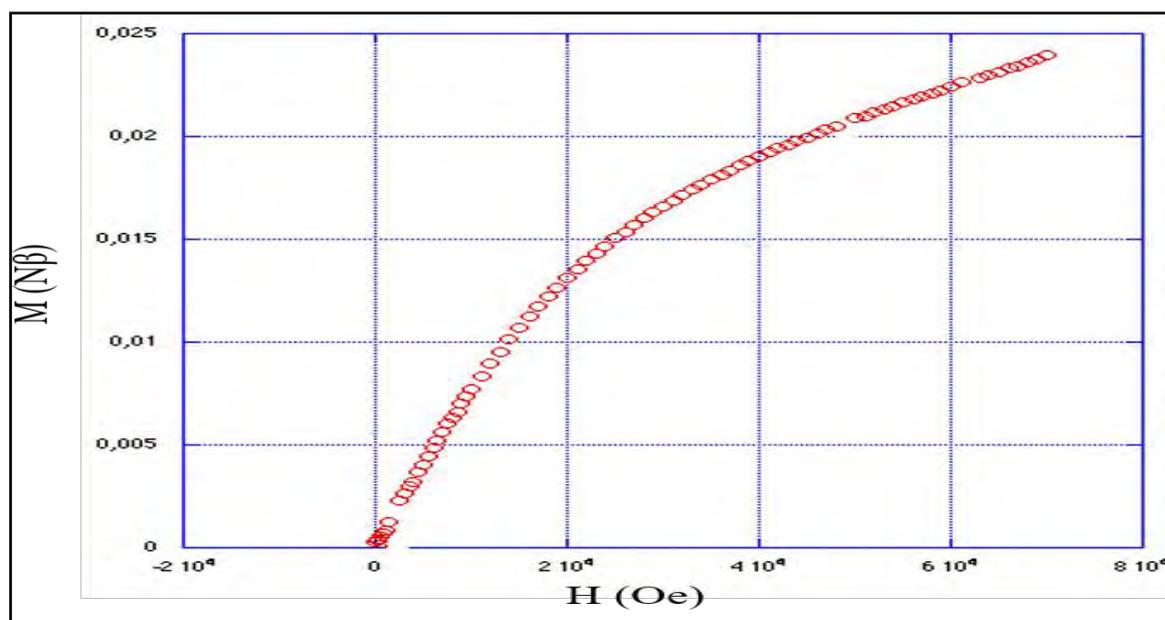


Figure 163 : Evolution de l'aimantation en fonction de l'excitation magnétique à 2K pour le complexe B₂

Pour élucider les paramètres structuraux (**Fig. 164**) responsables de la présence de la forte interaction antiferromagnétique au sein de notre complexe, nous avons effectué une étude magnéto-structural de notre matériau. L'étude cristallographique a révélé que les ions de nickel (II) du côté court du rectangle sont connectées par des ponts μ -Oxo (Ni1–O–Ni2, Ni3–O–Ni4) avec un angle de pontage $\theta = 137,63^\circ$ et une distance de $3,962 \text{ \AA}$. Les ions Ni(II) du côté long du rectangle sont reliés par des ponts μ -N-N (Ni1 – N-N – Ni4, Ni2 – N-N – Ni3) avec une distance de $4,962 \text{ \AA}$. L'angle entre deux plans contenant les ions Ni(II) noté φ vaut $167,16^\circ$. Les valeurs de l'angle pontage θ et l'angle dièdre φ collent avec les interactions antiferromagnétiques fortes observées au sein de notre molécule. Pour cette étude, nous notons une corrélation parfaite entre la structure cristalline du complexe et les propriétés magnétiques.

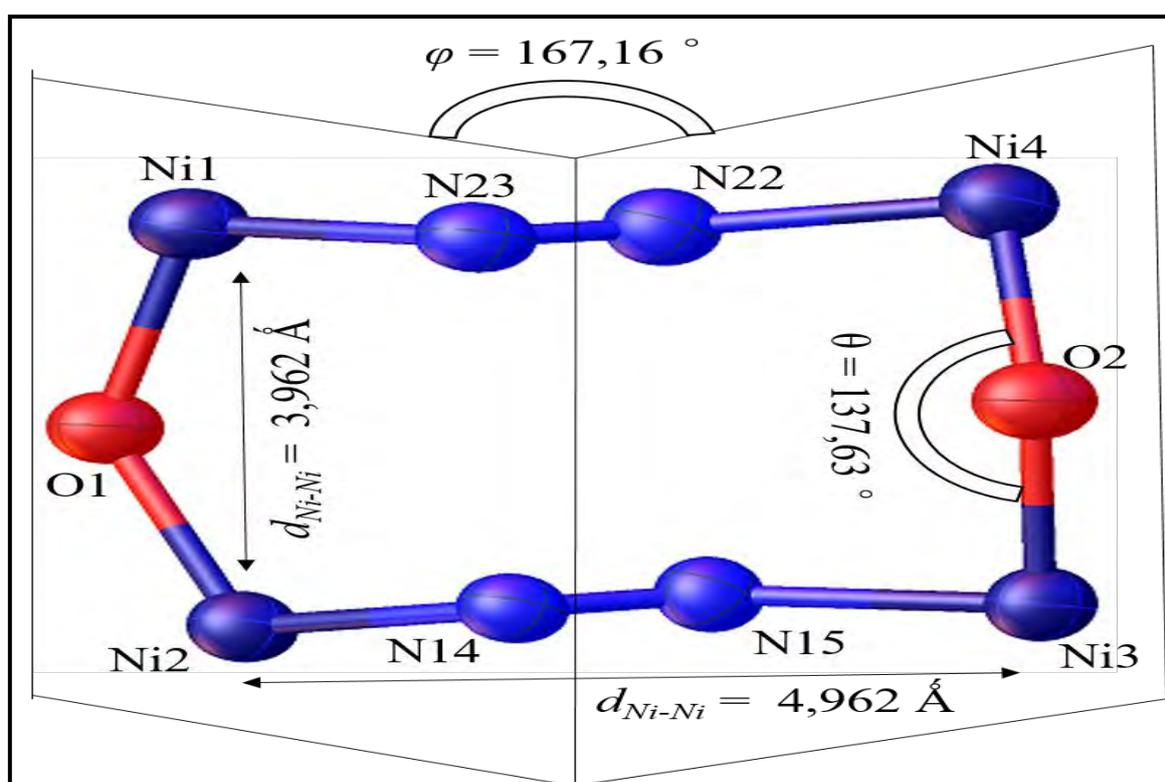


Figure 164 : grille rectangle avec les paramètres structuraux pouvant influencer les propriétés magnétiques du complexe $[\text{Ni}_4(\text{HL}_B)_4]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B_2)

III.7. Etude du complexe tétranucléaire de zinc (II) dérivant du ligand H_2L_B

II.7.1. Etudes spectroscopiques et conductimétriques

✚ Etude par absorption infrarouge

Les principales vibrations observées sur le spectre infrarouge du complexe B_3 et celui du ligand sont consignées dans le tableau 90.

Tableau 90 : Données infrarouges du complexe B_3 dérivant du ligand H_2LB

Composés	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$ imine	Noyau pyridine	$\nu(N-H)$	$\nu(O-H)$ et $\delta(OH)$ de H_2O	$\nu(C-O)$
H_2LB	1684	1610	1465-1582	3204	-----	-----
B_2	-----	1585	1460-1553	3116	3336 et 820	1313

Les données infrarouges du complexe B_3 montrent que le ligand H_2LB a subi une énolisation puis déprotonation lors de sa coordination avec l'ion $Zn(II)$. Ceci est confirmé par l'absence de la bande $\nu(C=O)$ et la présence de la bande $\nu(C-O)$ sur le spectre du complexe à 1313 cm^{-1} . La présence de la bande de vibration $\nu(N-H)$ à 3116 cm^{-1} montre que le ligand n'est pas totalement déprotoné. La comparaison des données infrarouges du ligand libre et celles du complexe B_3 , permet de remarquer le déplacement vers les basses fréquences de la bande de vibration $\nu(C=N)$ de la fonction imine et des bandes de vibration $\nu(C=C)$ et $\nu(C=N)$ du noyau pyridine (**Tab. 90**). Ce déplacement est une preuve de la participation des atomes d'azote de la fonction imine et du noyau pyridine du ligand lors de la coordination de l'ion $Zn(II)$ [109-113]. Outre ces bandes de vibrations du ligand, nous observons des bandes de vibration à 3428 cm^{-1} et 820 cm^{-1} sur le spectre du complexe. Elles sont attribuées respectivement aux vibrations $\nu_3(H_2O)$ et $\delta(H_2O)$ d'une molécule d'eau liée.

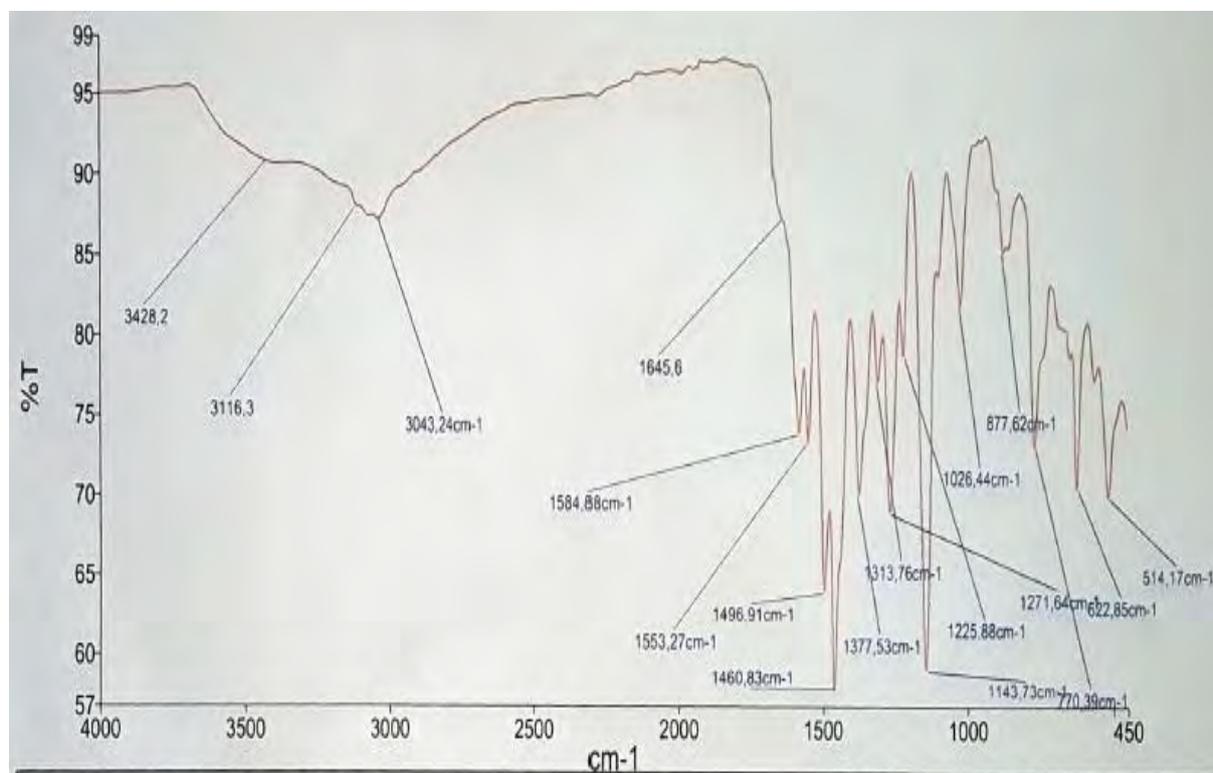


Figure 165 : Spectre infrarouge du complexe $\{Zn(HLB)Cl_2H_2O\}(\mu-Cl)_2\{Zn(HLB)Cl_2H_2O\}$ (B_3)

✚ Etude conductimétrique et UV-visible

Les valeurs de la conductivité molaire de la solution fraîche de DMF contenant le complexe **B₃** et après quinze jours de conservation valent respectivement 11,2 Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) et 14,7 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$). Elles montrent que le complexe **B₃** est un électrolyte neutre [26] et qu'il est stable en solution dans du DMF. Ces résultats complètent les données infrarouges du complexe **B₃** en indiquant que tous les ions chlorure sont coordinants.

Sur le spectre UV-visible du complexe (*Fig. 166*), nous observons des bandes de transitions entre [225-265] nm et à 354 nm. Elles sont attribuées respectivement aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ du ligand [64]. Outre ces absorptions intra-ligand, sort dans la zone du visible une bande de transition à 456 nm correspondant à une bande de transfert de charge ligand-métal (TCLM).

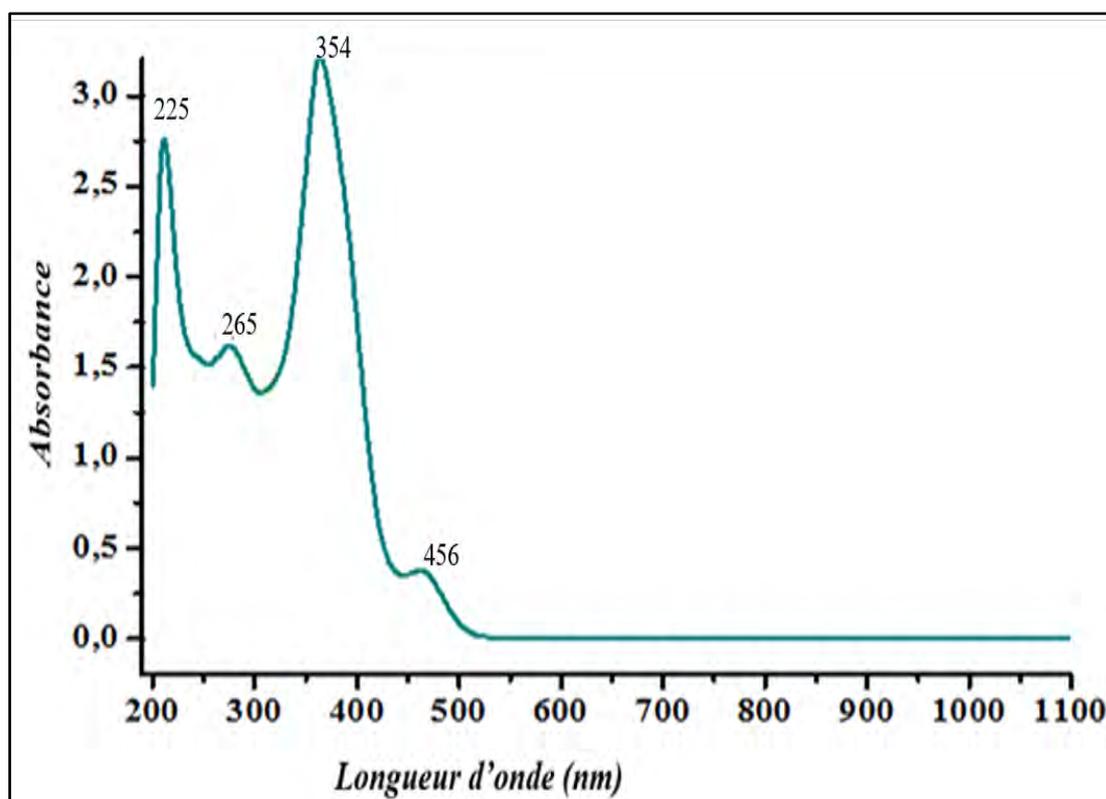


Figure 166 : Spectre UV-visible du complexe B₃

III.7.2 Etude cristallographique du complexe B₃

L'analyse par la diffraction des rayons X montre que le complexe **B₃** cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace P-1. Les paramètres de la maille sont : $a = 9,2002(4) \text{ \AA}$, $b = 9,4306(4) \text{ \AA}$, $c = 11,7651(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 94,639(3)^\circ$, $\beta = 110,091(4)^\circ$ et $\gamma = 97,599(3)$ (*Tab. 91*).

Tableau 91 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe B₃

Formule brute	C ₂₆ H ₂₆ Cl ₆ N ₁₂ O ₄ Zn ₄
Masse molaire (g \ mol)	1044,77
Radiation (Mo K α) λ (Å)	0,71073)
Température (K)	293(2)
Dimension du cristal (mm ³)	0,21 x 0,10 x 0,05
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a, b, c (Å)	9,2002(4) ; 9,4306(4) ; 11,7651(4)
α , β , γ (°)	94,639(3) ; 110,091(4) ; 97,599(3)
Volume (Å ³)	941,47(7)
Z	1
ρ_{calc} (Mg.m ⁻³)	1,843
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	2,99
F(000)	520
Angle θ pour la collecte	4,4 à 31,1
Indices h, k, l	-13 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, -15 \leq l \leq 16
Nombre de réflexions collectées	18875
Nombre de réflexions Indépendant	5409
Reflexion $I > 2\sigma(I)$	4030
R _{int}	0,053
Données/restraint/paramètres	5404/2/244
GOF	1,04
Indices finaux R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	R ₁ = 0,045
wR(F ²)	0,118
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)/ e Å ⁻³	1,03 ; -1,11
Diffractomètre	XtaLAB AFC12 (RINC): Kappa single

Le complexe **B₃** est un tétranucléaire de Zn(II) centrosymétrique constitué de deux entités dinucléaires. Chaque entité dinucléaire est composée d'une molécule du ligand, de trois ions chlorure liés, d'une molécule d'eau liée et de deux ions de Zn(II). Le ligand est monodéprotonné et hexadentate avec comme atomes donneurs deux atomes d'azote imines, deux atomes d'azote des noyaux pyridines, un atome d'azote du groupement hydrazine et un

atome d'oxygène carbonyle. Les ions Zn1(II) et Zn2(II) sont logés respectivement dans les sites de coordination N₂OCl₂ et N₃OCl₂ (**Fig. 167**).

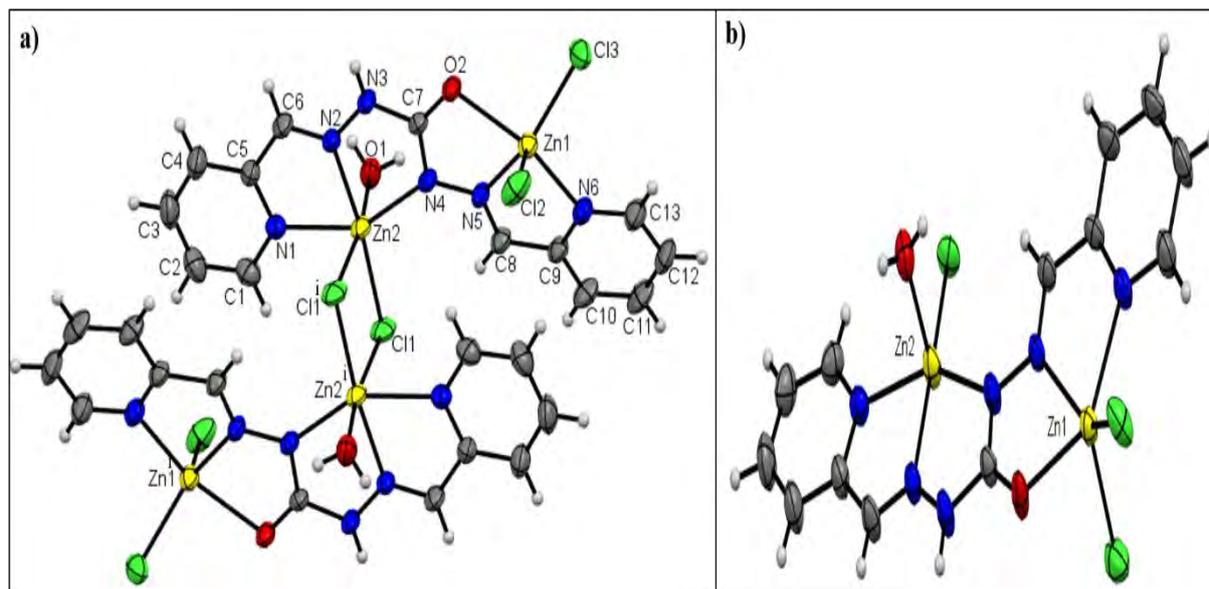


Figure 167 : a) Structure cristalline du complexe B_3 b) Entité dinucléaire du complexe B_3

Les valeurs des angles autour des ions Zn(II) sont répertoriées dans le tableau 92.

Tableau 92 : Angles de liaisons en ° sélectionnés pour la structure du complexe B_3

N5—Zn1—N6	75,77 (9)	N2—Zn2—O1	90,19 (10)
N5—Zn1—O2	72,79 (8)	N2—Zn2—N4	73,96 (9)
N6—Zn1—O2	144,84 (9)	O1—Zn2—N4	92,84 (10)
N5—Zn1—Cl3	138,40 (8)	N2—Zn2—N1	74,26 (9)
N6—Zn1—Cl3	97,12 (7)	O1—Zn2—N1	87,36 (9)
O2—Zn1—Cl3	95,99 (6)	N4—Zn2—N1	148,21 (9)
N5—Zn1—Cl2	110,81 (8)	N2—Zn2—Cl1	171,66 (7)
N6—Zn1—Cl2	108,22 (8)	O1—Zn2—Cl1	95,98 (8)
O2—Zn1—Cl2	97,43 (7)	N4—Zn2—Cl1	111,21 (7)
Cl3—Zn1—Cl2	110,32 (4)	N1—Zn2—Cl1	100,36 (7)
N4—Zn2—Cl1 ⁱ	92,30 (8)	N2—Zn2—Cl1 ⁱ	85,59 (7)
N1—Zn2—Cl1 ⁱ	85,17 (7)	Cl1—Zn2—Cl1 ⁱ	87,62 (3)
O1—Zn2—Cl1 ⁱ	172,19 (6)	Zn2—Cl1—Zn2 ⁱ	92,38 (3)

Le plan équatorial autour de l'ion de Zn2(II) est occupé par les atomes N1, N4, Cl1 et N2 tandis que la position apicale est occupée par les atomes O1 et Cl1ⁱ. La déviation des angles autour de l'ion Zn2(II) par rapport aux angles de valence pour un octaèdre régulier

(180° et 90 °) indique que la géométrie autour de l'ion Zn2(II) est un octaèdre déformé (**Fig. 168**).

Les angles de N5—Zn1—Cl3 = 138,40 (8) °, Cl3—Zn1—Cl2 = 110,32 (4) °, Cl3—Zn1—Cl2 = 110,32 (4) ° et N6—Zn1—O2 = 144,84 (9) ° sont déviés par rapport aux ceux de valences pour une bipyramide trigonale régulière (120 ° et 180°). Cette déviation et la somme des angles autour de l'ion Zn1(II) égale à 359,53 ° montre que la géométrie autour de l'ion Zn1(II) est une bipyramide trigonal déformée. Le plan équatorial est occupé par les atomes Cl3, Cl2 et N3 et la position apicale par les atomes N6 et O2.

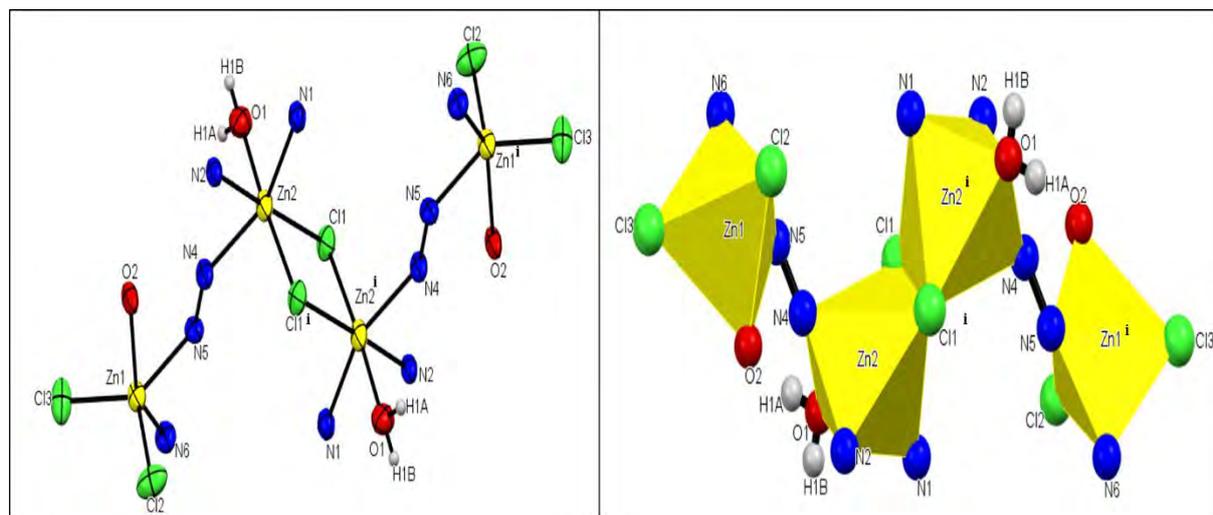


Figure 168 : Polyèdre de coordination autour des ions de Zn(II) du complexe B₃

Les distances interatomiques autour des ions Zn(II) sont listées dans le tableau 93.

Tableau 93 : Distances interatomiques en Å pour la structure du complexe B₃

Zn1—N5	2,070 (2)	Zn2—C11	2,2872 (8)
Zn1—N6	2,190 (3)	Zn2—C11 ⁱ	2,7484 (10)
Zn1—O2	2,237 (2)	C7—N3	1,375 (3)
Zn1—Cl3	2,2478 (9)	N4—C7	1,345 (3)
Zn1—Cl2	2,2575 (10)	N4—N5	1,374 (3)
Zn2—N2	2,115 (2)	N2—N3	1,347 (3)
Zn2—O1	2,133 (3)	O2—C7	1,258 (3)
Zn2—N4	2,140 (2)	N2—C6	1,273 (4)
Zn2—N1	2,186 (2)	N6—C9	1,347 (4)

La comparaison des distances interatomiques $O2-C7 = 1,258(3) \text{ \AA}$ et $N4-C7 = 1,345(3) \text{ \AA}$ dans le complexes (**Tab. 99**) et celles $O2-C7 = 1,2237(13) \text{ \AA}$ et $N3-C9 = 1,3680(3) \text{ \AA}$ dans le ligand libre indique que le ligand a subi une énoilisation lors de sa complexation avec les ions $Zn(II)$.

Dans la maille cristalline (**Fig. 169**) nous observons des liaisons hydrogène intermoléculaires de type $O\cdots H-N$ et $Cl\cdots H-O$. Le type $O\cdots H-N$ s'effectue entre l'atome d'oxygène $O2$ du ligand qui agit comme accepteur de proton et l'atome d'azote du groupement hydrazine qui agit comme donneur de proton. Le type $Cl\cdots H-O$ s'établit entre une molécule d'eau en position équatoriale lié à l'ion $Zn1(II)$ et un ion chlorure. Ces liaisons hydrogènes intermoléculaires assurent la stabilité de la structure cristalline du complexe.

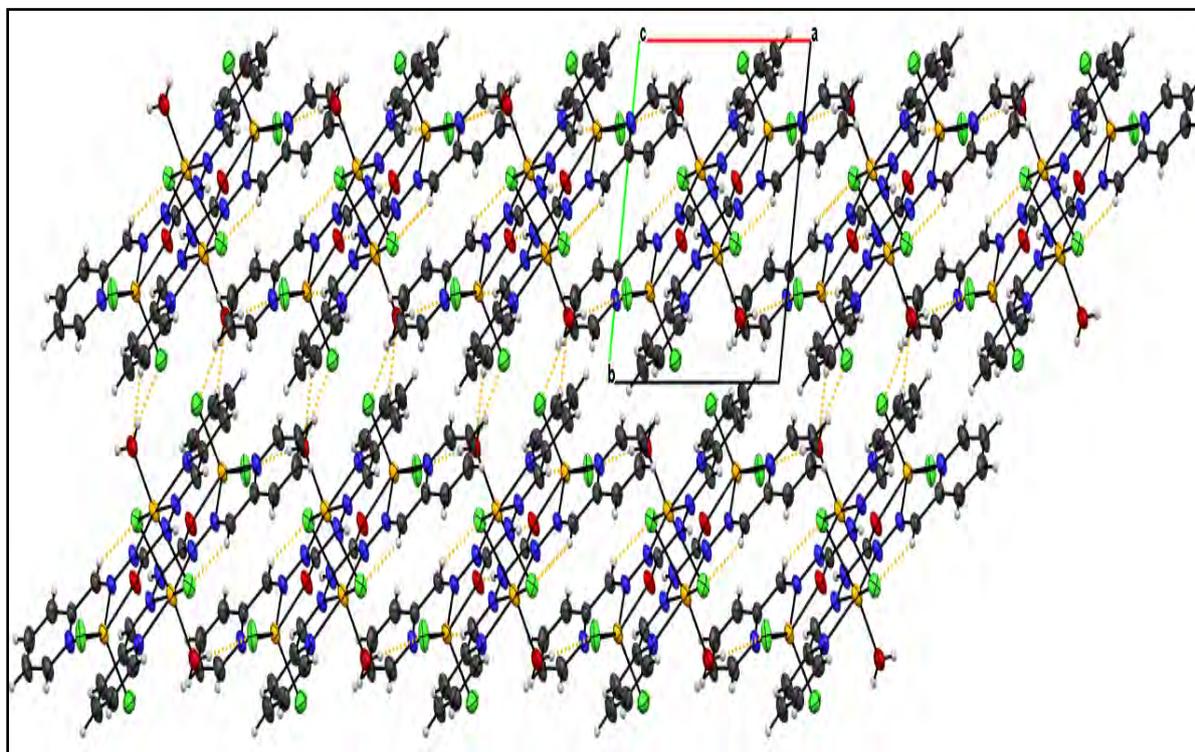


Figure 169 : Liaisons hydrogènes intermoléculaires au sein de la structure du complexe B_3

Tableau 94 : Liaisons hydrogène (\AA ; $^\circ$) pour la structure du complexe B_3

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$O1-H1A\cdots Cl3^{ii}$	0,81 (2)	2,28 (2)	3,053 (2)	161 (5)
$O1-H1B\cdots Cl2^{iii}$	0,82 (2)	2,32 (2)	3,128 (3)	169 (4)
$C8-H8\cdots Cl1$	0,93	2,82	3,650 (3)	149
$C2-H2\cdots O1^{iv}$	0,93	2,50	3,341 (4)	151
$C6-H6\cdots Cl3^v$	0,93	2,54	3,423 (3)	158
$N3-H3N\cdots O2^v$	0,87 (4)	1,98 (4)	2,835 (3)	169 (4)

Codes symétriques : (ii) $-x+2, -y+1, -z+1$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $-x+1, -y+2, -z$; (v) $-x+1, -y+1, -z+1$.

IV. Conclusion

Les treize complexes des ligands dicarbohydrazones symétriques H_2L_A et H_2L_B sont obtenus par la méthode d'auto-assemblage. Elle a permis d'isoler deux (**2**) monomères, deux (**2**) dinucléaires et neuf (**9**) tétramères. Ces différents complexes ont été caractérisés par la spectrométrie de masse, l'infrarouge, l'UV-visible, la diffraction des rayons X, les mesures conductimétriques et magnétiques.

L'analyse des spectres infrarouges de ces complexes a montré que les ligands sont énoles dans les complexes grilles tandis qu'ils sont sous forme amide dans les dinucléaires et mono. Nous notons aussi la participation des atomes d'azote imines et pyridiniques du ligand à la coordination des ions métalliques. L'atome d'oxygène du ligand est coordonnant dans tous les complexes sauf dans celui du cobalt (III) où nous avons la bande $\nu(C=O)$ à 1684 cm^{-1} .

L'étude par la diffraction des rayons X des complexes tétranucléaires grilles a révélé deux types : carrées et rectangulaire. La partie cationique comprend quatre ligands et quatre ions métalliques (Zn^{2+} , Ni^{2+} et Fe^{2+}). Dans les grilles carrées, chaque ligand pentadentate et monodéprotonné adopte une configuration S-cis tandis que nous notons la coexistence des deux conformations S-cis et S-trans dans les grilles rectangles. Les ions métalliques sont reliés deux à deux par des ponts μ -Oxo dans les grilles carrées alors qu'ils sont pontés par des connecteurs μ -Oxo et μ -N-N au sein des grilles rectangles. L'environnement autour des ions métalliques (Zn^{2+} , Ni^{2+} et Fe^{2+} , Mn^{2+}) est un octaèdre. Les contre anions Cl^- , NO_3^- et ClO_4^- sont libres dans les complexes. Pour les complexes $[Zn_4(HL_A)_4](ClO_4)_4 \cdot 2H_2O$ et $[Mn_4(HL_A)_4](ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$, nous notons que les ions perchlorates sont agités. L'étude des propriétés magnétiques à température variable de ces complexes grilles a montré une interaction antiferromagnétique entre les centres métalliques. Cependant cette interaction d'échange est plus forte dans les grilles rectangles présentant μ -N-N et μ -Oxo que dans les grilles carrées où nous avons que des ponts μ -O. Ceci est illustré par l'allure de la courbe de la susceptibilité en fonction de la température présentant un maximum pour les grilles rectangle de manganèse (II) et de nickel (II). Les valeurs de la constante de couplage J valent respectivement $-19,4\text{ cm}^{-1}$ et $-6,6\text{ cm}^{-1}$ pour le grille rectangle et carrée de nickel (II). L'étude magnéto-structural a montré une corrélation parfaite entre les propriétés magnétiques et la structure des complexes. Elle a permis aussi de noter un recouvrement orbitalaire plus important avec un ponts μ -N-N que pour un pont μ -Oxo entraînant un couplage plus intense.

L'étude de la fluorescence du complexe grille carrée $[Zn_4(HL_A)_4](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ a montré que la complexation renforce les propriétés fluorescentes du ligand libre.

Dans les complexes mononucléaires de manganèse (II), nous notons la nature tridentate (NNO) et didentate (NO) des ligands dicarbonohydrazones symétriques. Ce comportement des ligands ouvrent de belles perspectives pour la synthèse des complexes hétérodinucléaires. Pour chacun de ces complexes, nous notons des sites donneurs libres du ligand NNO ou NNN pouvant loger des ions métalliques. L'environnement autour du complexe $[Mn_2(H_4L_C)_2(H_2O)_4]Cl_4 \cdot H_2O$ est décrit comme une bipyramide à base pentagonale.

Dans la structure cristalline du complexe dinucléaire de cuivre (II), le ligand H_2L_A adopte une configuration S-trans avec un relai μ -N-N. Cette conformation a permis de loger deux ions Cu(II) dans des sites de coordination différents NNO et NNN. Les sphères de coordination des ions Cu(II) ont été complétées par une molécule d'eau et trois ions chlorure. Les mesures conductimétriques ont montré une variation de la valeur de la conductivité molaire du complexe au bout de deux semaines. Cette évolution confirme la labilité des ions chlorure liés ouvrant de potentielles applications en catalyse.

Ce comportement S-trans du ligand a été également observé au sein du dinucléaire de cobalt (III). Dans ce complexe, les ions de cobalt (III) sont reliés d'une part par des ponts μ -N-N et d'autre part par un connecteur μ -OH. Chaque ligand est pentadentate NNNNN et chélatant. L'environnement autour de chaque cobalt (III) est un octaédre. La comparaison des distances interatomiques $O1-C8 = 1,213(4) \text{ \AA}$ et $O2-C23 = 1,211(4) \text{ \AA}$ à celle observée dans la structure cristalline du ligand libre qui est de l'ordre $1,2248 \text{ \AA}$ a montré que les ligands gardent leur forme amide après complexation. Elle a aussi confirmé la non participation de l'atome d'oxygène carbonyle des ligands à la coordination des ions Co(III).

L'étude des propriétés magnétiques et magnéto-structurale du complexe dinucléaire de cuivre (II) a révélé la présence d'une interaction antiferromagnétique intramoléculaire et une corrélation parfaite entre les données cristallographiques et les propriétés magnétiques. Le comportement magnétique du complexe cobalt (III) est très rare dans la littérature. Il montre la présence d'une anisotropie magnétique et une faible propriété d'aimant au sein du complexe. La plupart des complexes de Co(III) sont diamagnétiques.

L'association de deux dimères assurée par des ponts perchlorates et chlorures par auto-assemblage a conduit à la formation de deux tétranucléaires de cuivre (II) et de zinc (II), respectivement. Dans chaque entité dinucléaire, le ligand hexadentate, monodéprotonné

adopte une conformation S-trans. Les mesures conductimétriques des solutions fraîches de ces deux complexes ont montré des électrolytes de type neutre. Cependant une variation est notée au bout de deux semaines pour le complexe du cuivre (II) indiquant un électrolyte de type 4 : 1. Les ions métalliques Cu^{2+} sont logés deux à deux dans des sites de coordination octaédrique et pyramide à base carrée tandis que les ions Zn^{2+} sont dans les sites de coordination octaédrique et bipyramide trigonale.

Reference :

- [1] D.Y. Wu, O. Sato, Y. Einaga, C.Y. Dian. *Angew, Chem., Int. Ed.*, **48**, (2009), 1475 – 1478.
- [2] R. Bikas, H. Hosseini-Monfared, P. Aleshkevych , R. Szymczak , M. Siczek , T. Lis *Polyhedron*, **88**, (2015), 48 – 56.
- [3]O. A. El-Gammal, G. M. Abou El-Reash, S. E. Ghazy, A. H. Radwan, *J. Mol. Struct.*, **1020**, (2012), 6 – 15.
- [4] M. M. Sow, O. Diouf, M. Gaye, A. S. Sall, G. Castro, P. P. Lourido, L. Valencia, A. Caneschi, L. Sorace, *Inorg. Chim. Acta*, **406**, (2013), 171 – 175.
- [5] L. Z. Juan, J. W. Guan, C. Xu, *Inorg. Chem. Commun.*, **39**, (2014), 66-69.
- [6] D. Dragancea, S. Shova, É. A. Enyedy, M. Breza, P. Rapta, L. M. Carrella, E. Rentschler, A. Dobrov, V. B. Arion, *Polyhedron*, **80**, (2014), 180–192.
- [7] E. P. Manoj, M. R. P. Kurup, H. K. Fun, *Inorg. Chem. Commun.*, **10**, (2007), 324-328.
- [8] E. P. Manoj, M. R. Kurup, H. K. Fun, A. Punnoose, *Polyhedron*, **26**, (2007), 4451-4462.
- [9]J. L. L. Z. Guan, C. X. Wan, X. Y. Dian, Z. Jia, *Inorg. Chem. Commun.*, **45**, (2014), 40 - 43.
- [10] K. V. Shuvaev, L. N. Dawe, L. K. Thompson, *Dalton Trans.*, **39**, (2010), 4768-4776.
- [11] M. M. Sow; *Thèse Doctorate, Universsité Cheikh Anta Diop de Dakar*, Sénégal, 2014, 202-204.
- [12] M. U. Anwar, L. N. Dawe, S. S. Tandon, S. D. Bunge, L. K. Thompson, *Dalton Trans.*, **42(21)**, (2013), 7781-7794.
- [13] P.Y. Feng, C-I. Yang, P. J. Huang, G. H. Lee, H. L. Tsainorg, *Inorg. Chem. Commun.*, **55**, (2015), 112-115.
- [14] J. Ferrando-Soria, J. Vallejo, M. Castellano, J. Martínez-Lillo, E. Pardo, J. Cano, I. Castro, F. Lloret, R. Ruiz-García, M. Julve, *Coord. Chem. Rev.*, **339**, (2017), 17–103.
- [15] D. Gatteschi, L. Bogani, A. Cornia, M. Mannini, L. Sorace, R. Sessoli, *Solid State Sci.*, **10**, (2008), 1701–1709.
- [16] A. K. Bar, C. Pichon, J.-P. Sutter, *Coord. Chem. Rev.*, **308**, (2016), 346–380.
- [17] Y. Wang, L. Wang, X. Zhou, Y. Li, J. Li, *J. Mol. Struct.*, **1173**, (2018), 612–619.
- [18] L. Xue, Q. Liu, H. Jiang, *Org. Lett.*, **11**, (2009), 3454–3457.
- [19] B. Chiswell, *Inorg. Chim. Acta*, **35**, (1979), 141-148.
- [20] B. Chiswell, J. P. Crawford, E.J. O'reilly, *Inorg. Chim. Acta*, **40**, (1980), 223-228.
- [21] N. B. Arslan, C. Kazak, *Polyhedron*, **69**, (2014), 90-102.

- [22] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fourth ed., Wiley, New York, (1986), 242.
- [23] R. Biswas, S. Giri, S. K. Saha, A. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **17**, (2012), 2916-2927.
- [24] R. Biswas, P. Kar, Y. Song, A. Ghosh, *Dalton Trans.*, **40**, (2011), 5324-5331.
- [25] J. R. Ferraro, W. R. Walker, *Inorg. Chem.*, **4(10)**, (1965), 1382–1386.
- [26] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, (1971), 85.
- [27] V. L. Siji, M. R. Sudarsanakumar, S. Suma, *Polyhedron*, **29**, (2010), 2035–2040.
- [28] S. F. A. Kettle, *Physic. Inorg. Chem. Oxford University Press*, (1996), 213.
- [29] O. Pouralimardan, A. C. Chamayou, C. Janiak, H. H. Monfared, *Inorg. Chim. Acta*, **360**, (2007), 1599–1608.
- [30] M. Alias, H. Kassum, C. Shakir, *JAAUBAS.*, **15**, (2014), 28-34.
- [31] P. A. Ajibade, G. A. Kolawole, P. O' Brien, M. Helliqelle, J. Raftery, *Inorg. Chim. Acta*, **359**, (2006), 3111-3116.
- [32] S. Munde, A. N. Jagdale, S. M. Jadhav, T. K. Chondheka, *J. Korean. Chem. Soc.*, **53**, (2009), 47-60.
- [33] A. O. Osowole, G. A. Kolawole, E. Obasola, O. E. Fagade, *Synth. React. Inorg.*, **35**, (2005), 829-836.
- [34] N. M. Hosny, *Can. J. Anal. Sci. Spectros.*, **53(1)**, (2008), 12.
- [35] P. V. Rao, S. Ammanni, S. Kalidasu, *E-J. Chem.*, **8**, (2011), 470.
- [36] A. Dei, A. Feis, G. Poneti, L. Sorace, *Inorg. Chim. Acta*, **361**, (2008), 3842–3846.
- [37] A. D. Sarr, D. D. Barros, L. Diop, *J. Soc. Ouest Afr. Chim.*, **9**, (2000), 77 – 88.
- [38] R. Gup, B. Kirkan, *Spectrochim. Acta A.*, **62**, (2005), 1188-1195.
- [39] O. Diouf, D. S. Gningue, M. L. Gaye, A. S. Sall., *Compt. Rend. Chim.*, **10(6)**, (2007), 473-482.
- [40] A.W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984), 1349-1356.
- [41] S. S. Massoud, A. E. Guilbeau, H. T. Luong, R. Vicente, J. H. Albering, R. C. Fischer, F. A. Mautner, *Polyhedron*, **54**, (2013), 26–33.
- [42] M. D. Tinguiano, *Thèse de Doctorat, Université Cheikh Anta Diop de Dakar (U.C.A.D), Sénégal*, (2013), 101-102.
- [43] J. Brudenell, L. Spiccia, E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chem.*, **35**, (1996), 1974.
- [44] M. I. Saleh, E. Kusriani, R. Adnan, B. Saad, B. M. Yamin, H. K. Fun, *J. Mol. Struct.*, **837**, (2007), 169-178.

- [45] R. Bikas, H. H. Monfared, M. Korabik, M. Krawczyk, *Polyhedron*, **81**, (2014), 282-289.
- [46] R. Bikas, H. Hosseini-Monfared, G. Zoppellaro, R. Herchel, J. Tucek, A. M. Owczarzak, M. Kubicki, R. Zboril, *Dalton Trans.*, **42**, (2013), 2803.
- [47] R. Bikas, H. Hosseini Monfared, T. Lis, M. Siczek, *Inorg. Chem. Commun.*, **15**, (2012), 151-155.
- [48] H. Hosseini Monfared, S. Alavi, R. Bikas, M. Vahed, P. Mayer, *Polyhedron*, **29**, (2010), 3355-3362.
- [49] R. Bikas, P. MahboubiAnarjan, S.W. Ng, E. R.T. Tiekink, *Acta Cryst., Sect. E*, **68**, (2012), 193.
- [50] H. Hosseini-Monfared, H. Falakian, R. Bikas, P. Mayer, *Inorg. Chim. Acta*, **394**, (2013), 526-534.
- [51] R. Bikas, H. Hosseini-Monfared, L. Sieron, A. Gutiérrez, *J. Coord. Chem.*, **66**, (2013), 4023-4031.
- [52] H. Hosseini-Monfared, R. Bikas, J. Sanchiz, T. Lis, M. Siczek, J. Tucek, R. Zboril, P. Mayer, *Polyhedron*, **61**, (2013), 45-55.
- [53] R. Bikas, H. Hosseini-Monfared, M. Siczek, A. Gutiérrez, M. S. Krawczyk, T. Lis, *Polyhedron*, **67**, (2014), 396-404
- [54] H. Hosseini-Monfared, R. Bikas, M. Siczek, T. Lis, R. Szymczak, P. Aleshkevych, *Inorg. Chem. Commun.*, **35**, (2013), 172-175.
- [55] Z. X. Li, X. F. Gou, W. Jie, G. Zha, T. Wang, Y. Xu, *Inorg. Chem. Commun.*, **41**, (2014) 58-61.
- [56] M. M. Sow, O. Diouf, I. E. Thiam, P. Retaillau., *Acta Cryst. Sect E.*, **68**, (2012), 121-122.
- [57] D. Zhang, *Acta Cryst. Sect E.*, **66**, (2010), 225-246.
- [58] A. D. Khaladj, H. Hadadzadeh, K. Fejfarova, M. Dusek, *Polyhedron*, **29**, (2010), 807 – 812.
- [59] C. Fernandes, J. L. Wardell, A. Horn Jr, J. M. S. Skakle, V. Drago, *Polyhedron*, **23**, (2004), 1419 –1426.
- [60] T. L. Kelly, V.A. Milway, H. Grove, V. Niel, T. S. M. Abedin, L. K. Thompson, R. G. Harvey, D. O. Miller, M. Leech, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, *Polyhedron*, **24**, (2005), 807 – 821.

- [61] F. B. Johansson, A. D. Bond, U. G. Nielsen, B. Moubaraki, K. S. Murray, K. J. Berry, J. A. Larrabee, C. J. McKenzi, *Inorg. Chem.*, **47**, (2008), 5079-5092.
- [62] B. J. Hathaway, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.*, (1961), 3091-3096.
- [63] E. Moore, R. B. Gayhard, W. E. Bull, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, (1946), 896.
- [64] V. L. Siji, M. R. Sudarsanakumar, S. Suma, *Polyhedron*, **29**, (2010), 2035–2040.
- [65] S. Belaid, A. Landreau, S. Djebbar, O. B. Baitich, G. Bouet, J. P. Bouchara, *J. Inorg. Biochem.*, **102**, (2008), 63–69.
- [66] S. Biswas, K. Mitra, C.H. Schwalbe, C.R. Lucas, S.K. Chattopadhyay, B. Adhikary, *Inorg. Chim. Acta*, **358**, (2005), 2473–2481.
- [67] A. S. Mahdi, A. A. Awad, M. M. Hasson, *Acta. Chim. Pharm. Indica.*, **7(1)**, (2017), 3-5.
- [68] N. Kumar; A. K. Suri, *Proc. Indian natn. Sci. Acad.*, **46**, (1980), 565-571.
- [69] M. Indrany, R. Ramasubramanian, F. R. Fronczek, N. Y. Vasanthacharya, S. Kumaresan, *J. Mol. Struct.*, **931**, (2009), 35-44.
- [70] J. Manzur, A. M. Garcia, A. Vega, A. Ibanez, *Polyhedron*, **26**, (2007), 115–122.
- [71] T. Chattopadhyay, K. S. Banu, A. Banerjee, J. Ribas, A. Majee, M. Nethaji, D. Das, *J. Mol. Struct.*, **833**, (2007), 13-22.
- [72] M. Estrader, C. Diaz, J. Ribas, X. Solans, M. F. Bardia, *Inorg. Chem. Acta*, **361**, (2008), 3963 -3969.
- [73] H. Hosseini-Monfared, R. Bikas, S. Mohammadi, T. M. Percino, S. Demeshko, F. Meyer, M. A. L. Ramírez, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **640**, (2014), 405-411.
- [74] M. Dieng, *Thèse troisième cycle, université Cheikh Anta Diop de Dakar (UCAD), Sénégal*, (2006), 87.
- [75] N. S. Bairadar, B. R. Patil, V. H. Kulkarni, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, (1975), 1901.
- [76] H. Tamada, *Bull Chem. Soc. Japan.*, **32**, (1959), 1051.
- [77] P. Mukherjee, M. G. B. Drew, A. Figuerola, A. Ghosh, *Polyhedron*, **27**, (2008), 3343-3350.
- [78] S. Chandra, A. K. Sharma, *Spectrochim. Acta*, **72A**, (2009), 851-857.
- [79] S. Renjusha, M. R. PrathapachandraKurup, *Polyhedron*, **27**, (2008), 3294-3298.
- [80] P. Gull, M. A. Malik, O. A. Dar, A. A. Hashmi, *Microbial pathogenesis.*, **104**, (2014), 212-216.
- [81] D. N. Warad, C. D. Satish, V. H. Kulkarni, C. S. Bajgur, *J. Indian. Chem.*, **39**, (2000), 415-420.
- [82] I. Beloso, J. Castro, J. A. G. Vasquez, P. P. Lourido, J. Romero, A. Soussa, *Polyhedron*,

25, (2006), 2673-2682.

[83] W. Luo, X. Gao Meng, G. Zheng-Cheng, Z. Ping. Ji, *Inorg. Chem. Acta.*, **362**, (2009), 551-555.

[84] S. A. Mousavi, M. Montazerzohori, A. Masoudiasl, G. Mahmoudi, J. M. White, *Ultrason. Sonochem.*, **46**, (2018), 26-35.

[85] A. Sy, A. H. Barry, F. B. Tamboura, A. Driss, M. Gaye, A. S. Sall, *Acta Cryst. Sect E.*, **65**, (2009), 1238.

[86] S. Gupta, M. K. Maheshwari, *Chem. Sci. Trans.*, **2(3)**, (2013), 927-935.

[87] N. M. Hosny, *Can. J. Anal. Sci. Spectros.*, **53(1)**, (2008), 12.

[88] J. Yusnita, S. Puvaneswary, H. Mohd. Ali, W. T. Robinson, T. Kwai-Lin, *Polyhedron*, **28**, (2009), 3050 –3054.

[89] I. I. Ebralidze, G. Leitus, L. J.W. Shimon, Y. Wangc, S. Shaik, R. Neumann, *Inorg. Chim. Acta*, **362**, (2009), 4713 – 4720.

[90] L. Yang, F. Bian, S-p. Yan, D-z. Liao, P. Cheng, Z-h. Jiang, *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, (2003), 1188 – 1191.

[91] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **21**, (2000), 3885-3896.

[92] Y. C. Liao, F. L. Liao, W. K. Chang, S. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **126(5)**, (2004), 1320-1321.

[93] C. R. Maldonado, M. Quiros, J. M. Salas, *Inorg. Chim. Acta*, **365**, (2011), 371.

[94] J. A. Kemlo, T. M. Sheperd, *Chem. Phys. Lett.*, **47**, (1977), 158-162.

[95] N. Chattopadhyay, A. Mallick, S. Sengupta, *J. Photochem. Photobiol.*, **177**, (2005), 55-60.

[96] A. Greatti, M. Scarpellini, R. A. Peralta, A. Casellato, A. J. Bortoluzzi, F. R. Xavie, R. Jovito, M. A. de Brito, B. Szpoganicz, Z. Tomkowicz, M. Rams, W. Haase, A. Neves, *Inorg. Chem.*, **47**, (2008), 1107 – 1119.

[97] R. Bastida, D. E. Fenton, M. L-Deber, A. Macías, L. Valencia, M. Vicente, *Inorg. Chim. Acta*, **355**, (2003), 292 – 301.

[98] Q. Liang, R. Huang, X. Chen, Z. Li, X. Zhang, B. Sun, *Inorg. Chem. Commun.*, **13**, (2010), 1134 – 1136.

[99] A. Escuer, M. Font-Bardía, S. B. Kumar, X. Solans, R. Vicente, *Polyhedron*, **18**, (1999), 909–914.

[100] J. P. Sun, L. C. Li, X. J. Zheng, *Inorg. Chem. Commun.*, **14**, (2011), 877–881.

- [101] A. R. Despaigne, J. G. Da Silva ; O. E. Piro ; E. E. Castellano, *J. Mol. Struct.*, **920**, (2009), 99.
- [102] J. G. Lin, L. Qiu, W. Cheng, S. N. Luo, K. Wang, Q. J. Meng, *Inorg. Chem. Commun.*, **13**, (2010), 856.
- [103] P. A. Kumar, *Indian J. Chem.*, **37A**, (1998), 460–465.
- [104] B. S. Garg, M. R. P. Kurup, S. K. Jain, Y. K. Bhoon, *Trans Met. Chem.*, **13**, (1988), 309-312.
- [105] A. Singh, M. K. Bharty, R. K. Dani, S. Singh, S. K. Kushawaha, N. K. Sing, *Polyhedron*, **73**, (2014), 98-109.
- [106] M. Kore, P. Gorinng, P. Lucas, V. Mckee, *Inorg. Chim. Acta*, **435**, (2015), 232-238.
- [107] M. Sarr, M. Diop, E. I. Thiam, A. H. Barry, M. Gaye, P. Retailleau, *Acta Cryst. Sect E.*, **74**, (2018), 450-453.
- [108] T. M. Seck, M. Diop, D. Diouf, O. Diouf, A. H. Barry, M. Gaye, *J. A. Chem.*, **11**, (2018), 06-14.
- [109] H. Ünver, T. N. Durlu, *J. Mol. Structure.*, **655(3)**, (2003), 369.
- [110] H. Temel, S. Ihan, M. Sekerci, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32**, (2002), 1627.
- [111] F. Lions, K.V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, (1957), 2733–2738.
- [112] M. Otomo, K. Kodama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, (1975), 906–910.
- [113] E. S. Okerberg, S. Elshihabi, P. T. Carmichael, K. A. Woddy, T. A. Barckholtz, J. A. Burke, M. M. Bushey, *J. Microcol. Sep.*, **12**, (2000), 391–397.
- [114] D. K. Rastogi, K. C Sharma, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, (1974), 2219.
- [115] H. Temel, I. Salih, A. Mehmet, K. Ahmet, T. Esref, *J. Chin. Chem. Soc.*, **53**, (2006), 1027-1031.
- [116] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, New York, 1984.
- [117] B. J. Hathaway, A. A. G. Tomlinson, *Coord. Chem. Rev.*, **5**, (1970), 1-43.
- [118] N. Wei, N.N. Murthy, K.D. Karling, *Inorg. Chem.*, **33**, (1994), 6093-6100.
- [119] M. Duggan, N. Ray, B.J. Hathaway, G. Tomlinson, P. Brint, K. Pelin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980), 1342-1347.

Chapitre V. SYNTHÈSE ET ÉTUDE DES COMPLEXES
AVEC LES LIGANDS
DICARBOHYDRAZONES
DISSYMETRIQUES H_3L_E , H_3L_F ET H_2L_G

I. Introduction

Les complexes dérivant de bases de Schiff non symétriques ont été ciblés par certains groupes de recherche en chimie de coordination au cours de ces dernières années [1-4]. Ils ont de potentielles applications dans beaucoup de domaines parmi lesquels le magnétisme moléculaire et la biologie [5, 6]. Cependant malgré l'intérêt accordé à cette classe de composés ceux dérivant du carbonohydrazide et du thiocarbonohydrazide sont peu rapportés dans la littérature [7]. Cette situation est due principalement à la difficulté d'isoler des bases de Schiff carbonohydrazide et thiocarbonohydrazide dissymétriques. Dans la littérature les seules investigations rencontrées ciblant l'obtention des ligands demi-unités comportant un seul motif hydrazino sont rapportées par P. Leoni et coll., et E. Kwiatkowki et coll., [1, 2]. Toutefois une procédure de synthèse directe, simple et détaillée de ces types de ligands n'est pas encore décrite jusqu'à nos jours. La plupart des complexes dissymétriques isolés ont été obtenus par la méthode de template.

On peut citer en exemple F. Z. C. FELLAH [8] qui a isolé un complexe dissymétrique en utilisant un protocole de synthèse consistant à préparer d'abord un « demi-complexe ». Ce dernier est ensuite utilisé dans une réaction de condensation avec le pyrrole-2-carbaldéhyde en présence d'une base dans du méthanol.

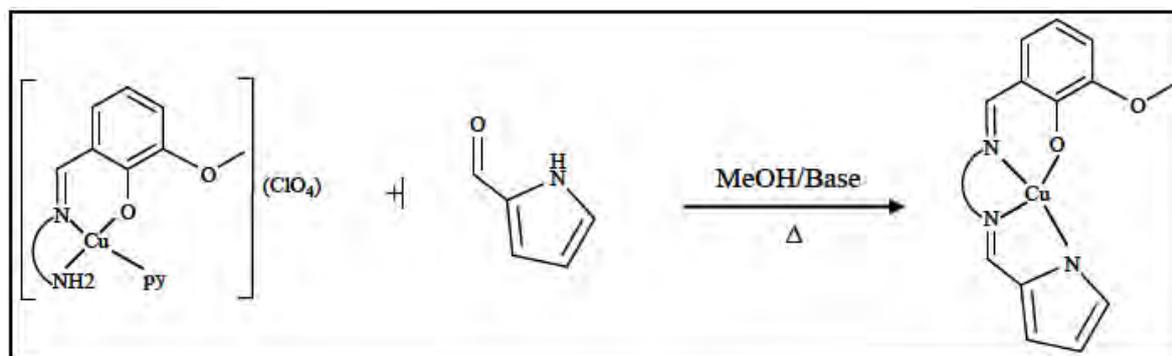


Schéma 37 : Schéma réactionnel de la synthèse d'un complexe dissymétrique par méthode de template rapporté par F. Z. C. FELLAH [8]

G. B. Pethe et coll., [9] ont publié des travaux sur un ligand dissymétrique base de Schiff carbonohydrazone. Ils ont aussi préparé une série de complexes avec le ligand H₂L : N''-[1-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)éthylène]-N'''-[1-(2-hydroxy-5-méthylphenyl)éthylène] carbonohydrazone. L'étude de l'activité antimicrobienne de ces complexes a donné des résultats satisfaisants.

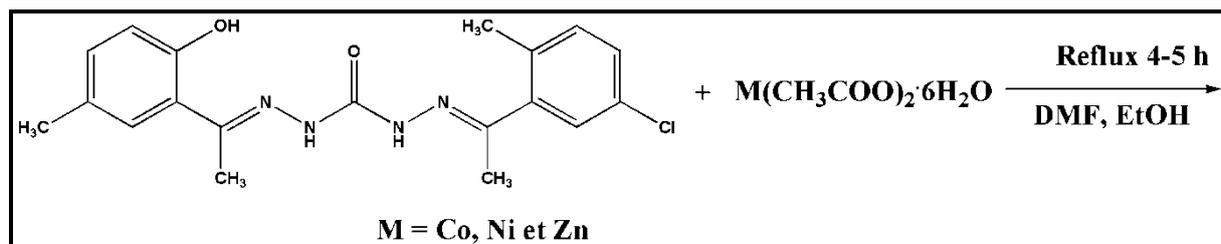


Schéma 38 : synthèse des complexe dérivant d'un ligand dicarbonohydrazone dissymétrique rapporté par G. B. Pethe et coll., [9]

Dans ce chapitre, nous avons utilisé une méthode autre que celle Template. Elle consiste à effectuer d'abord une monocondensation sur l'une des fonctions hydrazines. Le ligand est isolé suivant le schéma réactionnel ci-dessous :

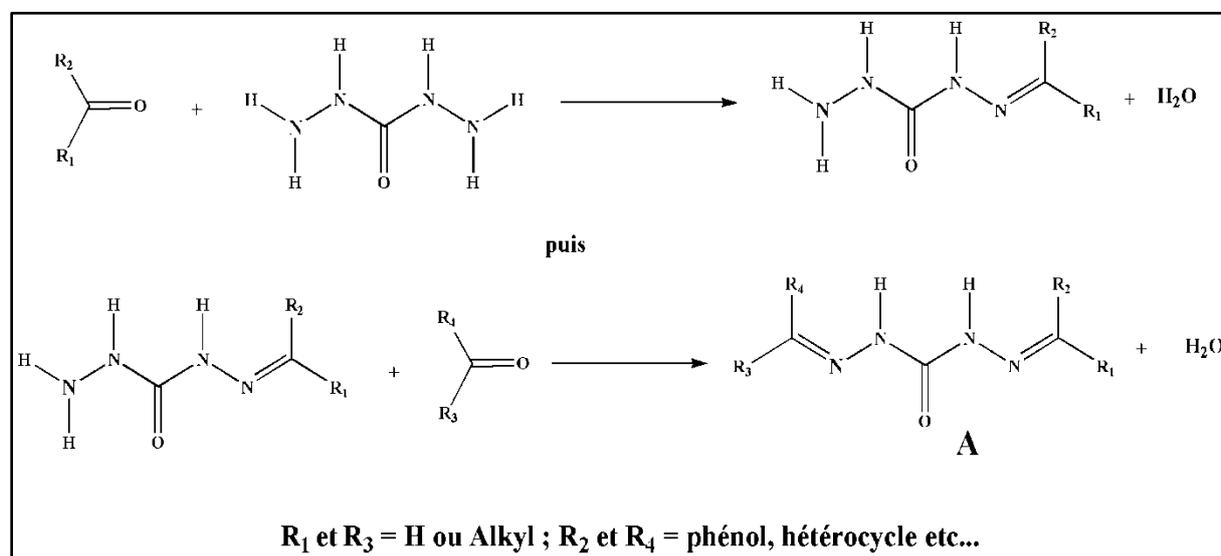


Schéma 39 : Synthèse d'un ligand dicarbonohydrazone dissymétrique

Les ligands obtenus seront par la suite utilisés pour préparer nos complexes. La principale difficulté de cette méthode de synthèse réside dans l'obtention du précurseur monocondensé isolé dans la première étape de la synthèse du ligand.

Dans ce travail, nous avons préparé trois séries de complexes à partir de trois ligands dicarbonohydrazone dissymétriques (H₃L_E, H₃L_F et H₂L_G). Ces complexes sont caractérisés par différentes techniques spectroscopiques (l'infrarouge, la spectrométrie de masse et l'UV-visible) et les mesures de conductivité molaire et magnétique. La diffraction des rayons X nous a permis d'élucider trois structures cristallines.

II. Partie expérimentale

II.1. Synthèse des complexes de métaux de transition à partir du ligand H₃L_E

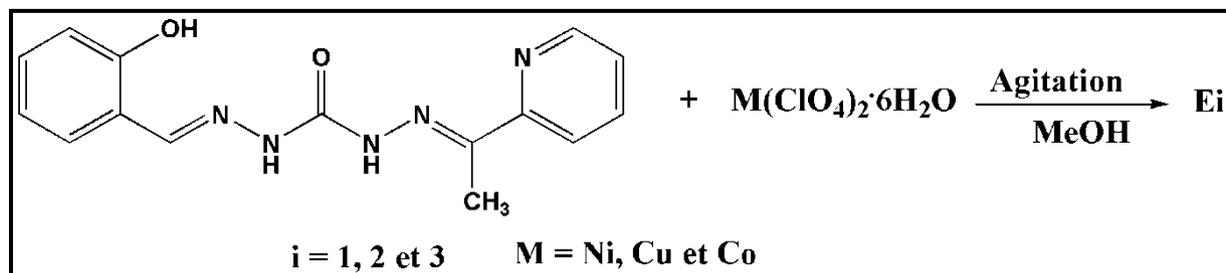


Schéma 40 : Synthèse des complexes du ligand H₃L_E

Mode opératoire générale :

Introduire dans un ballon contenant 10 mL de méthanol 100 mg (0,336 mmol) de H₃L_E. Maintenir la solution sous agitation pendant trente minutes puis ajouter 5 mL d'une solution de méthanol contenant 0,672 mmol du sel de perchlorate métallique. Le mélange est ensuite agité à la température ambiante pendant une heure. Pour tous les complexes les solutions obtenues sont filtrées. Les filtrats placés en évaporation lente donnent des précipités qui sont récupérés, lavés avec de l'éther diéthylique puis séchés à l'air libre.

Tableau 95 : Aspect, Rendement et Température de fusion des complexes du ligand H₃L_E

Sels métalliques	Complexes	Aspect	Rdt (%)	Tf (° C)
Ni(ClO ₄) ₄ ·6H ₂ O	[Ni ₂ (H ₂ L _E)(H ₂ O) ₆ ·2(ClO ₄) (E ₁)	Solide vert	76,58	> 260
Cu(ClO ₄) ₄ ·6H ₂ O	[Cu ₂ (HL _E) ₂ (H ₂ O) ₄ ·2(ClO ₄) (E ₂)	Solide vert	78,44	> 260
Co(ClO ₄) ₄ ·6H ₂ O	[Co ₂ (H ₂ L _E)(H ₂ O) ₆ ·2(ClO ₄) _n (H ₂ O) (E ₃)	Solide marron	67,40	> 260

E₁ : SM (ESI-TOF) (m/z) : 161,0 [C₁₅H₁₅N₅O₂]⁺ ; 297,3 [C₁₅H₁₅N₅O₂]⁺ ; 471,80 [Ni₂C₁₅H₁₉N₅O₄Na]³⁺ ; 613,87 [Ni₂C₁₅H₁₅N₅O₁₀Cl₂]⁺ ; 708,47 [Ni₂C₁₅H₂₃N₅O₁₄Cl₂Na]⁺.
IR (cm⁻¹) : 3553 ; 3210 ; 1634 ; 1576 ; 1520 ; 1467 ; 1373 ; 1267 ; 1192 ; 1088 ; 1068 ; 618.
UV-vis (Solution, DMF, nm) : 238 ; 255 ; 318 ; 340 ; 435 ; 848 ; 960. **μ_{eff} (MB) =** 3,83.
Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) : Solution fraîche : 158,43 ; Quinze jours après : 164,86.

E₂ : SM (ESI-TOF) (m/z) : 160,87 [C₁₅H₁₅N₅O₂]⁺ ; 361,07 [CuC₁₅H₁₃N₅O₂]⁺ ; 478,80 [Cu₂C₁₅H₂₁N₅O₅]²⁺ ; 718,47 [Cu₂C₁₅H₂₃N₅O₁₄Cl₂Na]⁺. **IR (cm⁻¹) :** 3527 ; 3194 ; 1626 ; 1575 ; 1522 ; 1463 ; 1379 ; 1321 ; 1265 ; 1197 ; 1078, 618 cm⁻¹. **UV-vis (Solution, DMF, nm) :** 236 ; 269 ; 323 ; 344 ; 630. **μ_{eff} (MB) =** 2,66. **Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) :** Solution fraîche : 153,15 ; Quinze jours après : 160,21.

E₃ : **SM (ESI-TOF) (m/z)** : 130,13 [C₇H₆N₅O·Na]⁺ ; 161,0 [C₁₅H₁₅N₅O₂]⁺; 226 [C₉H₁₀N₅O·Na]⁺; 354 [CoC₁₅H₁₅N₅O₂]⁺ ; 390,87 [CoC₁₅H₁₉N₅O₄]⁺ ; 645,07 [Co₂C₁₅H₁₉N₅O₁₂Cl₂]⁺ ; 733,93 [Co₂C₁₅H₂₅N₅O₁₅Cl₂·Na]⁺. **IR (cm⁻¹)** : 3538 ; 3260 ; 1646 ; 1613 ; 1565 ; 1530 ; 1475 ; 1366 ; 1259 ; 1197 ; 1078 ; 621 . **UV-vis (Solution dans DMF, nm)** : 210 ; 240 ; 257 ; 324 ; 348 ; 475 ; 534 ; 960. **μ_{eff} (MB)** = 5,83. **Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF)** : Solution fraîche : 151,45 ; Quinze jours après : 156,39.

II.2. Synthèse des complexes à partir du ligand H₃L_F

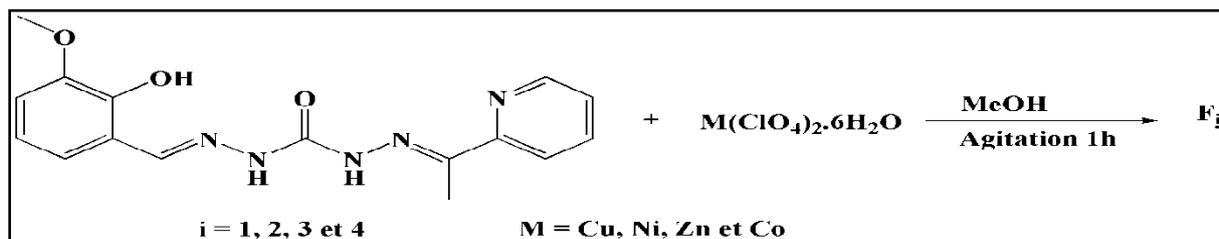


Schéma 41 : Chemin réactionnel de la synthèse des complexes du ligand H₃L_F

Mode opératoire général :

Dans un ballon de 100 mL contenant 10 mL de méthanol, on introduit 100 mg (0,3058 mmol) de H₃L_F et 5 mL d'une solution de méthanol contenant (0,6116 mmol) de sel perchlorate métallique. Le mélange est agité pendant une heure. Nous obtenons une solution pour tous les complexes.

Les solutions obtenues avec les complexes F₂, F₃ et F₃ sont filtrées et placées en évaporation lente.

Pour ce qui concerne F₁, on ajoute sous agitation à la solution 3,058 mmol de NaCl et on maintient l'agitation pendant une heure. La couleur de la solution demeure toujours. Elle est filtrée et placée en évaporation lente.

Tableau 96 : Nature, rendement et température de fusion des complexes du ligand H₃L_F

Sels métalliques	Complexes	Nature	Rdt (%)	Tf (° C)
Cu(ClO ₄) ₂ .6H ₂ O	[Cu ₂ (HL _F)(H ₂ O)Cl] ₂ .2(ClO ₄).2H ₂ O (F ₁)	Solution vert	68,6	> 260
Ni(ClO ₄) ₂ .6H ₂ O	[Ni ₂ (HL _F)(H ₂ O) ₆].2(ClO ₄).n(H ₂ O) (F ₂)	Solution vert	78,5	> 260
Zn(ClO ₄) ₂ .6H ₂ O	[Zn ₂ (HL _F)(H ₂ O) ₂].2(ClO ₄).n(H ₂ O) (F ₃)	Solution jaune	81,2	> 260
Co(ClO ₄) ₂ .6H ₂ O	[Co ₂ (HL _F)(H ₂ O) ₆].2(ClO ₄).n(H ₂ O) (F ₄)	Solution marron	46,7	> 260

Après deux semaines d'évaporation lente, le complexe F₁ donne des cristaux dont la diffraction nous a permis d'élucider la structure cristalline tandis que les filtrats des autres

complexes ont donné des solides de même couleur que les solutions. Les solides sont récupérés, lavés avec de l'éther diéthylique puis séchés sous vide.

F₁: IR (cm⁻¹) : 3300 ; 3174 ; 3115 ; 2943 ; 1598 ; 1564 ; 1489 ; 1443 ; 1381 ; 1337 ; 1301 ; 1246 ; 1203 ; 1099, 1059 ; 620. UV-vis (Solution, DMF, nm) : 222 ; 256 ; 360 ; 523. $\mu_{\text{eff}}(\text{MB}) = 3,32$. $\Lambda (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}, \text{DMF})$: Solution fraîche : 155,4 ; Quinze jours après : 158,2.

F₂: IR (cm⁻¹) : 3198 ; 3090 ; 1639 ; 1511 ; 1468 ; 1444 ; 1261 ; 1178 ; 1095 ; 1042 ; 620. UV-vis (Solution, DMF, nm) : 220 ; 254 ; 335 ; 402 ; 405 ; 852 ; 960. $\mu_{\text{eff}}(\text{MB}) = 3,87$. $\Lambda (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}, \text{DMF})$: Solution fraîche : 164,3 ; Quinze jours après : 168,5.

F₃: IR (cm⁻¹) : 3564 ; 3218 ; 3094 ; 1652 ; 1571 ; 1517 ; 1468 ; 1366 ; 1334 ; 1252 ; 1195 ; 1073 ; 1043 ; 619. UV-vis (Solution dans DMF, nm) : 225 ; 255 ; 318 ; 354 ; 405. $\Lambda (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}, \text{DMF})$: Solution fraîche : 169,2 ; Quinze jours après : 175,6.

F₄: IR (cm⁻¹) : 3564 ; 3218 ; 3094 ; 1652 ; 1571 ; 1517 ; 1468 ; 1366 ; 1334 ; 1252 ; 1195 ; 1073 ; 1043 ; 619. UV-vis (Solution dans DMF, nm) : 220 ; 256 ; 320 ; 402 ; 745 ; 840 ; 960. $\mu_{\text{eff}}(\text{MB}) = 5,95$. $\Lambda (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}, \text{DMF})$: Solution fraîche : 175,9 ; Quinze jours après : 178,2.

II.3. Synthèse des complexes à partir du ligand H₃L_G

Dans un ballon contenant 5 mL de méthanol, on introduit 100 mg (0,374 mmol) du ligand H₂L_G et 0,374 mmol du sel métallique préalablement dissous dans 5 mL de méthanol. Le mélange résultant est maintenu sous agitation à la température ambiante pendant une (01) heure. On obtient une solution pour les complexes G₂ et G₃ et une suspension pour le complexe G₁. Les solutions obtenues et la suspension sont filtrées et les filtrats sont placés en évaporation lente.

Au bout de quatre semaines d'évaporation lente les filtrats des complexes G₁, G₂ et G₃ ont donné des cristaux de même couleur que les solutions. Les cristaux sont récupérés, lavés avec de l'éther diéthylique puis séchés sous un dessiccateur. La diffraction des rayons X nous a permis d'élucider les structures cristallines des complexes G₁ et G₃. Pour ce qui est du complexe G₂, les résultats de l'analyse de la diffraction des rayons X ne sont pas encore disponibles. La suspension obtenue lors de la synthèse du complexe G₁ n'a pas été suivie.

Tableau 97 : Aspect, Rendement et Température de fusion des complexes du ligand H₂L_G

Sel métalliques	Complexe / Reference	Aspect	Rendement (%)	PF (°C)
CuCl ₂ ·6H ₂ O	[Cu ₂ (HL _G)Cl ₃ (H ₂ O)(CH ₃ OH)]·H ₂ O (G₁)	suspension verte cristaux verts	83,6	> 280°C
NiCl ₂ ·6H ₂ O	[Ni ₄ (HL _G) ₄]Cl ₄ ·n(H ₂ O) (G₂)	Solution marron Cristaux marrons	77,21	> 280°C
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	[Zn ₄ (HL _G) ₄]·4(NO ₃)·H ₂ O (G₃)	Solution jaune Cristaux jaunes	69,23	> 280°C

G₁ : IR (cm⁻¹) : 3550 ; 3413 ; 3194 ; 3099 ; 2960 ; 1643 ; 1588 ; 1478 ; 1420 ; 1372 ; 1291 ; 1260 ; 1187 ; 1158 ; 824. UV-vis (Solution, DMF, nm) : 233 ; 265 ; 320 ; 358 ; 431 ; 742. μ_{eff} (MB) = 2,54. Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) : Solution fraîche : 12,23 ; Quinze jours après : 164,11.

G₂ : IR (cm⁻¹) : 3363 ; 3209 ; 3066 ; 1593 ; 1567 ; 1535 ; 1469 ; 1478 ; 1359 ; 1306 ; 1265 ; 1193 ; 1153 ; 1092. UV-vis (Solution, DMF, nm) : 222 ; 272 ; 325 ; 412 ; 522. μ_{eff} (MB) = 5,81. Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) : Solution fraîche : 404,64 ; Quinze jours après : 410,34.

G₃ : IR (cm⁻¹) : 3364 ; 3205 ; 3075 ; 2951 ; 1626 ; 1599 ; 1461 ; 1438 ; 1289 ; 1254 ; 1163 ; 1020. UV-vis (Solution, DMF, nm) : 220 ; 275 ; 365 ; 461 ; 522. Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) : Solution fraîche : 386,12 ; Quinze jours après : 394,41.

III. Résultats et Discussions

III.1. Etude des complexes dérivant du ligand H₃L_E

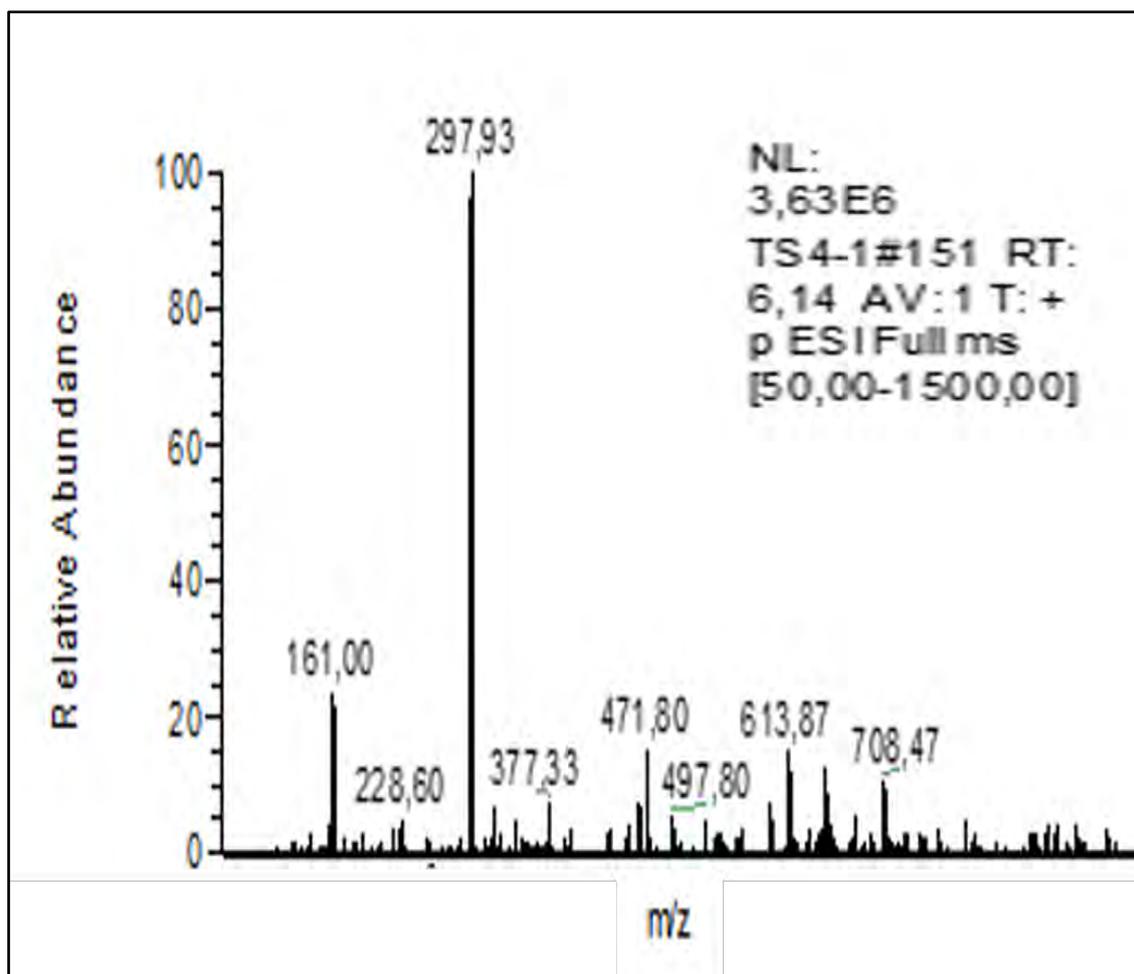
III.1.1. Etudes spectroscopiques, conductimétriques et magnétiques à la température ambiante

Etude par spectrométrie de masse

Les principaux fragments observés sur les spectres de masse (**Fig. 170** à **Fig. 172**) des complexes **E₁**, **E₂** et **E₃** dérivant du ligand H₃L_E sont répertoriés dans le tableau 99. Ils montrent que la plupart des fragments contiennent un ou deux ions métalliques. Ceci témoigne de la présence du métal dans les composés analysés.

Tableau 98 : Données de spectre de masse des complexes du ligand H₃L_E

Complexes	m/z	Fragments correspondants
[Ni ₂ (HL _E)(H ₂ O) ₆]·2(ClO ₄) (E₁)	297,3	[C ₁₅ H ₁₅ N ₅ O ₂] ⁺
	471,80	[Ni ₂ C ₁₅ H ₁₉ N ₅ O ₄ ·Na] ³⁺
	613,87	[Ni ₂ C ₁₅ H ₁₅ N ₅ O ₁₀ Cl ₂]
	708,47	[Ni ₂ C ₁₅ H ₂₃ N ₅ O ₁₄ Cl ₂ ·Na] ⁺
[Cu ₂ (HL _E)(H ₂ O) ₆]·2(ClO ₄) (E₂)	361,07	[CuC ₁₅ H ₁₃ N ₅ O ₂]
	478,80	[Cu ₂ C ₁₅ H ₂₁ N ₅ O ₅] ²⁺
	718,47	[Cu ₂ C ₁₅ H ₂₃ N ₅ O ₁₄ Cl ₂ ·Na] ⁺
[Co ₂ (HL _E)(H ₂ O) ₆]·2(ClO ₄)·n(H ₂ O) (E₃)	354	[CoC ₁₅ H ₁₅ N ₅ O ₂] ⁺
	390,87	[CoC ₁₅ H ₁₉ N ₅ O ₄] ⁺
	645,07	[Co ₂ C ₁₅ H ₁₉ N ₅ O ₁₂ Cl ₂] ⁺
	722,93	[Co ₂ C ₁₅ H ₂₅ N ₅ O ₁₅ Cl ₂ ·Na] ⁺


Figure 170 : Spectre de masse ESI-TOF du complexe E₁

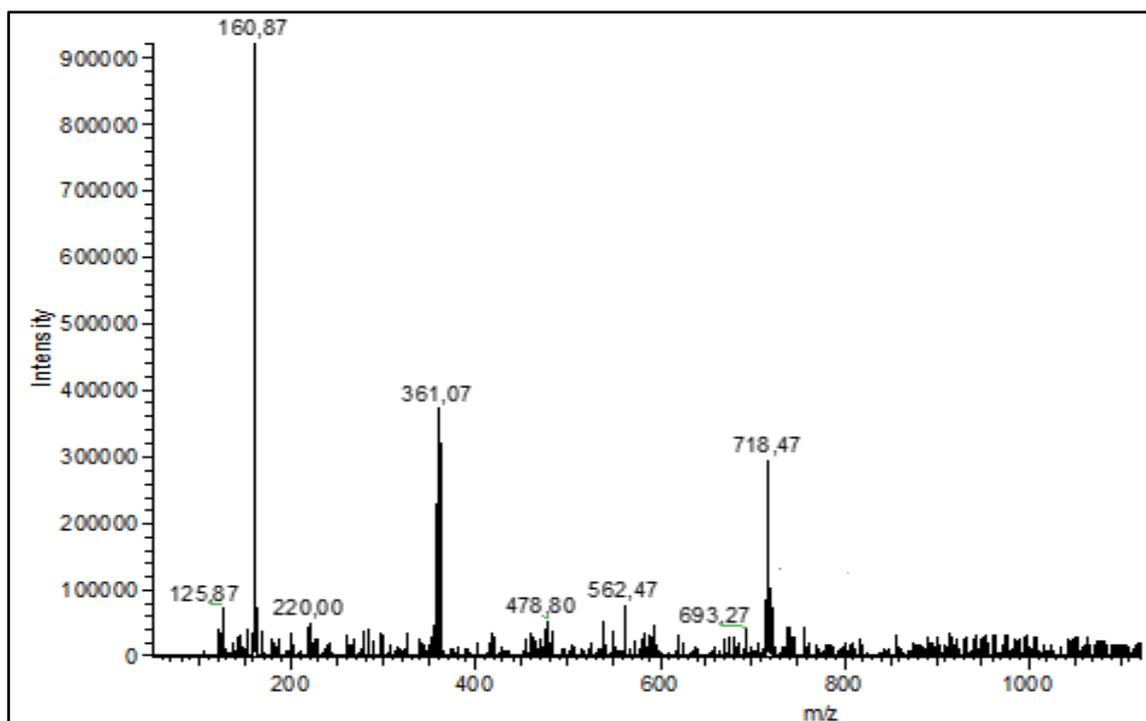


Figure 171 : Spectre de masse ESI-TOF du complexe E₂

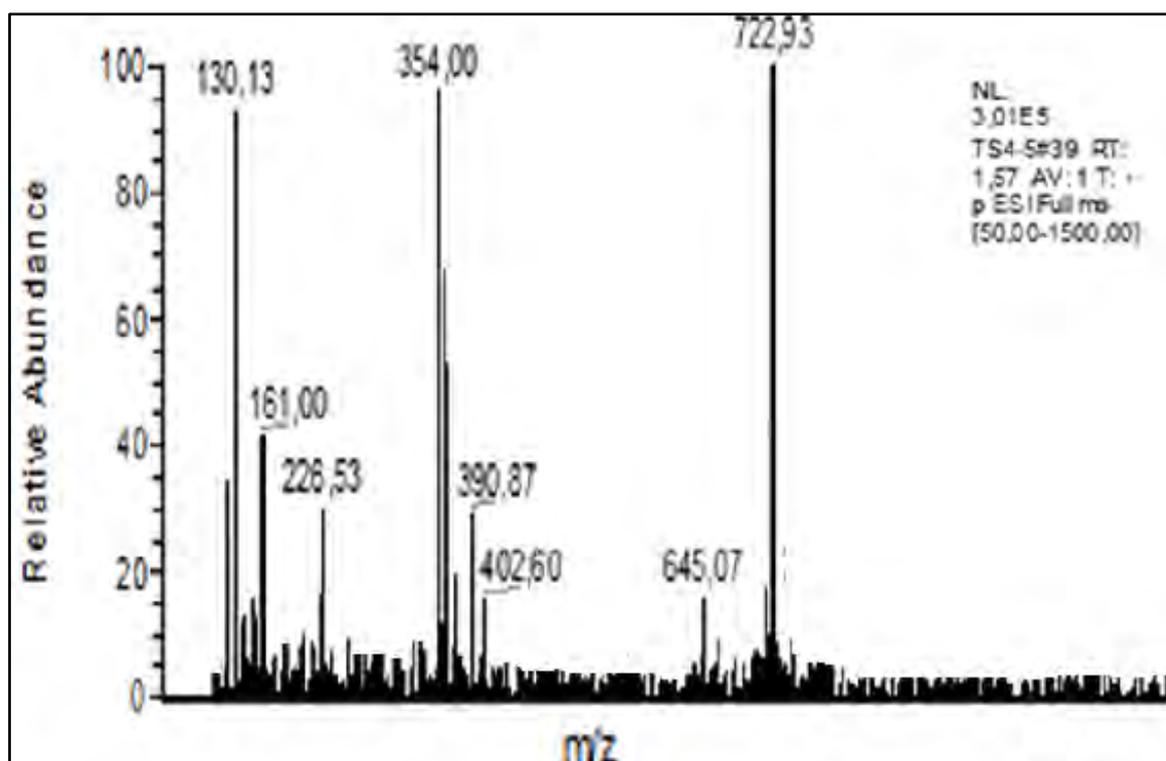


Figure 172 : Spectre de masse ESI-TOF du complexe E₃

✚ Etude par absorption infrarouge

Les données infrarouges des complexes du ligand H₃L_E et celles du ligand sont répertoriées dans le tableau 99.

Tableau 99 : Données infrarouge des complexes du ligand H₃L_E

Composés	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$ imine	$\nu(\text{C}=\text{N})\text{py}$ + $\nu(\text{C}=\text{C})\text{py}$	$\nu(\text{N}-\text{H})$ et $\nu(\text{O}-\text{H})$	$\nu(\text{C}-\text{O})\text{ph}$	$\nu_3(\text{ClO}_4)$ et $\nu_4(\text{ClO}_4)$	$\nu(\text{O}-\text{H})\text{ph}$
H₃L_E	1694	1619	1462 - 1584	3192 { $\nu(\text{N}-\text{H})$ }	1270	-----	3432
E₁	1634	1576	1467- 1520	3210 - 3553	1192	1188 et 618	-----
E₂	1626	1575	1464-1522	3194 - 3527	1189	1076 et 618	-----
E₃	1646	1565	1465 - 1531	3260 - 3538	1197	1078 et 621	-----

La comparaison des spectres infrarouges des complexes (**Fig. 173** à **Fig. 175**) avec celui du ligand H₃L_E libre montre un déplacement vers les basses fréquences des bandes de vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imine}}$, et les bandes caractéristiques du noyau pyridine ($\nu(\text{C}=\text{N})\text{py}$ et $\nu(\text{C}=\text{C})\text{py}$) du ligand lors de sa coordination avec les ions métallique. Elles sont repérées respectivement dans les fourchettes [1626 – 1646] cm⁻¹, [1565 – 1576] cm⁻¹ et [1465 – 1531] cm⁻¹ sur les spectres des complexes alors qu'elles pointaient respectivement à 1694 cm⁻¹, 1619 cm⁻¹ et dans la région [1462 – 1584] cm⁻¹. Ce déplacement est la preuve de la coordination de l'atome d'oxygène du groupement carbonyle [10, 11] et les atomes d'azote des groupements imines [12] et pyridiniques du ligand aux ions métalliques. Une autre observation est l'absence de la bande de vibration $\nu(\text{O}-\text{H})$ phénolique sur les spectres de tous les complexes et le glissement de la bande de vibration $\nu(\text{C}-\text{O})$ phénolique vers les basses fréquences [13]. Cette absence corrélée avec ce glissement montre que le ligand est déprotoné et que l'atome d'oxygène phénolique est coordonné aux ions métalliques [14].

Nous avons repéré également des bandes de vibrations vers les hautes fréquences entre 3197 cm⁻¹ et 3553 cm⁻¹. Elles sont attribuées aux vibrations $\nu(\text{N}-\text{H})$ [12, 15, 16] et $\nu(\text{O}-\text{H})$ [17] des molécules d'eau. La bande de déformation $\delta(\text{OH}_2)$ de la molécule d'eau libre est repéré à 1613 cm⁻¹ sur le spectre du complexe E₃ [17]. Elle est absente sur les spectres des complexes E₁ et E₂. La bande de déformation $\delta(\text{OH}_2)$ de la molécule d'eau liée est repéré entre 811 et 819 cm⁻¹ sur les spectres de tous les complexes. Les bandes de vibrations $\nu_{\text{as}}(\text{ClO}_4)$ (ν_3) et $\delta_{\text{as}}(\text{ClO}_4)$ (ν_4) de l'ion perchlorate libre sont respectivement pointées dans les régions [1076 – 1088] cm⁻¹ et [618 – 620] cm⁻¹ [10, 18, 19] sur tous les spectres des complexes. La grosse bande centrée à 1082 cm⁻¹ sur tous les spectres des complexes est attribuée à la somme des bandes $\nu_{\text{as}}(\text{ClO}_4)$ (ν_3) et $\nu(\text{N}-\text{N})$ du ligand.

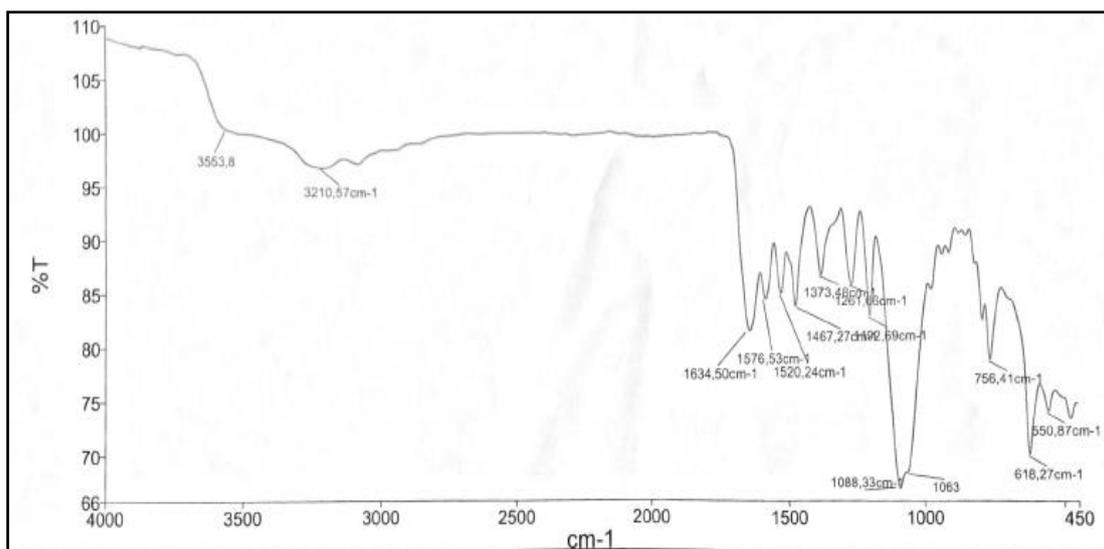


Figure 173 : Spectre infrarouge du complexe $[Ni_2(HL_E)(H_2O)_6] \cdot 2(ClO_4)$ (E_1)

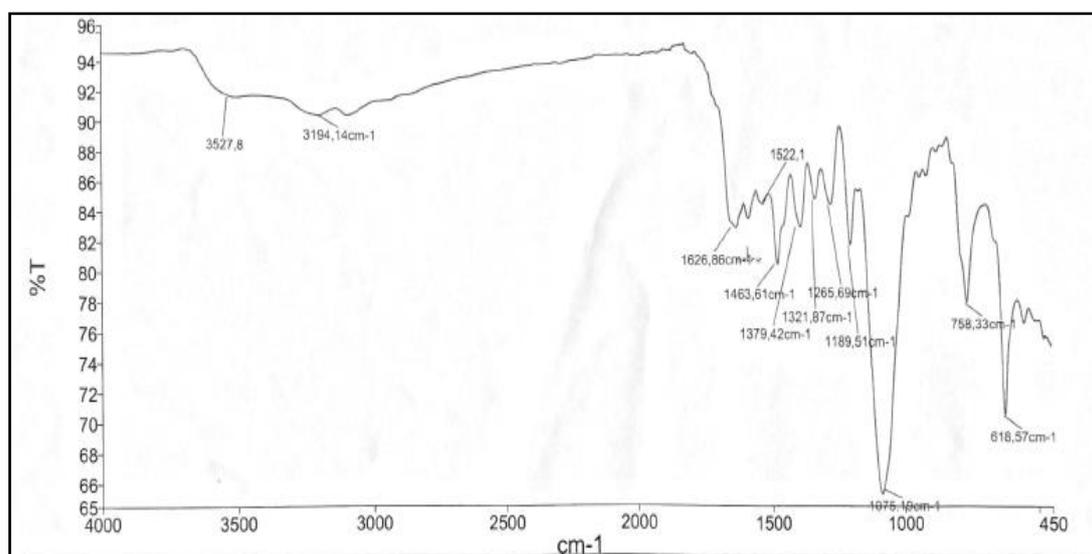


Figure 174 : Spectre infrarouge du complexe $[Cu_2(H_2L_E)(H_2O)_6] \cdot 2(ClO_4)$ (E_2)

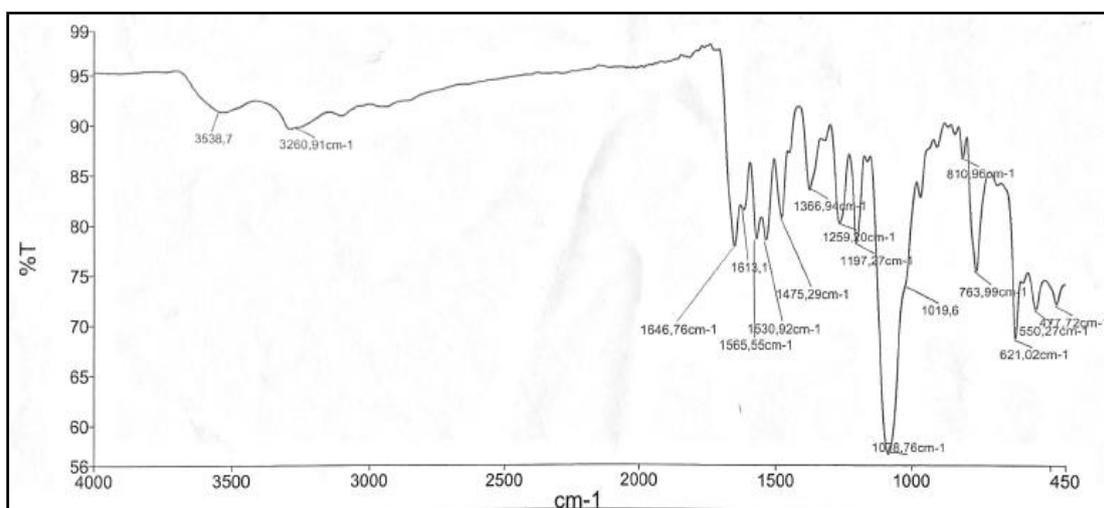


Figure 175 : Spectre infrarouge du complexe $[Co_2(HL_E)(H_2O)_6] \cdot 2(ClO_4) \cdot n(H_2O)$ (E_3)

✚ Etude conductimétrique

Dans le but de statuer sur la stabilité des complexes en solution dans le DMF et sur les positions des contre-anions par rapport à la sphère de coordination, nous avons mesuré les conductivités molaires sur des solutions millimolaires des complexes fraîchement préparées et sur des solutions vieilles de quinze jours. Les valeurs des conductivités molaires répertoriées dans le tableau 100 montrent que nous avons des électrolytes 2 : 1 pour tous les complexes. Ce résultat, corrélé avec les données infrarouges, montre que nous avons deux ions perchlorate en dehors de la sphère de coordination.

Tableau 100 : Données conductimétrique des complexes du ligand H₃L_E

Complexes	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹) fraîche à T = 295 – 297 K	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹) après 15 jours à T = 298 - 299 K	Electrolyte
[Co ₂ (HL _E)(H ₂ O) ₆].2(ClO ₄) (E₁)	158,43	164,86	2 : 1
[Ni ₂ (HL _E)(H ₂ O) ₆].2(ClO ₄) (E₂)	153,15	160,21	2 : 1
[Co ₂ (HL _E)(H ₂ O) ₆].2(ClO ₄).n(H ₂ O) (E₃)	151,45	156,39	2 : 1

✚ Etude UV-visible et magnétique à la température ambiante

Avec les mêmes solutions utilisées pour les mesures conductimétriques, nous avons enregistré les spectres UV-visible des complexes du ligand H₃L_E. Les données UV-visible et magnétiques à température ambiante sont répertoriées dans le tableau 101.

Tableau 101 : Données UV – visible et magnétiques des complexes dérivant du ligand H₃L_E

Composé	Longueur d'onde (nm)	Transitions	μ_{eff} (MB)
[Ni ₂ (HL _E)(H ₂ O) ₆].2(ClO ₄) (E₁)	238 -225	$\pi \rightarrow \pi^*$	3,83
	318 – 340	$n \rightarrow \pi^*$	
	435	TCLM	
	848 et 960	$d \rightarrow d$	
[Cu ₂ (HL _E)(H ₂ O) ₆].2(ClO ₄) (E₂)	236 – 269	$\pi \rightarrow \pi^*$	2,66
	323 – 344	$n \rightarrow \pi^*$	
	630	$d \rightarrow d$	
[Co ₂ (HL _E)(H ₂ O) ₆].2(ClO ₄).n(H ₂ O) (E₃)	210 – 257	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,83
	324 - 348	$n \rightarrow \pi^*$	
	475	TCLM	
	534 et 960	$d \rightarrow d$	

Sur tous les spectres (*Fig. 176 à Fig. 178*), nous notons l'apparition des bandes d'absorption dans les régions [210 – 269] nm et [318 – 344] nm. Elles correspondent respectivement aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ du ligand. Ces bandes d'absorption connaissent un déplacement après la complexation du ligand puisqu'elles sont apparues, sur le spectre UV-vis du ligand libre, dans les intervalles [236 – 256] nm et [323 – 348] nm. Ce déplacement prouve à suffisance de l'implication du ligand dans la réaction de complexation. En plus de ces deux bandes d'absorption, sur les spectres des complexes **E₁** et **E₃** sort une bande à 435 nm et 475 nm respectivement. Elle est attribuée à la bande de transfert de charge ligand-métal (TCLM) [20]. Cette bande est absente sur le spectre du complexe **E₂**.

Sur le spectre du complexe [Cu₂(HL_E)(H₂O)₆].2(ClO₄) (**E₂**), apparait dans la zone du visible une bande d'absorption large centrée vers 630 nm, elle est attribuée aux transitions $d \rightarrow d$ au sein d'un ion de cuivre (II) [21, 22]. L'apparition de cette bande, associée à la valeur du moment magnétique effectif de 2,66 MB du complexe, prouve que le complexe **E₂** est un dinucléaire avec un environnement octaédrique autour de chaque ion de cuivre (II) présentant un couplage antiferromagnétique.

Avant de faire l'analyse des données UV-vis et magnétiques du complexe **E₃**, il est bon de relever que le spectre masse du complexe révèle des pics relatifs à des fragments contenant deux ions de cobalt(II). Sur le spectre UV-vis de ce complexe **E₃**, nous observons deux bandes d'absorptions dans zone visible. Elles sont centrées à 534 nm et 960 nm et sont dues aux transitions $d \rightarrow d$ d'un ion de cobalt (II) dans un environnement octaédrique [23-25]. La mesure du moment magnétique effectif de ce complexe donne une valeur qui est de 5,83 MB. Cette valeur sort de l'intervalle 4,7-5,2 MB [26] prévue pour les complexes mononucléaires de cobalt (II) octaédrique. Cet écart peut être dû aux contributions orbitales au sein des ions Co²⁺ [27]. Nous notons aussi qu'elle est inférieure à la valeur attendue pour un complexe dinucléaire de cobalt (II) sans interaction entre les ions de Co(II) (7,74 MB). Cette diminution peut être due à l'interaction antiferromagnétique entre les deux ions de cobalt (II) [28].

Enfin sur le spectre du complexe [Ni₂(HL_E)(H₂O)₆].2(ClO₄) (**E₁**), deux bandes sont repérées à 848 nm et 960 nm. Elles sont dues aux bandes de transition $d \rightarrow d$ d'un ion de nickel (II) à environnement octaédrique [29]. La valeur du moment magnétique effectif de ce complexe vaut 3,83 MB. Cette valeur, corrélée aux données fournies par le spectre de masse suggère un complexe dinucléaire de nickel (II) présentant une interaction antiferromagnétique entre les ions Ni(II).

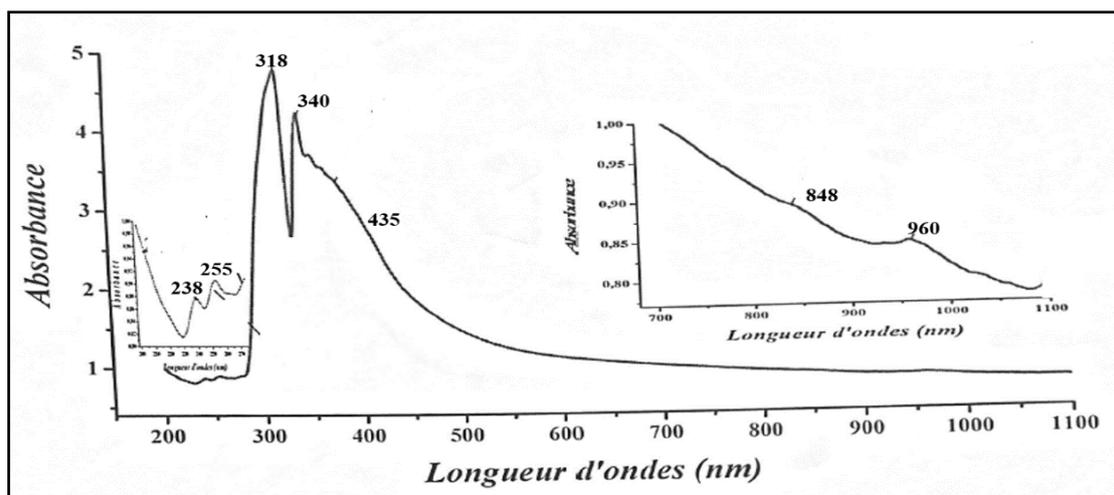


Figure 176 : Spectre UV- visible du complexe $[Ni_2(HL_E)(H_2O)_6] \cdot 2(ClO_4)$ (E_1)

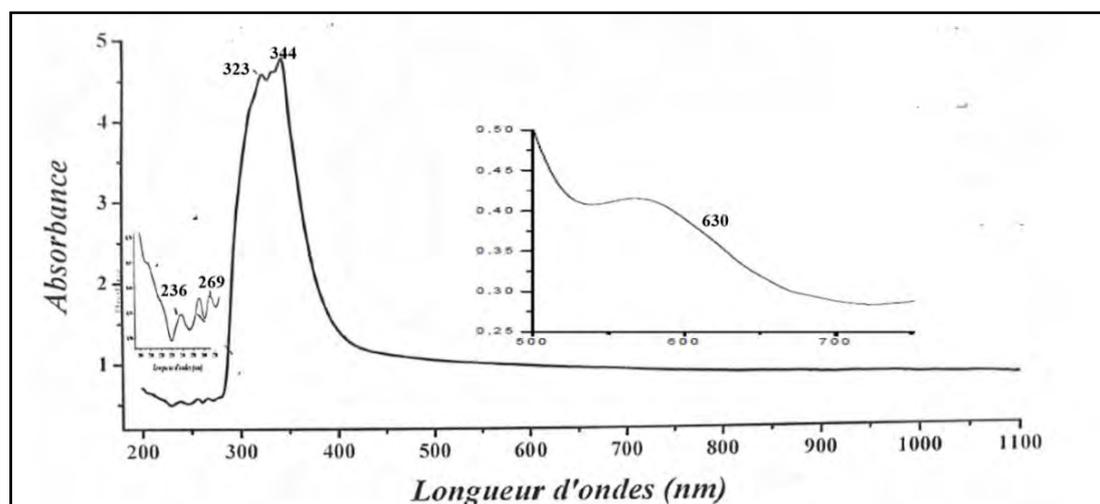


Figure 177 : Spectre UV- visible du complexe $[Cu_2(HL_E)(H_2O)_6] \cdot 2(ClO_4)$ (E_2)

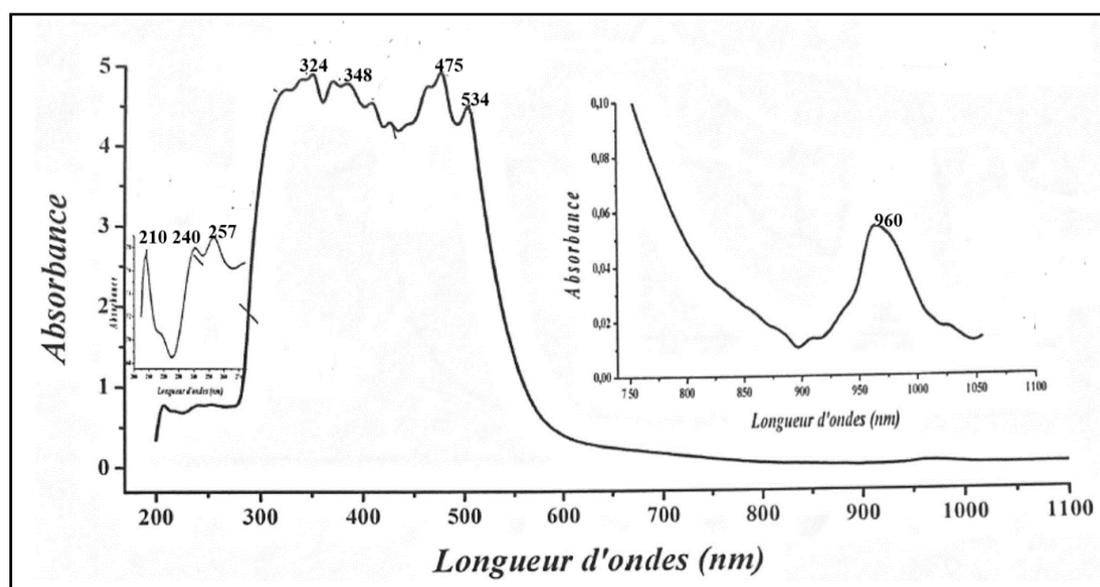


Figure 178 : Spectre UV- visible du complexe $[Ni_2(HL_E)(H_2O)_6] \cdot 2(ClO_4) \cdot n(H_2O)$ (E_3)

III.1.2. Proposition des structures pour les complexes E₁, E₂ et E₃

Les études spectroscopiques, conductimétriques et magnétiques à température ambiante nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Les atomes d'oxygène du groupement carbonyle et d'azote des groupements imines et pyridines participent à la coordination du métal.
- ✓ Les ions perchlorate sont libres.
- ✓ Le ligand est sous forme amide et déprotoné dans tous les complexes.
- ✓ Tous les complexes sont dinucléaires.
- ✓ L'environnement autour des ions Cu(II), Ni(II) et Co(II) dans les complexes E₁, E₂ et E₃ est un octaèdre.

Ces informations nous permettent de proposer les structures suivantes :

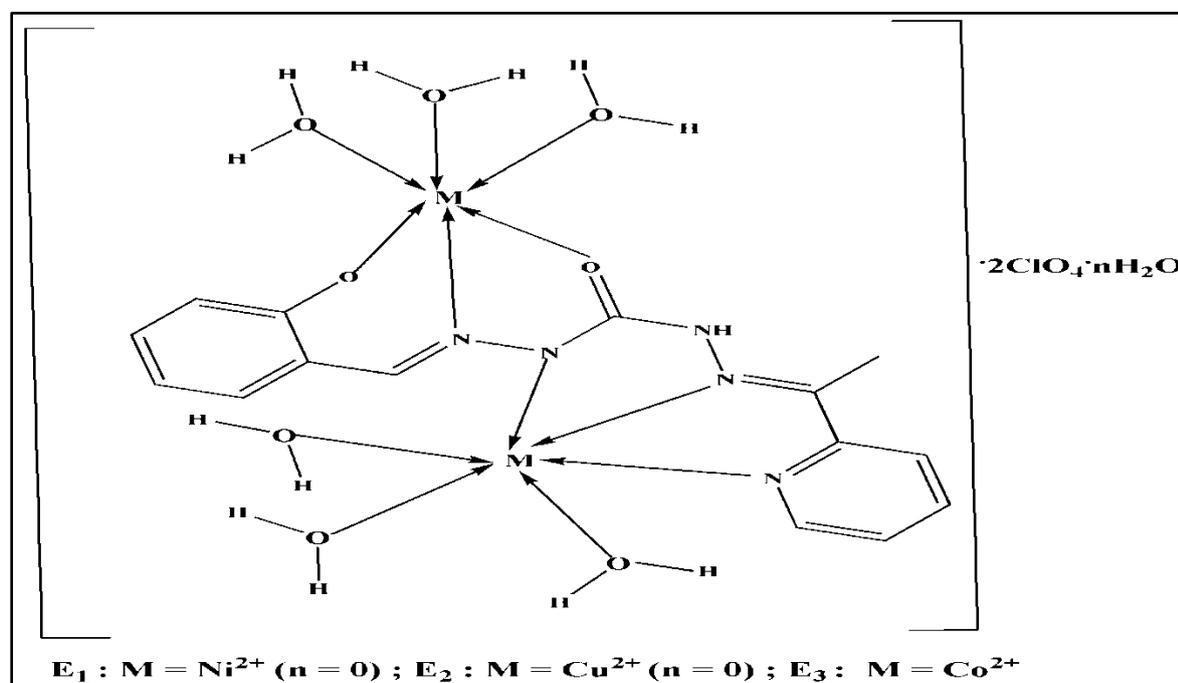


Schéma 42 : Structure proposée des complexes E₁, E₂ et E₃

III.2. Etude des complexes dérivant du ligand H₃L_F

III.2.1. Etudes spectroscopiques, conductimétriques et magnétique à la température ambiante

🌈 Etude par absorption infrarouge

Les principales bandes de vibrations observées sur les spectres des complexes (Fig. 179 à Fig. 182) et celui du ligand sont répertoriées sur le tableau 102.

Tableau 102 : Données infrarouges des complexes du ligand H₃L_F

Composés	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$ imine	$\nu(\text{C}=\text{N})\text{py} +$ $\nu(\text{C}=\text{C})\text{py}$	$\nu(\text{O}-\text{H})\text{Ar}$	$\nu(\text{O}-\text{H})$ de H ₂ O et $\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{ClO}_4)$
H₃L_F	1671	1616	1573 - 1468	3245	-----	1249	-----
(F₁)	-----	1598 et 1564	1489 – 1443	-----	3174 - 3521	1301, 1203 et 1261	1099 et 620
(F₂)	1639	1573	1512 -1468	-----	3198 - 3506	1178 et 1261	1095 et 620
(F₃)	1652	1571	1518 – 1468	-----	3218 - 3564	1195 et 1252	1073 et 619
(F₄)	1626	1598	1552– 1434	-----	3261 - 3398	1187 et 1246	1077 et 619

La comparaison des données infrarouges du ligand H₃L_F et celles des complexes montre que le ligand est sous forme amide dans les complexes F₂, F₃ et F₄ tandis qu'il a subi une iminolisation dans le complexe F₁. Ceci est confirmé par la présence de la bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ du ligand sur les spectres des complexes F₂, F₃ et F₄ et son absence sur le spectre du complexe F₁ concomitamment à l'apparition de deux nouvelles bandes sur le spectre du complexe (F₁) à 1301 cm⁻¹ [30, 31] et 1598 cm⁻¹ qui, sont attribuées respectivement aux vibrations $\nu(\text{C}-\text{O})$ et $\nu(\text{C}=\text{N})$ de la forme iminol du ligand. La bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ est repérée entre 1626 et 1652 cm⁻¹ sur les spectres des complexes alors qu'elle pointait à 1671 cm⁻¹ sur celui du ligand libre. Le déplacement de cette bande peut être dû à la coordination de l'atome d'oxygène du groupement carbonyle du ligand avec les ions métalliques Ni(II), Zn(II) et Co(II) respectivement dans les complexes F₂, F₃ et F₄. Nous remarquons également un glissement vers les basses fréquences des bandes de vibrations $\nu(\text{C}=\text{N})$ imine, $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{Ar-OH}}$, $\nu(\text{C}=\text{N})\text{py}$ et $\nu(\text{C}=\text{C})\text{py}$ du ligand dans les complexes. Elles sortent respectivement dans les intervalles [1571 – 1598] cm⁻¹, [1178 – 1203] cm⁻¹ et [1434 – 1552] cm⁻¹ sur les spectres des complexes. Ces bandes sont repérées respectivement à 1616 cm⁻¹, 1249 cm⁻¹ et dans l'intervalle [1468 – 1573] cm⁻¹ sur le spectre du ligand. Ce glissement est une preuve de la participation des atomes d'azote des groupements imines [32, 33] et pyridines et de l'atome d'oxygène phénolique [34, 35] du ligand à la coordination des ions métalliques.

Nous observons une bande large centrée à 3367 cm⁻¹ attribuable à la somme des bandes de vibration de valence $\nu(\text{N}-\text{H})$ et $\nu(\text{O}-\text{H})$ des molécules d'eau [5, 36 -38]. La bande de vibration centrée à vers 820 cm⁻¹ sur le spectre de tous les complexes est assignée à la vibration de déformation $\delta(\text{OH}_2)$ de la molécule d'eau liée. Elle peut témoigner de la coordination de la molécule d'eau aux ions métalliques [39]. Les bandes repérées dans les intervalles [1073 – 1099] cm⁻¹ et [618 – 620] cm⁻¹ sur tous les spectres des complexes

montrent la présence des perchlorates libres. Elles sont attribuées respectivement aux vibrations $\nu_{as}(\text{ClO}_4)$ (ν_3) et $\delta_{as}(\text{ClO}_4)$ (ν_4) d'un perchlorate tétraédrique.

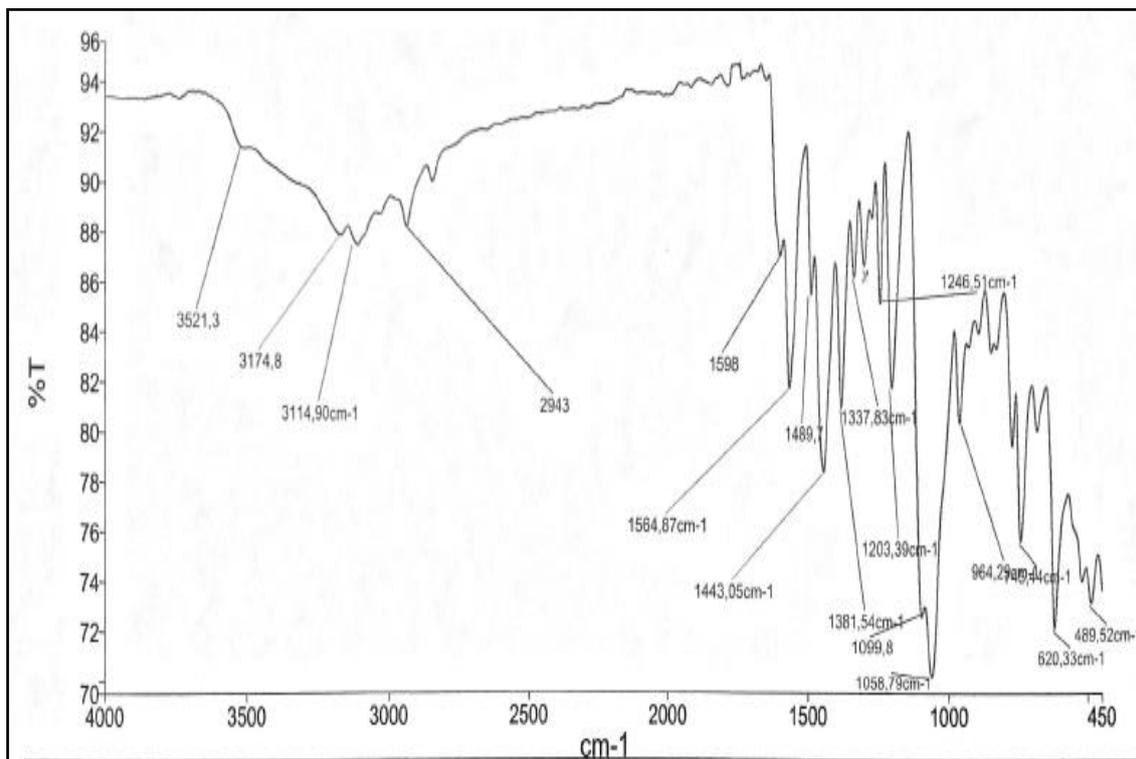


Figure 179 : Spectre infrarouge du complexe $[\text{Cu}_2(\text{HL}_F)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]_2 \cdot 2(\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (F_1)

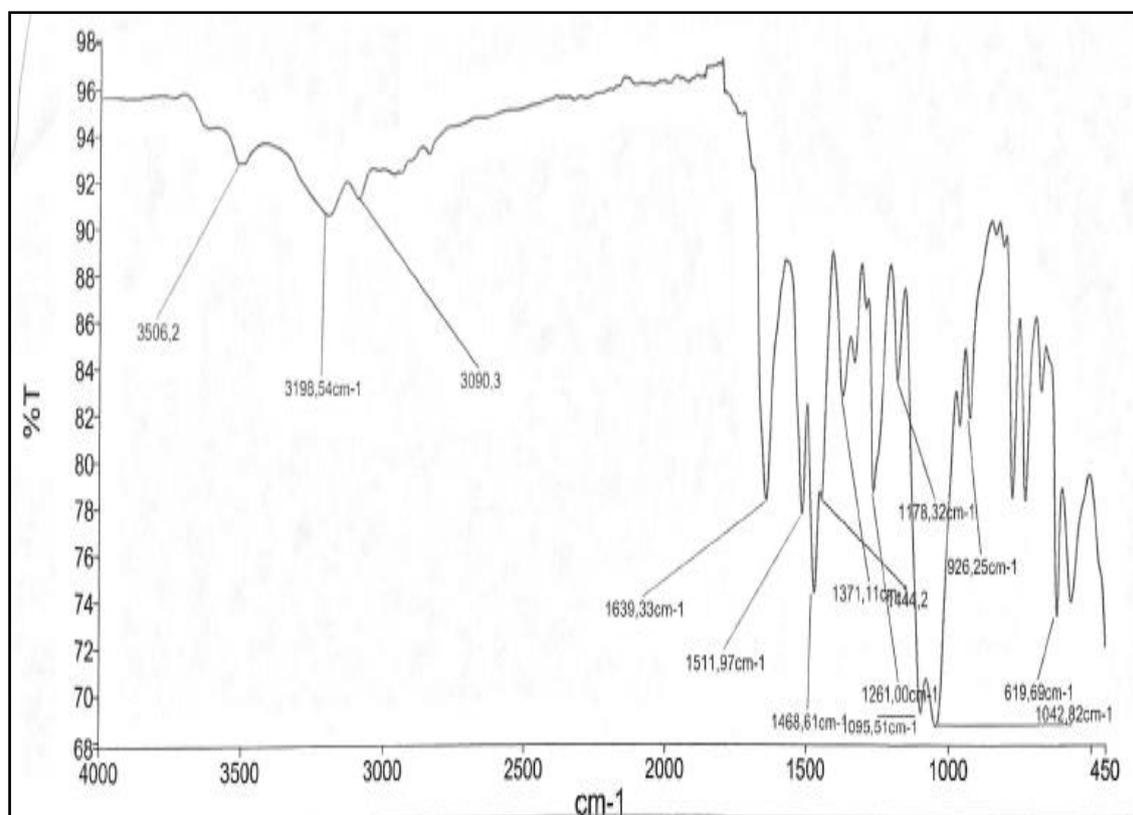


Figure 180 : Spectre infrarouge du complexe $[\text{Ni}_2(\text{HL}_F)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2(\text{ClO}_4)$ (F_2)

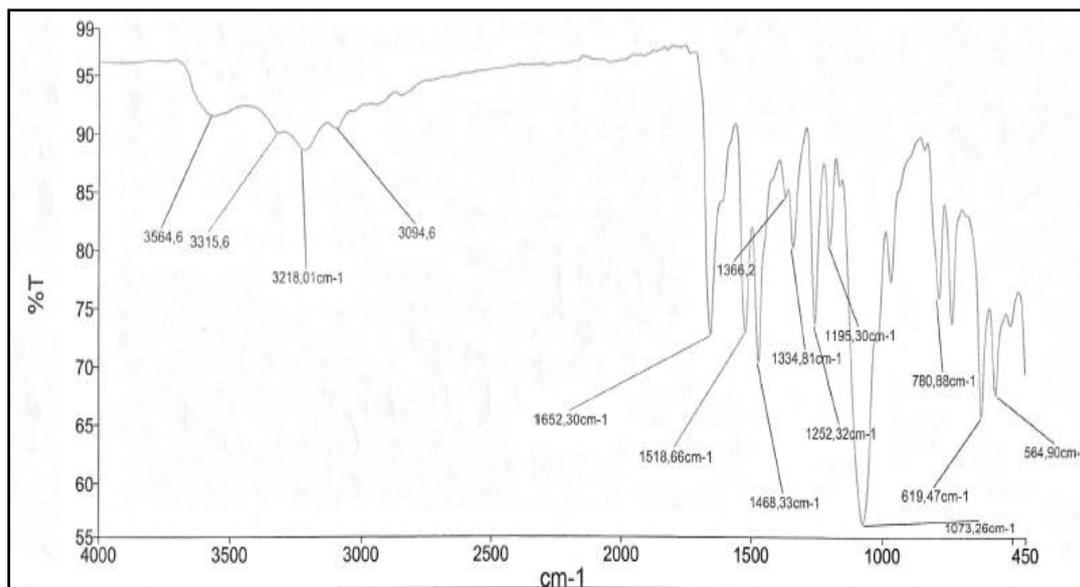


Figure 181 : Spectre infrarouge du complexe $[Zn_2(HL_F)(H_2O)_2] \cdot 2(ClO_4)$ (F_3)

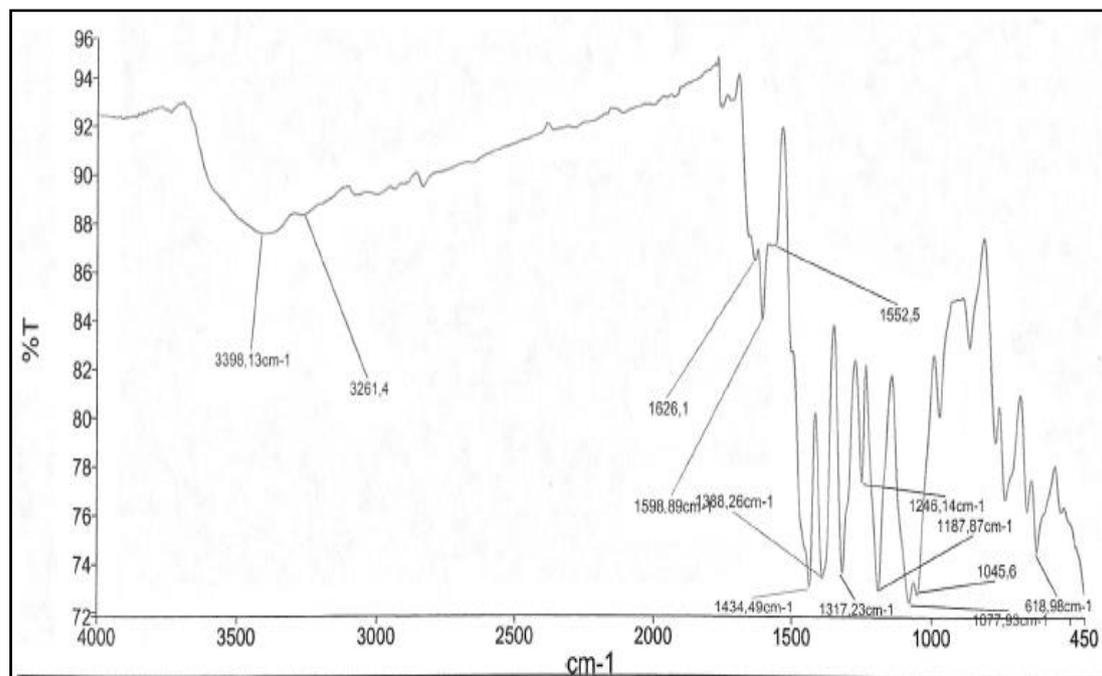


Figure 182 : Spectre infrarouge du complexe $[Co_2(HL_F)(H_2O)_6] \cdot 2(ClO_4)_2$ (F_4)

🚦 Etude conductimétrique

Les valeurs de la conductivité molaire des solutions millimolaires de DMF des complexes du ligand H₃L_F sont consignées dans le tableau 103. Elles indiquent selon Geary [40] que tous les complexes sont des électrolytes de type 2 : 1 aussi bien pour les mesures prises sur les solutions fraîchement préparées et que celles vieilles de quinze jours. De ce comportement on conclut à la stabilité des complexes en solution dans le DMF et à l'existence de deux ions perchlorate libres dans la structure des complexes.

Tableau 103 : Données conductimétriques des complexes du ligand H₃L_F

Complexes	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹) fraiche	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹) après 15 jours	Electrolyte
[Cu ₂ (HL _F)(H ₂ O)Cl] ₂ ·2(ClO ₄)·H ₂ O(F ₁)	154,4	158,2	2 : 1
[Ni ₂ (HL _F)(H ₂ O) ₆] ₂ ·2(ClO ₄) (F ₂)	164,3	170,5	2 : 1
[Zn ₂ (HL _F)(H ₂ O) ₆] ₂ ·2(ClO ₄) (F ₃)	169,2	170,7	2 : 1
[Co ₂ (HL _F)(H ₂ O) ₆] ₂ ·2(ClO ₄) (F ₄)	175,9	178,2	2 : 1

Etude UV-visible et mesure magnétique à la température ambiante

Les données des spectres UV –visible et magnétiques à température ambiante des complexes du ligand H₃L_F sont répertoriées dans le tableau 104.

Tableau 104 : Données UV – visible et magnétique à température ambiante des complexes obtenus avec le ligand H₃L_F

Composé	Longueur d'onde (nm)	Attributions	μ_{eff} (MB)
[Cu ₂ (HL _F)(H ₂ O)Cl] ₂ ·2(ClO ₄)·H ₂ O (F ₁)	222 - 256	$\pi \rightarrow \pi^*$	3,32
	360	$n \rightarrow \pi^*$	
	523	$d \rightarrow d$	
[Ni ₂ (HL _F) ₂] ₂ ·2(ClO ₄)·n(H ₂ O) (F ₂)	220 - 254	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,52
	335	$n \rightarrow \pi^*$	
	402	TCLM	
	852 et 960	$d \rightarrow d$	
[Zn ₂ (HL _F) ₂] ₂ ·2(ClO ₄)·n(H ₂ O) (F ₃)	225 – 255	$\pi \rightarrow \pi^*$	-
	318 - 354	$n \rightarrow \pi^*$	
	405	TCLM	
[CO ₂ (HL _F) ₂] ₂ ·2(ClO ₄)·n(H ₂ O) (F ₄)	220 – 256	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,95
	320	$n \rightarrow \pi^*$	
	402	TCLM	
	745, 840 et 960	$d \rightarrow d$	

Sur le spectre UV – visible de tous les complexes (**Fig. 183** à **Fig. 186**), nous notons la présence des absorptions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ du ligand. Elles sont repérées respectivement dans les régions [220 – 256] nm et [318 – 360] nm. La bande de transfert de charge ligand - métal est repérée entre 402 et 405 nm sur les spectres des complexes **F**₂, **F**₃ et **F**₄. Elle est absente sur le spectre du complexe **F**₁. En plus de ces transitions intra ligand, nous repérons une bande d'absorption centrée à 523 nm sur le spectre du complexe **F**₁. Elle est attribuée à une

transition d→d, de type ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$, d'un ion Cu(II) dans un environnement plan carré [41 -43].

La mesure de la susceptibilité magnétique à température ambiante de ce complexe donne une valeur de 3,32 MB pour le moment magnétique effectif. Cette valeur est supérieure à celle attendue pour un ion de Cu(II) qui est de l'ordre de 1,73 MB [28]. Elle révèle le caractère polynucléaire du complexe de cuivre (II).

Sur le spectre UV – visible du complexe F₂, deux absorptions sont repérées dans la zone des faibles nombres d'onde à 852 nm et 960 nm. Elles correspondent aux bandes de transition d→d d'un ion de nickel (II) dans un environnement octaédrique [44]. La valeur du moment magnétique effectif de ce complexe égal à 3,87 MB est supérieure à 2,83 MB attendu pour un complexe mononucléaire de nickel (II). L'absence de la bande d→d sur le spectre du complexe F₃ prouve la configuration d¹⁰ de l'ion Zn(II). La mesure du moment magnétique de ce complexe révèle la nature diamagnétique de ce complexe.

Sur le spectre UV du complexe F₄, nous observons dans la région des faibles fréquences deux bandes à 735 nm et 960 nm. Elles sont dues aux transitions d→d d'un ion de cobalt (II) dans un environnement octaédrique [45]. Le moment magnétique effectif du complexe égal à 5,95 MB sort de l'intervalle 4,7-5,2 MB [46] prévu pour les complexes mononucléaires de cobalt (II) à géométrie octaédrique. Ceci permet de conclure à un complexe polynucléaire de cobalt (II).

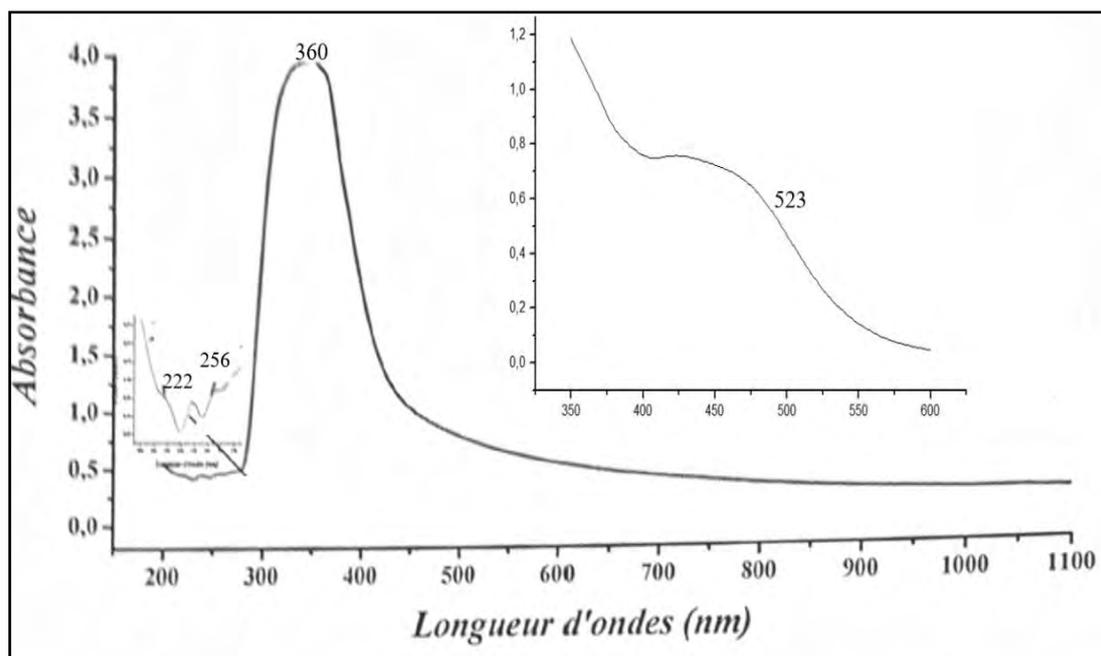


Figure 183 : Spectre UV-visible du complexe $[Cu_2(HL_F)(H_2O)Cl]_2 \cdot 2(ClO_4) \cdot H_2O$ (F₁)

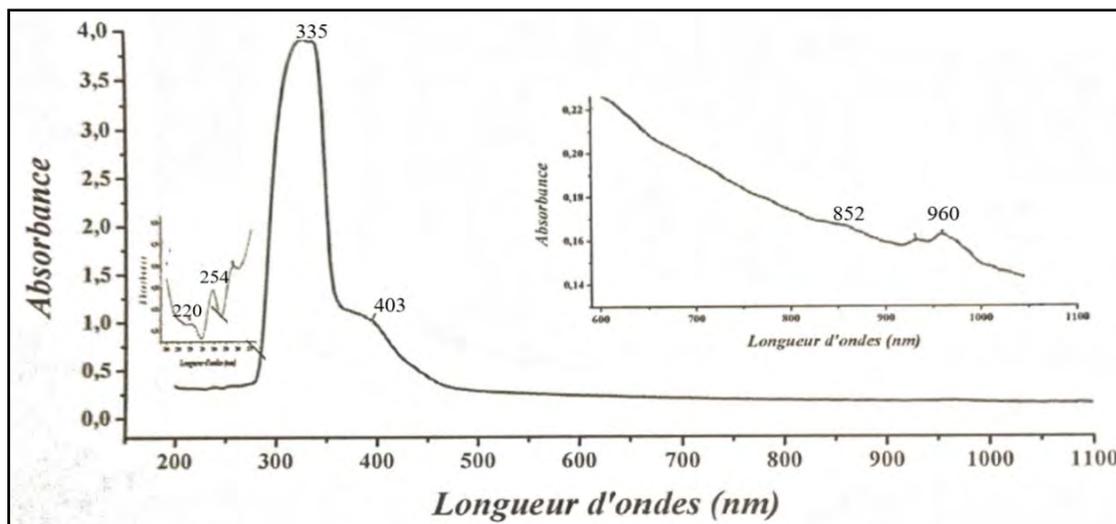


Figure 184 : Spectre UV-visible du complexe $[Ni_2(HLF)(H_2O)_6] \cdot 2(ClO_4)_2 \cdot n(H_2O)$ (F_2)

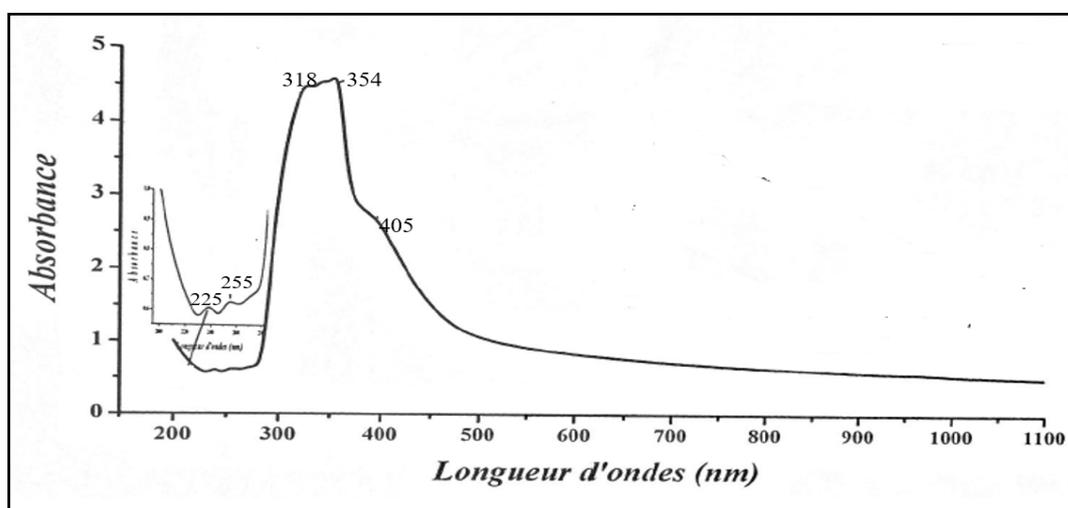


Figure 185 : Spectre UV-visible du complexe $[Zn_2(HLF)_2] \cdot 2(ClO_4) \cdot n(H_2O)$ (F_3)

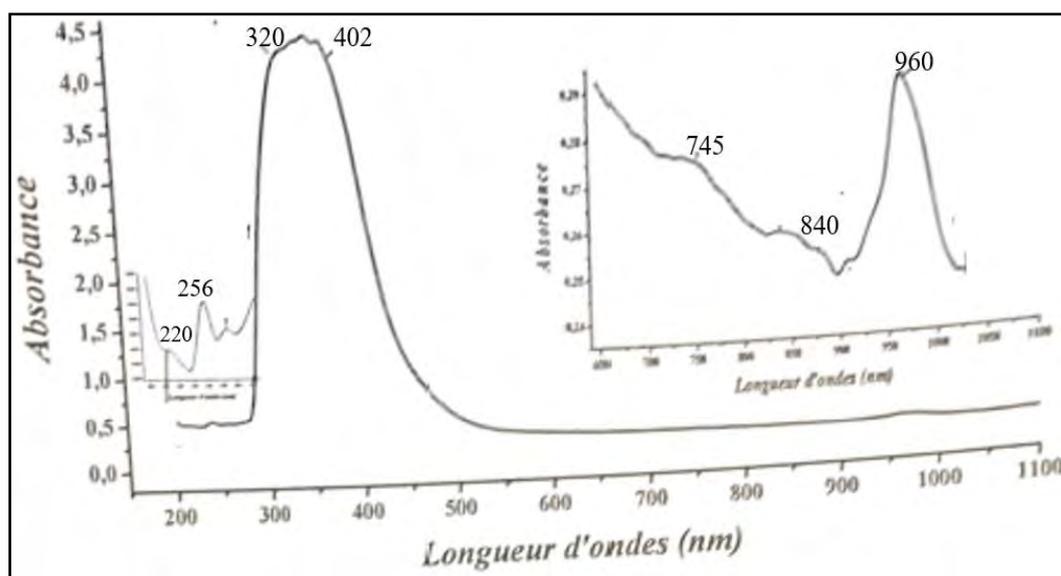


Figure 186 : Spectre UV-visible du complexe $[Co_2(HLF)_2] \cdot 2(ClO_4) \cdot n(H_2O)$ (F_4)

III.2.2. Etude cristallographique du complexe [Cu₂(HL_F)(H₂O)Cl]₂·2(ClO₄)·H₂O

L'analyse par diffraction des rayons X montre que le complexe cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace P-1. Les paramètres de la maille sont : a = 8,06996(3) Å, b = 9,6648(3) Å, c = 14,879(3) Å, α = 74,417(2) °, β = 77,406(3) ° et γ = 79,270(2) ° (Tab. 105).

Tableau 105 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe [Cu₂(HL_F)(H₂O)Cl]₂·2(ClO₄)·H₂O (F₁)

Formule brute	C ₁₆ H ₁₉ Cl ₂ Cu ₄ N ₅ O ₉
Masse molaire (g \ mol)	623,34
Radiation (Mo Kα) λ (Å)	0,71073
Température (K)	293(2)
Forme	Prisme
Dimension du cristal (mm ³)	0,32 × 0,12 × 0,02
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a ; b ; c (Å)	8,0696(3) ; 9,6648(3); 14,8797(4)
α ; β ; γ (°)	74,417(2) ; 77,406(3) ; 79,270(2)
Volume (Å ³)	1080,83(6)
Z	2
ρ _{calc} (g /cm ³)	1,915
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	2,276
F(000)	628,0
Angle θ pour la collecte	5,824 à 58,374
Indices h, k, l	-9 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 19
Nombre de réflexions collectées	16227
Nombre de réflexions Indépendant	4694
R _{int}	0,0354
Données/restriction/paramètres	4694/0/331
GOF	1,043
Indices finaux R [I>2σ (I)]	R ₁ = 0,0383, wR ₂ = 0,0945
Indices R (pour toutes données)	R ₁ = 0,0474, wR ₂ = 0,1014

La structure cristalline révèle un complexe tétranucléaire centrosymétrique constitué de deux unités dinucléaires reliées par deux ponts μ -Cl. Chaque entité dinucléaire est composée de deux ions de cuivre (II), d'une molécule du ligand, d'un ion chlorure, d'une molécule d'eau coordinante, d'une demi-molécule d'eau de recristallisation et d'un ion perchlorate qui assure la neutralité électrique.

Le ligand a subi une énoisation puis une didéprotonation lors de sa coordination avec les ions de Cu(II). Il est hexadentate et se lie au métal par ses deux atomes d'azote des groupements imines, d'un atome d'azote pyridinique, d'un atome d'oxygène phénolique et d'un atome d'oxygène du groupement carbonyle. Les ions Cu1(II) et Cu1ⁱ(II) sont logés dans le site de coordination N₃Cl₂ alors que les ions Cu2(II) et Cu2ⁱ(II) sont situés dans le site de coordination NO₃. La sphère de coordination autour des ions Cu1(II) et Cu1ⁱ(II) est complétée par des ions chlorure tandis que celle autour des ions Cu2(II) et Cu2ⁱ(II) par une molécule d'eau (*Fig. 184*).

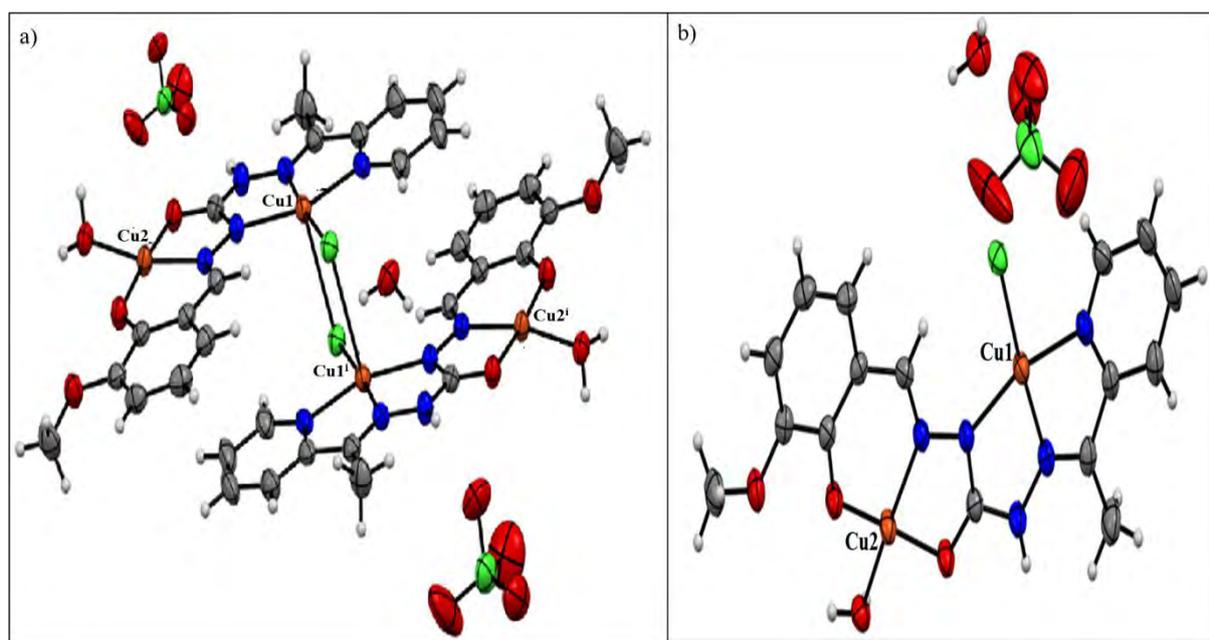


Figure 187 : (a) Structure cristalline du complexe tétranucléaire $[Cu_2(HL_F)(H_2O)Cl]_2 \cdot 2(ClO_4) \cdot H_2O$ b) Structure cristalline de l'entité dinucléaire $[Cu_2(HL_F)(H_2O)Cl] \cdot (ClO_4) \cdot 0,5H_2O$

Les ions chlorure pontants forment avec les ions Cu1 (II) et Cu1ⁱ(II) un rectangle (*Fig. 188*) dont la longueur, la largeur et la diagonale sont respectivement égales à 2,9428 Å, 2,243 Å et 3,678 Å. Les angles de liaison Cu—Cl—Cu et Cl—Cu—Cl valent respectivement 89,29 ° et 90,71 °. Ils sont différents de celui d'un rectangle parfait. Ceci indique que le rectangle est déformé.

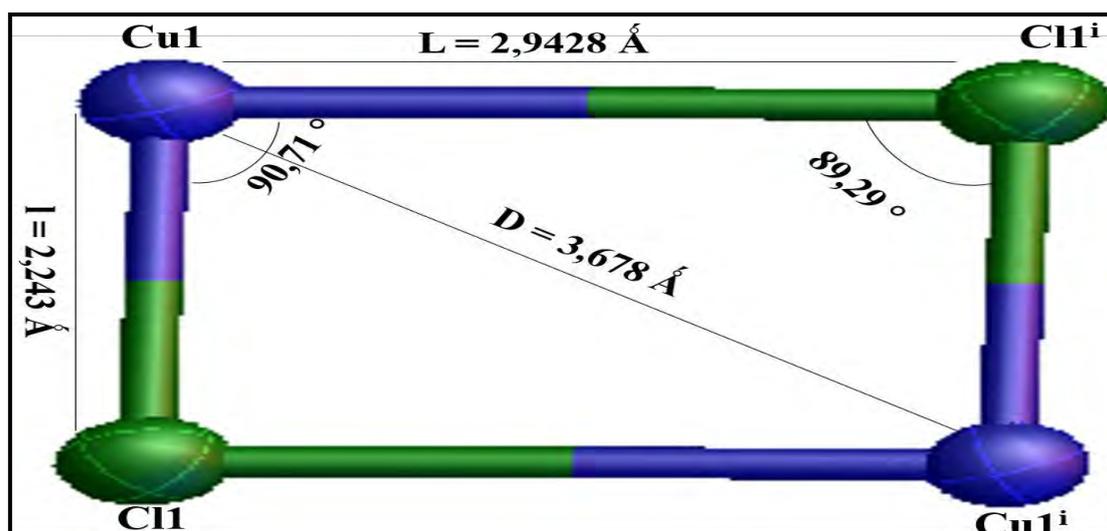


Figure 188 : Cycle à quatre formé par les ions Cu1(II), Cu1ⁱ(II) et les ions chlorure pontants pour le complexe F₁

Dans l'entité dinucléaire, les angles de liaison autour de l'ion Cu1(II) pentacoordiné sont : N1—Cu1—Cl1 = 95,92 (8) °, N2—Cu1—N1 = 79,08 (11) °, N2—Cu1—N1 = 78,87 (10) ° et N4—Cu1—Cl1 = 105,96 (7), N2—Cu1—Cl1 = 174,83 (8) ° et N1—Cu1—N4 = 157,25 (11) °. Pour le Cu2(II) tétracoordiné nous avons : O1—Cu2—O4 = 89,72 (9), O2—Cu2—O4 = 93,04 (10) °, O2—Cu2—N5 = 95,96 (10) °, N5—Cu2—O1 = 82,11 (10) °, O2—Cu2—O1 = 174,19 (10) ° et N5—Cu2—O4 = 167,64 (10) ° (**Tab. 107**). En additionnant les valeurs des angles équatoriaux autour des ions Cu1(II) et Cu2(II), on trouve respectivement 359,83 ° et 360,83. Ces valeurs très proches de 360 ° montrent que les plans de base autour du Cu1(II) et Cu2(II) sont formés respectivement par les atomes N1, N2, N4, Cl1 et O1, O2, O4, N5. L'environnement autour de l'ion Cu2(II) est plan carré tandis que celui autour de Cu1(II) est pyramidal à base carrée. Pour ce dernier la position axiale est occupée par l'atome de chlore Cl1ⁱ (**Fig. 187**).

Pour élucider la géométrie autour des ions Cu²⁺, nous avons fait appel à l'indice de distorsion ou paramètre de tétragonalité noté τ_4 . Il est défini par l'expression suivante $\tau_4 = [360 - (\alpha + \beta) / 143]^\circ$ avec α et β les angles les plus grands autour de l'ion métallique. Deux géométries peuvent être définies à partir de la valeur de τ_4 [47].

- ❖ Si $\tau_4 = 1$, la géométrie autour de l'ion métallique est un tétraèdre parfait.
- ❖ Si $\tau_4 = 0$, la géométrie autour de l'ion métallique est un plan carré parfait.

Pour ce complexe les valeurs de τ_4 sont dans l'intervalle [0,13 ; 0,2]. Elles sont très proches de zéro et indiquent une géométrie plane carrée déformée autour des ions Cu₂(II) et Cu₂ⁱ(II) [48 -52] (**Fig. 189**). Cette déformation est confirmée par la déviation des angles autour de Cu₂(II) et Cu₂ⁱ(II) par rapport aux valeurs 90 ° et 180 ° attendues pour un plan carré parfait.

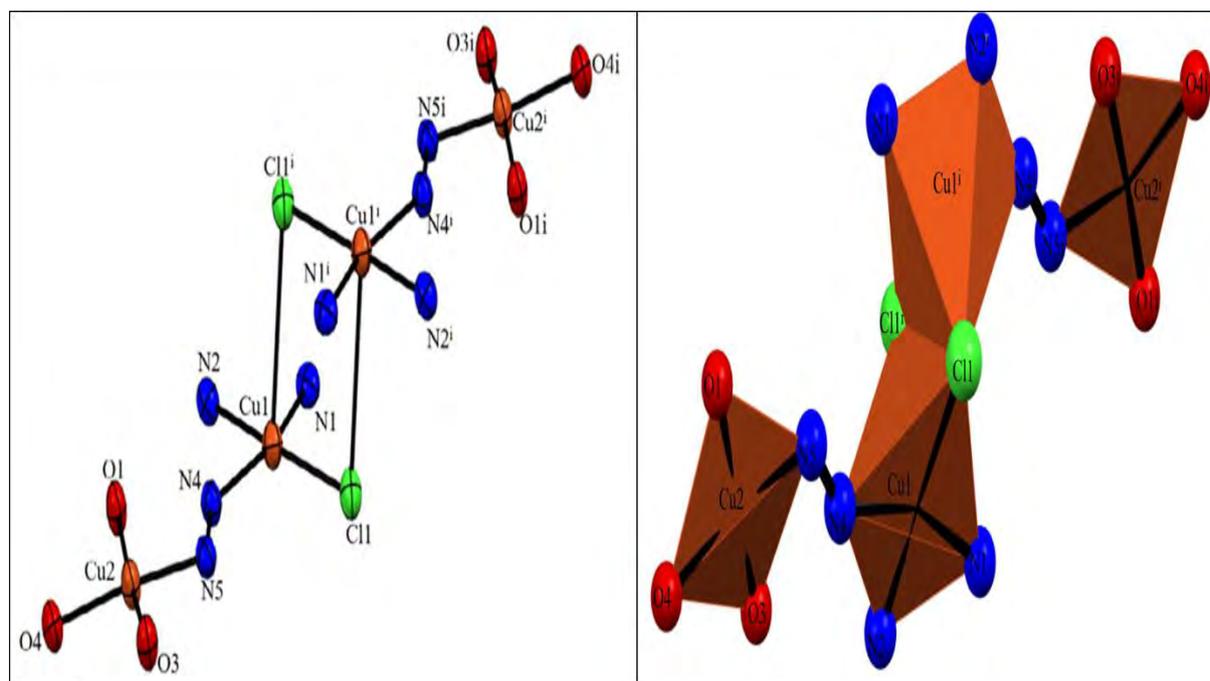


Figure 189 : Polyèdre de coordination autour des ions de cuivre (II) du complexe F_1

Tableau 106 : Angles de liaisons en (°) pour la structure du complexe F_1

N1—Cu1—Cl1	95,92 (8)	O1—Cu2—O4	89,72 (9)
N1—Cu1—N4	157,25 (11)	O2—Cu2—O1	174,19 (10)
N2—Cu1—Cl1	174,83 (8)	O2—Cu2—O4	93,04 (10)
N2—Cu1—N1	79,08 (11)	O2—Cu2—N5	95,96 (10)
N2—Cu1—N4	78,87 (10)	N5—Cu2—O1	82,11 (10)
N4—Cu1—Cl1	105,96 (7)	N5—Cu2—O4	167,64 (10)

Les distances interatomiques autour des ions Cu(II) sont : Cu1—Cl1 = 2,2430 (8) Å, Cu1—Cl1ⁱ = 2,9428 (8) Å, Cu1—N1 = 2,022 (2) Å, Cu1—N2 = 1,953 (3) Å, Cu1—N4 = 2,022 (2) Å, Cu2—O1 = 1,932 (2) Å, Cu2—O2 = 1,859 (2) Å, Cu2—O4 = 1,982 (2) Å et Cu2—N5 = 1,928 (2) Å (**Tab. 107**). Les distances interatomiques Cu1—N2, Cu2—O2 et Cu2—N5 sont proches de celles rapportées par Delahaye et coll., [53] et Thiam et coll., [54] pour des complexes de cuivre (II) plans carrés. Les deux ions Cu(II)

et Cu₂(II) sont reliés par un pont μ -N₄—N₅ avec distance moyenne de 3,950 Å. La longueur de la liaison O₁—C₈ trouvée dans le complexe est égale 1,271 (4) Å. Nous notons un allongement de cette liaison par rapport à sa longueur dans le ligand libre qui est de l'ordre 1,229(4) Å. Ceci confirme l'iminoisation du ligand lors de sa coordination avec les ions Cu(II). Pour les liaisons O₂—C₁₅(phénol) et N₄—C₈ nous avons une diminution de la longueur de la liaison après coordination du ligand. Elles valent respectivement 1,322 (4) Å et 1,334 (4) Å dans le complexe alors qu'elles étaient respectivement 1,3584 (19) Å et 1,3593(17) Å dans le ligand libre. Ceci peut être dû à la déprotonation et à la forme iminol du ligand.

Tableau 107 : Distances interatomiques en (Å) pour la structure du complexe F₁

Liaisons	Distances	Liaisons	Distance
Cu1—C11	2,2430 (8)	Cu2—O1	1,932 (2)
Cu1—N1	2,022 (2)	Cu2—O2	1,859 (2)
Cu1—N2	1,953 (3)	Cu2—O4	1,982 (2)
Cu1—N4	2,022 (2)	Cu2—N5	1,928 (2)
O1—C8	1,271 (4)	N2—N3	1,365 (4)
O2—C15	1,322 (4)	N2—C6	1,294 (4)
O3—C14	1,370 (4)	N3—C8	1,360 (4)
O3—C16	1,422 (4)	N4—N5	1,399 (3)
N4—C8	1,334 (4)	N5—C9	1,281 (4)

Sur la figure 190, nous observons des liaisons hydrogène intermoléculaires de types O...H—O et O...H—N qui s'établissent d'une part entre la molécule d'eau liée (donneur de proton) et celle libre (accepteur de proton) et d'autre part entre l'atome d'oxygène de l'ion perchlorate et l'hydrogène lié à l'azote hydrazino (N₃) respectivement. Ces liaisons hydrogène intermoléculaires assurent la stabilité de la structure cristalline du complexe et le développement des molécules dans le réseau cristallin. Dans le réseau cristallin, les perchlorates libres sont alignés et l'arrangement des motifs conduit à une architecture multi-étages (*Fig. 191*).

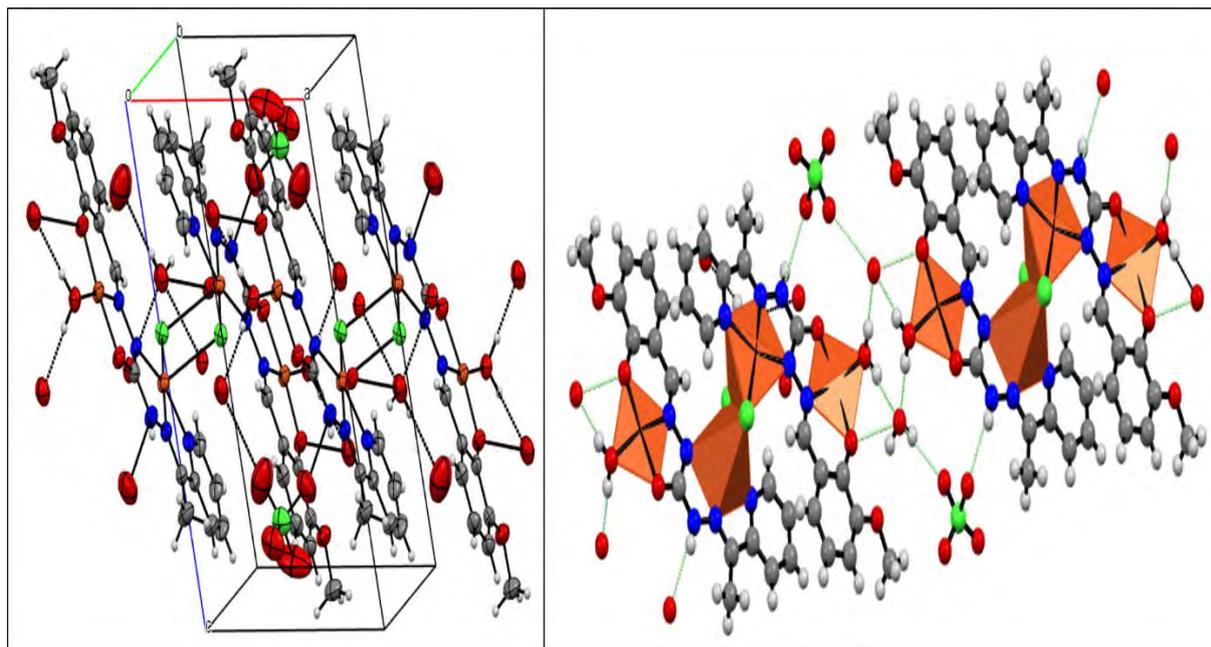


Figure 190 : Liaisons hydrogène intermoléculaires au sein du complexe F₁

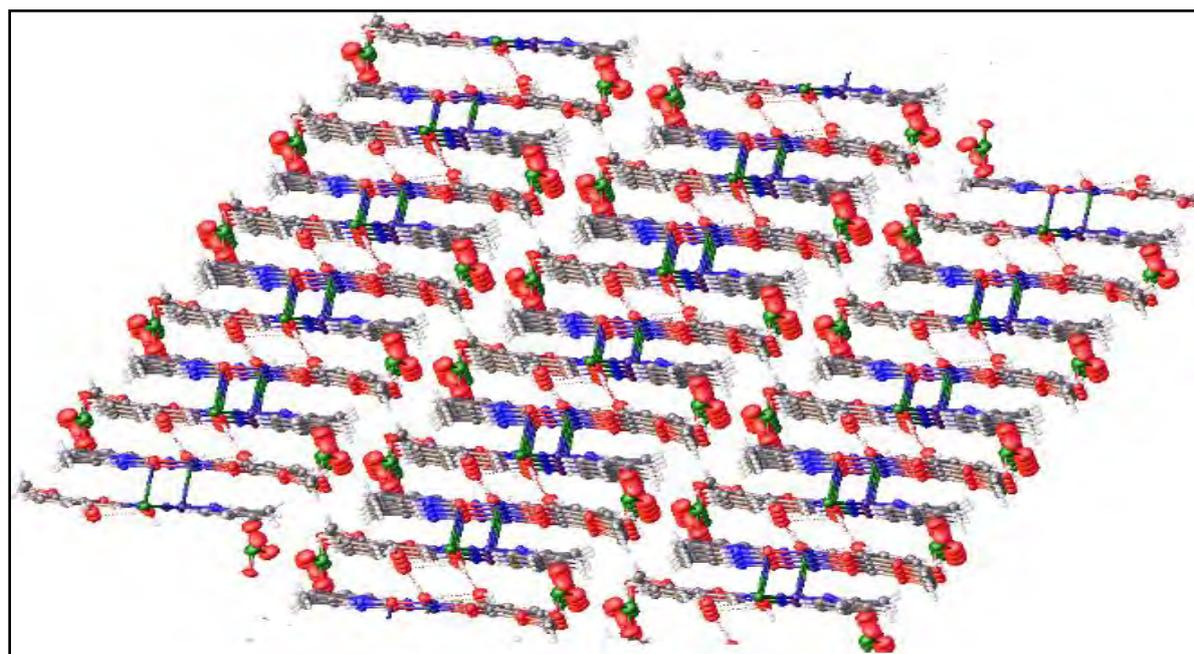


Figure 191 : Architectures multi-étage de la structure supramoléculaire du complexe F₁

III.2.3. Etude des propriétés magnétiques du complexe F₁

La courbe de variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température dans l'intervalle 2-300 K en présence d'un champ magnétique de 1000 Oe est représentée sur la figure 192. La valeur de $\chi_M T$ à la température ambiante est de $1,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Elle est inférieure à celle attendue pour quatre ions Cu(II) isolés magnétiquement ($1,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Lorsqu'on abaisse la température le produit $\chi_M T$ décroît et tend vers $0,23 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ à 2 K. Cette décroissance

indique l'existence d'une interaction antiferromagnétique au sein de notre complexe. Elle est confirmée par l'allure de la courbe de la susceptibilité en fonction de la température (**Fig. 193**). En effet la présence d'un maximum sur la courbe $\chi_M = f(T)$ est la caractéristique d'une forte interaction antiferromagnétique. La valeur de la constante de couplage calculée à partir de la relation $\frac{J}{KT_{max}} = 1,599$, est égale à -50 cm^{-1} .

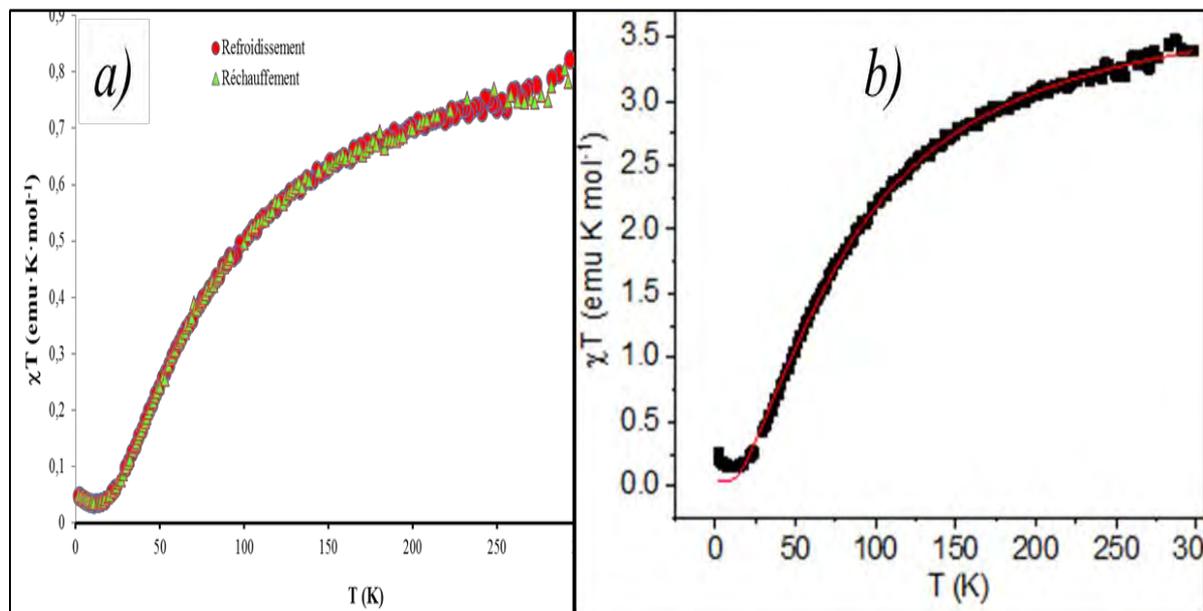


Figure 192 : Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour le complexe F_1

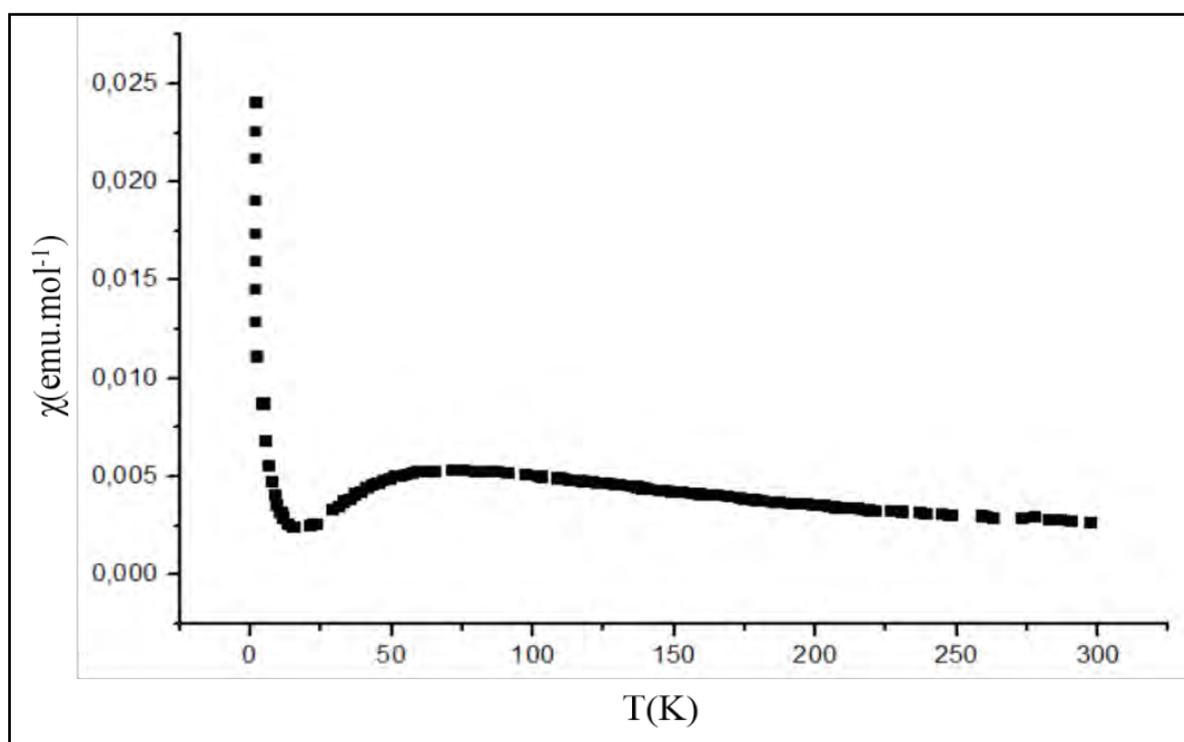


Figure 193 : Variation de la susceptibilité magnétique χ_M en fonction de la température pour le complexe F_1

Dans le but de trouver une expression analytique permettant d'expliquer les propriétés magnétiques nous avons effectué une modélisation de la courbe χ_{MT} en fonction de T. La corrélation entre la courbe expérimentale et la courbe théorique est obtenue pour les valeurs de la constante de couplage $J_{1-2; 3-4} = -50,6 \text{ cm}^{-1}$; $J_{2-3} = 14,4 \text{ cm}^{-1}$ et du rapport gyromagnétique $g = 2,0968$. Nous remarquons qu'on a une interaction antiferromagnétique entre les centres Cu1(II) et Cu2(II) d'une part et Cu3(II) et Cu4(II) d'autre part. Une interaction ferromagnétique est décelée entre les ions Cu2(II), Cu3(II). La structure cristalline du composé montre que les centres magnétiques Cu1(II) et Cu2(II) et Cu3(II), Cu4(II) sont reliés par un pont hydrazine μ -N-N. Ces différents centres sont situés sur un même plan avec une distance moyenne de 4,823 Å. Ceci permet un recouvrement entre les orbitales entraînant une interaction antiferromagnétique. Les cuivres Cu2(II) et Cu3(II) sont reliés par deux chlorures avec un angle dièdre et de pontage qui valent respectivement 177 ° et 89,29 °. La distance entre les ions Cu2(II), Cu3(II) est de 3,678 Å. Ces valeurs entraînent un couplage ferromagnétique. En effet le comportement global de notre molécule est antiferromagnétique ($J_{1-2; 3-4} > J_{23}$).

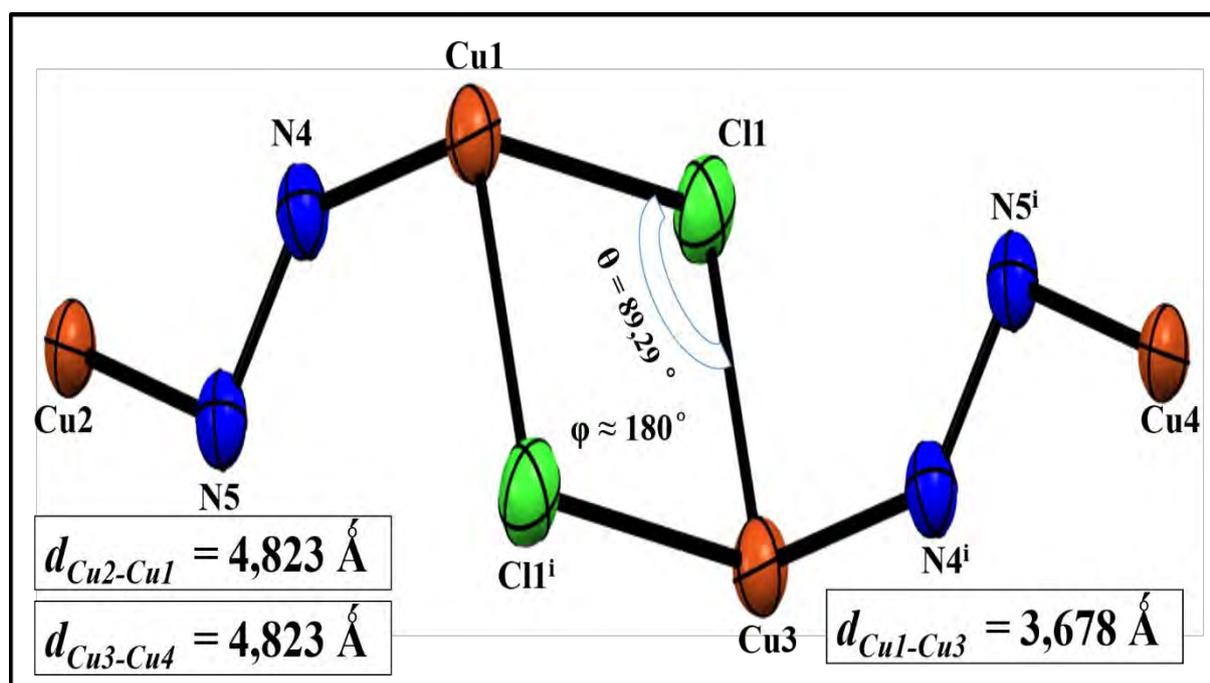


Figure 194 : Distances intermétalliques, angle pontage (θ) et angle dièdre (ϕ) pour le complexe F_1

La valeur de χ_{MT} à 2 K est égale à $0,23 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Cette valeur s'explique par le peuplement du niveau issu du couplage ferromagnétique à basse température.

Dans le but d'élucider le comportement magnétique à basse température, nous avons enregistré la courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique extérieur entre 0 et 8 kOe (**Fig. 195**). L'allure de la courbe montre une augmentation de l'aimantation avec le champ appliqué. La saturation est obtenue à 0,1 Nβ pour des champs appliqués supérieurs à 6000 Oe. Elle confirme l'existence de couplage antiferromagnétique et une interaction magnétique entre chaîne.

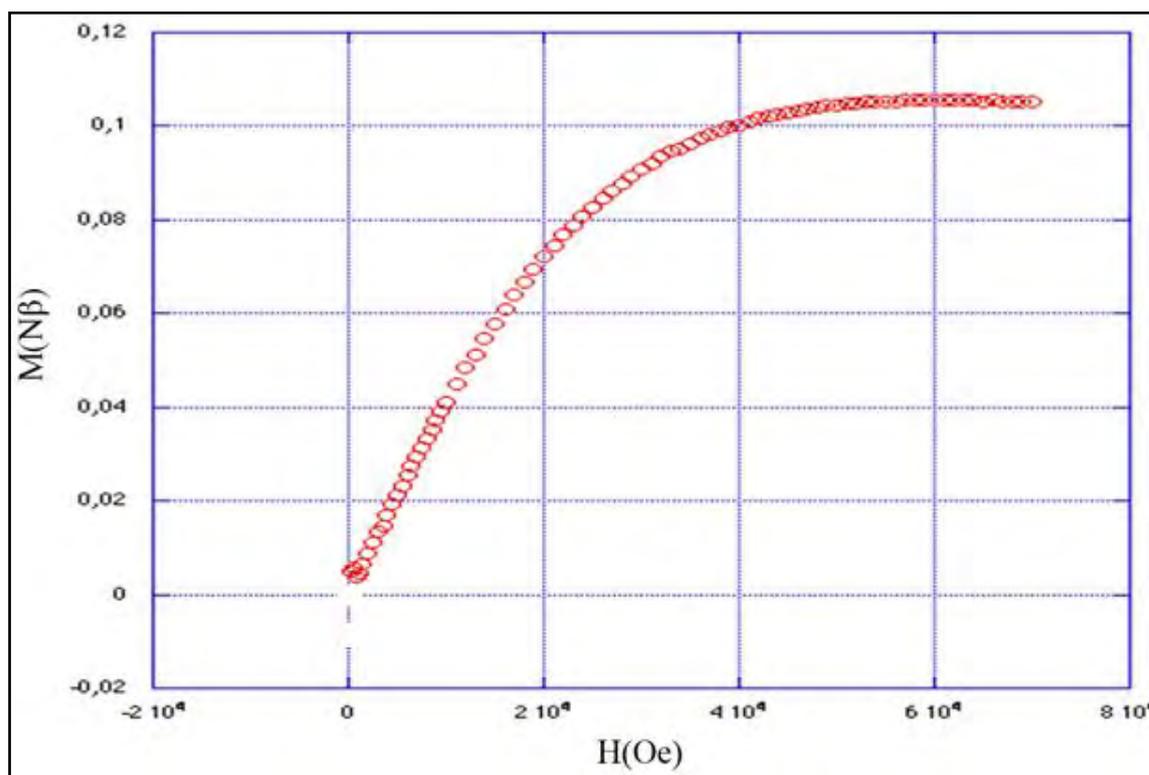


Figure 195 : variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique extérieur pour le complexe F₁

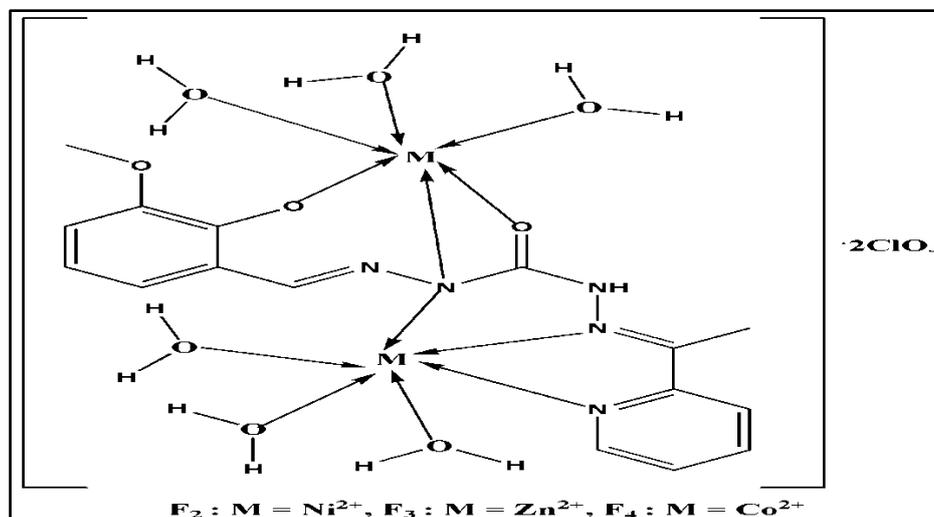
III.2.4. Proposition des structures pour les complexes F₂, F₃ et F₄

Sur la base des données spectroscopiques (infrarouge, UV – visible), des mesures conductimétriques, des mesures de susceptibilités magnétiques à température ambiante, nous tirons les conclusions suivantes:

- ✓ Les atomes d'oxygène des groupements phénol et carbonyle et les atomes d'azote des fonctions imines et des noyaux pyridines sont coordinants dans les complexes de nickel (II), zinc (II) et cobalt (II).
- ✓ Les ions perchlorate sont libres dans tous les complexes.
- ✓ Les complexes sont tous dinucléaires.

- ✓ L'environnement autour des ions Ni(II), Zn(II) et Co(II) dans les complexes **F₂**, **F₃** et **F₄** est octaédrique.

Les structures des complexes **F₂**, **F₃** et **F₄** proposées sont schématisées ci-dessous.



*Schéma 43 : Structure proposée des complexes **F₂**, **F₃** et **F₄***

III.3. Etude des complexes dérivant du ligand H₂L_G

III.3.1. Etudes spectroscopiques, conductimétriques et magnétiques à la température ambiante

✚ Etude par absorption infrarouge

Les principales bandes de vibration observées sur les spectres des complexes **G₁**, **G₂** et **G₃** sont répertoriées dans le tableau 108.

Tableau 108 : Données infrarouge des complexes du ligand H₂L_G

Composés	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$ imine	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}} +$ $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{py}}$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{O}-\text{H})$ de H ₂ O	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{NO}_3)$
H ₂ L _G	1688	1653	1465 -1580	3193	-----	-----	-----
G₁	1643	1589	1420 -1478	3191	3413, 824	-----	-----
G₂	-----	1593 et 1566	1469 -1535	3209	3363	1306	-----
G₃	-----	1626 et 1599	1461- 1530	3205	3364	1289	1361

Sur les spectres infrarouge des complexes **G₁**, **G₂** et **G₃** (*Fig. 196 à Fig. 198*), nous remarquons que le ligand a subi une énolisation lors de sa complexation avec les ions Ni(II) et

Zn(II) tandis que la forme amide est observée dans le complexe de cuivre (**G₁**). Ceci est confirmé par l'absence de la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ sur les spectres des complexes **G₂** et **G₃** [55] et son apparition sur le spectre du complexe **G₁**. Elle est repérée à 1643 cm^{-1} sur ce dernier alors qu'elle est pointée à 1688 cm^{-1} sur celui du ligand libre. Le glissement de la bande vers les basses fréquences est dû à la participation de l'atome d'oxygène du groupement carbonyle à la coordination du métal [56, 57]. Les nouvelles bandes apparues sur les spectres des complexes **G₂** et **G₃** dans les régions $[1289 - 1306] \text{ cm}^{-1}$ et $[1596 - 1626] \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées respectivement aux vibrations $\nu(\text{C}-\text{O})$ [31] et $\nu(\text{C}=\text{N})^*$ [58] de la forme iminol du ligand. En comparant également les spectres du ligand libre et ceux des complexes, nous observons un glissement vers les basses fréquences de la bande $\nu(\text{C}=\text{N})$ caractéristique de la fonction imine et du noyau pyridine. Elles sortent respectivement dans les régions $[1566 - 1599] \text{ cm}^{-1}$ et $[1420 - 1535] \text{ cm}^{-1}$ alors qu'elles sont notées respectivement à 1653 cm^{-1} et dans la région $[1465 - 1580] \text{ cm}^{-1}$ sur le spectre du ligand libre. Cet abaissement est la preuve de la participation des atomes d'azote des groupements imines [59, 60] et pyridines [61] dans la coordination des ions Cu(II), Ni(II) et Zn(II). La présence de la bande de vibration $\nu(\text{N}-\text{H})$ sur les spectres des complexes **G₁**, **G₂** et **G₃** montre que le ligand n'est pas totalement déprotoné [55]. Des bandes de vibration attribuées à la vibration de valence des molécules d'eau apparaissent également sur les spectres des complexes sous forme d'une bande large centrée à 3380 cm^{-1} [56, 62, 63]. L'apparition de la bande de vibration $\delta(\text{OH}_2)$ à 824 cm^{-1} sur le spectre du complexe **G₁** est une preuve de la coordination d'une molécule d'eau. Sur le spectre du complexe **G₃**, la bande à qui sort à 1361 cm^{-1} est attribuée à la vibration ν_3 du nitrate libre [64, 65].

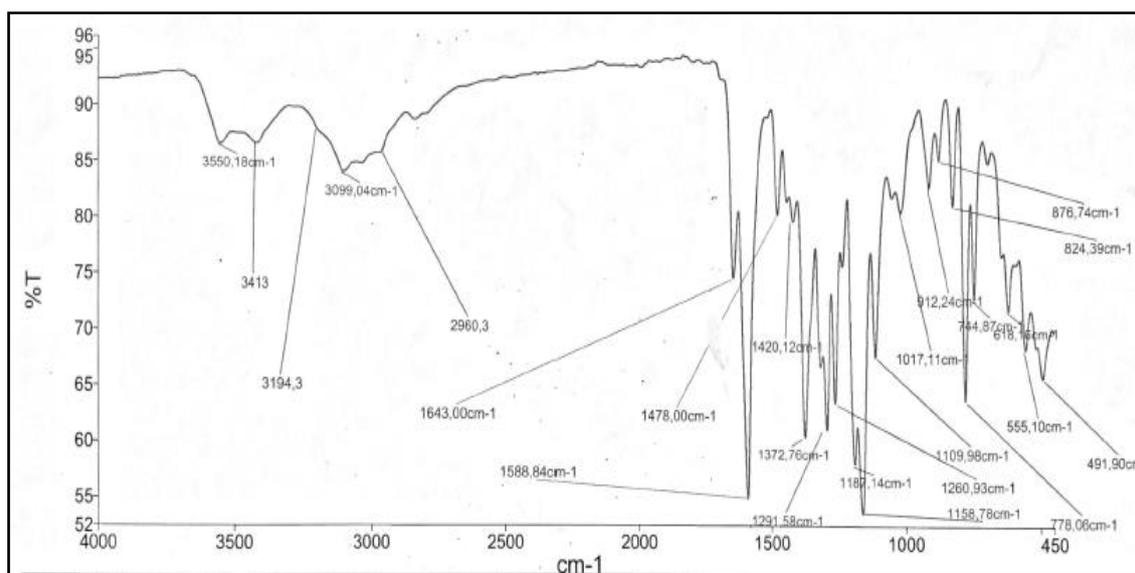


Figure 196 : Spectre infrarouge du complexe $[\text{Cu}_2(\text{HLG})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**G₁**)

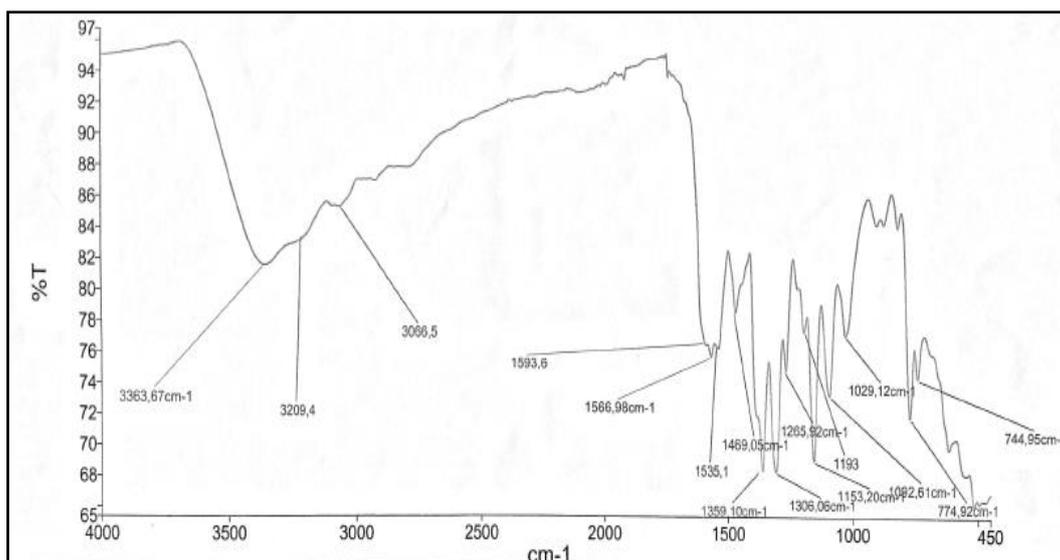


Figure 197 : Spectre infrarouge du complexe $[Ni_4(HLG)_4] \cdot Cl_4 \cdot n(H_2O)$ (G_2)

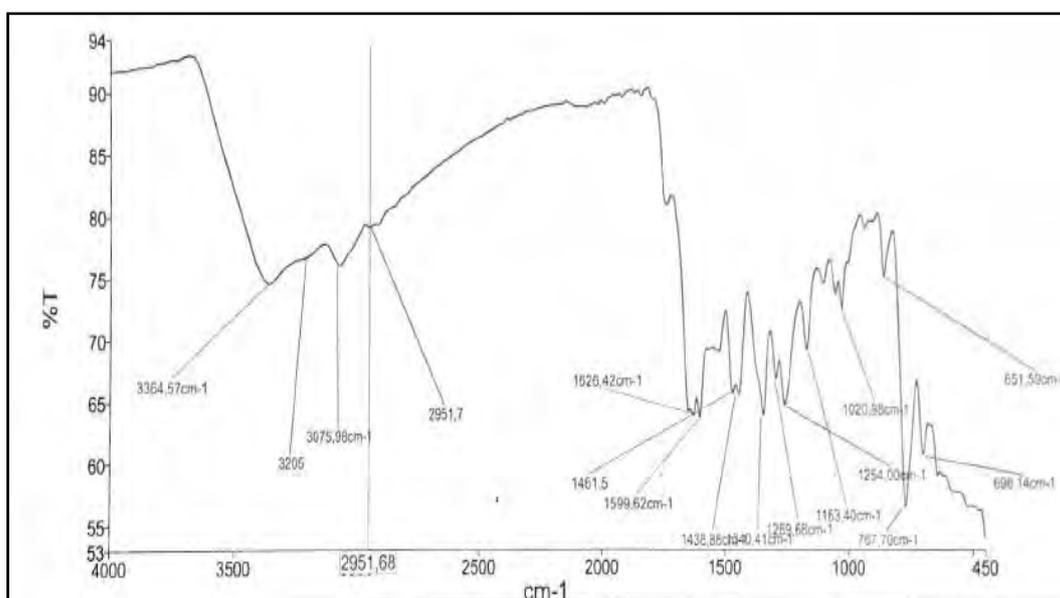


Figure 198 : Spectre infrarouge du complexe $[Zn_4(HLG)_4] \cdot 4(NO_3) \cdot H_2O$ (G_3)

✚ Etude conductimétrique

Les mesures des conductivités molaires ont été réalisées sur des solutions de DMF des complexes fraîchement préparées et vieilles de 15 jours. Les résultats sont consignés dans le tableau 109.

La comparaison entre les valeurs des conductivités molaires des solutions fraîches et vieilles de 15 jours des complexes, nous permet de faire les observations suivantes :

Les conductivités de la solution du complexe de cuivre G_1 connaît une variation importante au bout de 15 jours de stockage. Il passe d'un électrolyte neutre

($\Lambda = 12,23 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, solution fraîche) à un électrolyte de type 2 : 1 ($\Lambda = 164,11\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, après 15 jours). Ceci montre l'instabilité du complexe **G₁** en solution dans le DMF et permet de supposer une substitution de deux ions chlorure coordinants par des molécules du solvant.

Les complexes de **G₂** et **G₃** sont stables en solution de DMF. Ils donnent des électrolytes de type 4 : 1 et montrent une faible évolution de la conductivité après 15 jours de stockage (**Tab. 109**). Les structures de ces complexes comportent chacune quatre contre-anions en dehors de la sphère de coordination

Tableau 109 : Données conductimétriques des complexes du ligand H₂L_G

Complexes	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹) fraîche		Λ (S.cm ² .mol ⁻¹) après 15 jours	
[Cu ₂ (HL _G)Cl ₃ (H ₂ O)(CH ₃ OH)]·H ₂ O (G₁)	12,23	Electrolyte	164,11	Electrolyte
		Neutre		2 : 1
[Ni ₄ (HL _G) ₄]Cl ₄ ·n(H ₂ O) (G₂)	404,64	Electrolyte	410,34	Electrolyte
		4 : 1		4 : 1
[Zn ₄ (HL _G) ₄]·4(NO ₃)·H ₂ O (G₃)	386,12	Electrolyte	394,41	Electrolyte
		4 : 1		4 : 1

Etude UV-visible et magnétique à la température ambiante

Les données UV-visible et magnétiques à température ambiante sont répertoriées dans le tableau 110.

Tableau 110 : Données UV-visible et magnétiques des complexes du ligand H₂L_G

Composé	Longueur d'onde (nm)	Attributions	μ_{eff} (MB)
[Cu ₂ (HL _G)Cl ₃ (H ₂ O)(CH ₃ OH)]·H ₂ O (G₁)	233 -265	$\pi \rightarrow \pi^*$	2,54
	320- 358	$n \rightarrow \pi^*$	
	431	TCLM	
	742	$d \rightarrow d$	
[Ni ₄ (HL _G) ₄]Cl ₄ ·n(H ₂ O) (G₂)	222 – 272	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,73
	325	$n \rightarrow \pi^*$	
	412	TCLM	
	522	$d \rightarrow d$	
[Zn ₄ (HL _G) ₄]·4(NO ₃)·(H ₂ O) (G₃)	220– 275	$\pi \rightarrow \pi^*$	diamagnétique
	365	$n \rightarrow \pi^*$	
	461	TCLM	

Sur les spectres UV- visible de tous les complexes enregistrés dans des solutions de DMF (**Fig. 199 à Fig. 201**), nous avons des bandes dans les intervalles [222 - 274] nm et [320 - 364] nm. Ces absorptions sont attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ du ligand [66, 67]. Nous repérons également une bande d'absorption entre 431 et 475 nm sur les spectres de tous les complexes. Elle correspond à la bande de transfert de charge ligand-métal (TCLM) [69].

Dans la zone des transitions d-d, une bande large centrée à 742 nm sort sur le spectre du complexe de G₁. Elle indique un environnement octaédrique autour du Cu(II) [69-71]. La valeur du moment magnétique de ce complexe est de 2,54 MB. Elle est comprise entre les valeurs 1,73 MB et 3,46 MB attendues respectivement pour un ion de cuivre (II) libre et un complexe dinucléaire ayant deux ions de Cu(II) sans interaction [28]. Cette valeur est très proche de celle calculée pour le complexe dinucléaire de cuivre obtenu avec le ligand H₂L_A reporté dans le chapitre III. Elle suggère que le complexe G₁ est dinucléaire avec une interaction antiferromagnétique entre les ions Cu²⁺.

Sur le spectre du complexe G₂, nous avons dans le domaine des faibles fréquences une bande à 960 nm. Elle est attribuée à la transition d-d de type ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ d'un ion de nickel (II) octaédrique [72, 73]. Cette bande suggère un environnement octaédrique autour du nickel (II). La valeur du moment magnétique effectif de ce complexe qui est de 5,73 MB est très proche de 5,70 MB trouvé par E. Manoj et coll., [73] pour un tétranucléaire de nickel (II). L'absence de la bande d→d sur le spectre du complexe de zinc (II) (G₃) confirme la configuration d¹⁰ de l'ion Zn(II). La mesure magnétique révèle la nature diamagnétique de ce complexe.

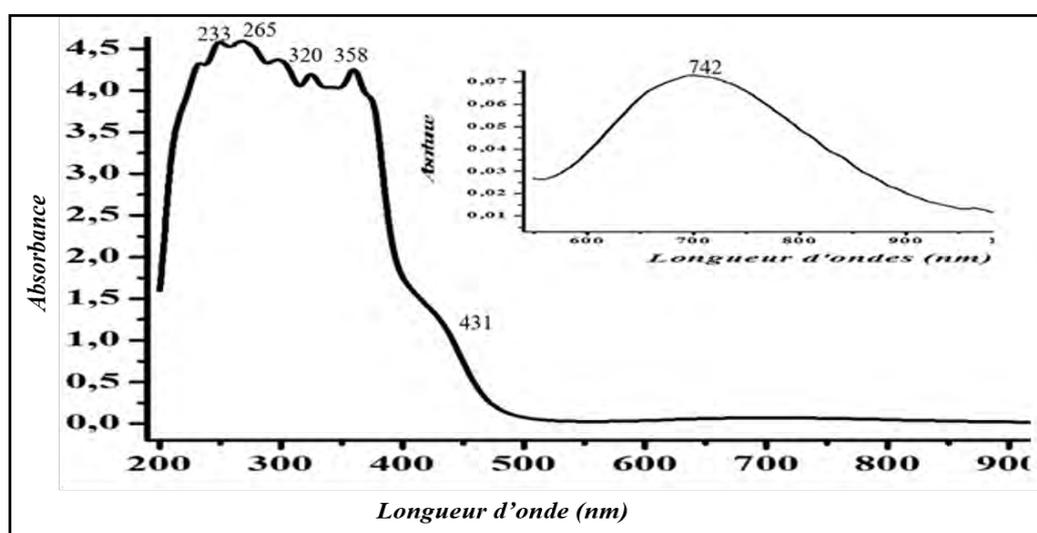


Figure 199 : Spectre UV-visible du complexe G₁

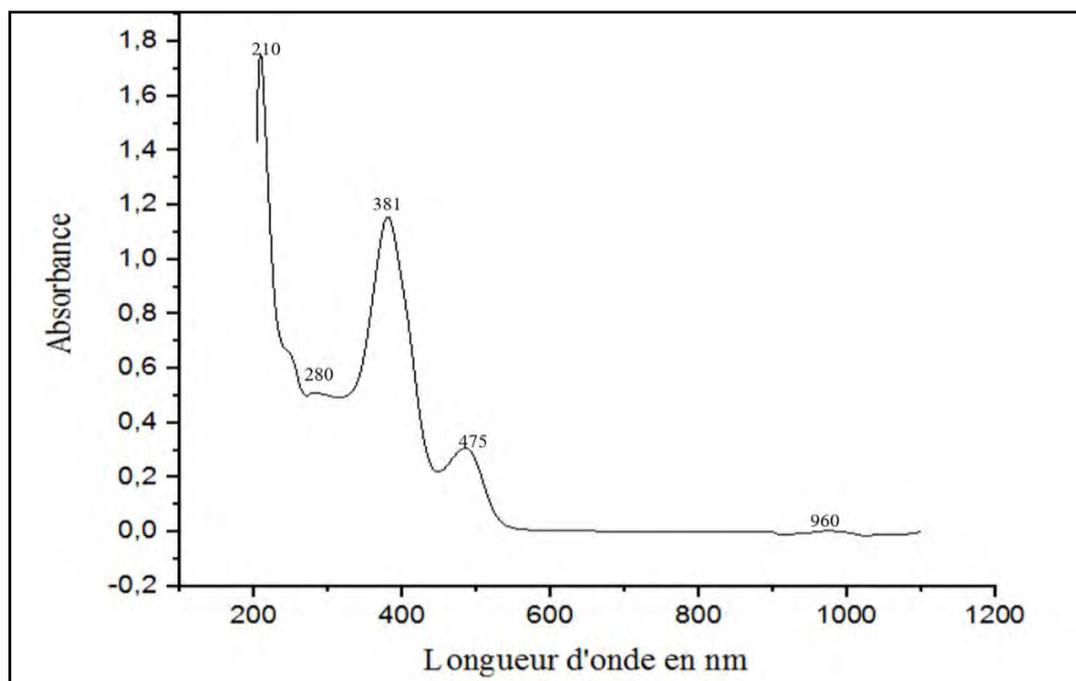


Figure 200 : Spectre UV –visible du complexe G₂

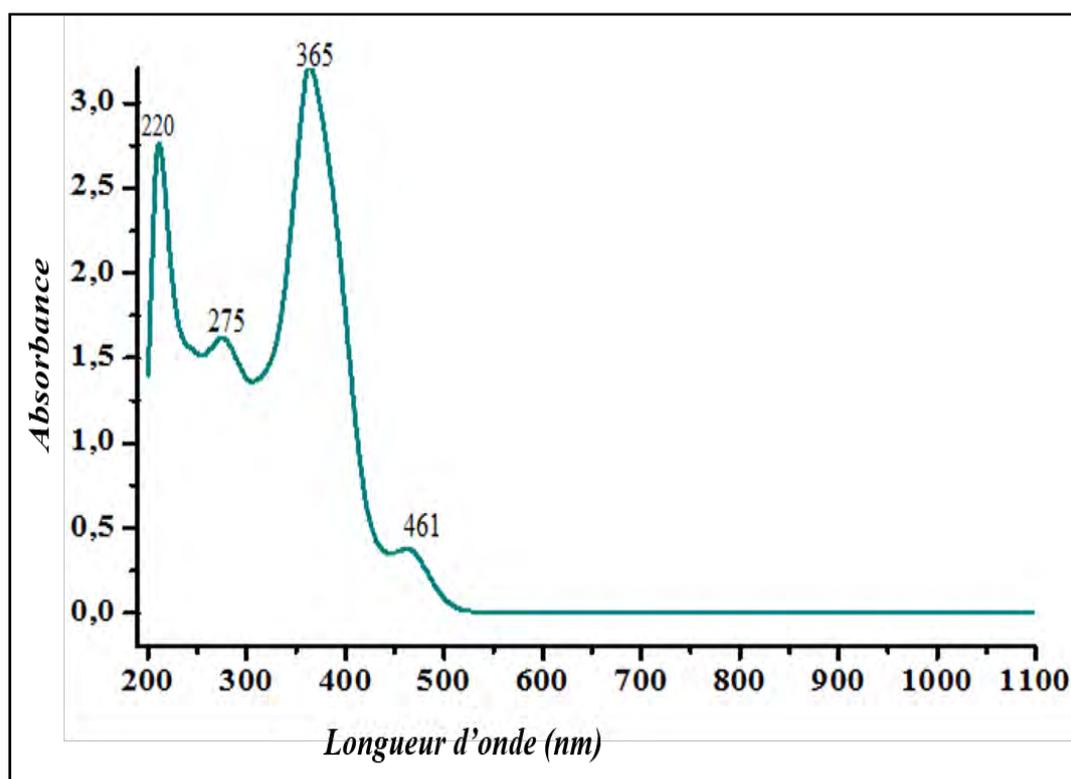
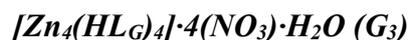


Figure 201 : Spectre UV –visible du complexe G₃

III.3.2. Etude cristallographique du complexe G₃

Le complexe cristallise dans un système tétragonal avec un groupe d'espace I4(1)/a. Les paramètres de la maille sont : $a = b = 13,8237(2) \text{ \AA}$, $c = 36,6124(14) \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (Tab. 111).

Tableau 111 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe

Formule empirique	C ₅₆ H ₅₄ N ₂₇ O ₁₄ Zn ₄
Masse molaire (g/mol)	1573,74
Température (K)	125,15
Système cristalline, Groupe d'espace	Tétragonal, I4 ₁ /a
a ; b, c (Å)	13,8237(2), 13,8237(2), 36,6124(14)
Volume/Å ³	6996,4(3)
Z	4
ρ _{calc} (g/cm ³)	1,4939
μ (mm ⁻¹)	1,435
Diffractomètre	XtaLAB AFC12 (RINC): Kappa single
Correction d'absorption	Multi-scan <i>CrysAlis PRO</i> 1.171.39.46 (Rigaku Oxford Diffraction, 2018) Empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.
F(000)	3202,2
Radiation (MoKα, λ)	0,71073
Angle 2θ pour la collecte (°)	7,38 à 50,68
Indices h, k, l	-17 ≤ h ≤ 18, -15 ≤ k ≤ 16, -45 ≤ l ≤ 48
Nombre de réflexions collectées	19040
Réflexion Indépendantes	3199
Rint	0,0388
Données /paramètres	3199/277
Good	1,026
Indices Finaux R [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,0783, wR ₂ = 0,2375
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0,0887, wR ₂ = 0,2508
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	2,02, -0,58

La structure de cœur du complexe est constituée de quatre ions Zn²⁺ reliés par quatre ligands. Les ligands sont sous une forme énol et se lient aux ions métalliques par l'atome d'oxygène énolyle et les atomes d'azote iminiques et pyridiniques. Les atomes d'oxygène

jouent le rôle de pont entre deux ions Zn²⁺. L'ensemble forme un cycle à huit (quatre ions zinc (II) et quatre atomes d'oxygène) adoptant une conformation bateau-bateau (**Fig. 202**). La neutralité électrique de la structure est assurée par quatre ions nitrates agités. L'environnement autour de chaque ion zinc (II) est un octaèdre.

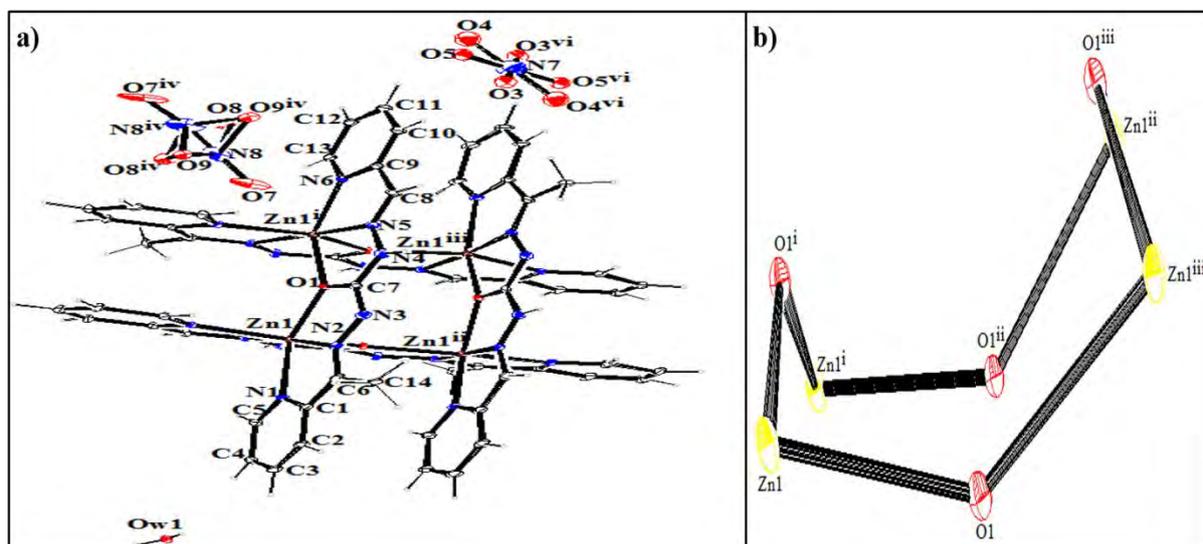


Figure 202 : a) Structure cristalline du complexe G₃ b) L'arrangement en forme « Bateau-Bateau » des ions Zn(II) et des atomes d'oxygène pontants.

Les atomes d'azote N2, N1, N5ⁱⁱⁱ et l'atome d'oxygène O1 forment le plan équatorial autour de Zn1(II) alors que les positions axiales sont occupées par les atomes d'azote N6ⁱⁱ et d'oxygène O1ⁱⁱ (**Fig. 203**). Les angles formés entre les atomes donneurs et l'ion Zn1(II) sont listés dans le tableau 110. La somme des angles [O1—Zn1—N2 = 74,5(2) °, N2—Zn1—N1 = 74,4(3) °, N1—Zn1—N5ⁱⁱ = 100,6(3) °, N5ⁱⁱ—Zn1—O1 = 110,17(3) °] est égale à 359,67°. Ces valeurs et l'angle entre les positions axiales N6ⁱⁱ—Zn1—O1ⁱⁱ = 149,1(2) ° montrent que la géométrie autour de l'ion Zn1(II) est un octaèdre déformé. Par analogie, la géométrie autour des autres ions Zn1ⁱ(II), Zn1ⁱⁱ(II), Zn1ⁱⁱⁱ(II) est un octaèdre déformé.

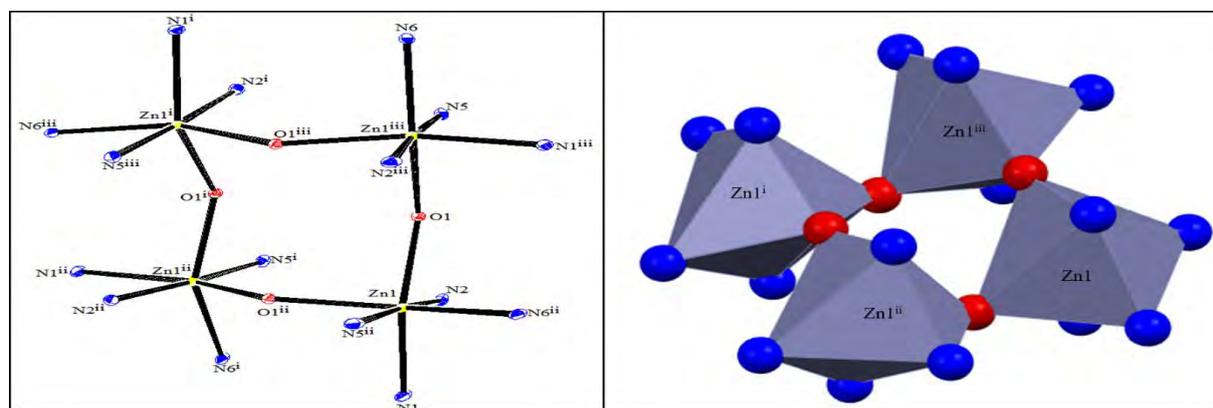


Figure 203 : Polyèdre de coordination autour des ions de Zn(II)

Tableau 112 : Angles de liaison (°) sélectionnés pour la structure du complexe G₃

O1 ⁱⁱ —Zn1—N1	94,35 (18)	N5 ⁱⁱ —Zn1—N1	100,6 (3)
O1—Zn1—N1	149,1 (2)	N5 ⁱⁱ —Zn1—O1 ⁱⁱ	74,17 (19)
N2—Zn1—N1	74,7 (3)	N5 ⁱⁱ —Zn1—O1	110,17 (18)
N2—Zn1—O1 ⁱⁱ	104,67 (18)	N5 ⁱⁱ —Zn1—N2	175,1 (2)
N2—Zn1—O1	74,5 (2)	N6 ⁱⁱ —Zn1—N1	97,75 (19)
N6 ⁱⁱ —Zn1—O1 ⁱⁱ	149,1 (2)	N6 ⁱⁱ —Zn1—O1	92,70 (18)
N6 ⁱⁱ —Zn1—N5 ⁱⁱ	75,7 (2)	N6 ⁱⁱ —Zn1—N2	105,9 (2)
O4 ^{iv} —N7—O3	69,2 (13)	O3 ^{iv} —N7—O3	180,0
O4 ^{iv} —N7—O3 ^{iv}	110,8 (13)		

Les longueurs des liaisons équatoriales autour de Zn1(II) mesurent : Zn1—N2 = 2,057(6) Å, Zn1—N5 = 2,077 (7) Å, Zn1—N1 = 2,190(6) Å, Zn1—O1 = 2,139(4) Å alors que celles apicales sont : Zn1—N6ⁱⁱ = 2,151(5) Å, Zn1—O1ⁱⁱ = 2,151(4) Å. Elles sont dans l'ordre de grandeur des longueurs de liaisons Zn—N et Zn—O relevées dans la bibliographie [74].

Les longueurs moyennes des liaisons O1—C7 = 1,252(8) Å et N3—C7 = 1,3475(6) Å sont intermédiaires entre une double et une simple liaison (**Tab. 113**). Ceci indique une délocalisation allant de N4 à O1. Les longueurs des liaisons N2—N3 = 1,366(9) Å, N4—N5 = 1,340(6) Å et N4—C7 = 1,360(6) Å sont caractéristiques d'une liaison simple.

Tableau 113 : Distances interatomiques (Å) sélectionnées pour la structure du complexe G₃

Liaisons	Distances	Liaisons	Distances	Liaisons	Distances
N1—Zn1	2,190 (6)	Zn1—N2	2,057 (6)	N7—O5	1,357 (18)
O1 ⁱ —Zn1	2,151 (4)	Zn1—N5 ⁱⁱ	2,077 (7)	N8—N8 ^v	1,30 (8)
O1—Zn1	2,139 (4)	Zn1—N6 ⁱⁱ	2,151 (5)	N8—O7	1,41 (3)
N2—N3	1,366 (9)	O1—C7	1,252 (8)	N8—O8 ^v	1,35 (8)
N1—C5	1,325 (12)	N3—C7	1,347 (9)	N8—O9	1,42 (3)
N2—C6	1,291 (9)	N4—N5	1,340 (8)	N7—O4 ^{iv}	1,44 (3)
N4—C7	1,360 (9)	N5—C8	1,285 (9)	N7—O4	1,44 (3)
N4—H4a	0,8800	N7—O3 ^{iv}	1,262 (19)	N8—O8	1,41 (3)
N7—O5 ^{iv}	1,357 (18)	N7—O3	1,262 (19)	N8—O9 ^v	1,54 (5)

Dans la maille cristalline, les unités tétranucléaires s'organisent de la manière suivante :

Deux unités moléculaires faisant face sont retenues l'une à côté de l'autre par des liaisons de type hydrogène (N—H...O/O...H—N) via des ions nitrate libres. L'ensemble forme une structure cylindrique qui se développe le long des axes a et b. Les structures cylindriques adjacentes sont reliées par des liaisons hydrogènes via des nitrates formant ainsi une chaîne curviligne (**Fig. 204**). Ces différentes interactions de type hydrogène concourent à la stabilité de la molécule.

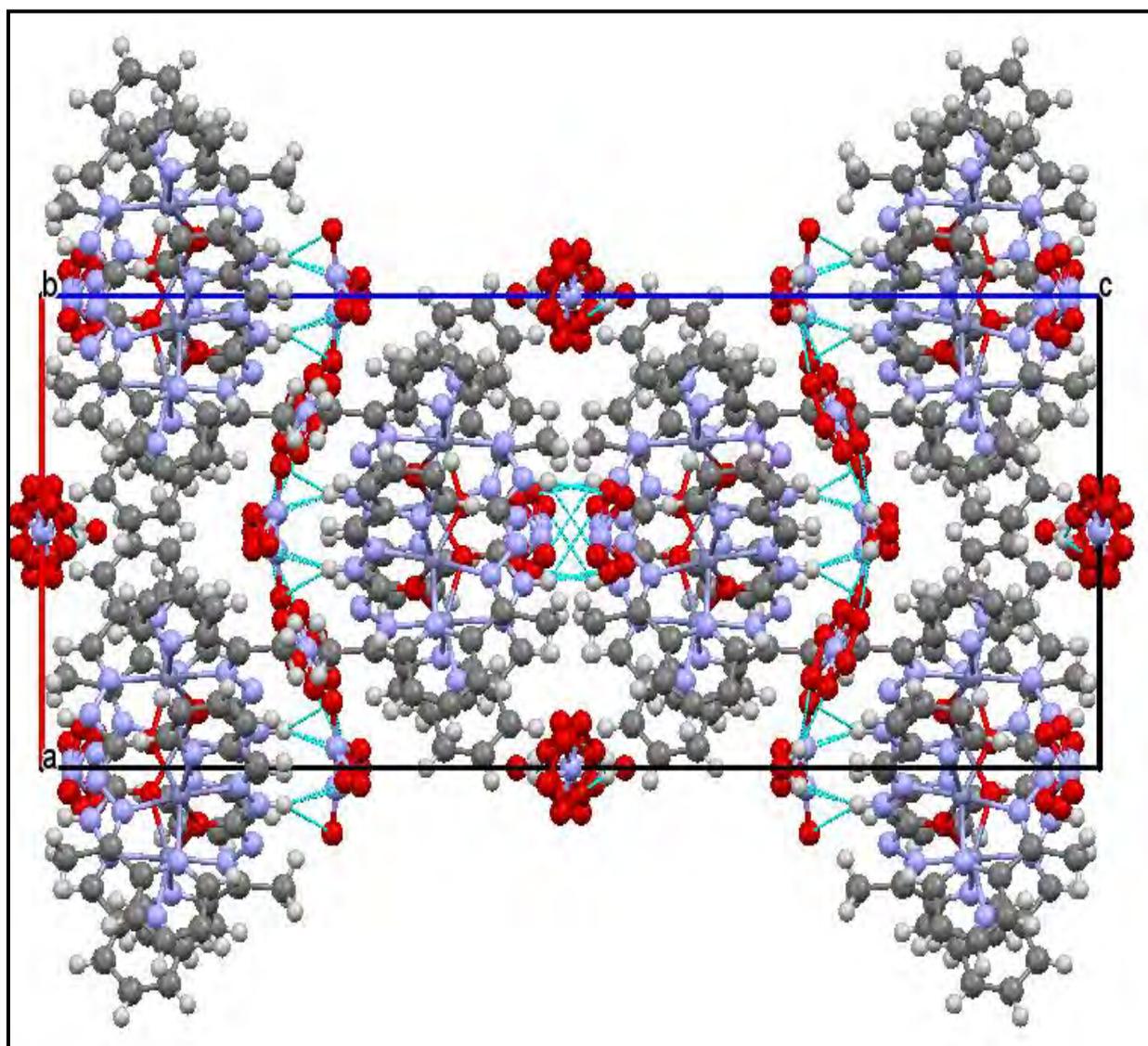


Figure 204 : Empilement cristallin du complexe G_3 stabilisée par des liaisons hydrogène intermoléculaires

La stabilité est également renforcée par des interactions de type $\pi \cdots \pi$ entre deux systèmes π des noyaux pyridines (**Fig. 205**) ; la distance qui sépare les centres de gravités C_g des deux noyaux est de 3,688 Å. Elle est proche de celle pour laquelle on note une interaction de type $\pi \cdots \pi$ (3,69 Å) [75].

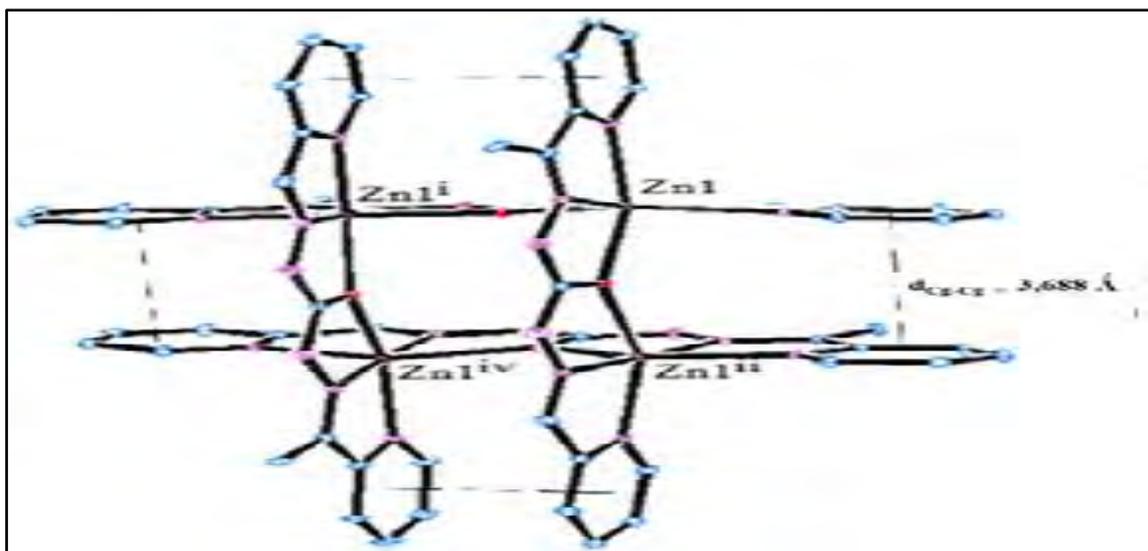


Figure 205 : La structure cristalline du cation $[Zn_4(HLG)_4]^{4+}$ du complexe G_3 montrant les interactions π - π entre noyaux pyridine qui sont face à face

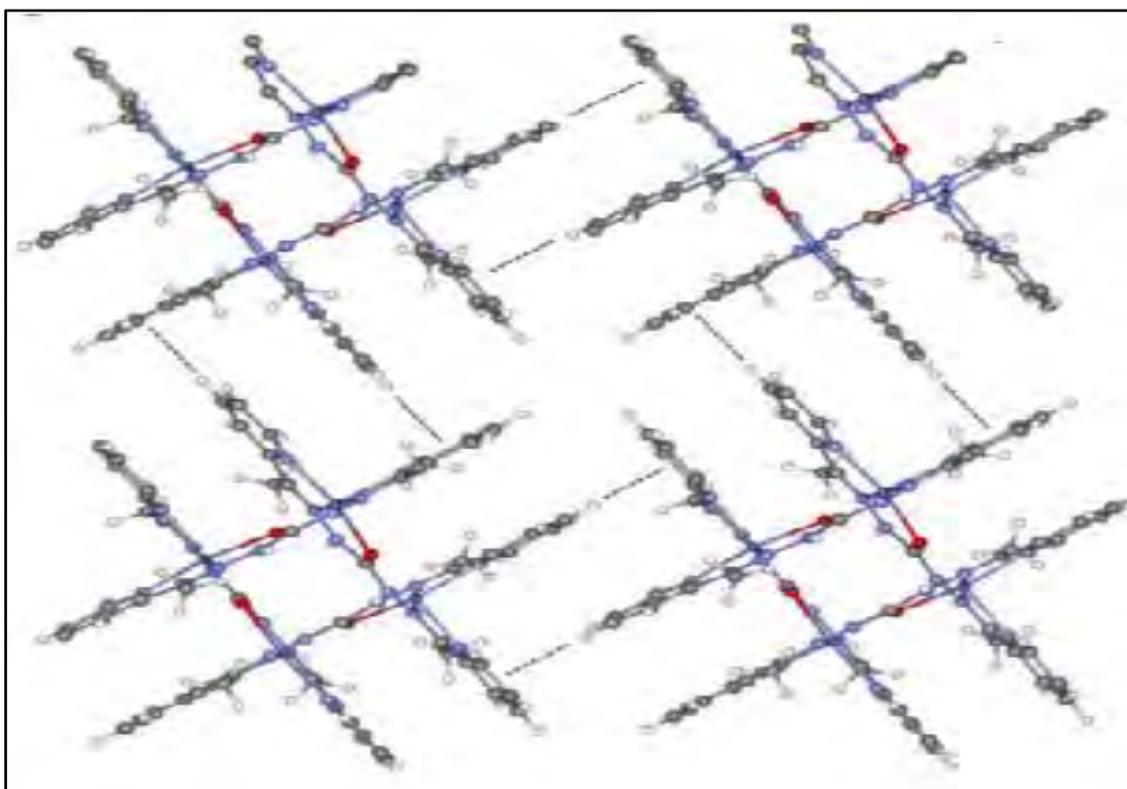


Figure 206 : Interaction C—H... π de type T entre les noyaux pyridine du complexe G_3

III.3.3. Etude cristallographique du complexe G_1

Le complexe cristallise dans un système monoclinique avec un groupe espace $I2/a$. Les paramètres de la maille sont : $a = 13,6813 (8) \text{ \AA}$; $b = 21,0841 (7) \text{ \AA}$; $c = 15,7034 (7) \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 109,157 (6)^\circ$. Les autres données cristallographiques et les paramètres d'affinement sont consignés dans le tableau 114.

**Tableau 114 : Données cristallographique et les paramètres d'affinement du complexe
[Cu₂(HL_G)Cl₃(H₂O)(CH₃OH)]·H₂O (G₁)**

Formule brute	C ₁₅ H ₂₁ Cl ₃ Cu ₂ N ₆ O ₄
Masse molaire (g/mol)	581,80 g\ mol
Température (K)	293
Radiation type (Mo K α , λ)	0,71073
Dimension (mm ³)	0,24 x 0,1 x 0,1
Forme et Couleur du cristal	Prisme, Vert
Système cristallin, Groupe d'espace	Monoclinique ; I2/a
Z	8
a (Å), b (Å), c (Å)	13,6813 (8) ; 21,0841 (7) ; 15,7094 (7)
β (°)	109,157 (6)
Volume (Å ³)	4280,6 (4)
ρ calculée (mg/m ³)	1,806
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	2,40
Diffractomètre	Super Nova, Dual, Cu at home/near, AtlasS2
Correction d'absorption	Gaussien CrysAlis PRO 1.171.39, 44a (Rigaku Oxford Diffraction, 2018) Correction d'absorption empirique utilisant des harmoniques sphériques, implémentée dans l'algorithme de mise à l'échelle SCALE3 ABSPACK
Tmin, Tmax	0,695 ; 1,000
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées, [I > 2 σ (I)] réflexions	12195 ; 4109 ; 3485
R _{int}	0,0366
F(000)	2344
Domaine angulaire θ (°)	$\theta_{\max} = 26,8^\circ$; $\theta_{\min} = 3,1^\circ$
Indices h, k, l	-14 \leq h \leq 16, -26 \leq k \leq 26, -17 \leq l \leq 18
R[F ₂ > 2 σ (F ₂)], wR(F ₂)	0,047 ; 0,130
Nombre de paramètres	4109/ 276
GOF	1,101
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	1,10 ; -0,65

La structure cristalline révèle une unité asymétrique qui comprend une molécule d'eau libre et un complexe dinucléaire [Cu₂(HL_G)Cl₃(H₂O)(CH₃OH)]. Ce dernier est constitué de deux ions cuivre (II), d'une molécule du ligand (HL_G) hexadentate, de trois ions chlorure, d'une molécule d'eau et d'une molécule de méthanol tous coordinants. Le ligand se lie aux ions métalliques Cu1(II) et Cu2(II) par les deux atomes d'azote des fonctions imines, les deux atomes d'azote des noyaux pyridines, l'atome d'oxygène du groupement carbonyle et un atome d'azote du groupement hydrazine (**Fig. 207**). Ce comportement a été observé dans le complexe [Cu₂(HL_A)Cl₃(H₂O)]·H₂O avec le ligand dicarbohydrazone symétrique H₂L_A. Le ligand HL_G possède deux chambres N₂O et N₃ permettant de loger Cu1(II) et Cu2(II) respectivement. La sphère de coordination autour de l'ion Cu2(II) est complétée par une molécule d'eau, une molécule du solvant (méthanol) et un ion chlorure. Pour l'ion Cu1(II) pentacoordiné deux ions chlorure complètent la sphère de coordination (**Fig. 207**).

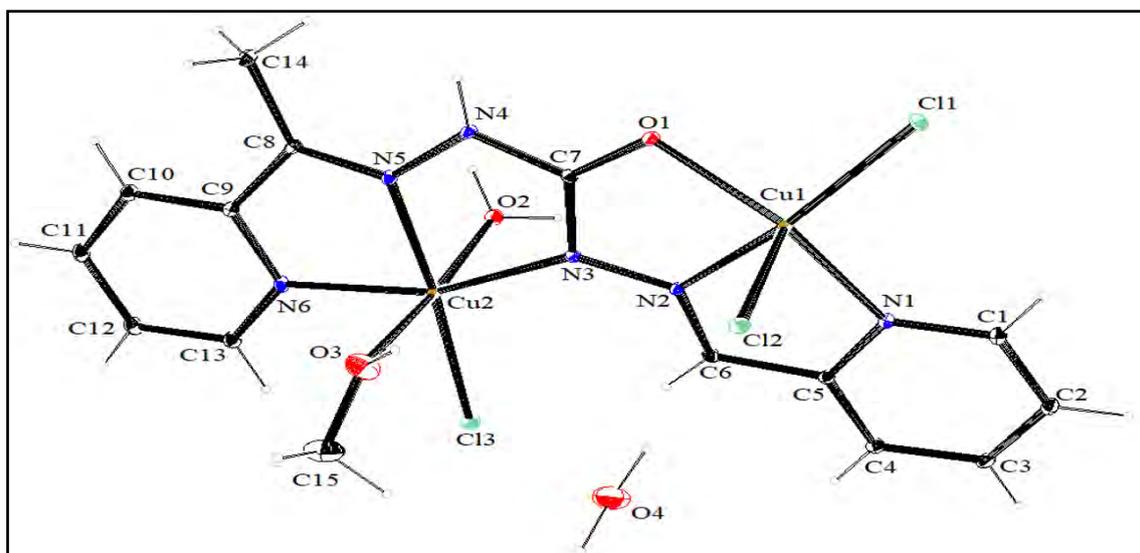


Figure 207 : Structure cristalline du complexe [Cu₂(HL_G)Cl₃(H₂O)(CH₃OH)]·H₂O (G₁)

Le plan équatorial autour de l'ion Cu2(II) est occupé par un ion chlorure (Cl3) et trois atomes azote du ligand (N3, N6 et N5). La somme des angles [N3—Cu2—Cl3 = 103, 9 (11) °, Cl3—Cu2—N6 = 98, 41 (12) °, N6—Cu2—N5 = 78, 63 (15) °, N3—Cu2—N5 = 79, 00 (14) °] égale à 359,94° est très proche de 360°. Sur les positions apicales nous avons deux atomes d'oxygène O2 et O3 provenant respectivement d'une molécule d'eau et d'une molécule du solvant (méthanol). L'angle (O3—Cu2—O2) vaut 176,3 (2). Ces valeurs différentes de 90° et 180 ° attendues pour un octaèdre parfait indiquent que la géométrie autour de l'ion Cu2(II) est un octaèdre déformé (**Fig. 208**).

Pour déterminer l'environnement autour de l'ion Cu1(II) pentacoordiné nous calculons le paramètre d'Addison τ . Il est donné par $\tau = 163,42 - 155,95 / 60 = 0,124$. Cette valeur corrélée à la somme des angles équatoriaux autour de Cu1(II) égale à $359,83^\circ$ suggèrent une géométrie pyramidale à base carrée fortement déformée [76] (**Fig. 208**).

Les angles de liaison autour de l'ion Cu1(II) sont : N1—Cu1—N2 = 80, 26 (14) °, N2—Cu1—O1 = 78, 63 (13) °, O1—Cu1—Cl1 = 96, 16 (9) °, O1—Cu1—Cl1 = 100, 78 (11) °.

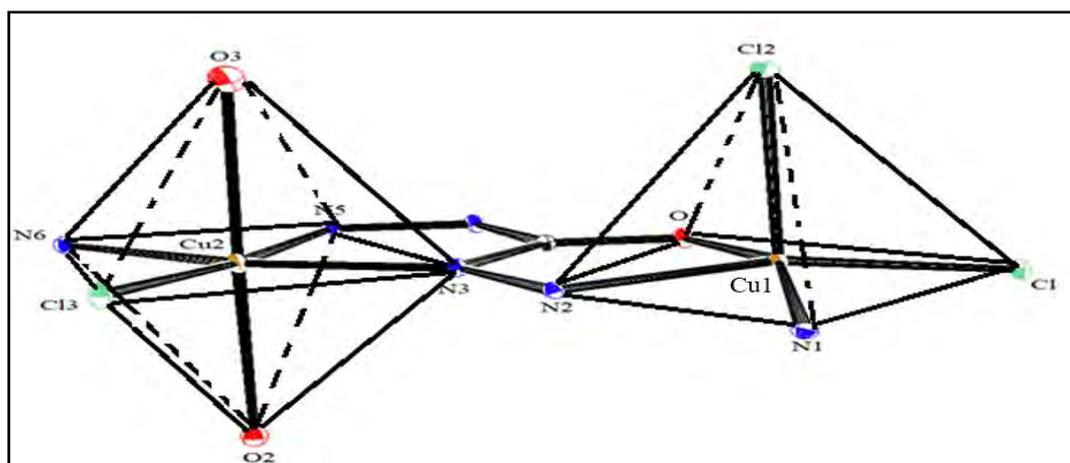


Figure 208 : Géométrie autour des ions Cu1(II) et Cu2(II) pour le complexe G₁

Tableau 115 : Les angles de liaison (°) et angle de torsion (°) pour la structure du complexe [Cu₂(HL_G)Cl₃(H₂O)(CH₃OH)]·H₂O (G₁)

Liaisons	Angles	Liaisons	Angles
Cl1—Cu1—Cl2	101,99 (5)	N3—Cu2—Cl3	103,91 (11)
O1—Cu1—Cl1	96,16 (9)	N3—Cu2—N6	157,63 (15)
O1—Cu1—Cl2	98,59 (10)	N5—Cu2—Cl3	174,61 (12)
O1—Cu1—N1	155,95 (13)	N5—Cu2—N3	79,00 (14)
N1—Cu1—Cl1	100,78 (11)	N5—Cu2—N6	78,63 (15)
N1—Cu1—Cl2	94,47 (11)	N6—Cu2—Cl3	98,41 (12)
N2—Cu1—Cl1	163,42 (12)	O1—C7—N3	122,7
N2—Cu1—Cl2	94,39 (11)	O1—C7—N4	118,8 (4)
N2—Cu1—O1	78,68 (13)	N3—C7—N4	115,3 (4)
N2—Cu1—N1	80,26 (14)	Cu1—N2—N3—Cu2	-170,9 (3)

Les distances interatomiques en position équatoriale Cu2—N5, Cu2—N6, Cu2—N3 et Cu2—Cl3 sont égales respectivement à 1,977 (4) Å, 2,031 (4) Å, 1,991 (4) Å et 2,234 (13) Å.

Les distances apicales Cu₂—O₂ et Cu₂—O₃ valent respectivement 2,541(4) Å et 2,530 (4) Å. L'allongement des distances apicales par rapport à celles équatoriales s'explique par l'effet Jahn Teller [77].

Les longueurs des liaisons autour de Cu₁(II) sont : Cu₁—N₁ = 2,025 (4) Å, Cu₁—N₂ = 1,945 (3) Å, Cu₁—O₁ = 2,016 (3) Å, Cu₁—Cl₁ = 2,213 (12) Å et Cu₁—Cl₂ = 2,563 (13) Å. Certaines de ces distances sont comparables à celles rapportés par Y. P. Singh et coll., [50]. Nous remarquons également que la distance Cu₁—Cl₂ apicale est plus longue que la distance Cu₁—Cl₁ équatoriale. Cette différence est due aussi à la distorsion tétragonale liée à l'effet Jahn Teller [77].

La distance de la liaison C₇—O₁ = 1,250 (5) Å est caractéristique d'une liaison double alors que C₇—N₃ = 1,354 (5) Å, C₇—N₄ = 1,365 (3) Å, N₂—N₃ = 1,345 (5) Å et N₄—N₅ = 1,363 (3) Å correspondent à des liaisons simples [56]. Cette observation montre qu'après déprotonation le ligand n'a pas subi une iminolisation dans ce dernier cas.

Tableau 116 : Distances interatomiques (Å) pour la structure du complexe G₁

Liaisons	Distance	Liaisons	Distance
Cu ₁ —Cl ₁	2,2130 (12)	Cu ₂ —Cl ₃	2,2338 (13)
Cu ₁ —Cl ₂	2,5632 (13)	Cu ₂ —N ₃	1,991 (4)
Cu ₁ —O ₁	2,016 (3)	Cu ₂ —N ₅	1,977 (4)
Cu ₁ —N ₁	2,025 (4)	Cu ₂ —N ₆	2,031 (4)
Cu ₂ —O ₂	2,541 (4)	Cu ₂ —O ₃	2,530 (7)
Cu ₁ —N ₂	1,945 (3)	O ₁ —C ₇	1,250 (5)
N ₂ —N ₃	1,365 (5)	N ₄ —N ₅	1,363 (5)
N ₄ —H ₄	0,8600	N ₂ —C ₆	1,274 (6)
N ₃ —C ₇	1,354 (5)	N ₄ —C ₇	1,367 (5)
N ₆ —C ₉	1,360 (6)	N ₅ —C ₈	1,285 (5)

Dans le réseau cristallin, nous avons des interactions intermoléculaires via des liaisons hydrogène. Elles s'établissent d'une part entre les molécules d'eau coordinantes et les ions chlorure apicaux O—H•••Cl et d'autre part entre les molécules d'eau libres et l'atome d'oxygène de la molécule d'eau coordonnée O—H•••O (*Fig. 209*). Ces Liaisons stabilisent la structure cristalline du complexe.

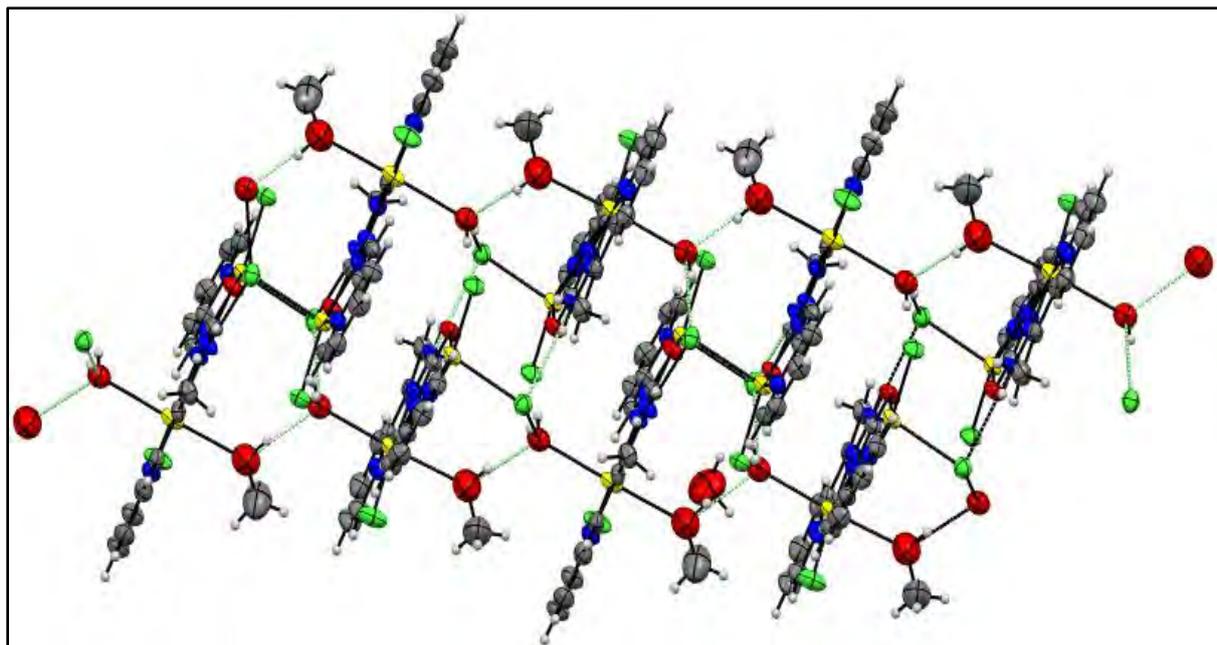


Figure 209 : Liaisons hydrogène intermoléculaires au sein de la structure cristalline du complexe de $[Cu_2(HL_G)Cl_3(H_2O)(CH_3OH)] \cdot H_2O$ (G_1)

III.3.4. Etude des propriétés magnétiques du complexe G_1

La mesure de la susceptibilité magnétique a été faite dans l'intervalle de température 0 – 300 K en présence d'un champ magnétique de 1000 Oe.

L'allure de la courbe $\chi_M T = f(T)$ représentée sur la figure 210, révèle un comportement antiferromagnétique pour cette molécule ($\chi_M T$ décroît avec le refroidissement). Ce comportement peut être dû à un ensemble de paramètres structuraux tels que la nature du relais, l'angle dièdre et la distance entre les deux ions de Cu(II).

A la température ambiante, la valeur du produit $\chi_M T$ est égale à $0,73 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$, ce qui est inférieur à la valeur attendue pour deux ions cuivre (II) de spin $S = \frac{1}{2}$ isolés qui est de l'ordre de $0,83 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ [28]. Ceci indique l'existence d'interactions antiferromagnétiques entre les deux ions de cuivre (II) à cette température. Lorsqu'on abaisse la température, le produit $\chi_M T$ diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur minimale à 2 K égale à $0,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette diminution est due à la présence de l'interaction antiferromagnétique.

Le Hamiltonien phénoménologique $H = -JS_1 \cdot S_2$ est utilisé pour décrire le comportement magnétique du complexe. La simulation entre les courbes théorique et expérimentale donne une bonne corrélation pour les valeurs de $-282,7 \text{ cm}^{-1}$ et 2,12 respectivement pour la constante de couplage J et le rapport gyromagnétique g . Ces paramètres (J , g) et les relations XX sont utilisés pour déterminer les différents états de spin et leurs énergies.

$$\chi_{\text{M}}T = g^2S(S + 1) / 8 \quad (\text{XX})$$

$$E = JS(S + 1) / 2$$

Ainsi, à la température ambiante où $\chi_{\text{M}}T = 0,73 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, c'est l'état de spin $S = 1$ qui est peuplé, tandis qu'à basse température ($T = 2 \text{ K}$) avec $\chi_{\text{M}}T = 0,05 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ nous avons le peuplement du niveau fondamental dont l'état de spin est $S = 0$.

Afin d'interpréter la réversibilité des propriétés magnétiques du complexe **G₁**, nous avons enregistré l'évolution du produit $\chi_{\text{M}}T$ en fonction de la température à la remonté (réchauffement). La superposable de cette courbe avec celle de refroidissement montre que les propriétés magnétique de notre molécule est réversible. Ce comportement est observé avec le complexe $[\text{Cu}_2(\text{HL}_F)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]_2 \cdot 2(\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**F₁**).

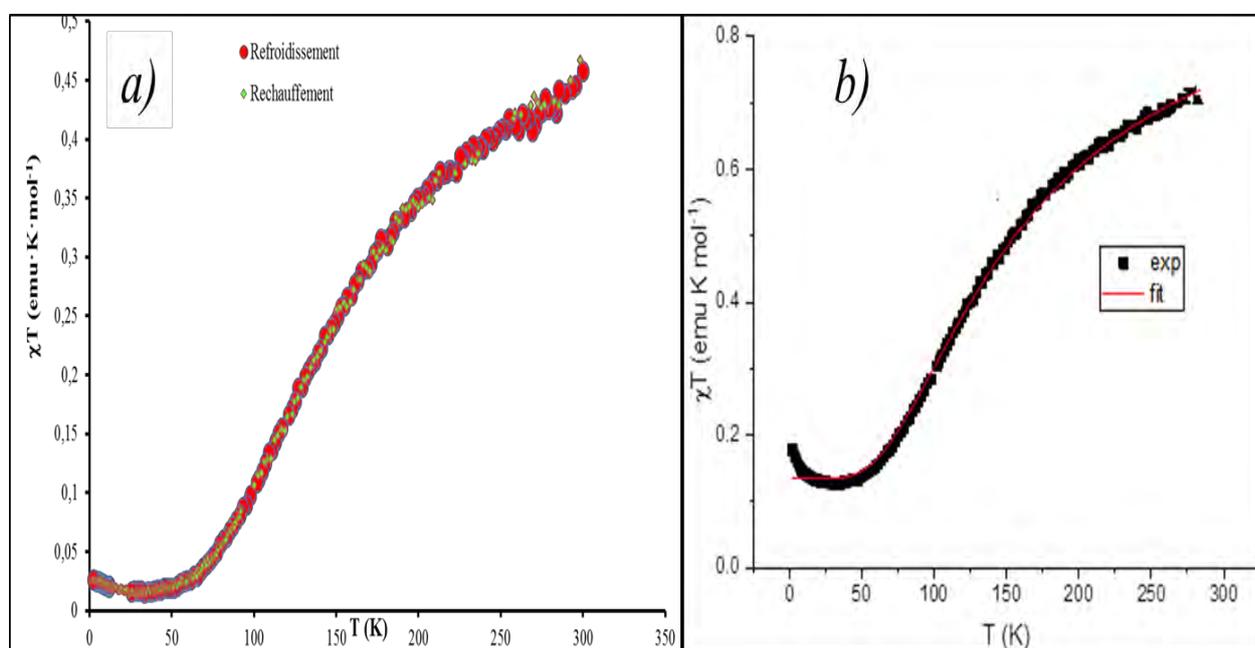


Figure 210 : Evolution du produit χT en fonction de la température : (▼) la courbe expérimentale ; (---) la courbe correspondant au fittage pour le complexe **G₁.**

Les états de spin, dont les énergies sont données par la relation $E(S) = JS(S+1)/2$ où S est le spin total de l'état considéré, sont compris entre $|S_1-S_2|$ et $|S_1+S_2|$. Dans cette étude $|S_1-S_2| = 0$ et $|S_1+S_2| = 1$ donc on a deux états spin, $S = 0$ et $S = 1$. L'interaction étant antiferromagnétique, l'état correspondant à $S=0$ est l'état fondamental tandis que l'état excité est celui $S = 1$. Les valeurs d'énergie $E(S = 0)$ et $E(S = 1)$ valent respectivement 0 cm^{-1} et $282,7 \text{ cm}^{-1}$.

La décroissance de χ_{MT} avec le refroidissement correspond donc au dépeuplement de l'état de spin $S = 1$ au profit d'un peuplement de l'état fondamental de spin $S=0$.

L'interaction d'échange dépend des paramètres structuraux suivants : le paramètre d'Addison τ , la distance intermétallique d_{Cu-Cu} , l'angle dièdre φ et l'angle de pontage θ . Ces différents paramètres permettent d'expliquer l'intensité du couplage magnétique qui est donnée par la constante J (Tab. 117).

Tableau 117 : Paramètres structuraux et magnétiques du complexe G_1

Géométrie		τ	Distance Cu-Cu	Angle dièdre φ	Constante J
Cu1	Octaèdre	0,124	4,824 Å	178,87 °	-282,7 cm ⁻¹
Cu2	Pyramide à base carrée				

L'angle φ est l'un des facteurs déterminants qui nous informe sur le comportement magnétique. Sa valeur qui est de 178,87 ° favorise un recouvrement entre les orbitales magnétiques. La distorsion tétragonale due à l'effet Jahn Teller montre également que les orbitales dx^2-y^2 correspondent aux HOMO. La distance séparant les deux ions Cu(II) qui est de 4,824 Å permet aussi le recouvrement des orbitales dx^2-y^2 sièges des électrons célibataires. Tous ces facteurs contribuent à une forte interaction antiferromagnétique [78, 79]. Ceci est confirmé par la valeur élevée de la constante de couplage $J = -282,7 \text{ cm}^{-1}$. L'autre facteur est la distance séparant les deux ions Cu(II) qui est de 4,824 Å. Elle est inférieure à la valeur (5,004 Å) qui sépare deux ions Cu(II) dans un complexe dinucléaire rapporté par O. Kahn et coll., [28] pour lequel aucune interaction n'a été détectée, mais très proche de celle rapporté par Dragancea et coll., [80] pour le quel une forte interaction antiferromagnétique est détectée.

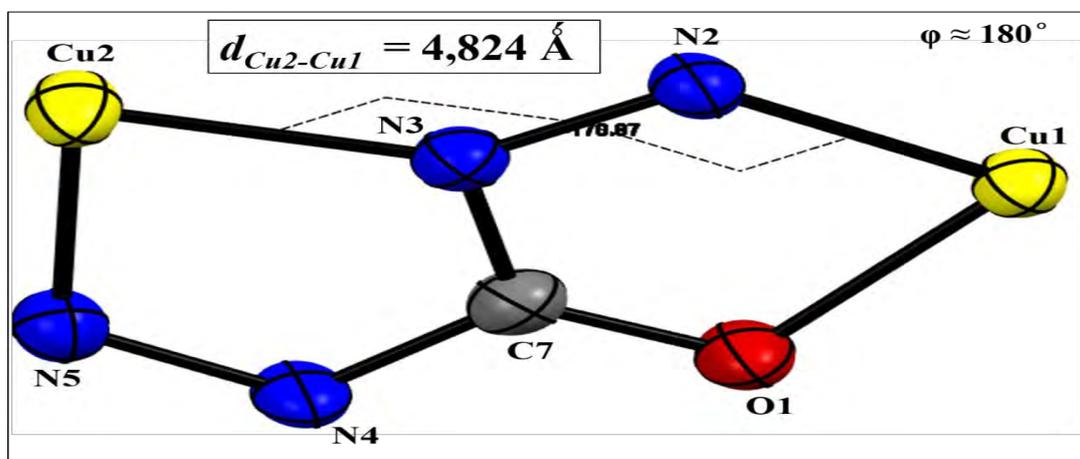


Figure 211 : Distance intermétallique et angle dièdre φ pour le complexe G_1

Sur la figure 212, nous avons enregistré la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique à température constante (à 2 K). L'allure de la courbe montre que l'aimantation croît avec le champ appliqué. Elle atteint la saturation à $0,056 N\beta$ à 70000 Oe. Ce comportement à très basse température est lié aux interactions intermoléculaires. En utilisant la relation $M_{sat} = g \times S$ avec $g = 2,13$, nous pouvons confirmer la nature antiferromagnétique de l'interaction intramoléculaire.

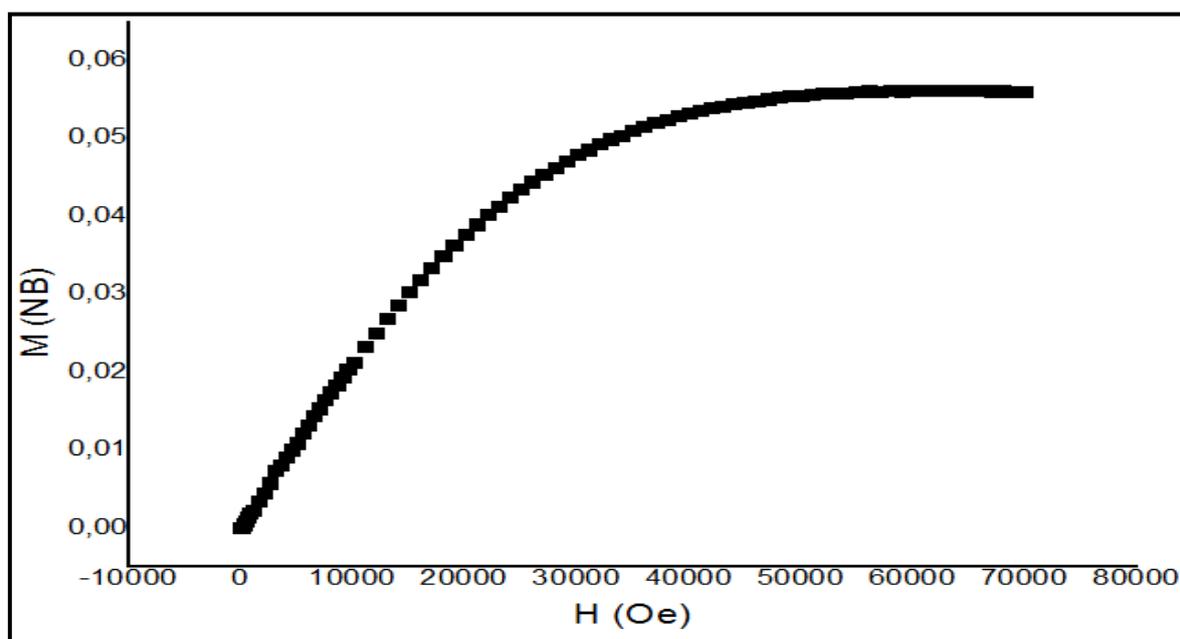


Figure 212 : Variation de l'aimantation avec l'excitation magnétique appliquée à 2 K du complexe G_1

IV. Conclusion

La synthèse et la caractérisation des complexes dérivant des ligands dicarbohydrazones dissymétrique sont peu fréquentes dans la littérature. Dans ce chapitre nous avons préparé et étudié dix (10) complexes de métaux de transition 3d avec les ligands dicarbohydrazones dissymétriques H_3L_E , H_3L_F et H_2L_G . Trois structures cristallines dont un dinucléaire de cuivre (II) et deux tétranucléaires de cuivre (II) et de zinc (II) ont été obtenues avec les ligands H_3L_F et H_2L_G . En ce qui concerne le ligand H_3L_E aucune structure cristalline n'a été obtenue. Les techniques de caractérisation utilisés sont l'infrarouge, la spectrométrie de masse, l'UV- visible et les mesures conductimétriques et magnétiques.

Les données infrarouges ont montré que le ligand H_2L_G est sous forme amide dans le complexe dinucléaire de cuivre $[Cu_2(HL_G)Cl_3(H_2O)(CH_3OH)] \cdot H_2O$ (G_1) et iminol dans le

tétranucléaire de zinc (II) $[Zn_4(HL_G)_4] \cdot 4(NO_3) \cdot H_2O$ (G_3). Dans le complexe tétranucléaire de cuivre (II) le ligand H_3L_F garde sa forme amide.

L'étude cristallographique du complexe $[Cu_2(HL_G)Cl_3(H_2O)(CH_3OH)] \cdot H_2O$ (G_1) a montré que le ligand H_2L_G adopte une configuration S-trans permettant de loger deux ions Cu(II). Il est hexadentate et monodéprotonné. L'environnement octaèdre et bipyramide à base carré est noté au sein de ce composé. Contrairement à la structure cristalline du complexe $[Zn_4(HL_G)_4] \cdot 4(NO_3) \cdot H_2O$ où nous notons une conformation Cis-énol du ligand H_2L_G . Cette structure est similaire à celle de grille carrée de zinc (II) du ligand H_2L_A .

Le complexe tétranucléaire de cuivre (II) du ligand dissymétrique H_3L_F est composé de deux entités dinucléaires reliés par des ponts μ -Cl. Dans chaque entité dinucléaire, le ligand adopte une conformation S-trans avec deux sites de coordination NOO et NNN permettant de piéger deux ions métalliques. Ce comportement a été observé au sein de la structure du tétranucléaire de cuivre du ligand H_2L_A . Dans ce tétramère, deux ions Cu(II) sont dans un environnement plan carré alors que celui autour des deux autres ions Cu(II) est une bipyramide à base carrée.

L'étude des propriétés magnétiques à température variable des deux complexes F_1 et G_1 montre qu'ils présentent un comportement antiferromagnétique. Cependant une interaction ferromagnétique est observée au sein du complexe F_1 . Cet état de fait est illustré par l'étude magnéto-structurale montrant une valeur de l'angle de pontage $Cu1-Cl-Cu3$ égale à $89,29^\circ$. Pour le complexe G_1 , la valeur de J est égale à $-282,7 \text{ cm}^{-1}$ alors qu'elles sont $-50,6 \text{ cm}^{-1}$ et $14,4 \text{ cm}^{-1}$ pour le complexe F_1 .

Référence :

- [1] J. P Costes, M. I. Fernandez-Garcia *Inorg. Chim. Acta*, **237**, (1995), 57-63.
- [2] E. Kwiatkowi, M. Kwiatkowski, A. Olechnowicz, S. Mrozinski, D. M. Ho, E. Deutsch, *Inorg. Chim. Acta*, **158**, (1989), 37.
- [3] R. Atkins, G. Brewer, E. Kokot, G. M. Mockler, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **24**, (1985), 127-134.
- [4] Sasaki, D. Pujol, A. Gaudemer, *Inorg. Chim. Acta*, **134**, (1987), 53-57.
- [5] A. S. Munde, A. N. Jagdale, S. M. Jadhav, T. K. Chondhekar, *J. Chem. Soc.*, **53**, (2009), 4
- [6] W. Yan, Y. Y. Zheng, W. Bao-Driv, *Trans. Met. Chem.*, **30(7)**, (2005), 879-883.
- [7] S. W. Kohl, F. W. Heinemann, M. Hummert, H. Weibhoff, A. Grohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **19**, (2006), 3901 - 3910.
- [8] M. F. Z. Fellah, Thèse doctorat, Universsité de Toulouse et de Tlemcem., (2008).
- [9] G. B. Pethe, N. J. Suryawanshi, A. S. Aswar, *J. Basic Sci. Appl. Res.*, **1(2)**, (2015), 1-7
- [10] D-Yu Wua, G-Hua Wua, W. Huang, C-Ying Duan, *Polyhedron*, **27**, (2008), 947–954.
- [11] N. Bouslimani, N. Clément, G. Rogez, P. Turek, S. Choua, S. Dagorne, R. Welter, *Inorg. Chim. Acta*, **363**, (2010), 213–220.
- [12] J. Chan, A. L. Thompson, M. W. Jones, J. M. Peach, *Inorg. Chim. Acta*, **363**, (2010), 1140 –1149.
- [13] M. Dieng, *Thèse de doctorat, F. S. T*, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, **Sénégal (2006)**.
- [14] S. Lin, M-Xing Yang, S-Xiong Liu, *Polyhedron*, **26**, (2007), 4793–4798.
- [15] R. Wang, H. Xia and L. B. Nie, *Russ. J. Chem.*, **35(10)**, (2009), 720 – 722.
- [16] M. M. Sow, O. Diouf, I. E. Thiam, P. Retailau., *Acta Cryst.*, **E68**, (2012), m121-m122.
- [17] M. Călinescu, E. Ion, A. Emandi, D. Negoiu, I. Serban, A. Nicolae, *Anal. Univ. Bucurest. Chimie*, **11(2)**, (2002), 15-20.
- [18] C. O. R. de Barbarin, N. A. Bailey, D. E. Fenton, and Q.-Yu He, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2**, (1997), 161–166.

- [19] D. Plaul, A. Buchholz, H. Görls, W. Plass, *Polyhedron*, **26**, (2007), 4581–4590.
- [20] J. Yusnita, S. Puvaneswary, H. Mohd. Ali, W. T. Robinson, T. Kwai-Lin, *Polyhedron*, **28**, (2009), 3050–3054.
- [21] E. I. Thiam, F. Tamboura, M. Gaye, A. S. Sall, A. H. Barry, *Acta Cryst.*, **E64**, (2008), m876.
- [22] U. casellato, P. A. Vigato, M. Vidali, *Coord. Chem. Rev.*, **23**, (1977), 31.
- [23] M. Salavati-Niasari, *Polyhedron*, **27**, (2008), 3207.
- [24] J. Marmur, *J. Mol. Biol.*, **3**, (1961), 208.
- [25] R. Bastida, D. E. Fenton, M. Lopez-Deber, A. Macias, L. Valencia, M. Vicente, *Inorg. Chim. Acta*, **355**, (2003), 292-301.
- [26] H. Han, S. Zhang, H. Hou, Y. Fan, Y. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **8**, (2006), 1594-1600.
- [27] C. Batiu, C. Jelic, N. Leopold, O. Cozar, L. David, *J. Mol. Struct.*, **325**, (2005), 744 – 747.
- [28] O. Kahn, “Molecular Magnetism”, *Verlag Chemie, New York*, (1993).
- [29] A. B. P. Lever, *Inorg. Electronic spectroscopy*, 2nd ed. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam (1984), 553.
- [30] N. S. Bairadar, B. R. Patil, V. H. Kulkarni, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, (1975), 1901.
- [31] H. Tamada, *Bull Chem. Soc. Japan.*, **32**, (1959), 1051.
- [32] M. Alias, H. Kassum, C. Shakir, *JAAUBAS*, **15**, (2014), 28-34.
- [33] P. A. Ajibade, G.A. Kolawole, P. O’Brien, M. Helliwell, J. Raftery, *Inorg. Chim. Acta*, **359**, (2006), 3111-3116.
- [34] R. Ramesh, P. K. Suganthy, K. Natarajan, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **26**, (1996), 47-60.
- [35] S. J. Kirubavathy, S. Chitra, *J. Mol. Struct*, **1147**, (2017), 797-809.
- [36] D. P. Shoemaker, C.W. Garland, *Experiments in Physical Chemistry*, 5th ed, McGraw-Hill International Edition: **New York, NY, USA**, (1989).

- [37] M. M. Radanović, M. V. Rodić, L. S. Vojinović-Ješić, S. Armačić, S. J. Armačić, V. M. Leovac, *Inorg. Chim. Acta*, **473**, (2018), 160-168.
- [38] A. Bartyzel, A. A. Kaczor, *Polyhedron*, **139**, (2018), 271-281.
- [39] K. Namamoto, *Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds*, 3rd ed., Wiley – Interscience, **New York**, (1978).
- [40] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, (1971), 85.
- [41] S. Pathak, K. Chakraborty, S. Ghosh, K. Roy, B. Jana, S. Konar, *J. Mol. Struct.*, 1152, (2018), 96-100.
- [42] U. Kendur, G. H. Chimmalagi, S. M. Patil, K. B. Gudasi, C. S. Frampton, C. V. Mangannavar, I. S. Muchchandi, *J. Mol. Struct.*, **1153**, (2018), 299-310.
- [43] S. S. Kamath, V. Uma, T. S. Srivastava, *Inorg. Chim. Acta*, **161(1)**, (1989), 49 -56
- [44] M. R. P. Kurup, B. Varghese, M. Sithambaresan, S. Krishnan, S. R. Sheeja, E. Suresh, *Polyhedron*, **30**, (2011), 70-78.
- [45] P. K. Suganthy, R. N. Prabhu, V. S. Sridevi, *Inorg. Chim. Acta*, **449**, (2016), 127-132.
- [46] N. H. Al-Sha'alan, *Molecules*, **12**, (2007), 1080-1091.
- [47] M. E. Pascualini, N. V. Di Russo, A. E. Thuijs, A. Ozarowski, S. A. Stoian, K. A. Abboud, G. Christou, A. S. Veige, *Chem. Sci.*, **6 (1)**, (2015), 608-612.
- [48] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.*, **0**, (2007), 955-964.
- [49] Y. P. Singh, R. N. Patel, Y. Singh, D. C.-Lazarte, R. J. Butcher, *Dalton Trans.*, (2017), 1-52.
- [50] X. Wurzenberger, H. Piotrowski, P. Klüfers, *Angew. Chem.*, **50, Int. Ed**, (2011), 4974-4978.
- [51] S. A. Cantalupo, S. R. Fiedler, M. P. Shores, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Angew. Chem.*, **51, Int. Ed**, (2012), 1000-1005.
- [52] D. Pinkert, S. Demeshko, F. Schax, B. Braun, F. Meyer, C. Limberg, *Angew. Chem.*, **52, Int. Ed**, (2013), 5155-5158.
- [53] É. Delahaye, M. Diop, R. Welter, M. Boero, C. Massobrio, P. Rabu, G. Rogez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **28**, (2010), 4450-4461.

- [54] I. E. Thiam, P. Retailleau, A. Navaza, M. Gaye, *Acta Cryst.*, **E66**, (2010), m136
- [55] E. P. Manoj, M. R. P. Kurup, H. K. Fun, *Inorg. Chem. Commun.*, **10**, (2007), 324–328.
- [56] W. Luo, X-Gao Meng, G-Zhen Cheng, Z-Ping Ji, *Inorg. Chim. Acta*, **362**, (2009), 551–555.
- [57] R. M. Issa, M. F. El-Shazly, M. F. Iskander, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **79**, (1975), 142
- [58] O. A. El-Gammal, G. M. Abu El-Reash, S. E. Ghazy, A. H. Radwan, *J. Mol. Struct.*, **1020**, (2012), 6–15.
- [59] D. N. Sathyanarayans, D. Nicholls, *Spectrochim. Acta.*, **34 (A)**, (1978), 263.
- [60] K. Andelkovic, D. Sladic, A. Bacchi, G. Pelizzi, N. Filipovic, M. Rajkovic, *Trans. Met. Chem.*, **30**, (2005), 243.
- [61] S. Chandra, A.K. Sharma, *Spectrochim. Acta*, **72 (A)**, (2009), 851–857.
- [62] I. Beloso, J. Castro, J. A. G. Vazquez, P. P. Lourido, J. Romero, A. Soussa, *Polyhedron*, **25**, (2006), 2673 – 2682.
- [63] R. Batista, A. de Blas, P. Castro, D. E. Fenton, A. Macias, R. Rial, A. Rodriguez, T. R. Rodrigues-Blas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996), 1493.
- [64] S. A. Mousavi, M. Montazerzohori, A. Masoudiasl, G. Mahmoudi, J. M. White, *ultrason. Sonochim.*, **46**, (2018), 26-35.
- [65] A. Sy, A. H. Barry, F. B. Amor, A. Driss, M. Gaye, A. S. Sall, *Acta Cryst. Sect. E.*, (65), (2009), 1238.
- [66] A. Bacchi, A. Bonini, M. Carcelli, F. Ferraro, E. Leporati, C. Pelizzi, G. Pelizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1996), 2699–2704.
- [67] I. A. Tossidis, C. A. Bolos, P. N. Aslanidis, G. A. Katsoulos, *Inorg. Chim. Acta*, **133**, (1987), 275–280.
- [68] M. Romans, F. Tormena, V. A. dos Santos, M. F. Hermann, A. S. Mangrich, *J. Braz. Chem. Soc.*, **6**, (2004), 897.
- [69] D. Tinguiano, *Thèse de doctorat unique, Chimie moléculaire, Université Cheikh Anta Diop, Sénégal*, (2013), 49.

- [70] M. M. SOW, *Thèse de doctorat unique, Chimie moléculaire, Université Cheikh Anta Diop, Sénégal, (2014)*, 200.
- [71] L. Casella, O. Carugo, M. Gullotti, S. Garofani, P. Zanello, *Inorg. Chem.*, **32**, (1993), 2056.
- [72] R. Bastida, D. E. Fenton, M. L-Deber, A. Macías, L. Valencia, M. Vicente, *Inorg. Chim. Acta*, 355, (2003), 292 – 301.
- [73] E. Manoj, M. R. P. Kurup, H. K. Fun, A. Punnoose, *Polyhedron*, **26**, (2007), 4451– 4462.
- [74] E. P. Manoj, M. R. P. Kurup, H. K. Fun, *Inorg. Chem. Commun.*, **10**, (2007), 324-328.
- [75] R. Santra, M. Garai, D. Mondal, K. Biradha., *Eur. J. Chem.*, **19**, (2013), 489 – 493.
- [76] C. R. Cornman, K. M. Geiser-Bush, S. P. Rowley, P. D. Boyle, *Inorg. Chem.*, **36**, (1997), 6401-6408.
- [77] G. C. Giri, S. Haldar, A. K. Ghosh, P. Chowdhury, L. Carrella, U. Ghosh, M. Bera, *J. Mol. Struct.*, **1142**, (2017), 175-184.
- [78] E. Sinn, R. J. Butcher, G. G. Diven, R. G. Erickson, M. Mockler, *Inorg. Chem. Acta*, **111(2)**, (1986), L55-L56.
- [79] O. Kahn, *Inorg. Chem. Acta*, **62**, (1982), 3-14.
- [80] D. Dragancea, S. Shova, É. A. Enyedy, M. Breza, P. Rapta, L. M. Carrella, E. Rentschler, A. Dobrov, V. B. Arion, *Polyhedron*, **80**, (2014), 180–192.

**Chapitre VI. SYNTHÈSE ET ÉTUDE DES COMPLEXES
DE LANTHANIDES DÉRIVANT DES
LIGANDS DICARBOHYDRAZONES
SYMÉTRIQUES H₂L_A ET H₂L_B**

I. Introduction

Au cours de cette dernière décennie une grande importance est accordée à la conception et à la synthèse des complexes de lanthanide (III). Ceci est surtout dû à leur faible toxicité et à leurs immenses potentielles applications. Ils peuvent être utilisés dans divers domaines tels que la médecine comme outils de diagnostic (IRM) [1, 2], la biologie [3], la catalyse [4], la luminescence [5-7] et le magnétisme moléculaire [8]. C'est surtout dans ces deux derniers domaines que l'utilisation d'ion 4f est très prometteuse. Malgré le contrôle difficile de leur sphère de coordination, leur spin élevé et leur grande anisotropie font d'eux de très bons candidats pour l'élaboration des SMM_S (Singlet Molecular Magnet) et de matériaux multipropriétés. Les interactions d'échange magnétiques au sein des complexes de lanthanides (III) se propageant par des ponts polyatomiques ont été largement étudiées pour l'élaboration de nouveaux matériaux moléculaires ayant des propriétés structurales et fonctionnelles très intéressantes [9 - 13].

Au sein de notre laboratoire les complexes de lanthanides (III) avec les bases de Schiff sont très étudiés. Dans ce travail nous présentons ceux avec des bases de Schiff dicarbonohydrazone. Ces ligands ont montré une grande variété de mode de coordination avec les métaux de transition. Il est donc intéressant d'étudier leur comportement avec les éléments du bloc 4f.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la synthèse et à l'étude des complexes de lanthanides (III) avec les ligands organiques N, N'-1,5-bis(2'-acétylpyridinyl)carbonohydrazone (H_2L_A) et N, N'-1,5-bis(pyridylméthylidène)carbonohydrazone (H_2L_B). Deux stratégies de synthèse ont été utilisées : la méthode d'auto-assemblage et la méthode par brique ou étape par étape. Dans la méthode par brique, nous avons utilisé un co-ligand comme connecteur servant à relier les ions de terbium (III). Le choix du connecteur n'est pas fortuit. L'ion chloroanilate est spécialement utilisé comme connecteur du fait de son aptitude à relier deux ions Ln(III) mais surtout de ses propriétés redox [14]. Les complexes isolés sont caractérisés par différentes techniques spectroscopiques (IR et UV), les mesures conductimétriques et magnétiques. L'étude des propriétés magnétiques à température variable d'un complexe polynucléaire de terbium (III) a été réalisée.

II. Partie expérimentale

II.1. Synthèse du complexe tétranucléaire de dysprosium (III) à partir du ligand H₂L_A

Dans un ballon de 100 mL contenant 10 mL de méthanol, on introduit 100 mg (0,338 mmol) du ligand H₂L_A. On obtient une suspension dans laquelle on ajoute une solution de méthanol contenant 0,338 mmol de chlorure de dysprosium (III) hexahydraté (DyCl₃·6H₂O). Après agitation de 30 minutes, on obtient une solution jaune. On y ajoute 0,6756 mmol de triéthylamine Et₃N préalablement introduit dans du méthanol puis on continue l'agitation pendant une heure. On obtient une solution orange, filtrée et placée en évaporation lente.

Au bout de deux semaines le filtrat donne des cristaux orange appropriés à la diffraction des rayons X.

L_1 : IR (cm⁻¹) : 3336 ; 3195 ; 1685 ; 1582 ; 1546 ; 1478 ; 1462 ; 1324 ; 1134.
 μ_{eff} (MB) = 42,31. Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) : solution fraîche : 12,6 ; Quinze jours après : 14,2.

II.2. Synthèse des complexes de lanthanide à partir du ligand H₂L_B

- Synthèse des complexes L₂, L₃, L₄ et L₅

Dans un ballon de 100 mL contenant 10 mL d'éthanol, on introduit 100 mg (0,373 mmol) du ligand H₂L_B. On y ajoute sous agitation 10 mL d'une solution d'éthanol contenant (0,186 mmol) de chlorure de lanthanide LnCl₃·6H₂O (Ln= Yb, Dy, Tb, Nd). Le mélange est maintenu sous agitation pendant une heure. On obtient une solution jaune qui est filtrée puis placée en évaporation lente. Après deux semaines d'évaporation lente de la solution du complexe de terbium L₃, on obtient des cristaux jaunes dont la structure est résolue par la diffraction des rayons X. Les filtrats des autres complexes ont donné des précipités jaunes qui sont récupérés puis lavés avec de l'éther diéthylique avant d'être séché sous un dessiccateur P₂O₅.

Tableau 118 : Aspect, Rendement et Température de fusion des complexes L₂, L₃, L₄ et L₅

Sel de lanthanide	Complexe	Aspect	Rdt (%)	PF (°C)
YbCl ₃ ·6H ₂ O	[Yb(H ₂ L _B) ₂ (H ₂ O) ₃]·3Cl·n(H ₂ O) (L ₂)	Solide jaune	61,56	>260
DyCl ₃ ·6H ₂ O	[Dy(H ₂ L _B) ₂ (H ₂ O) ₃]·3Cl·n(H ₂ O) (L ₃)	Solide jaune	58,82	>260
TbCl ₃ ·6H ₂ O	[Tb(H ₂ L _B) ₂ (H ₂ O) ₃]·3Cl·4(H ₂ O)(C ₂ H ₅ OH) (L ₄)	Cristaux jaune	63,26	>260
NdCl ₃ ·6H ₂ O	[Nd(H ₂ L _B) ₂ (H ₂ O) ₃]·3Cl·nH ₂ O (L ₅)	Solide jaune	48,87	>260

L₂ : IR (cm⁻¹) : 3317 ; 3164 ; 3029 ; 1662 ; 1628 ; 1576 ; 1547 ; 1476 ; 1422 ; 1390 ; 1228 ; 1137 ; 1080. **μ_{eff} (MB) = 4,24.** **Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) :** solution fraîche : 230,3 ; Quinze jours après : 238,4. **Solubilité :** MeOH, EtOH, Acétonitrile, DMF.

L₃ : IR (cm⁻¹) : 3317 ; 3157 ; 2988 ; 1657 ; 1619 ; 1577 ; 1545 ; 1475 ; 1441 ; 1390 ; 1227 ; 1136, 1081 cm⁻¹. **μ_{eff} (MB) = 10,18.** **Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) :** solution fraîche : 236,9 ; Quinze jours après : 240,1. **Solubilité :** MeOH, EtOH, Acétonitrile, DMF.

L₄ : IR (cm⁻¹) : 3327 ; 3167 ; 3093 ; 3015 ; 1666 ; 1619 ; 1570 ; 1525 ; 1475 ; 1440 ; 1373 ; 1249 ; 1142 ; 1082. **μ_{eff} (MB) = 9,45.** **Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) :** solution fraîche : 232,2 ; Quinze jours après : 240,3. **Solubilité :** MeOH, EtOH, Acétonitrile, DMF.

L₅ : IR (cm⁻¹) : 3358 ; 3168 ; 3051 ; 2932 ; 1657 ; 1617 ; 1570 ; 1548 ; 1474 ; 1439 ; 1385 ; 1232 ; 1132, 1097. **μ_{eff} (MB) = 3,48.** **Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) :** solution fraîche : 226,8 ; Quinze jours après : 230,2. **Solubilité :** MeOH, EtOH, Acétonitrile, DMF.

- **Synthèse du complexe polynucléaire de terbium (III) à partir du ligand H₂L_B**

Le complexe L₆ est préparé en dissolvant 200 mg (0,75 mmol) du ligand H₂L_B dans un ballon contenant 10 mL de méthanol. Sous agitation, on y ajoute 279 mg (0,75 mmol) de TbCl₃·6H₂O préalablement dissous dans 5 mL de méthanol. Le mélange est maintenu sous agitation pendant trente minutes à la température ambiante. On obtient une solution jaune dans laquelle on ajoute goutte par goutte une solution de méthanol contenant 0,375 mmol de dichloroanilate de triéthylammonium. Le mélange résultant est maintenu sous agitation pendant une heure. On obtient une solution violette. Cette solution est filtrée et placée en évaporation lente. Le filtrat donne des cristaux violets dont l'analyse par la diffraction des rayons X a permis d'élucider la structure cristalline.

Rendement : 54 %

Température de fusion > 260 °

IR (cm⁻¹) : 3357 ; 3172 ; 3089 ; 1665 ; 1622 ; 1571 ; 1550 ; 1476 ; 1323 ; 1225 ; 1135.

Λ (Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, DMF) : solution fraîche : 76,92 ; Quinze jours après : 78,40.

III. Résultats et Discussions

III.1. Etude du complexe tétranucléaire de dysprosium (III) du ligand H₂L_A

III.1.1. Etude spectroscopie infrarouge, mesure conductivité molaire et magnétique à la température ambiante

Etude par absorption infrarouge

Les données infrarouges du complexe L₁ et celles du ligand sont répertoriées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 119 : Données infrarouges du complexe tétranucléaire de dysprosium

Composés	v(C=O)	v(C=N) imine	v(C=N)py et v(C=C)py	v(N-H)	v(O-H) de H ₂ O	v(C-O)
H ₂ L _A	1681	1612	1467 - 1574	3206	-----	-----
L ₁	1685	1582	1462 -1546	3195	3336	1324

La présence des bandes de vibration v(C=O) et v(C-O) sur le spectre du complexe (**Fig. 213**) montre l'existence de deux type de ligand dans le complexe (l'un est sous la forme amide et l'autre iminol). Elles sortent respectivement à 1685 cm⁻¹ et 1324 cm⁻¹ sur le spectre du complexe. Le faible déplacement de la bande v(C=O) du ligand après complexation indique la non coordination de l'atome d'oxygène du ligand sous la forme amide. Nous remarquons un déplacement vers les basses fréquences des bandes de vibration v(C=N) de la fonction, v(C=N)py et v(C=C)py du ligand lors de sa coordination avec l'ion métallique. Ce glissement est preuve de la participation des atomes d'azote imines et pyridiniques du ligand à la coordination de l'ion métallique. Ces bandes sortent respectivement à 1582 cm⁻¹ et dans la région de 1462 -1546 cm⁻¹ sur le spectre du complexe. Elles pointaient à 1612 cm⁻¹ et dans la région de 1467 -1574 cm⁻¹ sur le spectre du ligand libre. En plus de ces bandes, nous notons la présence des bandes à 3195 cm⁻¹ et à 3336 cm⁻¹. Elles correspondent respectivement aux bandes de vibration v(N-H) et v(O-H) des molécules d'eau libre.

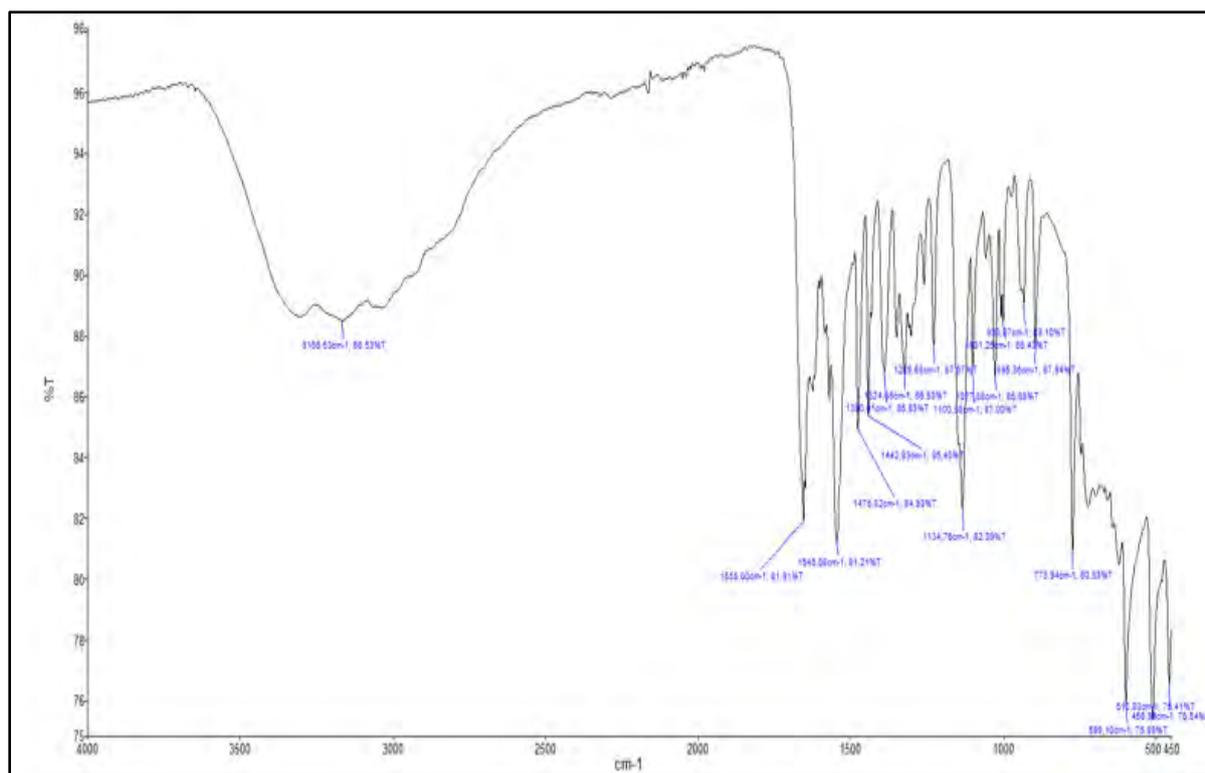


Figure 213 : Spectre infrarouge du complexe tétranucléaire de dysprosium (III) (L₁)

Etude conductimétrique

Les valeurs de la conductivité molaire de la solution fraîche de DMF et après quinze jours de stockage du complexe sont respectivement $12,6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $14,2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Elles indiquent que le complexe est un électrolyte neutre et stable en solution dans du DMF. La valeur du moment magnétique du complexe est de 42,31 MB. Elle est proche de celle observée pour un complexe tétranucléaire de Dy³⁺ rapporté par M. U. Anwar et coll., [15].

III.1.2. Etude cristallographique du complexe tétranucléaire de dysprosium

L'analyse de la diffraction des rayons X montre que le complexe L₁ cristallise dans le système monoclinique avec un groupe d'espace *C2/m*. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 25,5823 (6) \text{ \AA}$, $b = 20,4737 (4) \text{ \AA}$, $c = 21,6141 (9) \text{ \AA}$ et $\beta = 100,063 (3)^\circ$ (Tab. 123).

L'unité asymétrique du complexe est composée de quatre ions de dysprosium (III), quatre molécule du ligand lié, quatre ions oxyde liés et une molécule d'eau de recristallisation. Toute fois, nous notons la présence d'une cinquième molécule du ligand qui ne participe pas à la coordination du métal. Ce dernier est maintenu au sein de la structure cristalline par des interactions de type $\pi \cdots \pi$ qui s'établissent entre ses noyaux pyridines et ceux des ligands liés (Fig. 214).

Chaque ligand lié est pentadentate et monodéprotoné et se coordine aux ions Dy(III) via deux atomes d'azote pyridines, deux atomes d'azote imines et un atome d'oxygène énolyle. Les ions Dy(III) sont reliés deux à deux d'une part par des atomes d'oxygène énolyle des ligands et d'autre part par des ions oxyde (O²⁻) (**Fig. 216**). L'environnement autour de chaque ion Dy(III) est un antiprisme carré (**Fig. 215**).

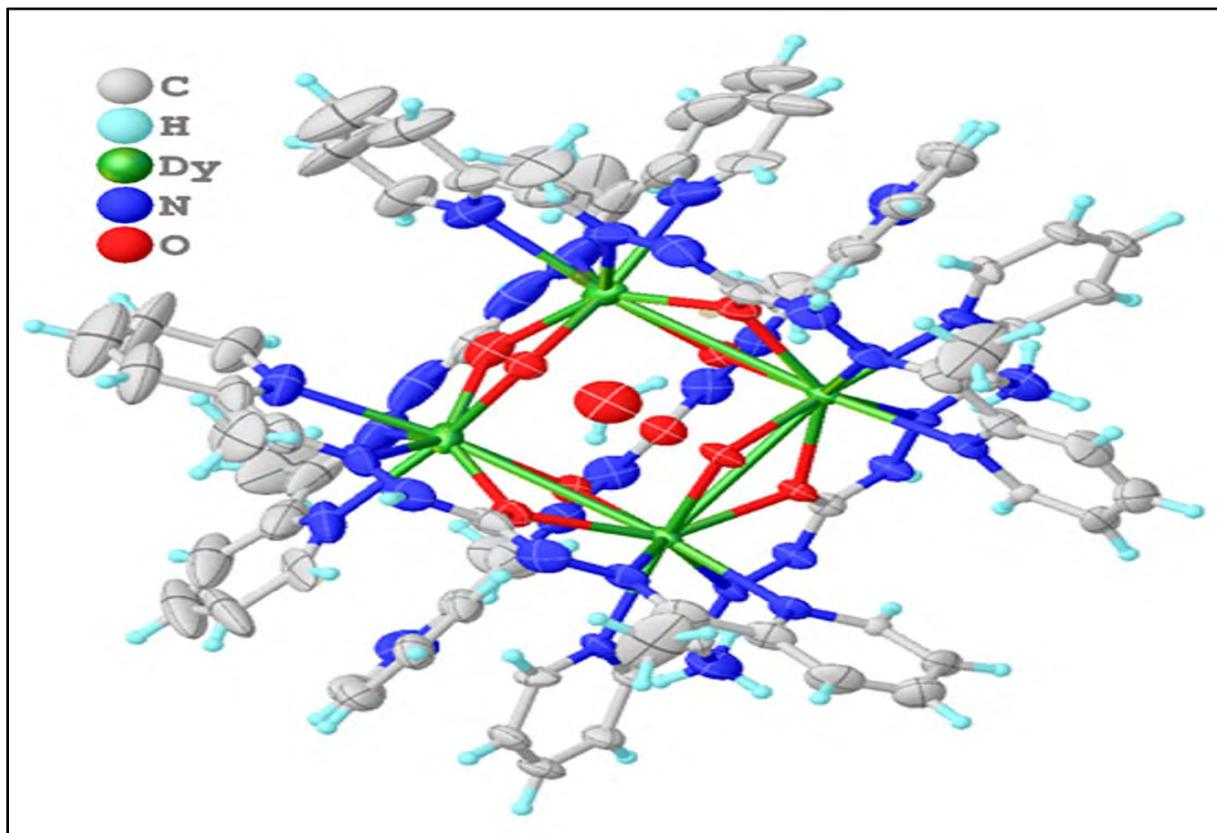
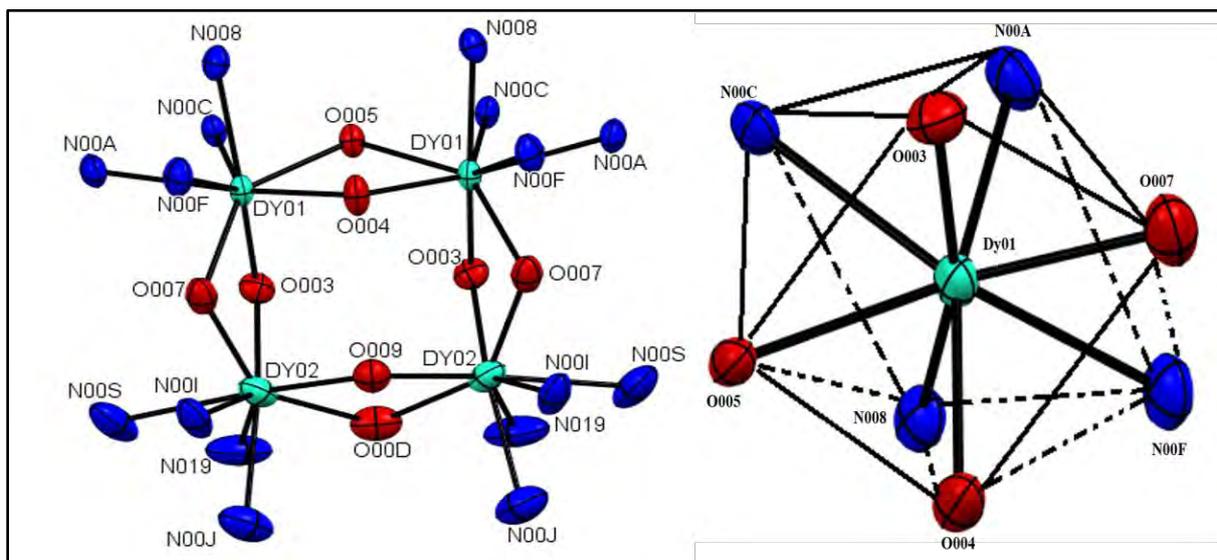


Figure 214 : Structure cristalline du complexe [Dy₄(HLA)₄O₄]·H₂LA·H₂O (L₁)



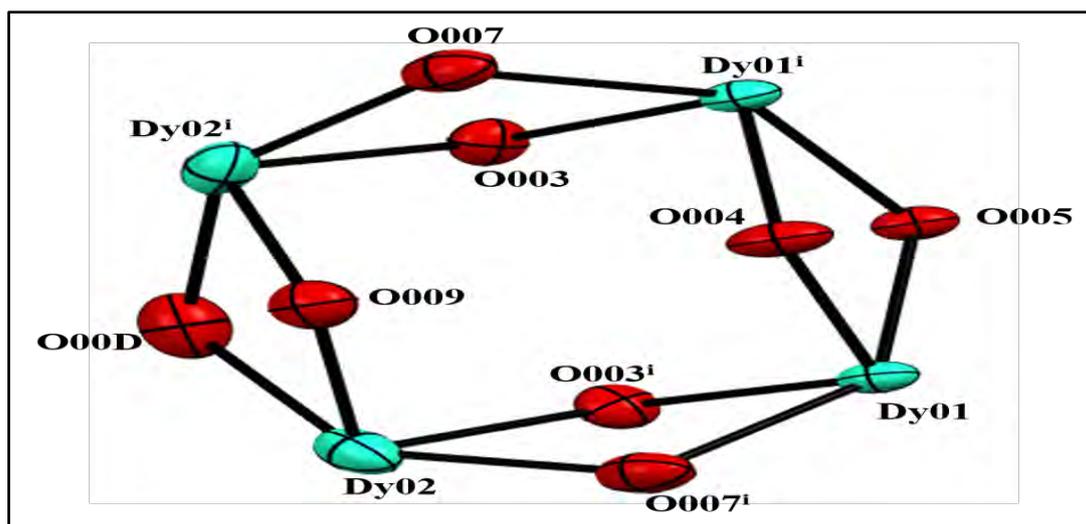


Figure 216 : Configuration entre les ions Dy(III) et les atomes d'oxygène pontants

Les distances des longueurs de liaison sélectionnées sont listées dans le tableau 120.

Les distances Dy—Npy, Dy—Nimine et Dy—O sont respectivement dans les intervalles [2,532 -2,553] Å, [2,337 -2,529] Å et [2,243-2,337] Å (**Tab. 120**). Nous remarquons que les distances Dy—N sont plus longues que celle Dy—O et que les distances Dy—O (O de l'ion oxyde) sont plus courtes que celles de Dy—O (O du ligand).

Les distances Dy01—Dy02, Dy01—Dy01ⁱ et Dy02—Dy02ⁱ valent respectivement 3,7343 (5) Å, 3,7648 (5) Å et 3,7885 (7) Å.

Les longueurs de liaison O005—C00Z = 1,286 (11) Å, O007—C00L = 1,296 (10) Å, O00D—C014 = 1,268 (14) Å (**Tab. 120**) comparé avec celle du ligand libre (O006—C00X = 1,202 (12) Å) montre que les ligands ont subi une énolisation lors de leur coordination avec les ions Dy(III).

Tableau 120 : Distances interatomique en (Å) pour la structure du complexe L₁

Dy01—N00C	2,529 (6)	Dy02—O003	2,261 (5)	Dy01—Dy01 ⁱ	3,7648 (5)
Dy01—N00F	2,507 (6)	Dy02—O007	2,323 (5)	Dy02—Dy02 ⁱ	3,7885 (7)
Dy01—O003	2,243 (4)	Dy02—O009	2,263 (4)	Dy01—Dy02	3,7343 (5)
Dy01—O004	2,266 (4)	Dy02—O00D	2,337 (5)	O006—C00X	1,202 (12)
Dy01—O005	2,327 (4)	Dy02—N00I	2,541 (8)	O00D—C014	1,268 (14)
Dy01—O007	2,331 (5)	Dy02—N00J	2,543 (8)	O005—C00Z	1,286 (11)
Dy01—N008	2,532 (6)	Dy02—N00S	2,541 (8)	O007—C00L	1,296 (10)
Dy01—N00A	2,553 (5)	Dy02—N019	2,509 (9)		

Les angles de liaison autour des ions Dy(III) sélectionnés sont répertoriés dans le tableau 121.

Tableau 121 : Angles de liaison en (°) pour la structure du complexe L₁

Dy02—Dy01—Dy01 ⁱ	90,182 (7)	Dy01—Dy02—Dy02 ⁱ	89,819 (7)
O003—Dy01—Dy01 ⁱ	87,11 (12)	O003—Dy02—Dy01	33,84 (11)
O003—Dy01—Dy02	34,15 (13)	O003—Dy02—Dy02 ⁱ	86,84 (11)
O003—Dy01—O004	101,1 (2)	O003—Dy02—O007	67,87 (17)
O003—Dy01—O005	87,21 (19)	O003—Dy02—O009	100,8 (2)
O003—Dy01—O007	68,02 (19)	O003—Dy02—O00D	87,5 (2)
O003—Dy01—N008	163,25 (19)	O003—Dy02—N00I	129,3 (2)
O003—Dy01—N00A	94,41 (17)	O003—Dy02—N00J	162,4 (2)
O003—Dy01—N00C	82,01 (17)	O003—Dy02—N00S	91,9 (2)
O003—Dy01—N00F	130,61 (19)	O003—Dy02—N019	83,6 (2)
O004—Dy01—Dy01 ⁱ	33,83 (14)	O007—Dy02—Dy01	36,72 (13)
O004—Dy01—Dy02	85,08 (18)	O007—Dy02—Dy02 ⁱ	109,98 (12)
O004—Dy01—O005	68,08 (19)	O007—Dy02—O00D	141,0 (2)
O004—Dy01—O007	87,0 (2)	O007—Dy02—N00I	61,8 (2)
O004—Dy01—N008	90,0 (2)	O007—Dy02—N00J	124,5 (3)
O004—Dy01—N00A	160,5 (2)	O007—Dy02—N00S	86,0 (3)
O004—Dy01—N00C	130,68 (19)	O007—Dy02—N019	137,1 (3)
O004—Dy01—N00F	81,8 (2)	O009—Dy02—Dy01	85,22 (18)
O005—Dy01—Dy01 ⁱ	36,00 (13)	O009—Dy02—Dy02 ⁱ	33,16 (16)
O005—Dy01—Dy02	108,96 (14)	O009—Dy02—O007	87,5 (2)
O005—Dy01—O007	141,03 (18)	O009—Dy02—O00D	67,1 (2)
O005—Dy01—N008	85,28 (19)	O009—Dy02—N00I	83,3 (2)
O005—Dy01—N00A	124,92 (19)	O009—Dy02—N00J	92,7 (3)
O005—Dy01—N00C	62,90 (17)	O009—Dy02—N00S	162,4 (3)
O005—Dy01—N00F	136,3 (2)	O009—Dy02—N019	130,3 (3)
O007—Dy01—Dy01 ⁱ	110,21 (12)	O00D—Dy02—Dy01	108,89 (18)

Les angles Dy02—O007—Dy01, Dy01ⁱ—O005—Dy01, Dy01—O003—Dy02 et Dy01—O004—Dy01ⁱ (**Tab. 121**) sont respectivement 106,7 (2) °, 108,0 (3) °, 112,0 (2) ° et 112,3 (3) °.

Tableau 122 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe L₁

Formule brute	[C ₁₅ H ₁₅ N ₆ O ₂ Dy] ₄ ·C ₁₅ H ₁₆ N ₆ O·H ₂ O
Masse molaire (g/mol)	2209,58 g\ mol
Température (K)	100
Radiation type (Mo K α , λ)	0,71073 Å
Dimension (mm)	0,42 x 0,32 x 0,28
Système cristallin, Groupe d'espace	Monoclinique ; C2/m
Z	26
a (Å), b (Å), c (Å)	25,5823 (6) Å ; 20,4737 (4) Å ; 21,6141 (9)
β (°)	100,063 (3)
Volume (Å ³)	11146.5 (6) Å ³
ρ calculée (mg/m ³)	1,839
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	4,377
Diffractomètre	XtaLAB AFC12 (RCD3): Kappa single
Correction d'absorption	Absorption correction: multi-scan CrysAlisPro 1.171.40.61a (Rigaku Oxford Diffraction, 2019) Empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées, [$I > 2\sigma(I)$] réflexions	31017, 12891 , 9849
R _{int}	0,0234
F(000)	5980
Domaine angulaire θ (°)	5,297–60,274 °
Indices h, k, l	-20 \leq h \leq 35, -26 \leq k \leq 18, -28 \leq l \leq 16
R [F ₂ > 2 σ (F ₂)] ; wR(F ₂)	0,0584 ; 0,1301
Nombre de paramètres	620
GOF	1,065

III.2. Etude des complexes L₂-L₅ dérivant du ligand H₂L_B

III.2.1. Etude spectroscopie infrarouge, mesure conductimétrique et magnétique à la température ambiante

✚ Etude par absorption infrarouge

Les principales bandes de vibration observées sur les spectres IR des complexes L₂, L₃, L₄, et L₅ du ligand H₂L_B sont répertoriées dans le tableau 123.

Tableau 123 : Données infrarouges des complexes L₂, L₃, L₄ et L₅

Composé	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$ lié	$\nu(\text{C=N})$ libre	$\nu(\text{C=N})_{\text{py}} +$ $\nu(\text{C=C})_{\text{py}}$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{O-H})$ de H ₂ O
H ₂ L _B	1684	-----	1610	1465 – 1582	3204	-----
[Yb(H ₂ L _B) ₂ (H ₂ O) ₃].3Cl·n(H ₂ O) (L ₂)	1662	1576	1628	1422 – 1547	3164	3317
[Dy(H ₂ L _B) ₂ (H ₂ O) ₃].3Cl·n(H ₂ O) (L ₃)	1657	1577	1619	1441 – 1545	3157	3317
[Tb(H ₂ L _B) ₂ (H ₂ O) ₃].3Cl·4(H ₂ O)·(C ₂ H ₅ OH) (L ₄)	1666	1570	1619	1440 – 1525	3167	3327
[Yb(H ₂ L _B) ₂ (H ₂ O) ₃].3Cl·n(H ₂ O) (L ₅)	1657	1570	1619	1439 – 1548	3168	3358

Sur les spectres des complexes (*Fig. 217 à Fig. 220*), nous observons deux types de bande attribuées aux vibrations $\nu(\text{C=N})$ des groupements imines libre et coordinant. Cette coordination est prouvée par le déplacement de la bande $\nu(\text{C=N})_{\text{imine}}$ vers les basses fréquences sur tous les spectres des complexes [16]. Elle sort entre 1570 et 1577 cm⁻¹ sur les spectres des complexes alors qu'elle pointait à 1610 cm⁻¹ sur celui du ligand. La bande $\nu(\text{C=N})$ du groupement imine libre est repérée dans la région [1617 – 1628] cm⁻¹. Nous notons aussi le glissement vers les basses fréquences des bandes caractéristiques du groupement carbonyle $\nu(\text{C=O})$ et du noyau pyridine du ligand après coordination. Ces bandes sortent respectivement dans les régions [1657 – 1666] cm⁻¹ et [1439 – 1548] cm⁻¹ sur les spectres des complexes alors qu'elles apparaissaient respectivement à 1684 cm⁻¹ et dans la région [1465 – 1582] cm⁻¹ sur celui du ligand libre. Ce déplacement prouve la participation de l'atome d'oxygène du groupement carbonyle et l'atome d'azote du noyau pyridine dans la complexation des ions métalliques. Outre ces bandes caractéristiques du ligand, nous observons également vers les hautes fréquences deux absorptions comprises entre 3317 et 3358 cm⁻¹ et 3157 et 3168 cm⁻¹ sur les spectres des complexes. Elles sont attribuées respectivement aux vibrations de valence

$\nu(\text{OH}_2)$ des molécules d'eau [17-20] et $\nu(\text{N-H})$. La vibration de déformation $\delta(\text{H}_2\text{O})$ de la molécule d'eau liée est repérée vers 852 cm^{-1} sur tous les spectres des complexes [17].

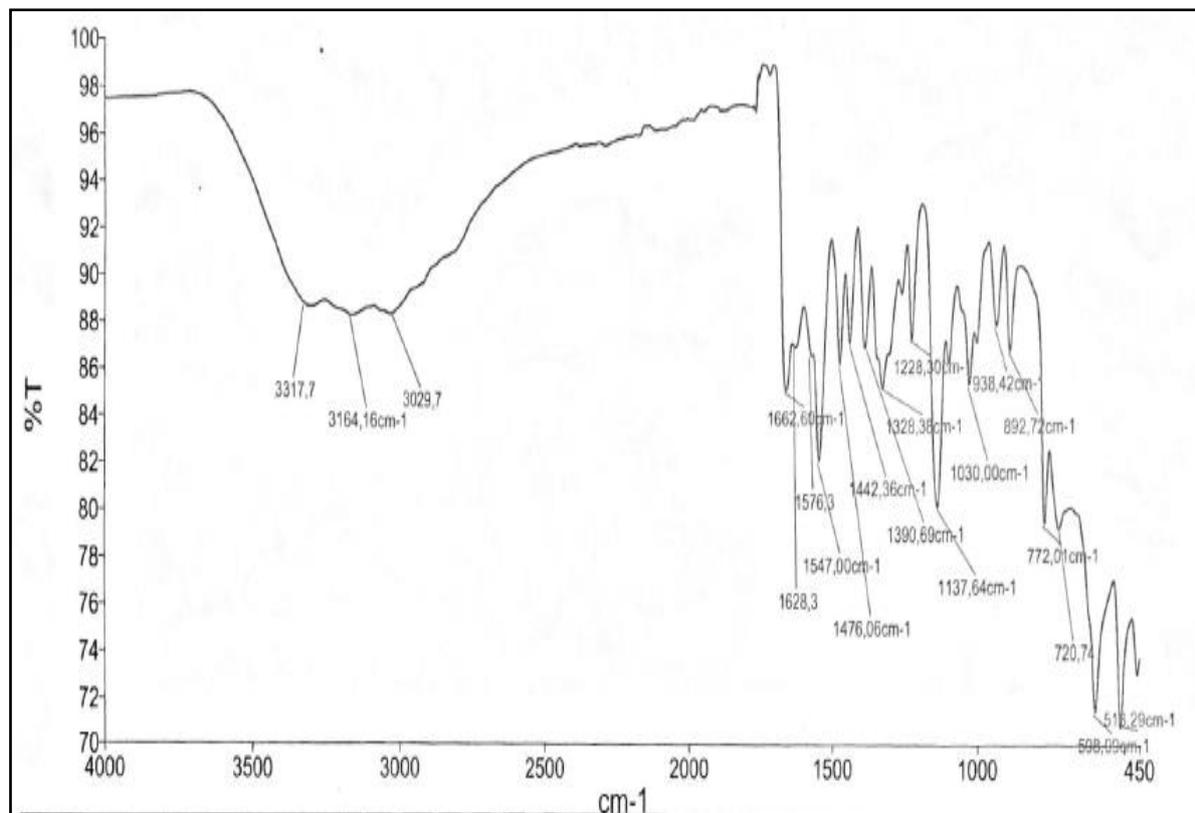


Figure 217 : Spectre IR du complexe $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{L}_\text{B})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{Cl} \cdot n(\text{H}_2\text{O}) (\text{L}_2)$

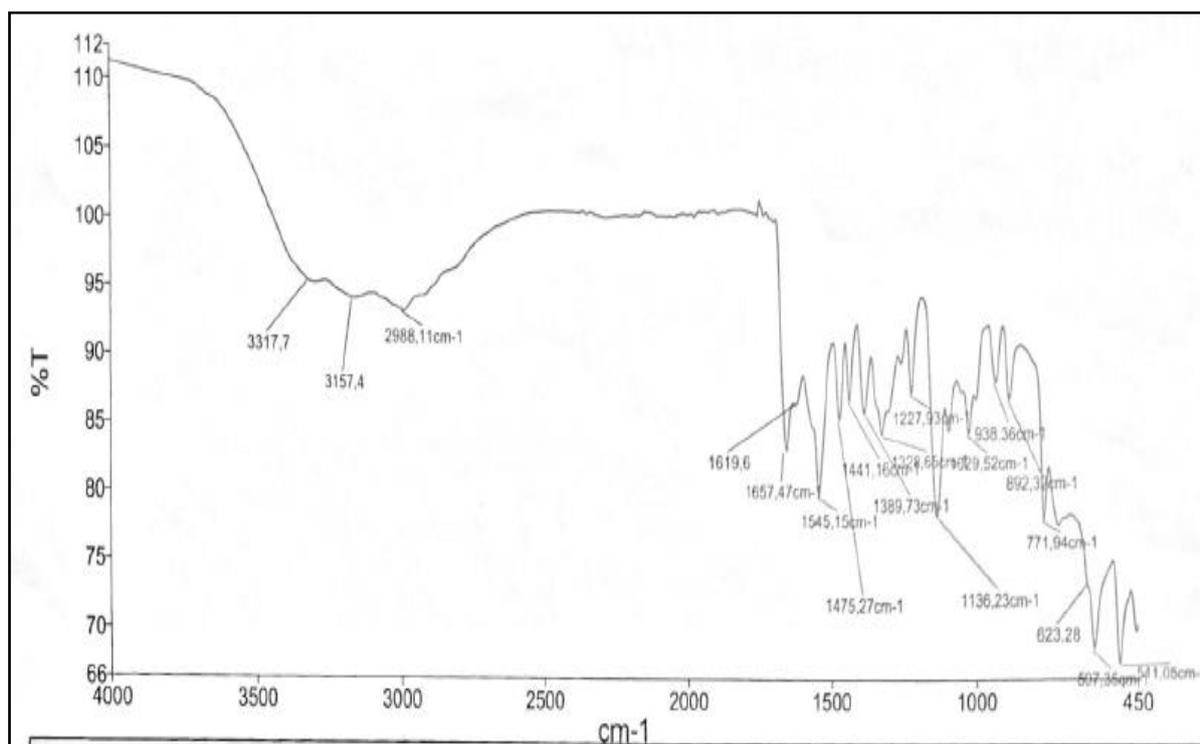


Figure 218 : Spectre IR du complexe $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{L}_\text{B})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{L}_3)$

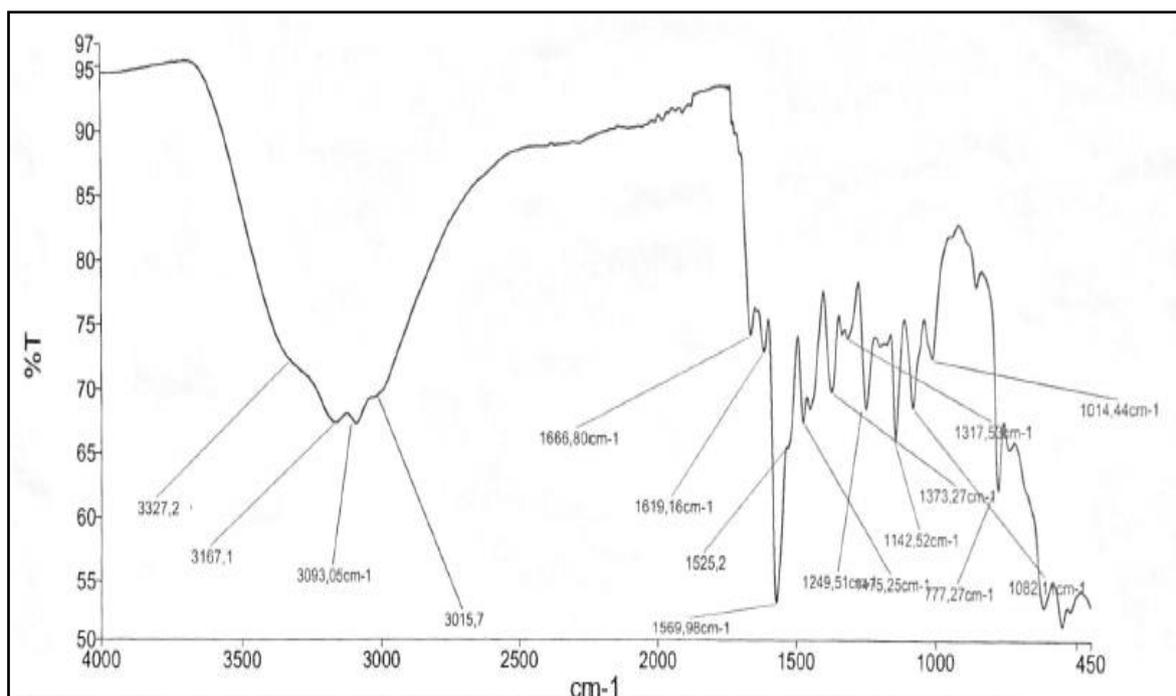


Figure 219 : Spectre IR du complexe $[Tb(H_2L_B)_2(H_2O)_3] \cdot 3Cl \cdot 4(H_2O) \cdot (C_2H_5OH)$ (L_4)

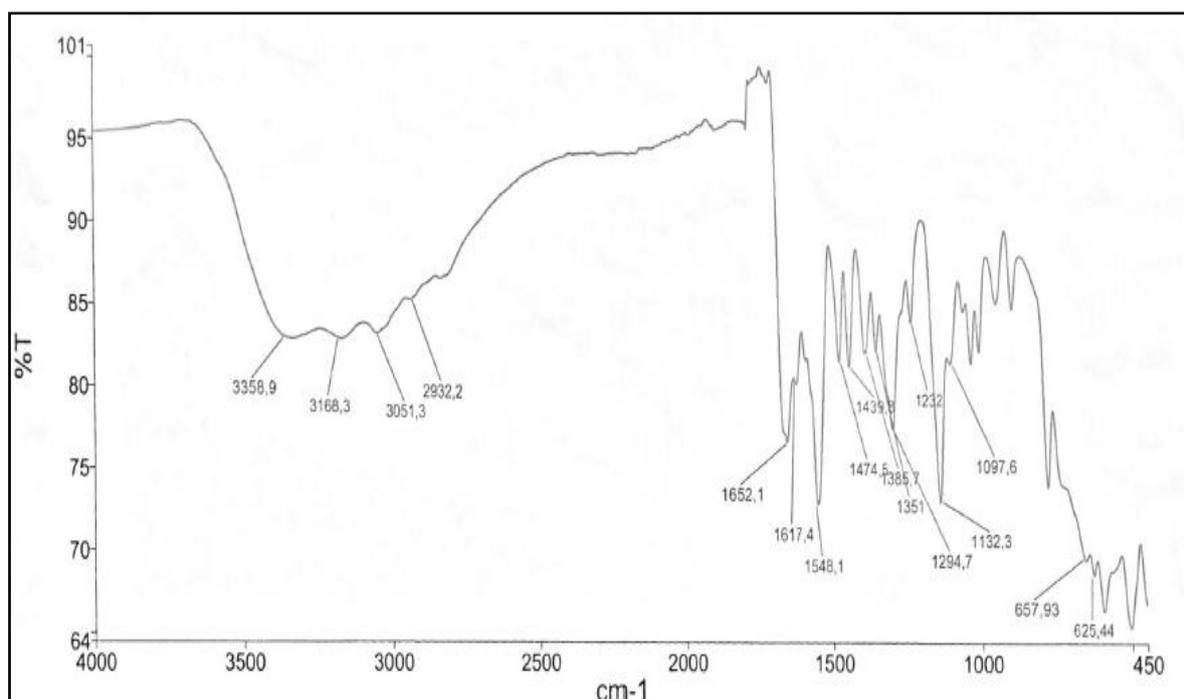


Figure 220 : Spectre IR du complexe $[Nd(H_2L_B)_2(H_2O)_3] \cdot 3Cl \cdot n(H_2O)$ (L_5)

Etude conductimétrique

Dans le but de vérifier le caractère coordonnant des contre-anions (Cl⁻) et d'étudier la stabilité des complexes en solution dans le DMF, deux séries de mesures conductimétriques à intervalle de 15 jours ont été réalisées. Les valeurs obtenues, répertoriées dans le tableau 124 suggèrent selon J. W. Geary [21] que trois ions chlorure sont dans la deuxième sphère de

coordination pour chaque complexe. Ces derniers assurent la neutralité du complexe. Ce résultat complète les données infrarouges des complexes. La faible variation de ces valeurs (**Tab. 124**) après quinze jours de stockage montre que les complexes sont stables en solution dans le DMF.

Tableau 124 : Données conductimétriques des complexes L₂, L₃, L₄ et L₅

Complexes\ référence	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹) fraîche à la température ambiante	Λ (S.cm ² .mol ⁻¹) après 15	Electrolyte
[Yb(H ₂ L _B) ₂ (H ₂ O) ₃].3Cl.n(H ₂ O) \ (L ₂)	230,3	238,4	3 : 1
[Dy(H ₂ L _B) ₂ (H ₂ O) ₃].3Cl.n(H ₂ O) \ (L ₃)	236,9	240,1	3 : 1
[Tb(H ₂ L _B) ₂ (H ₂ O) ₃].3Cl.4(H ₂ O).(C ₂ H ₅ OH) \ (L ₄)	232,2	240,3	3 : 1
[Nd(H ₂ L _B) ₂ (H ₂ O) ₃].3Cl.n(H ₂ O) \ (L ₅)	226,8	230,2	3 : 1

Etude magnétique a la température ambiante

Les données magnétiques à température ambiante des complexes L₂, L₃, L₄ et L₅ sont répertoriées dans le tableau 125.

Tableau 125 : Données magnétiques des complexes L₂, L₄, L₃ et L₅

Complexe	Moment magnétique effectif μ_{eff} (μ_B)
[Yb(H ₂ L _B) ₂ (H ₂ O) ₃].3Cl.n(H ₂ O) (L ₂)	4,24
[Dy(H ₂ L _B) ₂ (H ₂ O) ₃].3Cl.n(H ₂ O) (L ₃)	10,18
[Tb(H ₂ L _B) ₂ (H ₂ O) ₃].3Cl.4(H ₂ O).(C ₂ H ₅ OH) (L ₄)	9,45
[Nd(H ₂ L _B) ₂ (H ₂ O) ₃].3Cl.n(H ₂ O) (L ₅)	3,48

Les valeurs des moments magnétiques effectifs des complexes comparées à celles des ions métalliques libres (4,54 MB, 10,65 MB, 9,72 MB et 3,62 MB respectivement pour Yb(III), Dy(III), Tb(III) et Nd(III)) correspondantes, montrent que les complexes sont paramagnétiques et mononucléaires [22, 23].

III.2.2. Etude cristallographique du complexe L₄

L'analyse par diffraction des rayons X révèle que le complexe est un mononucléaire de terbium (III). Ce composé cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace P-1. Les paramètres de la maille élémentaire sont : a = 9,86796 (17) Å, b = 12,0714(2) Å, et c = 17,0796(3) Å ; $\alpha = 75,1683(15)^\circ$, $\beta = 89,9866(14)^\circ$ et $\gamma = 86,8735(14)^\circ$ (**Tab. 126**).

Tableau 126 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe [Tb(H₂L_B)₂(H₂O)₃]·3Cl₄(H₂O)·(C₂H₅OH) (L₄)

Formule brute	C ₂₈ H ₄₄ Cl ₃ TbN ₁₂ O ₁₀
Masse molaire (g \ mol)	974
Radiation (Mo K α) λ (Å)	0,71073
Température (K)	175,0(10)
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a ; b ; c (Å)	9,86796(17) ; 12,0714(2) ; 17,0796(3)
α ; β ; γ (°)	75,1683(15) ; 89,9866(14) ; 86,8735(14)
Volume (Å ³)	1963,61(6)
Z	8
ρ_{calc} (Mg.m ⁻³)	1,6472
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	2,072
F(000)	985,1
Angle 2 θ pour la collecte	7,76 à 58,22
Indices h, k, l	-10 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15, -21 \leq l \leq 18
Nombre de réflexions collectées	15459
Nombre de réflexions Indépendant	8083
R _{int}	0,0450
T _{min} , T _{max}	0,392, 1,000
Données/restriction/paramètres	8083/21/543
GOF	1,035
Indices finaux R [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0,0470, wR ₂ = 0,1231
Indices R (pour toutes données)	R ₁ = 0,0543, wR ₂ = 0,1271
$\Delta\rho_{\text{max}}$; $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³) / e Å ⁻³	2,34 ; -2,36
Diffractomètre	XtaLAB AFC12 (RINC): Kappa single
Correction et Programme	Multi-scan <i>CrysAlis PRO</i> 1.171.39.46 (Rigaku Oxford Diffraction, 2018) Empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.

L'unité asymétrique est constituée d'un ion de terbium (III), de deux molécules du ligand, de sept molécules d'eau dont trois coordinantes, d'une molécule d'éthanol de

recristallisation et enfin de trois ions chlorure qui assurent la neutralité du complexe (**Fig. 221a**). Chaque ligand agit de manière tridentate avec comme atomes donneurs l'atome d'oxygène (O1, O1b) du groupement carbonyle et les deux atomes d'azote de la fonction imine (N2, N2b) et du noyau pyridine (N1, N6). Les autres atomes donneurs des deux ligands ne participent à la coordination de l'ion de Tb(III), il s'agit des atomes d'azote pyridiniques (N6, N6b) et iminiques (N5, N5b). Ce comportement des ligands est dû au fait qu'ils adoptent une configuration S-Trans dans le complexe. L'environnement autour de l'ion Tb(III) est un antiprisme carré monocapé (**Fig. 221b**).

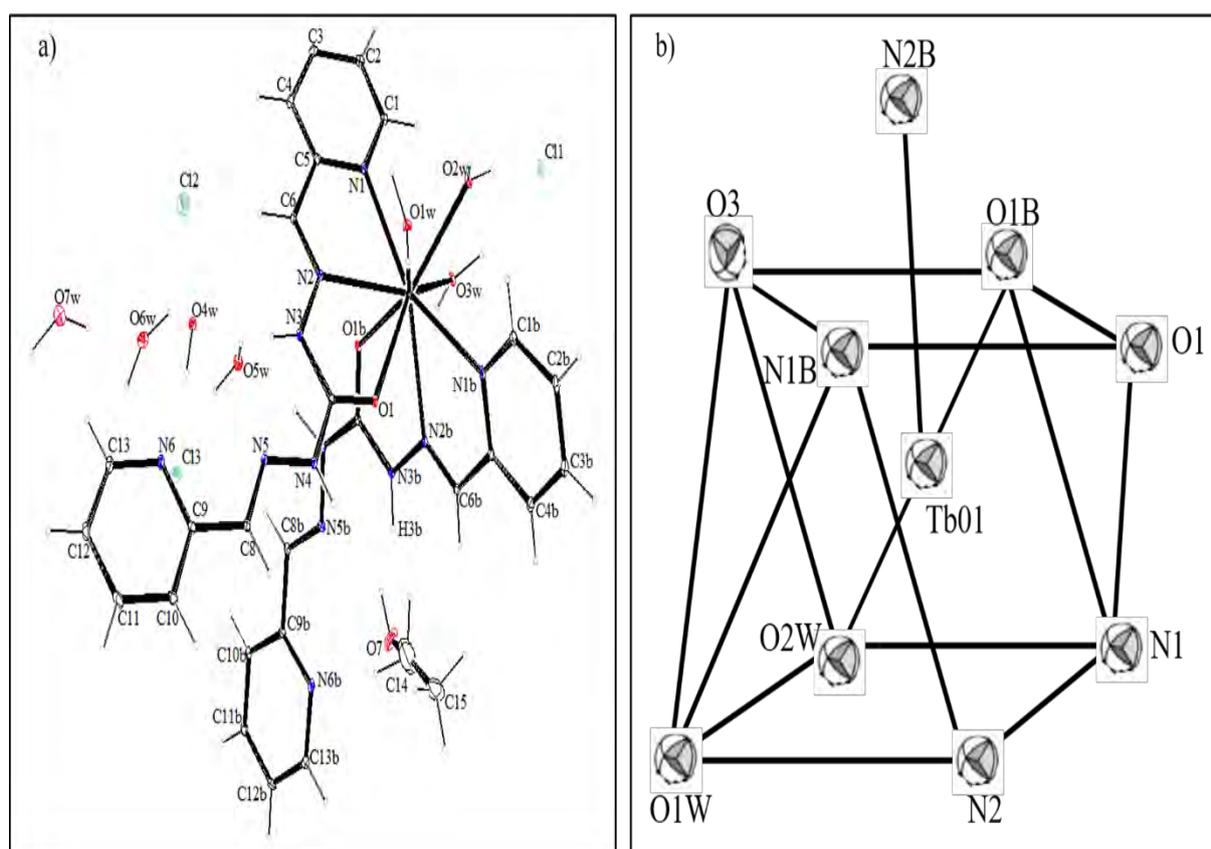


Figure 221 : a) Structure cristalline du complexe [Tb(H₂L_B)₂(H₂O)₃]·3Cl·4(H₂O)(C₂H₅OH) (L₄). b) Polyèdre de coordination autour de l'ion de Tb(III)

Les angles de liaisons autour de l'ion de terbium (III) et les longueurs de liaison sélectionnées sont répertoriés dans les tableaux 127 et 128 respectivement.

Les longueurs des liaisons Tb-N_{imine}, Tb-N_{pyridine} et Tb-O sont dans les intervalles [2,551 – 2,560] Å, [2,565 – 2,568] Å et [2,375 – 2,4505] Å respectivement. Elles sont similaires à celles trouvées par M. N. Gueye [24] dans un complexe de terbium(III) [Tb(HL)(CH₃COO)₂(H₂O)₂]NO₃·H₂O où HL : ((E)-1-(pyridin-2-yl)-2-(pyridin-2-ylmethylene)hydrazine). L'étude comparative des longueurs de liaison autour de l'ion Tb(III) révèle que

les distances Tb-O sont plus courtes que Tb-N_{imine} qui sont inférieures à Tb-N_{pyridine}. Les longueurs de liaison O1—C7 et O1B—C7B égales respectivement à 1,236 (6) Å et 1,247 (6) Å (**Tab. 128**) sont caractéristiques d'une double liaison. Elles confirment la forme amide des molécules de ligand dans la structure du complexe.

Tableau 127 : Angles de liaisons (°) sélectionnés pour la structure du complexe L₄

O1—Tb01—N1	125,27(12)	N1B—Tb01—N2	133,64(13)
N2—Tb01—N1	62,52(13)	N1B—Tb01—O1B	125,78(12)
N2—Tb01—O1	62,77(12)	N2B—Tb01—N1	134,32(13)
O1B—Tb01—N1	73,44(12)	N2B—Tb01—O1	66,81(12)
O1B—Tb01—O1	86,32(12)	N2B—Tb01—N2	110,59(12)
O1B—Tb01—N2	69,15(12)	N2B—Tb01—O1B	63,04(12)
N1B—Tb01—N1	156,20(13)	N2B—Tb01—N1B	62,75(13)
N1B—Tb01—O1	74,01(12)	O1W—Tb01—N1	89,7(13)
O1W—Tb01—N2	71,86(13)	O1W—Tb01—O1	75,02(13)
O1W—Tb01—O1B	141,00(12)	O2W—Tb01—N1	77,92(13)
O1W—Tb01—N1B	81,89(14)	O2W—Tb01—O1	137,17(12)
O1W—Tb01—N2B	133,25(13)	O2W—Tb01—N2	123,53(13)
O2W—Tb01—N1B	78,28(13)	O2W—Tb01—O1B	136,50(12)
O2W—Tb01—N2B	125,87(13)	O3W—Tb01—N1	82,11(13)
O2W—Tb01—O1W	69,22(13)	O3W—Tb01—O1	141,40(12)
O3W—Tb01—N2	135,44(13)	O3W—Tb01—O1B	75,63(12)
O3W—Tb01—N1B	89,20(13)	O3W—Tb01—N2B	74,60(13)
O3W—Tb01—O1W	137,73(12)	O3W—Tb01—O2W	68,52(12)

Tableau 128 : Distances interatomiques (Å) sélectionnées pour la structure du complexe L₄

N1—Tb01	2,568(4)	N3B—C7B	1,353(6)
O1—Tb01	2,378(3)	N4B—N5B	1,371(6)
Tb01—N2	2,560(4)	N4B—C7B	1,359(6)
Tb01—O1B	2,388(3)	O1B—C7B	1,247(6)
Tb01—N1B	2,565(4)	N2B—N3B	1,373(6)
Tb01—N2B	2,551(4)	N3—C7	1,368(6)
Tb01—O1W	2,375(4)	N4—N5	1,359(6)
Tb01—O2W	2,411(3)	N4—C7	1,343(6)
Tb01—O3W	2,405(4)	N2—N3	1,362(6)
O1—C7	1,236(6)		

Sur la figure 222 et tableau 129, nous observons des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O•••H—N, Cl•••H—H et N•••H—O.

- ✓ Le type O•••H—N s'établit entre une molécule d'eau (accepteur de proton) et un atome d'azote hydrazine (donneur de proton),
- ✓ Le type Cl•••H—O s'établit entre une molécule d'eau et un ion chlorure.
- ✓ Le type N•••H—O s'effectue entre l'atome d'azote imine et une molécule d'eau.

Ces liaisons hydrogène intermoléculaires assurent la stabilité de la maille cristalline du complexe et conduit à la formation d'un réseau tridimensionnelle.

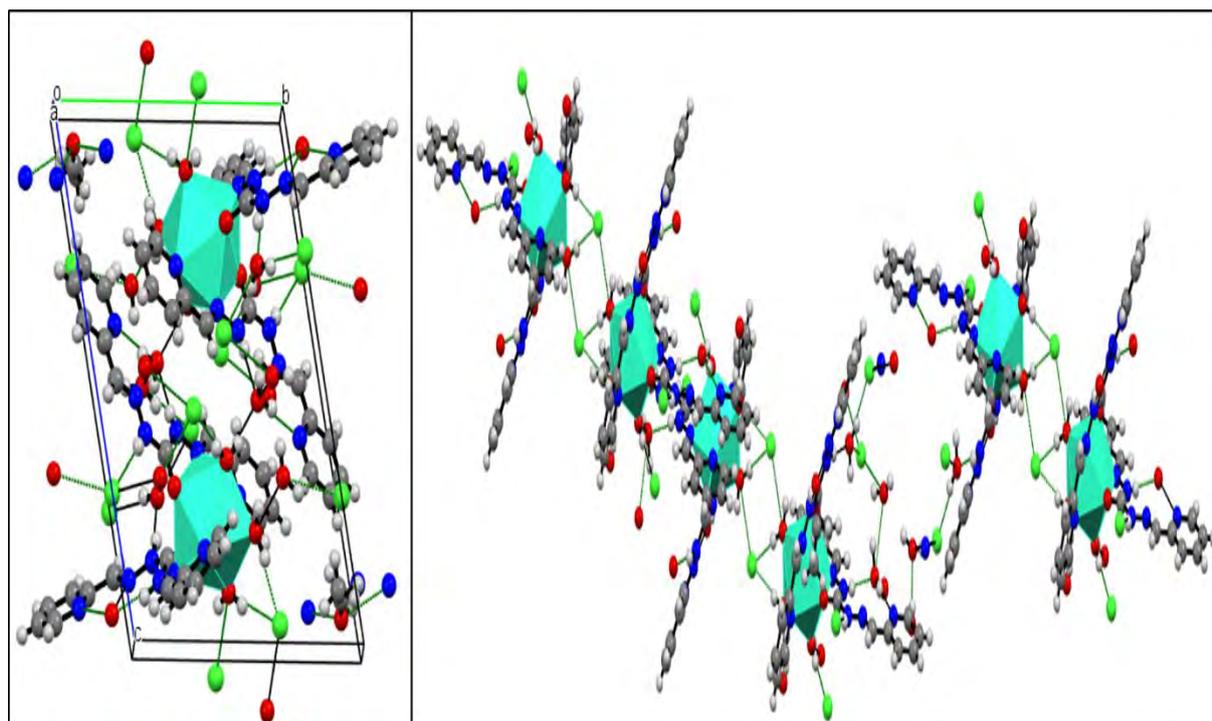


Figure 222 : Maille et réseau cristallin stabilisés par des liaisons hydrogène intermoléculaires du complexe L₄

Tableau 129 : Liaisons hydrogène (Å, °) du complexe L₄

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
N3—H3···O4W	0,76 (7)	2,14 (7)	2,894 (6)	169 (6)
N3B—H3B···O7	0,95 (7)	1,84 (7)	2,768 (9)	166 (6)
N4B—H4B···O5W	1,02 (6)	1,87 (6)	2,874 (7)	167 (5)
O1W—H1Wb···O4W ⁱ	0,92 (2)	1,85 (3)	2,749 (5)	163 (5)
O2W—H2Wb···O7W ⁱ	0,93 (2)	1,84 (4)	2,667 (6)	146 (5)
O7—H7···N3B	0,84	2,03 (7)	2,768 (9)	146 (12)

Code symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

III.2.3. Proposition de structure pour les complexes L₂, L₃ et L₅

L'exploitation des résultats infrarouge, conductimétrique et magnétique à température ambiante montre que les complexes L₂, L₃ et L₅ sont iso-structuraux. La structure proposée pour ces complexes est un complexe mononucléaire avec un environnement antiprisme carré monocoffré. Elle est représentée sur le schéma 44.

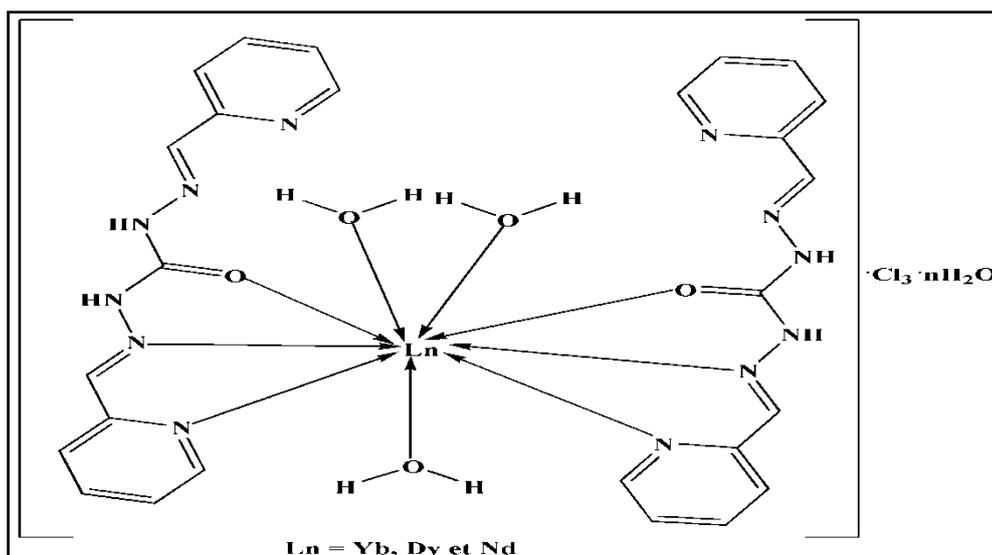


Schéma 44 : Structure proposée pour les complexes L_2 , L_3 et L_5

III.3. Etude du complexe polynucléaire de terbium (III)

III.3.1. Etude spectroscopique infrarouge et mesure conductimétrique

✚ Etude par absorption infrarouge

Les principales vibrations du ligand H_2L_B et du complexe L_6 sont répertoriées dans le tableau 130.

Tableau 130 : Données infrarouge du complexe $\{[Tb(H_2L_B)(C_6O_4Cl_2)(H_2O)_4] \cdot Cl \cdot 3(H_2O)\}_n$

Composés	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$ libre	$\nu(C=N)$ lié	$\nu(N-H)$	$\nu(C=N)$ py et $\nu(C=C)$ py	$\nu(O-H)$ de H_2O	$\nu(C-O)$ chloroanilate
H_2L_B	1684	1610	-----	3206	1465 - 1582	-----	-----
L_6	1664	1622	1571	3172	1440 - 1550	3357	1324

L'analyse des données infrarouges du ligand H_2L_B et du complexe L_6 , montre un abaissement vers les basses fréquences des bandes de vibrations $\nu(C=O)$, $\nu(C=N)$ du groupement imine et des bandes caractéristiques du noyau pyridine ($\nu(C=N)$ py, $\nu(C=C)$ py) du ligand après sa coordination avec l'ion de Tb(III). Ces bandes notées respectivement à 1664 cm^{-1} , 1571 cm^{-1} et dans l'intervalle $[1440 ; 1550] \text{ cm}^{-1}$ sur le spectre du complexe sont pointées à 1684 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} et dans la région $[1465 ; 1582] \text{ cm}^{-1}$ sur celui du ligand. Cet abaissement est la preuve de la participation de l'atome d'oxygène du groupement carbonyle et des atomes d'azote des groupements imines et pyridines à la coordination de l'ion métallique Tb(III) [25]. Nous constatons également la présence d'une bande à 1622 cm^{-1}

assignée à la vibration $\nu(\text{C}=\text{N})$ d'un groupement imine libre. Ainsi nous avons dans le complexe deux types de groupement imine dont l'un est libre et l'autre est lié au centre métallique. Outre les bandes dues au ligand, nous notons la présence d'une large absorption sur le spectre du complexe à 1324 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration $\nu(\text{C}-\text{O})$ de l'ion chloroanilate. Elle est caractéristique du dianion chloroanilate sous la forme bis chélatant. Les bandes repérées à 3357 cm^{-1} et 3172 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations $\nu(\text{O}-\text{H})$ des molécules d'eau et $\nu(\text{N}-\text{H})$ du ligand [26, 27]. La bande de vibration observée vers 830 cm^{-1} est attribuée à la bande de vibration $\delta(\text{OH}_2)$ des molécules d'eau liées.

Etude conductimétrique

La valeur de la conductivité molaire déterminée à partir d'une solution millimolaire ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) du complexe dans le DMF est égale à $76,92 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$. Elle indique que le complexe se comporte un chlorure (contre-anion) dans la deuxième sphère de coordination. Ce dernier assure la neutralité du complexe [21]. Ce résultat complète les données infrarouges du complexe. Au bout de quinze jours, cette valeur passe à $78,40 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$. Cette faible variation ($\Delta = 2,25 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$) de la valeur de la conductivité molaire du complexe indique sa stabilité dans la solution de DMF. La valeur du moment magnétique effectif du complexe à la température ambiante est de 11,21 MB. Elle est très proche de celle attendue pour un complexe mononucléaire de terbium (III) (11,28 MB) [22, 23].

III.3.2. Etude cristallographique du complexe polynucléaire de terbium (III) L₆

L'analyse par diffraction des rayons X du complexe L₆ révèle qu'il cristallise dans le système triclinique avec un groupe d'espace P-1. Les paramètres de la maille sont : $a = 9,7736 (7) \text{ \AA}$; $b = 11,3952 (7) \text{ \AA}$; $c = 15,6807 (10) \text{ \AA}$; $\alpha = 105,752 (5)^\circ$; $\beta = 99,03(6)^\circ$; $\gamma = 95,338 (6)^\circ$ (Tab. 131).

La structure cristalline du complexe est un polynucléaire de terbium(III) dont les unités mononucléaires sont reliées par des ponts chloroanilates. L'ion chloroanilate est tétradentate avec comme atomes donneurs les atomes d'oxygène. Chaque motif monomère est composé d'un ion terbium(III), du ligand tridentate, du co-ligand chloroanilate, de cinq molécules d'eau dont deux coordinantes et d'un ion chlorure. Le ligand organique est lié au métal central par l'atome d'oxygène du groupement carbonyle, l'atome d'azote imine et l'atome d'azote du noyau pyridine. Les deux autres atomes d'azote donneurs (imine et pyridine) du ligand restent libres. Le ligand H₂L_B adopte le même comportement dans le

complexe mononucléaire et polynucléaire de terbium(III). L'environnement autour de chaque ion de terbium (III) est un antiprisme carré monocoffré (*Fig. 223*).

Tableau 131 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe $\{[(Tb(HL_B)(C_6O_4Cl_2)(H_2O)_2] \cdot Cl \cdot 3(H_2O)}\}_n$ (*L₆*)

Formule empirique	$\{[(Tb(HL_B)(C_6O_4Cl_2)(H_2O)_2] \cdot Cl \cdot 3(H_2O)}\}_n$
Couleur	Violette
Masse molaire	971,36
Température (K)	293(2)
Dimensions du cristal (mm ³)	0,20 x 0,20 x 0,15
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
<i>a</i> (Å)	9,7736(7)
<i>b</i> (Å)	11,3952(7)
<i>c</i> (Å)	15,6807(10)
α (°)	105,752(5)
β (°)	99,03(6)
γ (°)	95,338(6)
<i>V</i> (Å ³)	1642,99(19)
<i>Z</i>	7
Densité calculée (Mg.m ⁻³)	1,3383
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	12,24250
Indices h, k, l	-9 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -18 ≤ l ≤ 18
Nombre de réflexions collectées	316
réflexions Indépendantes	4772
Données /paramètres	10400
Indices Finaux <i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0603, w <i>R</i> ₂ = 0,5608
Indices <i>R</i> (pour toutes les données)	<i>R</i> ₁ = 0,2541, w <i>R</i> ₂ = 0,191
GOF	1,3002

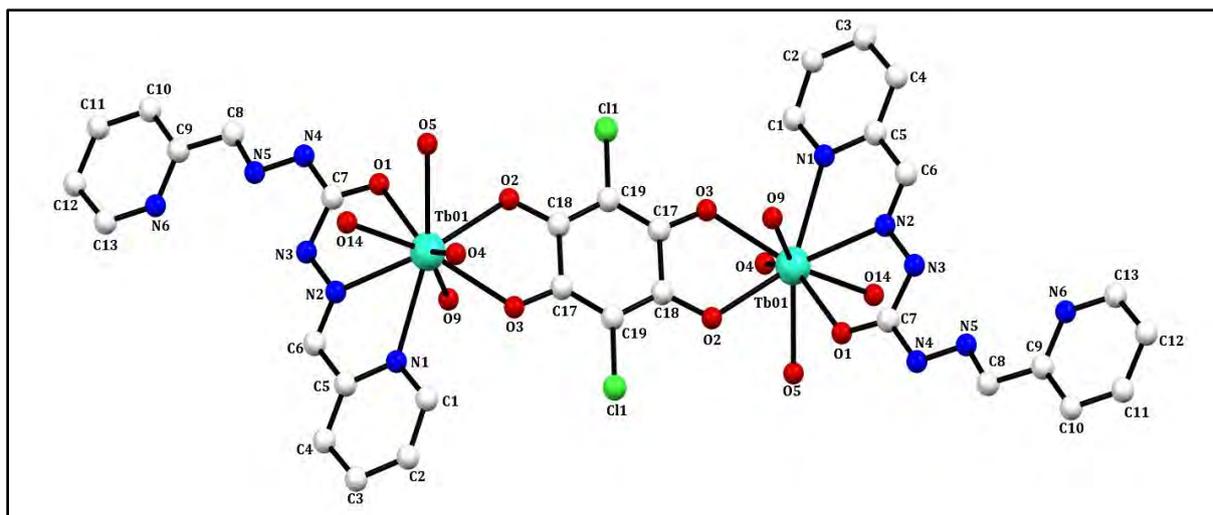


Figure 223 : Structure cristalline de la partie cationique du complexe $\{[Tb(H_2L_B)(C_6O_4Cl_2)(H_2O)_4]Cl_3(H_2O)\}_n$ (L_6), les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté

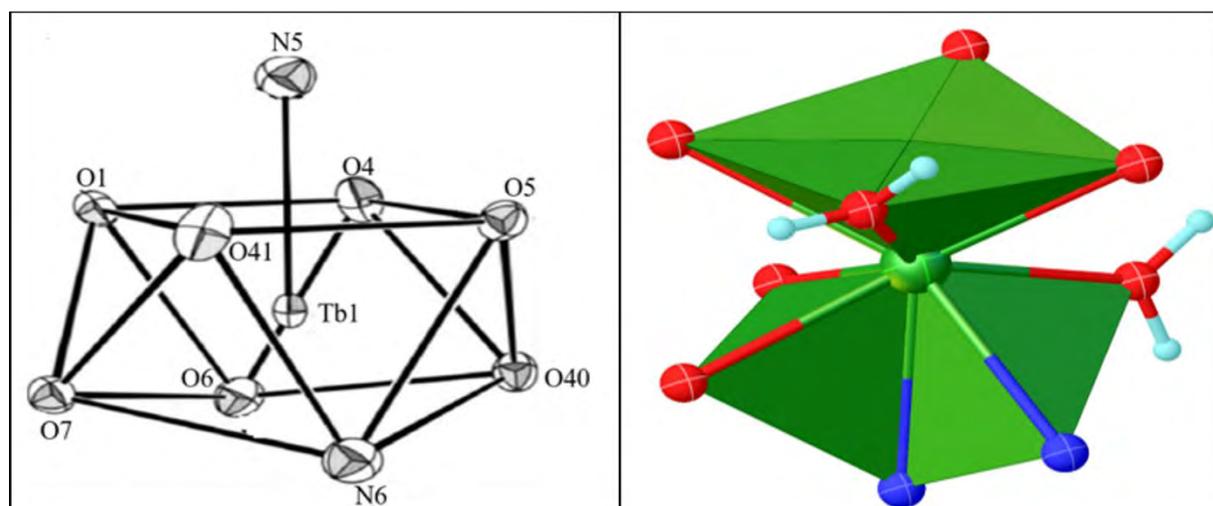


Figure 224 : polyèdre de coordination autour de l'ion Tb(III) du complexe L_6

Les distances interatomiques Tb-O varient entre 2,387 et 2,476 Å alors que celles Tb-N sont comprises entre 2,550 et 2,554 Å. Nous remarquons que les distances Tb-O sont plus courtes que celles Tb-N, cependant elles sont toutes dans l'ordre de grandeur des liaisons Ln-O et Ln-N notées dans la littérature [28, 29]. Les longueurs de liaisons O1-C8 et N2-C9 égales respectivement à 1,2594(1) Å et 1,2637 (1) Å sont caractéristiques d'une double liaison. Pour les liaisons N4-N5, N4-C8, N2-N3 et N3-C8, nous avons respectivement les valeurs 1,3776(1) Å, 1,3452(1) Å, 1,3422(1) Å, et 1,3946(1) Å. Elles correspondent toutes à des liaisons simples et montrent que le ligand garde sa forme amide après coordination avec l'ion Tb(III).

Tableau 132 : Distances interatomiques (Å) sélectionnées pour la structure du complexe L₆

Liaisons	Distances	Liaisons	Distances	Liaisons	Distances
TB1-O5	2,3752 (1)	O4-C16	1,2745 (1)	TB1-O6	2,3777 (1)
TB1-O4	2,4166 (1)	O1-C8	1,2594 (1)	TB1-O41	2,4067 (1)
TB1-O1	2,3935 (1)	N4-N5	1,3776 (1)	O5-C15	1,2440 (1)
TB1-N5	2,5497 (1)	N4-C8	1,3452 (1)	O7-C18	1,2775 (1)
TB1-O40	2,3903 (1)	N2-N3	1,3422 (1)	O6-C19	1,3239(1)
TB1-N6	2,5548 (1)	N2-C9	1,2637 (1)	N5-C7	1,2571 (1)
TB1-O7	2,3873 (1)	N3-C8	1,3946 (1)		

Les angles de liaison sélectionnés autour de l'ion Tb(III) sont listés dans le tableau 133.

Tableau 133 : Angles de liaisons (°) sélectionnés pour la structure du complexe L₆

Angles	Mesures	Angles	Mesures
O5-TB1-O4	64,86	O1-TB1-O6	82,25
O5-TB1-O1	78,75	O4-TB1-O41	78,59
O5-TB1-N5	68,00	N5-TB1-O40	127,92
O5-TB1-O40	73,19	N5-TB1-N6	61,99
O5-TB1-N6	83,55	N5-TB1-O7	127,26
O5-TB1-O7	138,01	N5-TB1-O6	134,85
O5-TB1-O6	134,86	N5-TB1-O41	71,66
O5-TB1-O41	139,31	O40-TB1-O7	67,93
O4-TB1-O1	68,09	O40-TB1-O6	97,18
O4-TB1-N5	116,49	O40-TB1-O41	140,61
O4-TB1-O40	73,53	N6-TB1-O7	75,28
O4-TB1-N6	143,64	N6-TB1-O6	139,57
O4-TB1-O7	116,23	N6-TB1-O41	82,35
O4-TB1-O6	70,10	O7-TB1-O6	66,83
O4-TB1-O41	133,40	O7-TB1-O41	73,47
O1-TB1-N5	62,99	O6-TB1-O41	74,03
O1-TB1-O40	139,34	O1 C8 N4	122,29
O1-TB1-N6	124,92	O1 C8 N3	121,60

Sur la figure 225, nous observons des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O...H-N, N...H-O, Cl...H-O et O...H-O.

- ✓ Le type O...H-N s'effectue entre le groupement hydrazine (donneur de proton) et une molécule d'eau (accepteur de proton).
- ✓ Le type N...H-O est noté d'une part entre l'atome d'azote du noyau pyridine et une molécule d'eau et d'autre part entre l'atome d'azote imine et une molécule d'eau.
- ✓ Le type Cl...H-O s'établit entre une molécule d'eau et un ion chlorure.
- ✓ Le type O...H-O est observé entre deux molécules d'eau.

Ces liaisons hydrogène intermoléculaires assurent la stabilité et le développement de la structure cristalline du complexe.

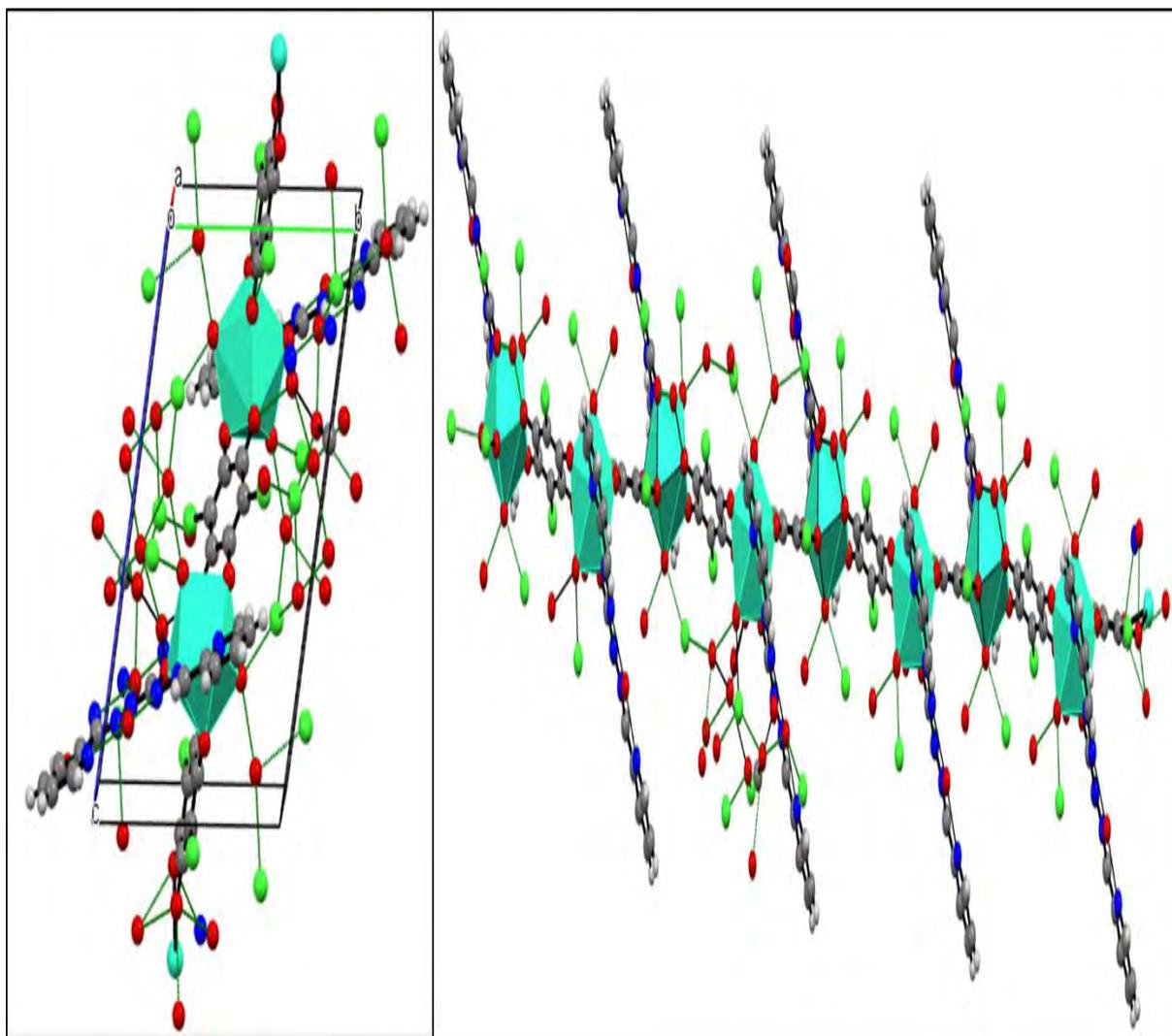


Figure 225 : Maille et réseau cristallin du complexe L₆ stabilisés par des liaisons hydrogène intermoléculaires

III.3.3. Étude des propriétés magnétique du complexe L₆

L'étude des propriétés magnétiques du complexe L₆ a été menée en suivant l'évolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température entre 2-300 K sous un champ magnétique appliqué de 1000 Oe (*Fig. 226*).

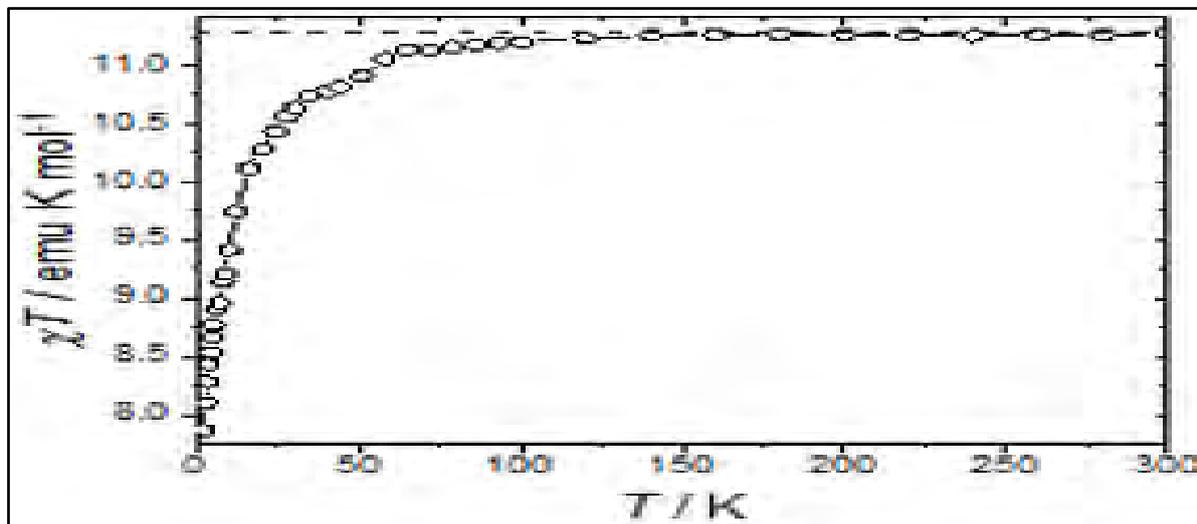


Figure 226 : Variation du produit χT en fonction de la température T pour le complexe L₆

L'allure de la courbe montre que la valeur du produit χT reste presque constante dans l'intervalle de température 70-300 K. A la température ambiante, elle vaut 11,27 ému.K.mol⁻¹. Cette valeur est très proche de celle attendue pour un ion Tb(III) (⁷F₆, S = 3, L = 3, g = 3/2, J = 6) isolé qui est de l'ordre de 11,28 emu.K.mol⁻¹, calculée à partir les expressions suivants.

$$\chi_M T = \frac{N g_J^2 \beta^2 J(J+1)}{3k} \text{ avec } g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

En dessous de 70 K la courbe $\chi T = f(T)$ décroît avec la température et tend vers 5,625 ému.K.mol⁻¹ à 2 K. Ceci pourrait indiquer la présence d'une faible interaction antiferromagnétique et/ou au peuplement des niveaux excités issus de l'éclatement dû au champ du ligand et à l'anisotropie magnétique.

La valeur du produit χT à la température de 2 K égale à 5,625 ému.K.mol⁻¹ et l'allure de la courbe $M=f(H)$ pour cette même température qui tend vers des valeurs supérieures à $6 N\beta$ aux champs élevés montrent que l'interaction d'échange est très faible. Ainsi la décroissance de χT notée en dessous 70 K ne pourrait pas s'expliquer par une interaction antiferromagnétique. Cette faiblesse du couplage antiferromagnétique peut être due à la longue distance qui sépare les ions de Tb(III) qui est de l'ordre de 8,36 Å. Cette dernière est

proche de celles observées pour les complexes dinucléaires de lanthanides (8,41Å) pontés par l'ion choroanilate sans interaction d'échange [14].

Pour clarifier les propriétés magnétiques du complexe à basse température nous avons enregistré la variation de l'aimantation en fonction de $\mu_0 H/k_B T$ aux températures 2 K et 5 K (Fig. 227).

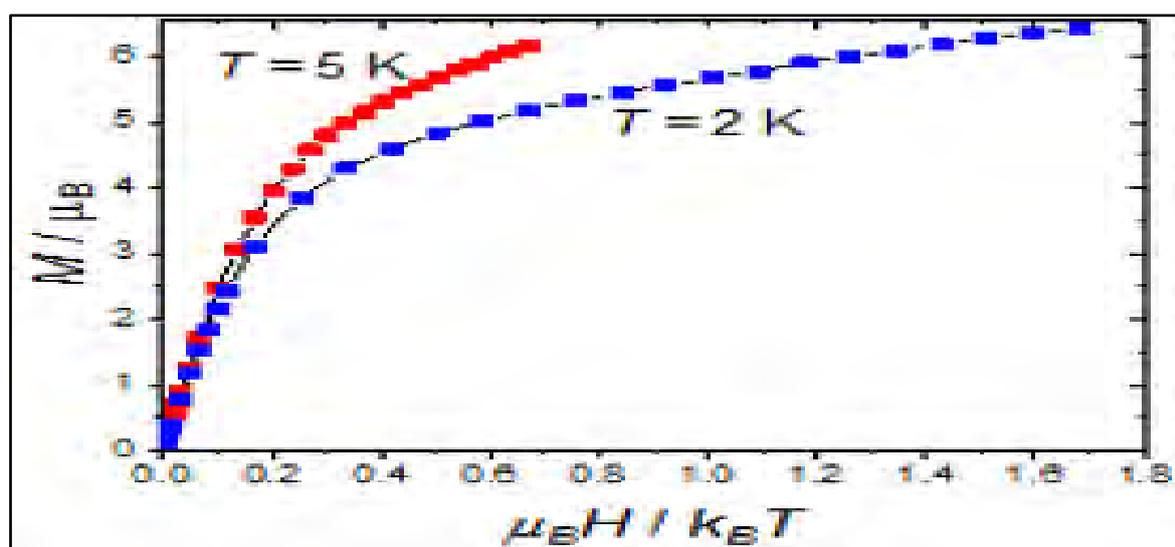


Figure 227 : Variation de l'aimantation en fonction du champ extérieur à 2 K et 5 K pour le complexe L₆

Les courbes d'aimantation à 2 K et 5 K ne sont pas superposables. Ainsi nous notons une variation de l'aimantation en fonction de la température et une absence de saturation confirmant le peuplement des niveaux excités à basse température et la présence d'une anisotropie magnétique. Cette anisotropie magnétique pourrait induire des propriétés d'aimant pour notre molécule.

Dans le but de vérifier les propriétés d'aimant de notre molécule, nous avons effectué des mesures dynamiques. Les susceptibilités magnétiques sont enregistrées en champ alternatif entre 0 à 5000 Oe à 2 K (Fig. 228a et Fig. 228a). En phase, nous notons une absence de la dépendance de la partie réelle de la susceptibilité magnétique (χ') à la fréquence pour des champs appliqués 0 à 1875 Oe. Le même comportement est observé pour la partie imaginaire dans cet intervalle. A partir de 2500 Oe nous notons une diminution de la valeur de χ' lorsqu'on augmente l'intensité du champ extérieur. Pour χ'' nous avons un changement d'allure de la courbe avec la présence d'un maximum. Ce dernier croît avec le champ magnétique appliqué et indique l'existence de phénomènes de relaxation. Ceci confirme l'anisotropie et les propriétés d'aimant de notre molécule. Cependant la faible valeur de χ_{\max}''

(0,225 ému.mol⁻¹) obtenu pour des valeurs de champ et de la fréquence respectivement égales 3750 Oe et 15 Hz montre que les propriétés d'aimant de notre molécule sont faibles.

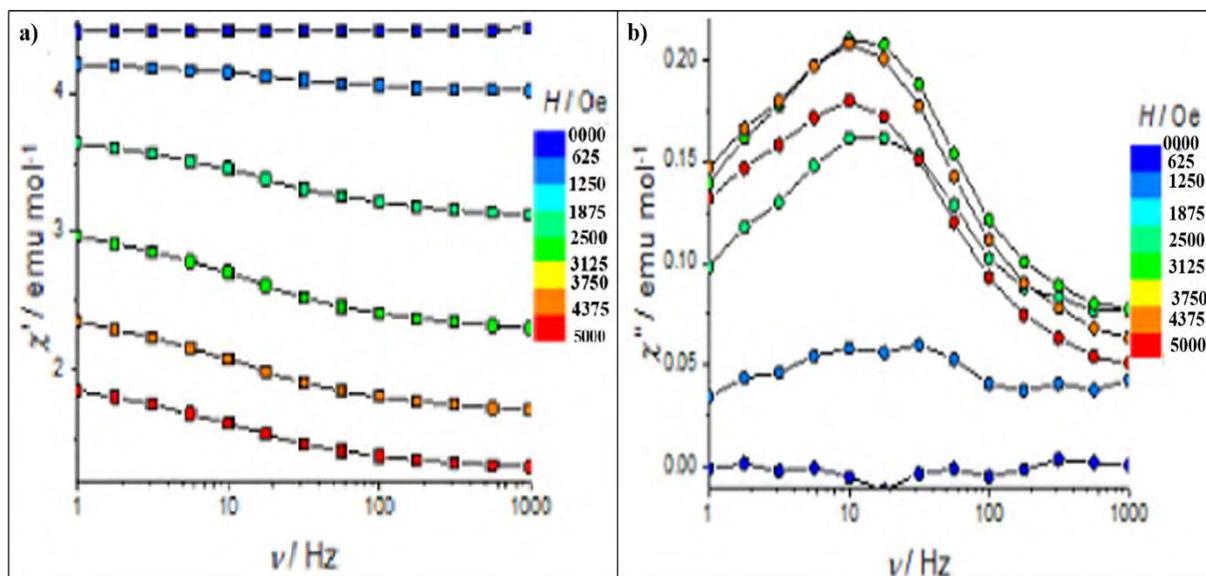


Figure 228 : (a) Evolution de la partie réelle de la susceptibilité en fonction de la fréquence (b) Evolution de la partie imaginaire de la susceptibilité en fonction de la fréquence pour le complexe L_6

IV. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons étudié le comportement des ligands dicarbohydrazones symétriques vis-à-vis des ions lanthanides. Six (6) complexes de lanthanide de ligands H_2L_A et H_2L_B ont été préparés dont cinq (5) par la méthode d'auto-assemblage et un (1) par la méthode brique par brique. Dans cette dernière, l'ion chloroanilate a été utilisé comme connecteur entre les différents ions métalliques. Les techniques telles que la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X, les mesures conductimétriques et magnétiques sont utilisées pour la caractérisation. Trois (3) structures cristallines sont obtenues. Il s'agit d'un tétranucléaire de dysprosium (III) (L_1), d'un mononucléaire de terbium (III) (L_4) et d'un polymère de terbium (III) (L_6). Les ligands H_2L_B sont sous la forme amide et tridentate (NNO) dans les complexes monomères et polymères du terbium (III) tandis que le ligand H_2L_A pentadentate et chélatant a subi une iminolisation lors de sa coordination avec les ions Dy(III). Dans le polymère, l'ion chloroanilate tétradentate (O_4) assurent l'interconnexion des différents ions de Tb(III) alors que dans le tétramère de Dy(III), les ions métalliques sont reliés par des ponts μ -O. L'environnement autour de l'ion Dy(III) est un antiprisme carré et celui autour de l'ion terbium (III) dans les complexes L_3 et L_6 est un antiprisme carré monocouffé

L'étude des propriétés magnétiques à température variable du complexe **L₆** a révélé la présence d'une anisotropie suggérant un comportement d'aimant moléculaire pour notre matériau.

L'étude dynamique a montré une dépendance de la partie imaginaire et réelle de la susceptibilité magnétique à la fréquence à basse température (T = 2 K) pour des valeurs de champs allant de 2500 à 5000 Oe.

Référence :

- [1] S. Procházková, J. Hraníček, V. Kubíček, P. Hermann., *Polyhedron*, **111**, (2016), 143–149.
- [2] X. Yang, R. A. Jones and S. Huang, *Coord. Chem. Rev.*, **63–75**, (2014), 273–274.
- [3] N. Cakić, S. Gündüz, R. Rengarasu, G. Angelovski, *Tetrahedron Lett.*, **56**, (2015), 759–765.
- [4] H. Zhou, Y. Jiang, M. Chen, Y. Wang, Y. Yao, B. Wu and D. Cui, *J. Organomet. Chem.*, **52–59**, (2014), 763–764.
- [5] 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) 357–363.
- [6] A. D'Aleo, F. Pointillart, L. Ouahab, C. Andraud, O. Maury, *Coord. Chem. Rev.*, **256**, (2012), 1604.
- [7] Shuvaev, S. et al., *Dalton Trans.*, **43**, (2014), 3121-3136.
- [8] B. Cristóvão, Z. Hnatejko, *J. Mol. Struct.*, **1088**, (2015), 50–55.
- [9] E. I. Solomon, T. C. Brunold, M. I. Davis, J. N. Kemsley, S.-K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Skulan, Y.-S. Yang, J. Zhou, *Chem. Rev.*, **100**(1), (2000), 235-350.
- [10] P. Amico, P. G. Daniele, G. Ostacoli, G. Arena, E. Rizzarelli, S. Sammartano, *Inorg. Chem. Acta.*, **44**, (1980), 219-221.
- [11] R. R. Gagne, R. P. Kreh, J. A. Dodge, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**(23), (1979), 6917-6927.
- [12] R. L. Lintvedt, M. D. Glick, B. K. Tomlonovic, D. P. Gavel, J. M. Kuszaj, *Inorg. Chem.* **15**(7), (1976), 1633-1645.
- [13] M. Vidali, U. Casellato, P. A. Vigato, R. graziani, *Inorg. Nucl. Chem.*, **38**(8), (1976), 1455-1459.
- [14] M. D. LO, *Thèse de doctorat*, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Sénégal, (2018), 161-164.
- [15] M. U. Anwar, A. Al-Harrasi, J. M. Rawson, E. Gavey, M. Pilkington, L. K. Thompson, D. Alexandropoulos, J. Regier, *Dalton Trans.*, (2019), 1-12
- [16] M. T. Kaczmarek, R. Jastrzab, M. Kubicki, M. Gierszewski, M. Sikorski, *Inorg. Chem. Acta.*, **430**, (2015), 108-113.
- [17] Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination Compound*, Eds. Joh Wiley Sons, New York, 5th edition, (1997), 131 -132.
- [18] V. Arul, J. Aruna, V. Alexander, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996), 1867 – 1873.

- [19] R. Bastida, A. De Blas, P. Castro, D. E. Fento, A. Macias, R. Rial, A. Rodriguez, T. Rodrigues-Blas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996), 1493 – 1497.
- [20] B. Slootmaekers, A. C. Fabretti, H. O. Desseyn, S. P. Perlepes, *Spectrochim. Acta. Part.*, 52A, (1996), 1275- 1296.
- [21] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, 7, (1971), 81-122.
- [22] J. Jung, Thèse doctorale, Université de Rennes 1, (2015), 32
- [23] F. B. Tamboura, P. M. Haba, M. Gaye, A. S. Sall, A. H. Barry, T. Jouini, *Polyhedron*, 23, (2004), 1191 – 1197.
- [24] M. N. Guéye, *Thèse de doctorat unique, Chimie moléculaire, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, (UCAD), Sénégal, (2018).*
- [25] S. Jone Kirubavathy, S. Chitra, *J. Mol. Struct.*, 1147, (2017), 797-809.
- [26] D. D. Ding, T. Gao, O. Sun, G.-M. Li, Y.-H. Wu, M. M. Xu, X.-Y. Zou, P.-F. Yan, *Inorg. Chem. Commun.*, 51, (2015), 21-25.
- [27] H. L. Wu, H. Wang, X. L. Wang, G. L. Pan, F. R. Shi, Y. H. Zhang, Y. C. Bai, J. Kong; *New. J. Chem.*, 38, (2014), 1052-1061.
- [28] M. I. Saleh, E. Kusrini, R. Adnan, B. Saad, B. M. Yamin, H. K. Fun, *J. Mol. Struct.*, 837, (2007), 169 -178.
- [29] C. Turta, S. Melnic, M. Bettinelli, S. Shova, C. Benelli, A. Speghini, A. Caneschi, M. Gdaniec, Y. Simonov, D. Prodius, V. Mereacre., *Inorg. Chim. Acta.*, 360, (2007), 3047 – 3054.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale

En chimie de coordination la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux moléculaires innovants est une préoccupation de bon nombre de chercheurs. Les dérivés des composés carbonohydrizides sont de bon précurseur pour la conception de matériaux multipropriétés. L'étude des activités biologiques de certains ligands bases de Schiff carbonohydrizones ont donné des résultats satisfaisants. Le renforcement de ces activités biologiques par complexation a été également relaté dans la littérature. L'introduction d'ion métallique de faible toxicité et ayant des électrons non appariés est une piste pour l'obtention de nouveaux matériaux présentant des propriétés biologiques, magnétiques, optiques, spectroscopiques en synergie.

Les ligands dissymétriques dérivés du carbonohydrizide sont peu répandus dans la littérature. Ainsi l'un des objectifs de cette thèse est de trouver une voie directe permettant leur préparation. Les ligands dissymétriques $\mathbf{H}_3\mathbf{L}_E$, $\mathbf{H}_3\mathbf{L}_F$ et $\mathbf{H}_2\mathbf{L}_G$ sont obtenus à partir de leur précurseur monocarbonohydrizide $\mathbf{H}_4\mathbf{L}_C$ avec des rendements respectifs 78,25 %, 76,72 % et 73,71 %. Les résultats des analyses spectroscopiques (IR, RMN ^1H et ^{13}C et DEPT 135 °), l'analyse élémentaire et de la diffraction des rayons X confirment leurs formations ainsi que leurs formes amide à l'état solide. Toutefois en solution, nous notons une énolisation du ligand $\mathbf{H}_2\mathbf{L}_G$ tandis que les autres gardent leurs formes amides.

Le deuxième objectif est de comparer les modes de coordination des ligands dicarbonohydrizones symétriques et dissymétriques.

Pour les ligands dicarbonohydrizones symétriques $\mathbf{H}_2\mathbf{L}_A$ et $\mathbf{H}_2\mathbf{L}_B$, des structures grilles ont été obtenues avec les sels métalliques $\text{MX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, Ni^{2+} , Fe^{2+} et Mn^{2+} ; $\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^- et ClO_4^-). Dans ces composés les contres anions ne participent pas à la coordination de l'ion métallique. Ceci est confirmé par la diffraction des rayons X et les mesures conductimétriques. L'étude cristallographique révèle l'existence de deux types de

grilles carrées et rectangles. Pour les grilles rectangles, nous avons deux types de pont μ -N-N et μ -Oxo contrairement à celles carrées contenant uniquement des ponts μ -Oxo. L'environnement autour des ions métalliques dans tous les complexes est octaédrique. Dans les grilles carrées, les ligands pentadentates adoptent la configuration S-cis alors qu'ils sont hexadentate et S-trans dans les grilles rectangles.

L'étude des propriétés magnétiques à température variable a montré une interaction d'échange antiferromagnétique dans tous les complexes grilles carrées et rectangles **A₉**, **A₁₀** et **B₂**. Cependant le couplage est plus fort au sein des complexes grilles rectangles. Ceci est justifié par l'existence des ponts μ -N-N qui favorise plus un recouvrement des orbitales magnétiques par rapport aux ponts μ -Oxo.

L'adoption de la configuration S-trans par les ligands dicarbonohydrazones symétriques conduit à la formation des complexes dinucléaires et tétranucléaires obtenus par association de deux dimères. Ces derniers sont reliés par des ponts μ -Cl⁻ et μ -ClO₄⁻. Cette même configuration S-trans est observée pour les ligands dissymétriques (**H₂L_F** et **H₂L_G**). Elle permet la création de deux chambres différentes logeant deux ions cuivre (II) ayant des environnements différents.

L'étude magnéto-structurale a permis de remarquer pour ces deux complexes, une interaction d'échange antiferromagnétique élevée conformément aux complexes contenant des ponts μ -N-N. Pour le tétramère de cuivre (II) (**F₁**), nous notons deux types d'interactions antiferromagnétique $J = -50,6 \text{ cm}^{-1}$ et ferromagnétique $J = 14,4 \text{ cm}^{-1}$. Le comportement cis-énol du ligand **H₂L_G** a été également constaté. Cette conformation a conduit à la formation d'une grille carrée de zinc (II).

Les propriétés magnétiques des complexes **A₂**, **A₃**, **A₉**, **A₁₀**, **B₂**, **F₁** et **G₁** sont réversibles à la remonté et à la descente de la température (réchauffement et refroidissement).

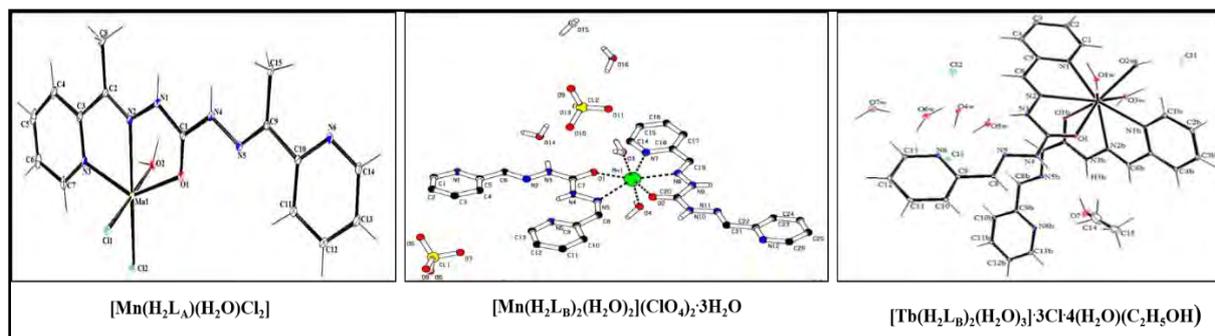
Pour les ligands monocarbonohydrizides $\mathbf{H}_4\mathbf{L}_C$ et $\mathbf{H}_4\mathbf{L}_D$, deux structures cristallines de manganèse (II) et de cobalt (II) ont été isolées. L'environnement bipyramide à base pentagonale observé autour des ions Mn(II) et Co(II) est peu fréquent pour les complexes de métaux de transition.

Les complexes des ligands dicarbonohydrazone symétriques $\mathbf{H}_2\mathbf{L}_A$ et $\mathbf{H}_2\mathbf{L}_B$ avec les métaux 4f ont donné trois structures cristallines dont un tétranucléaire de dysprosium (III), un mononucléaire et un polymère de terbium (III). L'environnement autour de l'ion de Tb(III) dans le monomère et le polymère est un antiprisme carré monocoiffé tandis que celui autour de Dy(III) est un antiprisme carré. Dans tous ces complexes le contre-anion (Cl^-) ne participent pas à la coordination des ions métalliques. Ceci est confirmé par les mesures conductimétriques.

L'étude des propriétés magnétiques du complexe polymère de terbium (III) a révélé une anisotropie suggérant des propriétés d'aimant pour cette molécule. L'étude dynamique à 2 K a montré une dépendance de la partie imaginaire et réelle de la susceptibilité magnétique à la fréquence pour des valeurs de champ extérieur allant de 2500 à 5000 Oe.

PERSPECTIVES :

- ✚ Préparer des complexes de métaux 4f avec les ligands monocarbonohydrazides et dicarbonohydrazides dissymétriques.
- ✚ Synthétiser des complexes hétéropolynucléaires de type 4f-4f', 3d-3d' et 4f-3d à partir des précurseurs suivants :



- ✚ Synthétiser des complexes 4f-4f', 3d-3d' et 4f-3d à partir d'un métallo-ligand et d'un connecteur (oxalate, azoture, cyanure, terphalate).

L'obtention des structures cristallines pour ces types de complexes permettra de mieux comprendre les corrélations qui existent entre les propriétés magnétiques et les propriétés structurales de ces types de complexes ou d'obtenir de nouvelles propriétés inattendues.

- ✚ Renforcer les propriétés magnétiques du polymère de terbium (III) par transformation du pont chloroanilate en radical. La possibilité de cette transformation est confirmée dans la littérature. Un tel comportement conduit à la fabrication d'un interrupteur magnétique.
- ✚ Etudier les propriétés biologiques de tous les ligands obtenus et leurs complexes.
- ✚ Etudier les propriétés catalytiques des complexes dinucléaires et tétranucléaires de cuivre (II).

ANNEXE

COMMUNICATIONS

Communications orales :

- 1) 18^{èmes} Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM du 08 au 11 Août (2017), Dakar – Sénégal.

Titre : Synthèse et caractérisation des complexes tétranucléaires de zinc (II) et de nickel (II) dérivant du ligand N, N'-1,5-bis(2'-acétylpyridinyl) carbonohydrone : Etude des propriétés magnétiques.

Thierno Moussa Seck ^a, Ousmane Diouf, Ibrahima El-hadji Thiam^a, Mouhamadou Moustapha Sow ^b, Mohamed Gaye ^a et Abdou Salam Sall ^b.

^a Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop, Dakar, Sénégal, ^b Département de Chimie, Université Alioune Diop de Bambey.

- 2) 19^{èmes} Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM du 14 au 17 Août (2017), Lomé – Togo.

Titre : Synthèse et caractérisation d'un complexe polynucléaire de terbium (III) avec le ligand N, N'-1,5-bis (pyridylméthylidène)carbonohydrone : Etude des propriétés magnétiques.

Thierno Moussa Seck ^a, Ousmane Diouf ^a, Ibrahima El-hadji Thiam ^a, Mouhamadou Moustapha Sow ^b, Mohamed Gaye ^a et Abdou Salam Sall ^b.

^a Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop, Dakar, Sénégal, ^b Département de Chimie, Université Alioune Diop de Bambey.

- 3) Journées Scientifiques SOACHIM-SENEGAL du 21 au 22 juin (2017) à l'université Assane Seck de Ziguinchor, Dakar – Sénégal.

Titre : Synthèse d'un nouveau complexe tétranucléaire grille rectangle [2 x 2] de nickel (II) dérivant du ligand N, N'-1,5-bis (pyridylméthylidène)carbonohydrone : Etude cristallographique et propriétés magnétiques à température variable

Thierno Moussa Seck ^a, Ousmane Diouf ^a, Ibrahima El-hadji Thiam^a et Mohamed Gaye ^a, Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop, Dakar, Sénégal.

4) 4^{èmes} édition de la Journée Scientifique des doctorants tenue le 17 juillet (2019) à l'école supérieur polytechnique de Dakar (ESP), Dakar – Sénégal.

Titre : Synthèse d'un nouveau complexe tétranucléaire grille [2 x 2] de zinc (II) dérivant d'un ligand dicarbonohydrazone symétrique : Etude cristallographique et propriétés fluorescentes.

Thierno Moussa Seck ^a, Ousmane Diouf, Ibrahima El-hadji Thiam ^a, Djiby Lo ^a et Mohamed Gaye ^a.

^a Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop, Dakar, Sénégal.

5) 20^{èmes} Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM du 08 au 11 Août (2017), Bamako – Mali.

Titre : Synthèse, étude cristallographique, propriétés magnétiques et fluorescentes d'un nouveau complexe tétranucléaire grille rectangle de nickel (II).

Thierno Moussa Seck ^a, Ousmane Diouf, Ibrahima El-hadji Thiam^a, Mouhamadou Moustapha Sow ^b, Mohamed Gaye ^a et Mamour Sarr ^a.

^a Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop, Dakar, Sénégal, ^b Département de Chimie, Université Alioune Diop de Bambey.

6) 4^{ème} Journées Scientifiques Annuelles de chimie du SENEGAL tenue le 05 Novembre 2019, Université Alioune DIOP de Bambey

Titre : Synthèse, caractérisation et propriétés magnétiques d'un nouveau complexe tétranucléaire grille carrée de Fer (II)

Thierno Moussa Seck ^a, Ousmane Diouf, Ibrahima El-hadji Thiam^a, Ndiouga Fall, Djiby Lo, et Mohamed Gaye ^a.

^a Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop, Dakar, Sénégal

ARTICLES

Synthesis, spectroscopic studies and crystal structure determination of a tetranuclear Zn(II) [2x2] square grid structure of 1,5-bis(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)carbonohydrazide

Thierno Moussa SECK¹, Mayo DIOP¹, Diery DIOUF¹, Ousmane DIOUF¹,
Aliou Hamady BARRY², Mohamed GAYE^{1*}

¹Department of Chemistry, University Cheikh Anta Diop, Dakar, 10700, Senegal

²Department of Chemistry, University of Nouakchott, Nouakchott, 130301, Mauritania

*Corresponding author at: Mohamed Gaye

Abstract: The reported tetranuclear zinc(II) complex $[Zn_4(HL)_4](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ ($H_2L = 1,5$ -bis(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)carbonohydrazide) has been prepared by mixing a methanol solution of Zinc nitrate salt and a methanol solution of H_2L in 1:1 molar ratio. The suitable monocrystals afforded were analysed by X-ray diffraction. The title compound crystallizes in the tetragonal space group $I4_1/a$ with the following unit cell parameters: $a = 14.0254(2) \text{ \AA}$, $b = 14.0254(2) \text{ \AA}$, $c = 35.7967(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 94.610(4)^\circ$, $V = 7041.6(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R1 = 0.048$ and $wR2 = 0.136$. The structures are $[2 \times 2]$ square grids of tetramers units in which the metal ions are joined in pairs by the oxygen atom of the deprotonated hydrazono moiety in μ_2 -mode. Each Zn(II) ion is in a distorted octahedral environment. The supramolecular structures are consolidated by multiple hydrogen bonds. The luminescence properties of the Schiff bases and their tetranuclear Zn(II) complex have been examined. The results of the measurements indicate that the complex exhibited higher luminescence intensity than the free Schiff base ligand.

Keywords: Schiff base, crystal, complex, grid, luminescence, octahedral.

Date of Submission: 03-12-2018

Date of acceptance: 20-12-2018

I. Introduction

Because of their enormous potential in different sectors, polynuclear complexes occupy more and more place in inorganic chemistry. The important development of this sector of inorganic chemistry is largely due to the possibilities of applications in diverse fields as molecular magnetism [1-3], luminescence [4], ion sensors [5][5], and the SMMs [6]. The strategy for the preparation of these complexes occupies an important place in the elaboration of these materials, self-assembly [7], solvothermal synthesis [8], or the control of parameters such as pH and temperature [9-10] are widely used in the literature. Self-assembly of metal ions with organic ligands with multiple coordination sites is one of the most common strategies. This well-controlled strategy makes it possible to obtain complexes with high nucleation such as grids $[2 \times 2]$ [11], $[2 \times 3]$ [12], $[3 \times 3]$ [13], $[4 \times 4]$ [14], and $[5 \times 5]$ [15]. The challenge is to prepare suitable ligands to generate such patterns. Symmetrical or asymmetric Schiff bases bearing the carbon or thiocarbonohydrazone unit are well suited for preparing compounds of this type. These Schiff bases are often deprotonable and generate an enoyl motif. Indeed the presence of two azomethine nitrogen atoms and an oxygen or sulfur atom in the enoyl or the thioenoyl unit combined with the geometry imposed by the presence of azo groups are favorable conditions for self-assembly. It is in this context that we prepared the Schiff H_2L base and reacted it with zinc nitrate (II) to obtain a $[2 \times 2]$ grid structure.

II. Materials and Methods

2.1 Starting materials and Instrumentations

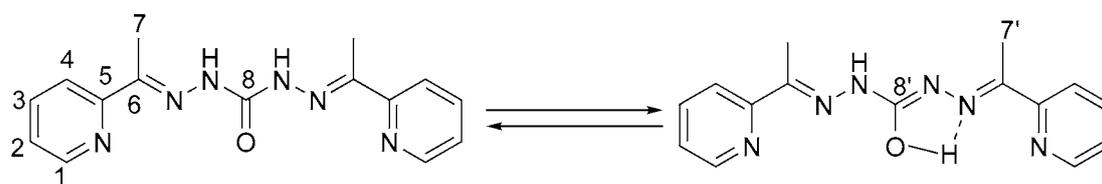
Commercially available 2-acetylpyridine, 2-carbonohydrazone and zinc nitrate were purchased from Aldrich and used without further purification. The IR spectra were recorded as KBr discs on a Perkin Elmer Spectrum Two spectrophotometer (4000 – 400 cm^{-1}). Fluorescence spectra were recorded on a Perkin Elmer LS-55 spectrofluorimeter at room temperature (298 K). The molar conductance of 10^{-3} M solution of the metal complex in DMF was measured at 25°C using a WTW LF-330 conductivity meter with a WTW conductivity

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

cell. Emission spectra were recorded on a Varian Cary Eclipse spectrofluorimeter. Samples in adequate solvent solutions were placed in 1 cm path length quartz cuvettes for room temperature measurements.

2.2 Synthesis of the ligand

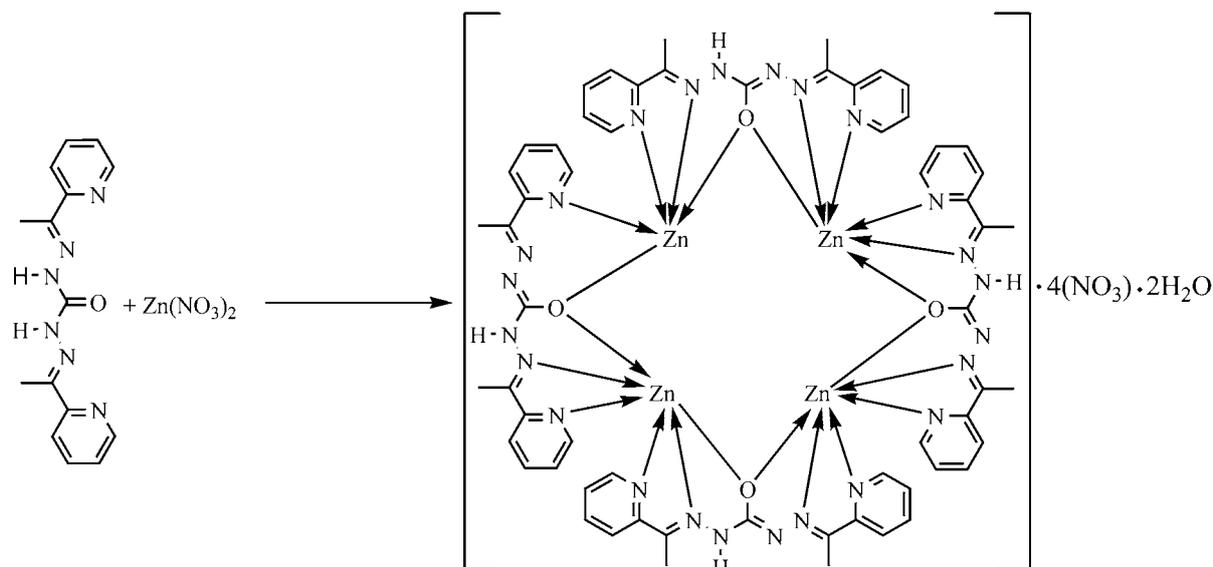
The Schiff base ligand 1,5-bis(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)carbonohydrazide (H_2L) was synthesized as follows: carbonohydrazide (2 g, 22.2 mmol) in 20 mL of methanol was stirred under reflux during 30 min before addition of a solution of 2-acetylpyridine (10.75 g, 88.8 mmol) dissolved in 30 mL of methanol. The resulting mixture was stirred under reflux during 4 hours. On cooling a white precipitate appears from the uncoloured solution. After filtration the precipitate was thoroughly washed with cold ethanol and dried in desiccator over P_2O_5 . A slow evaporation of a methanol solution of the compound gave crystals suitable for X-ray analysis. Yield: 41.1%. M.p.: 195°C. 1H NMR δ_H (250 MHz, DMSO- d_6): 2.3 (s, 6H, CH_3), 7.3 – 8.6 (m, 8H, H_{py}), 8.7 (s, 2H, N-H); 10.1 (s, 1H, O-H iminol). ^{13}C NMR δ_C (250 MHz, DMSO- d_6): 155.4 (O-C=N), 153 (C=O), 152.1 (C_{py}), 120.4 (C_{py}), 137.0 (C_{py}), 124.2 (C_{py}), 149.1 (C_{py}), 147.9 (C=N), 11.9 (CH_3); 22.8 (CH_3). FT-IR (ν , cm^{-1}): 3415, 3206, 1681, 1612, 1558, 1466, 1429, 1207, 1104. Anal. calcd. for $C_{15}H_{16}N_6O$: C, 60.80; H, 5.44; N, 28.36%. Found: C, 60.83; H, 5.48; N, 28.32%.



Scheme 1. Iminolisation scheme for the ligand.

2.3 Synthesis of the Complexes

The synthesis of the complex $[Zn_4(HL)_4](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ is achieved as follows: a mixture of $Zn(NO_3)_2$ (0.25 mmol) and ligand H_2L (0.25 mmol) in methanol (15 mL) was stirred at room temperature during one hour. The yellow solution was filtered and the filtrate was kept at 298 K. After one week yellow crystals suitable for X-ray analysis appeared and were collected by filtration. Yield (%) = 85.7. FT-IR (cm^{-1}): 3459; 3152; 3089; 2916; 1627; 1573; 1547; 1466; 1353; 1310; 1262; 1213; 1158. UV-vis (solution, DMF, nm): 275; 310; 386; 475. Λ ($\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$): 414.4 (fresh solution) and 426.4 (two weeks after). Anal. calcd. for $C_{60}H_{64}Zn_4N_{28}O_{18}$: C, 41.73; H, 3.74; N, 22.71. Found: C, 41.74; H, 3.72; N, 22.68%.



Scheme 2. Synthetic scheme for the Zn^{II} complex preparation.

2.4 X-ray data collection, structure determination and refinement

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 MoK α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). All data were corrected for Lorentz and polarization effects. No absorption correction was applied. Complex scattering factors were taken from the program package SHELXTL [16]. Structure

solution and refinement were performed using *SHELXT* [17] and *SHELXL-2014/7* [18]. All hydrogen atoms were added in calculated positions and refined in riding mode on the parent atom. Molecular graphics were generated using *ORTEP-3* [19].

Table-1. Crystallographic data and refinement parameter for the ligand and the complex.

Empirical formula	C ₁₅ H ₁₆ N ₆ O	C ₆₀ H ₆₀ N ₂₄ O ₄ Zn ₄ ·4(NO ₃)·2(H ₂ O)
Formula weight (g/mol)	296.34	1726.87
T (K)	293(2)	293
Crystal system	Monoclinic	Tetragonal
Space group	C2/C	I4 ₁ /a
Crystal size (mm ³)	0.342 x 0.192 x 0.078	0.09 x 0.07 x 0.06
Mo K α (Å)	0.71073	0.71073
a (Å)	21.2693(9)	14.0254(2)
b (Å)	7.3922(3)	14.0254(2)
c (Å)	20.5444(9)	35.7967(8)
β (°)	112.496(3)	90
V (Å ³)	2984.3(2)	7041.6(3)
Z	8	4
D _{calc} (g cm ⁻³)	1.319	1.629
F(000)	1248	3536
μ (mm ⁻¹)	0.09	1.44
θ_{max} (°)	26.367	29.155
h, k, l ranges	-26 ≤ h ≤ 25, -9 ≤ k ≤ 7, 25 ≤ l ≤ 24	-17 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 17, -39 ≤ l ≤ 48
Measured reflections	11980	32421
Independent Reflections	7033	4265
Reflections [I > 2 σ (I)]	3044	3282
R _{int}	0.08	0.73
R _i [I > 2 σ (I)]	0.054	0.048
wR ₂	0.169	0.136
Data/parameters/restraints	3044/201	4265/283/31
Goodness-of-Fit	1.09	1.03
$\Delta\rho_{max, min}$ (e Å ⁻³)	0.23, -0.21	0.75, -0.75

III. Results and Discussion

3.1 General study

The acyclic tridentate ligand, 1,5-bis-((pyridin-2-yl)ethylidene)carbohydrazide, abbreviated as H₂L, was prepared by the 1: 2 condensation reaction of carbonohydrazide and 2-acetylpyridine in methanol. The reaction of Zn(NO₃)₂ with the solution of the prepared ligand, with a molar ratio of 1:1 in methanol, gives a yellow powder. The compound is thus formulated as [Zn₄(HL)₄](NO₃)₄·2H₂O using spectroscopy and physicochemical analysis. The structures are confirmed by ray diffraction. The ¹H and ¹³C NMR spectra of the 1,5-bis-((pyridin-2-yl)ethylidene) carbohydrazide ligand are recorded in DMSO-d₆ as shown in the experimental section. The ¹H NMR spectrum of the ligand reveals a partial iminolization of the ligand in solution (Scheme 1). A broad singlet appearing at 10.1 ppm is attributed to the H-O proton of the iminol function. The ¹³C NMR spectrum shows the presence of both forms of the ligand. A signal at 153 ppm is assigned to (N-C=O) and a signal at 155.4 (O-C=N) is assigned to the carbon atom carrying the iminol function. The IR spectrum of the ligand reveals bands at 3415 cm⁻¹, 3206 cm⁻¹, 1681 cm⁻¹ and 1612 cm⁻¹ which are respectively assigned to ν_{O-H} , ν_{N-H} , $\nu_{C=O}$ and $\nu_{C=N}$ [20]. The infrared spectrum of the compound obtained after complexation (Scheme 2) shows a shift of the bands $\nu_{C=O}$ and $\nu_{C=N}$ to low frequencies, indicating an involvement of the oxygen atom of the C=O function and the nitrogen atom of azomethine function in the coordination sphere of the zinc ion. The strong and intense band observed in the infrared spectrum of complex at about 1353 cm⁻¹ is characteristic of an ionic nitrate. The molar conductivity is measured for a freshly prepared solution of complex in acetonitrile and after two weeks. These values are respectively 414.4 and 426.4 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ for the complex thus indicating electrolyte of type 4:1 [21] and good stability of these complexes in acetonitrile.

3.2 X-ray structure of the ligand

The crystallographic parameters are shown in Table 1. The lengths and binding angles are given in Table 2. The compound crystallizes in the monoclinic system and in the C2/c space group. The asymmetric unit contains a molecule of C₁₅H₁₆N₆O ligand. Figure 1 shows the ORTEP diagram. The lengths and binding angles are normal and comparable to those observed in 1,5-bis(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)carbonohydrazide. The bond lengths values of C-N are 1.291(2) Å and 1.2816(18) Å (C6-N2 and C9-N5 respectively) and are compatible with double bond character. The lengths of the bonds C8-N4 = 1.3634(19) Å, C8-N3 = 1.3598(18) Å indicate their simple bonding character and the length of the bond C8-O1 (1.2246 (16) Å) shows that it is a double bond. Consequently, in the solid state, an iminolization is not observed, contrary to what has been observed with ¹H

NMR in solution in DMSO-d₆. The stability of the crystalline structure is ensured by the existence of intermolecular hydrogen bonds of the N4-H ... O1 and intramolecular type N3-H ... N1 type.

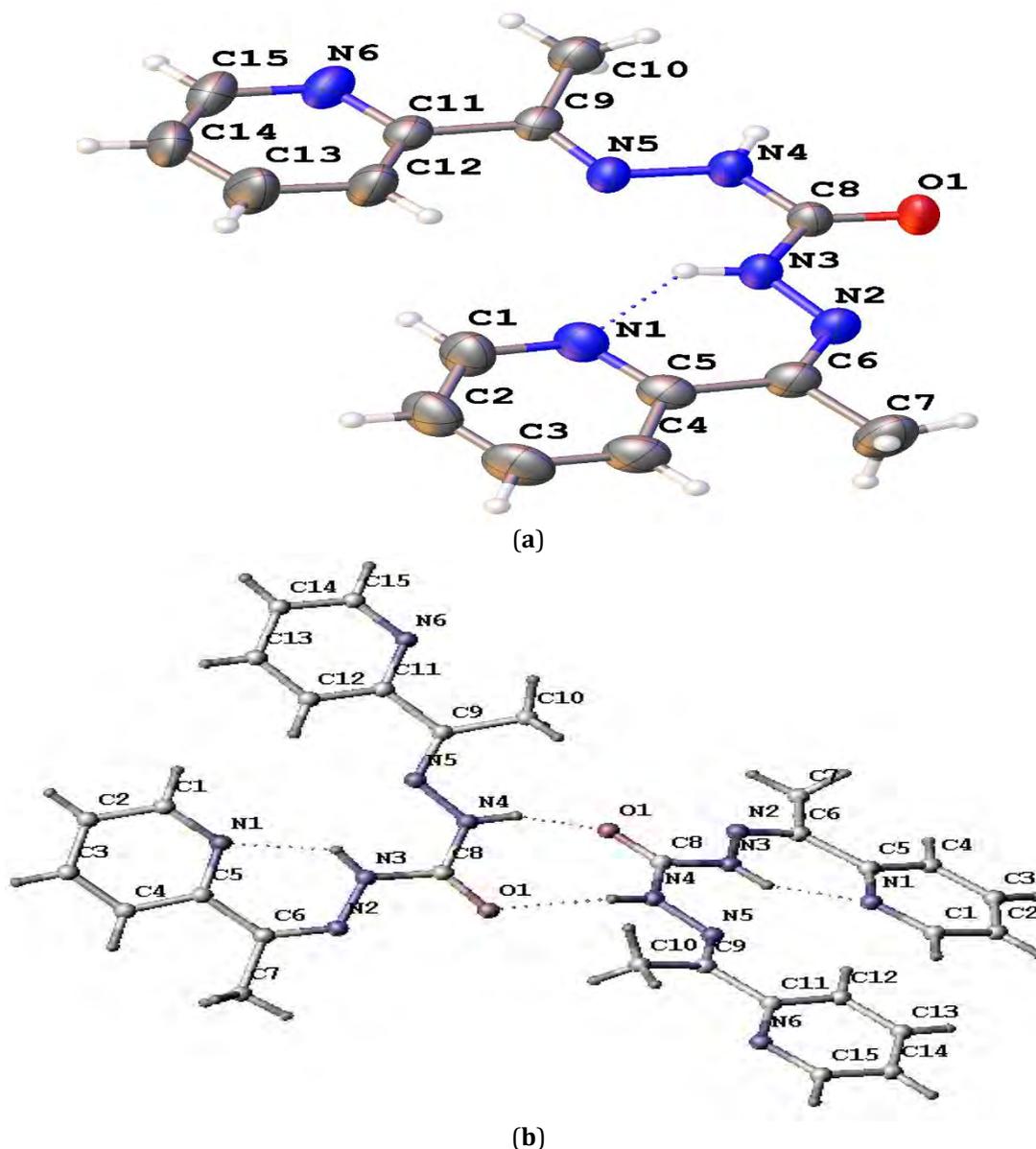


Figure 1: ORTEP plot (30% probability ellipsoids) showing the molecule structure of the ligand (a) and the intramolecular and intermolecular hydrogen bonds (b) in the ligand.

Table-2. Selected bond distances [Å] and angles [deg] for the H₂L and Zn^{II} complexes.

H ₂ L			
O1—C8	1.2246 (16)	N1—C5	1.346 (2)
N3—N2	1.3624 (17)	N1—C1	1.334 (2)
N3—C8	1.3598 (18)	C9—C11	1.486 (2)
N5—N4	1.3712 (16)	C9—C10	1.498 (2)
N5—C9	1.2816 (18)	C11—C12	1.381 (2)
N4—C8	1.3634 (19)	C5—C6	1.481 (2)
N2—C6	1.291 (2)	C5—C4	1.390 (2)
N6—C11	1.341 (2)	C6—C7	1.505 (2)
N6—C15	1.337 (2)	C15—C14	1.363 (3)
[Zn ₄ (HL) ₄](NO ₃) ₄ ·2H ₂ O			
Zn1—N5 ⁱ	2.072 (2)	Zn1—N1	2.151 (2)
Zn1—N2	2.076 (2)	Zn1—O1	2.1534 (17)
Zn1—O1 ⁱ	2.1366 (17)	Zn1—N6 ⁱ	2.191 (2)
N5 ⁱ —Zn1—N2	174.47 (9)	O1 ⁱ —Zn1—O1	92.63 (9)
N5 ⁱ —Zn1—O1 ⁱ	75.28 (8)	N1—Zn1—O1	150.02 (9)

N2—Zn1—O1 ⁱ	110.04 (8)	N5 ⁱ —Zn1—N6 ⁱ	74.91 (9)
N5 ⁱ —Zn1—N1	105.85 (10)	O1 ⁱ —Zn1—N6 ⁱ	150.13 (8)
N2—Zn1—N1	75.82 (10)	N1—Zn1—N6 ⁱ	97.00 (9)
O1 ⁱ —Zn1—N1	92.88 (8)	O1 ⁱ —Zn1—N6 ⁱ	92.70 (8)
N5 ⁱ —Zn1—O1	104.06 (8)	Zn1 ⁱⁱ —O1—Zn1	134.98 (8)
N2—Zn1—O1	74.61 (8)		

Symmetry codes: (i) $-y+7/4, x-1/4, -z+7/4$; (ii) $y+1/4, -x+7/4, -z+7/4$.

3.3 X-ray Structure of the complex $[\text{Zn}_4(\text{HL})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

The reaction between the synthesized H₂L ligand and zinc nitrate in a molar ratio 1: 1 made it possible to prepare the tetranuclear complexes $[\text{Zn}_4(\text{HL})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as yellow crystals by self-assembly. The carbonohydrazone ligand used may exist as two keto and enol tautomers. The latter is known to have two modes of coordination according to its two types of conformation. In its syn-conformation it coordinates in pentadentate form and gives by self-assembly square complexes in which the single oxygen atom of the molecule acts as a bridge between two metallic centers [22]. In some complexes there is the presence of the *syn-form* and the *anti-form* that coordinates in a hexadentate way to self-assemble rectangular-type complexes in which there are μ -O bridges and μ -N-N bridges [23]. In the case of our complexes the ligand acts in its *syn-form* and gives square complexes.

Compound $[\text{Zn}_4(\text{HL})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the tetragonal system with space group I41/a. In the asymmetric unit there are four crystallographically equivalent Zn(II) centers, four deprotonated mono ligands that have the same coordination mode, four free nitrate ions and two uncoordinated water molecules. The ORTEP diagram is shown in figure 2 and the coordination sphere is shown in figure 3. Each Zn atom is bound to two tridentate ligands. Both Zn atoms are in a distorted octahedral site consisting of two nitrogen atoms of pyridine, two nitrogen atoms of the N-N group and two enol oxygen atoms thus giving ZnN_4O_2 . The adjacent Zn(II) ions are bridged by the oxygen atom of their shared ligand. The Zn-O binding lengths vary between 2.1366(17)° and 2.1534(17)° and are comparable to the values found for a similar complex [24]. The lengths Zn-N_{py} are in the range 2.151(2)° and 2.191(2)° and are longer than the distances Zn-N which are between 2.072(2)° and 2.076(2)°. These observations are consistent with values found in Zn complexes with the same ligand [24,25]. The binding angles around Zn indicate that the environment is octahedral. The equatorial plane is occupied by the N1, N6, O1 and O1ⁱ atoms while the N2 and N5 atoms occupy the apical positions. The values of the *cisoids* angles in the equatorial plane vary between 92.63(9)° and 97.00(9)° while the *transoids* angles are 150.02(9)° and 150.13(8)°. The angle between the atoms occupying the axial positions is 174.47(9)°. All these angles values are very different from the ideal values of an octahedral environment and confirm the strong deformation of the octahedron around the zinc atom. These observations are consistent with the reported results in the literature [23]. The angle Zn-O-Zn is 134.99(9)° and the angle O-Zn-O is 92.63(7)°. All the Zn(II)---Zn(II) angles are ~89.70(1)°. The four nearby Zn(II)---Zn(II) distances values are equal to 3.9633(4) Å and both Zn(II)---Zn(II) distances along the corners of the square are 5.5901(4) Å. Two of the oxygen atoms forming the Zn-O-Zn bridges are located above the average plane of the four Zn atoms (0.8705 Å for O1 and 0.6631 Å for O1_{\$3}), while the two others are located below this average plane (-0.6953 Å O1_{\$1} for O1 and 0.6631 Å for O1_{\$2}), thus leading to an arrangement similar to a deformed boat as shown in figure 3.

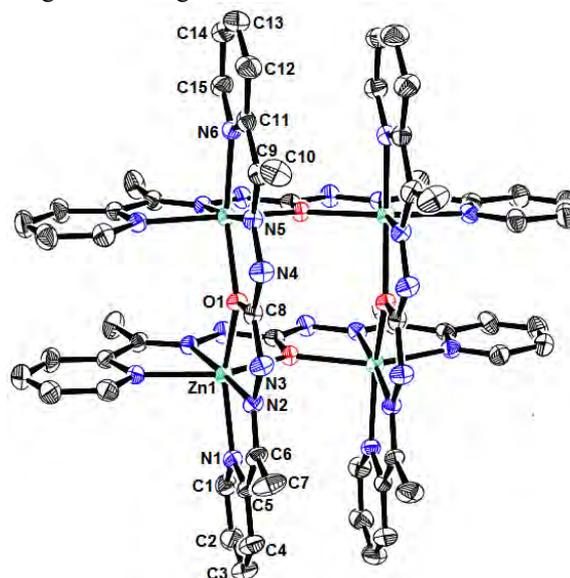


Figure 2: ORTEP plot (30% probability ellipsoids) showing the molecule structure of the Zn^{II}.

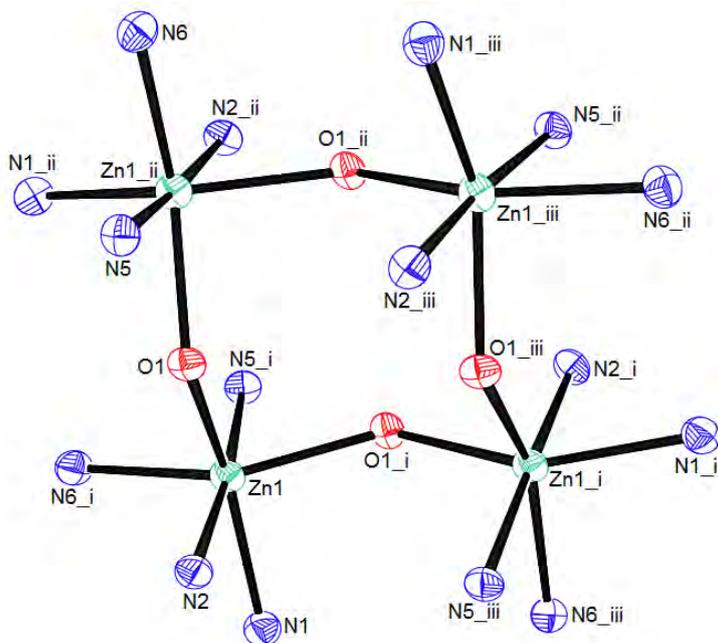


Figure 3: Plot showing the coordination sphere of Zn^{2+} and the boatlike arrangement.

Table-3. Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$) for the ligand and Zn^{II} complex.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$O2W-H2W\cdots O3$	0.91 (2)	2.15 (3)	3.037 (17)	165 (7)
$O2W-H2W\cdots O4^i$	0.91 (2)	2.09 (4)	2.944 (15)	155 (7)
$N4-H4\cdots O6$	0.86	2.23	2.960 (9)	142.6
$N4-H4\cdots O7^{ii}$	0.86	2.19	2.951 (11)	147.2
$C1-H1\cdots O6^{iii}$	0.93	2.60	3.406 (11)	145.9
$C1-H1\cdots O7^{iv}$	0.93	2.49	3.327 (12)	150.1
$C2-H2\cdots O8^{iv}$	0.93	2.51	3.155 (8)	126.9
$C4-H4A\cdots O3^v$	0.93	2.57	3.326 (9)	138.2
$C4-H4A\cdots O4^{vi}$	0.93	2.45	3.303 (8)	152.6
$C7-H7C\cdots O6^{ii}$	0.96	2.58	3.360 (10)	138.6
$C7-H7C\cdots O8$	0.96	2.53	3.478(8)	170.6
$C10-H10A\cdots N3^{vii}$	0.96	2.61	3.477 (5)	150.9
$C10-H10B\cdots O5^{viii}$	0.96	2.53	3.456 (10)	162.3
$C10-H10C\cdots O6$	0.96	2.61	3.556 (7)	170.3
$C12-H12\cdots O3^{ix}$	0.93	2.57	3.404 (10)	149.8
$C14-H14\cdots O4^x$	0.93	2.64	3.320 (11)	130.5

Symmetry codes: (i) $-x+1/2, -y+1/2, -z+3/2$; (ii) $-x+2, -y+3/2, z$; (iii) $y-1/4, -x+7/4, z-1/4$; (iv) $-y+5/4, x-1/4, z-1/4$; (v) $-y+3/4, x+1/4, z+1/4$; (vi) $y+1/4, -x+3/4, -z+7/4$; (vii) $-x+2, -y+2, -z+2$; (viii) $y+5/4, -x+5/4, z+1/4$; (ix) $-y+7/4, x+3/4, -z+7/4$; (x) $-x+3/2, -y+3/2, -z+3/2$.

3.4 Fluorescence properties

The emission spectra of the ligand and the complex of Zn(II) have been investigated at room temperature in the present work. As shown in figure 4 and figure 5, the emission spectra of the ligand and his Zn complex in ultrapure water are very different both in emission waves length and emission intensities. These facts are indicative that the fluorescence of the complex is not based on the ligand but on the coordination of the ligand with the metal ion. The emission peak appears at 447 nm ($\lambda_{ex}=340$ nm) for the complex and 390 nm ($\lambda_{ex}=340$ nm) for the ligand, respectively. The intensity of the emission spectrum of the complex is much higher than that of the free ligand. The decrease in fluorescence after complexation with a transition metal is a widespread phenomenon that is explained by factors such as redox activity, magnetic perturbation, and electronic energy transfer [26]. On the other hand, the increase of the fluorescence of the complex relative to the free ligand is explained by factors related to the restriction of the photoinduced electron transfer consequence of the rigidity of the structure of the complex molecule [27]. In the case of our study, the increase of the fluorescence of the complex relative to the free ligand seems to be due to these last two factors. As the crystallographic structure has shown, the reaction of the ligand with Zn (II) ion generates a rigid 2x2 grid structure. The conformation of the structure of the complex is more rigid than that of the free ligand. This rigidity will contribute to reducing the possibilities of vibration of the complex molecule and consequently the possibilities of energy loss by vibration. Thus, the enhanced fluorescent intensity of the complex is

observed. When comparing the spectra of the complex at 2.10^{-5} mol/L, in ultrapure water and methanol, it appears a significant enhancement of the fluorescence in methanol relative to water. Because of the coordination possibilities of these two solvents, the oxygen atom of methanol is better coordinated to the zinc atom than the oxygen atom of the water molecule because of the inductive donor effect of methyl group (figure 6). Indeed, it has been shown that the more the ligand is electro-donors, the more the fluorescence is enhanced and the more the ligand is electro-attractor the more the fluorescence decreases. On varying the concentration of the complex and the ligand in ultrapure water, no shift of λ_{em} is observed only the fluorescence intensity is concentration dependent (figure 4 and figure 5).

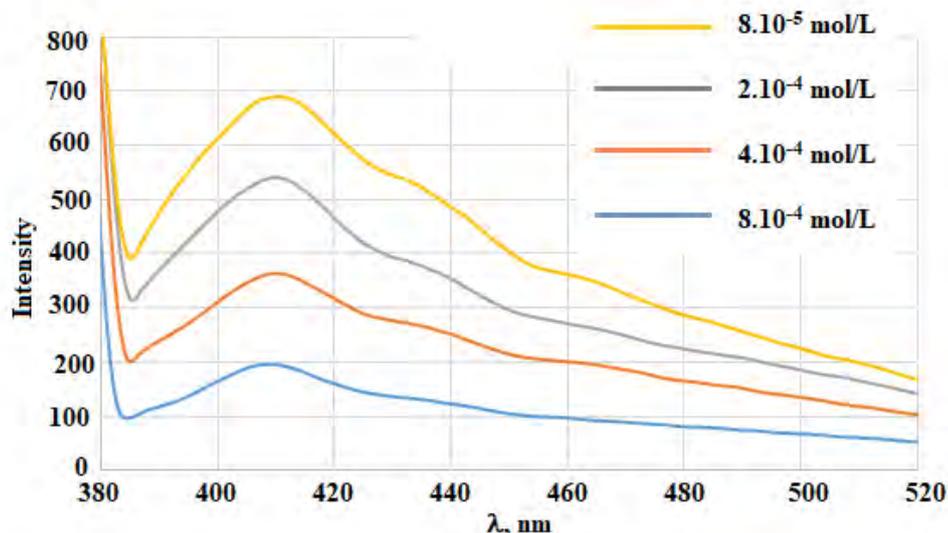


Figure 4: Fluorescence spectra of the Schiff base recorded at room temperature in ultra-pure water at different concentration..

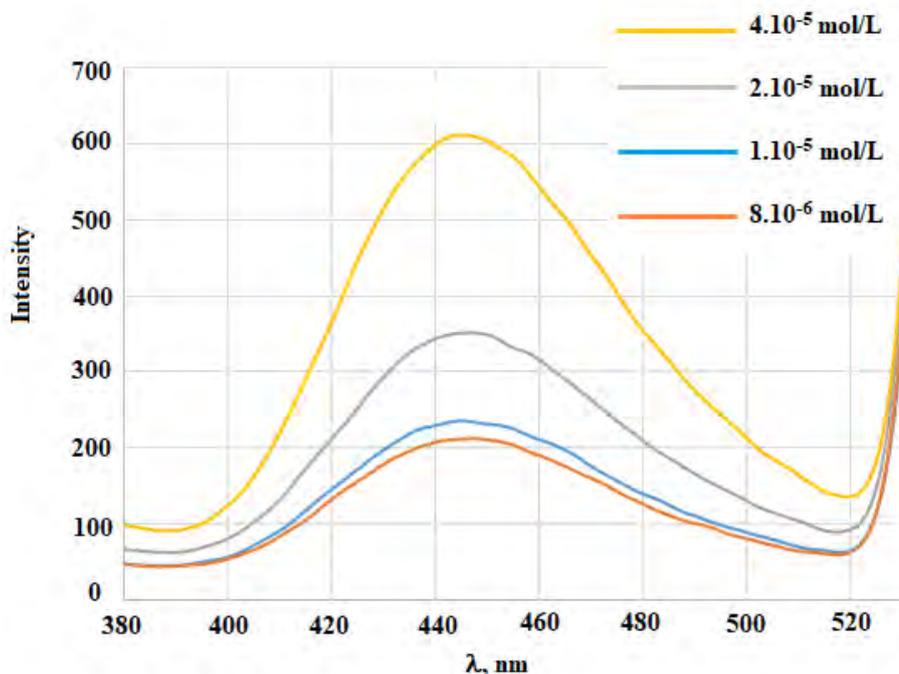


Figure 5: Fluorescence spectra of the complex recorded at room temperature in ultra-pure water at different concentration.

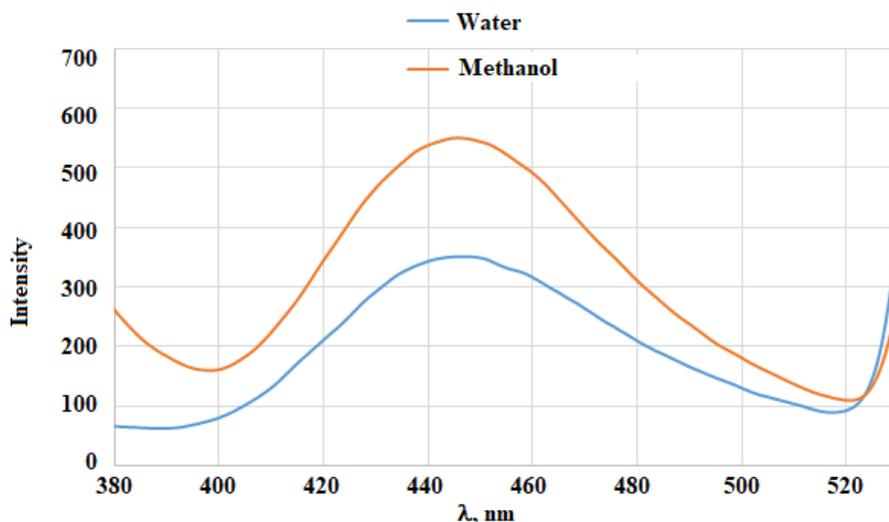


Figure 6: Fluorescence spectrum of the complex in two different solvents.

IV. Concluding remarks

The use of carbonohydronepolyfunctional ligands has made it possible to synthesize a large number of complexes with a grid structure as well with transition metal ions as with lanthanides. The polytopic nature of the ligands, having suitable coordination chambers, can be controlled to accommodate ions of different sizes. In this work, we report the synthesis, the spectroscopic study and the structural determination of a tetranuclear complex derived from the organic molecular ligand, N,N'-1,2-phenylene-bis-(3-methoxysalicylalimine) and Zn²⁺ ion. The structure of this complex is in the form of a 2 x 2 grid and all zinc atoms are hexacoordinate in a highly deformed octahedral environment. Two adjacent zinc atoms are bridged by an oxygen atom of the hydrazono group in μ_2 mode. An increase in the intensity of the luminescence of the complex relative to the ligand is observed.

V. Supporting information

CCDC-1882047 (ligand) and 1880831 (complex) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>, or by e-mailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44(0)1223-336033.

Acknowledgements

The authors thank the FONDATION SONATEL for his financial support, <http://fondationsonatel.sn/>.

References

- [1]. J. Ferrando-Soria, J. Vallejo, M. Castellano, J. Martínez-Lillo, E. Pardo, J. Cano, I. Castro, F. Lloret, R. Ruiz-García, M. Julve, Molecular magnetism, quo vadis? A historical perspective from a coordination chemist viewpoint, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, 339, 17–103.
- [2]. D. Gatteschi, L. Bogani, A. Cornia, M. Mannini, L. Sorace, R. Sessoli, Molecular magnetism, status and perspectives, *Solid State Sci.*, 2008, 10, 1701–1709.
- [3]. A.K. Bar, C. Pichon, J.-P. Sutter, Magnetic anisotropy in two- to eight-coordinated transition-metal complexes: Recent developments in molecular magnetism, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, 308, 346–380.
- [4]. Y. Wang, L. Wang, X. Zhou, Y. Li, J. Li, Three Cd(II) complexes based on pyridine containing mercapto-triazole and aromatic multi-carboxylates: Syntheses, structures and luminescent properties, *J. Mol. Struct.*, 2018, 1173, 612–619.
- [5]. J. Feng, Y. Ju, J. Liu, H. Zhang, X. Chen, Polyethyleneimine-templated copper nanoclusters via ascorbic acid reduction approach as ferric ion sensor, *Anal. Chim. Acta*, 2015, 854, 153–160.
- [6]. L.K. Thompson, L.N. Dawe, Magnetic properties of transition metal (Mn(II), Mn(III), Ni(II), Cu(II)) and lanthanide (Gd(III), Dy(III), Tb(III), Eu(III), Ho(III), Yb(III)) clusters and [n_xn] grids: Isotropic exchange and SMM behaviour, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, 289–290 13–31.
- [7]. A. Bhattacharyya, B.N. Ghosh, K. Rissanen, S. Chattopadhyay, Synthesis, characterization and self-assembly of three dicyanamide bridged polynuclear copper(II) complexes with N2O donor tridentate Schiff bases as blocking ligands, *Polyhedron*, 2016, 117, 138–147.
- [8]. X.-W. Wang, Y.-Q. Zheng, A dinuclear copper(II) complex and a zigzag chain iron(II) polymer based on the 4-antipyridine derived Schiff base ligands: The hydroxylation and redox occurred under the solvothermal conditions, *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, 10, 709–712.
- [9]. D. Ma, X. Wu, X. Li, H. Guo, X. Chen, M. Liu, The pH-controlled synthesis of three zinc-based complexes modeled by 5-carboxyl-1-carboxymethyl-2-oxidopyridinium with luminescence studies, *Synth. Met.*, 2015, 199, 413–419.

- [10]. M. Chen, Z.-W. Wang, H. Zhao, C.-S. Liu, Temperature-controlled structural diversity of two Cd(II) coordination polymers based on a flexible tripodal multicarboxylate ligand, *Inorg. Chem. Commun.*, 2014, 45, 84–88.
- [11]. M.W. Drover, S.S. Tandon, M.U. Anwar, K.V. Shuvaev, L.N. Dawe, J.L. Collins, L.K. Thompson, Polynuclear complexes of a series of hydrazone and hydrazone–oxime ligands – M2 (Fe), M4 (Mn, Ni, Cu), and Mn (Cu) examples, *Polyhedron*, 2014, 68, 94–102.
- [12]. E. Breuning, G.S. Hanan, F.J. Romero-Salguero, A.M. Garcia, P.N.W. Baxter, J.-M. Lehn, E. Wegelius, K. Rissanen, H. Nierengarten, A. van Dorsselaer, Self-Assembly, Characterisation, and Crystal Structure of Multinuclear Metal Complexes of the [2×3] and [3×3] Grid-Type, *Chem. Eur. J.*, 2002, 8, 3458–3466.
- [13]. Z. Xu, L.K. Thompson, D.O. Miller, A non-homoleptic Cu₉ [3×3] mixed ligand grid—structural and magnetic properties, *Polyhedron*, 2002, 21, 1715–1720.
- [14]. C.N. Babu, A. Sathyanarayana, S.M. Mobin, G. Prabusankar, Structurally characterized zwitterionic chiral zinc imidazolium [4×4] grid, *Inorg. Chem. Commun.*, 2013, 37, 222–224.
- [15]. L.N. Dawe, K.V. Shuvaev, L.K. Thompson, Magnetic [n×n] (n = 2–5) Grids by Directed Self-Assembly, *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 3323–3341.
- [16]. G. M. Sheldrick, SHELXTL Version 5. 10, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1997.
- [17]. G.M. Sheldrick, it SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, 2015, 71, 3–8.
- [18]. G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with it SHELXL, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, 71, 3–8.
- [19]. L.J. Farrugia, it ORTEP-3 for Windows - a version of it ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI), *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, 30, 565.
- [20]. M. Moustapha-Sow, O. Diouf, M. Gaye, A. Salam-Sall, G. Castro, P. Pérez-Lourido, L. Valencia, A. Caneschi, L. Sorace, Sheets of Tetranuclear Ni(II) [2×2] Square Grids Structure with Infinite Orthogonal Two-Dimensional Water–Chlorine Chains, *Cryst. Growth Des.*, 2013, 13, 4172–4176.
- [21]. W.J. Geary, The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds, *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 7, 81–122.
- [22]. L. Zhang, J.-J. Wang, G.-C. Xu, The [2×2] grid tetranuclear Fe(II) and Mn(II) complexes: Structure and magnetic properties, *Inorg. Chem. Commun.*, 2014, 39, 66–69.
- [23]. J. Li, L. Zhang, G.-C. Xu, W.-X. Yu, D.-Z. Jia, A carbohydrazone based tetranuclear Co(II) complex: Self-assembly and magnetic property, *Inorg. Chem. Commun.*, 2014, 45, 40–43.
- [24]. M.E. potti, M.R.P.P. Kurup, H.-K. Fun, Macrocyclic molecular square complex of zinc(II) self-assembled with a carbohydrazone ligand, *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, 10, 324–328.
- [25]. E. Manoj, M.R.P. Kurup, H.-K. Fun, A. Punnoose, Self-assembled macrocyclic molecular squares of Ni(II) derived from carbohydrazones and thiocarbohydrazones: Structural and magnetic studies, *Polyhedron*, 2007, 26, 4451–4462.
- [26]. J.A. Kemlo, T.M. Sheperd, Quenching of excited singlet states by metal ions, *Chem. Phys. Lett.*, 1977, 47, 158–162.
- [27]. N. Chattopadhyay, A. Mallick, S. Sengupta, Photophysical studies of 7-hydroxy-4-methyl-8-(4'-methylpiperazin-1'-yl) methylcoumarin: A new fluorescent chemosensor for zinc and nickel ions in water, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2005, 177, 55–60.

Mohamed Gaye. –Synthesis, spectroscopic studies and crystal structure determination of a tetranuclear Zn(II) [2x2] square grid structure of 1,5-bis (1-(pyridin-2-yl)ethylidene) carbonohydrazide." IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC) 11.12 (2018): 06-14.

Synthesis, Spectroscopic Studies and X-Ray Diffraction of Heptacoordinated Mn(II) and Co(II) Complexes with Ligands Derived from Carbonohydrazide

Thierno Moussa Seck¹, Adama Sy², Djiby Lo¹, Papa Aly Gaye³, Mohamed Lamine Sall¹, Ousmane Diouf¹, Mahy Diaw¹, Mohamed Gaye^{1*} 

¹Department of Chemistry, University Cheikh Anta Diop, Dakar, Senegal

²Department of Chemistry, University Gaston Berger, Saint-Louis, Senegal

³Department of Chemistry, University Assane SECK, Ziguinchor, Senegal

Email: *mohamedl.gaye@ucad.edu.sn

How to cite this paper: Seck, T.M., Sy, A., Lo, D., Gaye, P.A., Sall, M.L., Diouf, O., Diaw, M. and Gaye, M. (2019) Synthesis, Spectroscopic Studies and X-Ray Diffraction of Heptacoordinated Mn(II) and Co(II) Complexes with Ligands Derived from Carbonohydrazide. *Open Journal of Inorganic Chemistry*, 9, 35-52.

<https://doi.org/10.4236/ojic.2019.94004>

Received: August 9, 2019

Accepted: September 20, 2019

Published: September 23, 2019

Copyright © 2019 by author(s) and Scientific Research Publishing Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The ligand 1-(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)carbonohydrazide (H_4L^1) and 1-(pyridin-2-ylmethylene)carbonohydrazide (H_4L^2) were prepared by reaction of carbonohydrazide with 2-acetylpyridine or pyridine carbaldehyde respectively in a reflux methanol solution. The complexes are prepared by reaction of the ligand with the appropriate metal salt. These complexes are well characterized by elemental analysis, IR and UV spectroscopies and their structure were determined by single X-ray diffraction technic. In the crystal of the dinuclear complex $[Mn_2(H_4L^1)_2(H_2O)_4] \cdot Cl_4$, 1) each Mn(II) center is seven coordinated by two nitrogen atom and one carbonyl atom of the one ligand and one nitrogen atom and one carbonyl oxygen atom of another ligand molecule. The coordination sphere is completed by two water molecules. Each of the carbonyl oxygen atom acts as bridge between the two Mn(II) centers. In the mononuclear complex $[Co(H_4L^2)(NO_3)(H_2O)_2] \cdot (NO_3)$; 2) the Co(II) center is heptacoordinated. The ligand acts in tridentate fashion through two nitrogen atoms and one carbonyl oxygen atom. Two water molecules lie in the apical positions. One nitrate group acts in bidentate manner while the other nitrate group remains uncoordinated. In both complexes the coordination polyhedral are best described as a pentagonal bipyramid. The molecules are linked together in each case by multiple hydrogen bond interaction resulting in a three-dimensional network. The crystallographic data has been deposited in Cambridge Crystallographic Data Centre [CCDC No. 1944387 (complex 1) and 1944386 (complex 2)].

Keywords

Carbonohydrazide, Manganese, Cobalt, Complex, X-Ray Diffraction

1. Introduction

Transition metal coordination compounds with Schiff bases continue to attract the attention of researchers because of the easier synthesis, the stability of the molecular structures and the large diverse properties observed [1]-[11]. Indeed catalytic [12] [13] [14], optical [15], magnetic [16] [17], fluorescent [18] [19] and biological activities [8] [20] [21] [22] are reported. The complexes derived from the first row of transition metals can give several models of metalloenzymes [23] [24] and metalloproteins [25] [26]. Heptacoordinated manganese (II) and cobalt (II) structures have also attracted a great deal of interest from chemists in recent years [8] [27] [28] [29]. These kind of structures are present in enzymes: catalase [30] [31], ribonucleotide manganese reductase [32] and arginase [33]. In addition to their interests in biology, these complexes are likely to give very interesting magnetic properties. In the literature, dinuclear compounds of manganese or cobalt which exhibit ferromagnetic or antiferromagnetic interactions are largely reported [34] [35] [36]. In recent years, we have prepared different symmetrical Schiff base types from the condensation of carbon or thiocarbon hydrazide and aldehydes or ketones which are subsequently used to prepare dinuclear or tetranuclear metal complexes [37] [38] [39]. In the absence of any particular precautions, the reaction which is a nucleophilic addition of the primary amine on the carbonyl group, proceeds on both arms of the carbonohydrazide. By controlling the conditions of the reaction we prepared a ligand from the mono-condensation of carbonohydrazide and acetyl pyridine or pyridine carbaldehyde. The topologies of these dissymmetric ligands lead it to act in tridentate or tetradentate fashions leading fascinating structures. In this context, we report the isolation and complete characterization of this ligand and its Mn(II) and Co(II) complexes in which the metal centers are heptacoordinated as showed by crystal X-ray diffraction analysis. The structure of the formed crystals has been by single X-ray diffraction analysis and the data have been deposited in CCDC Cambridge crystallographic data centre.

2. Experimental

2.1. Material and Physical Measurement

Carbonohydrazide (98%), 2-acetylpyridine (99%), 2-pyridinecarboxaldehyde (99%), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%) and analytical grade methanol were supplied from Aldrich. All chemicals and solvents were used directly without further purification. Elemental analyses of C, H and N were recorded on a VxRio EL Instrument. The FAB mass spectra were recorded using a Micro-mass Autospec spectrometer using 3-nitrobenzylalcohol as the matrix. Infrared

spectra were obtained on an FTIR Spectrum Two of Perkin Elmer spectrometer in the 4000 - 400 cm^{-1} region. The UV-Visible spectra was recorded on a Perkin Elmer Lambda UV-Vis spectrophotometer. The molar conductance of 1×10^{-3} M in DMSO solutions of the metal complexes was measured at 25 °C using a WTW LF-330 conductivity meter with a WTW conductivity cell. Room temperature magnetic susceptibilities of the powdered samples were measured using a Johnson Matthey scientific magnetic susceptibility balance (Calibrant: Hg [Co(SCN)₄]). The voltammetric measurements were recorded using a Palm Sens3 type potentiostat controlled by PSTrace software. A glassy carbon working electrode with a radius of 2 ± 0.1 mm, a stainless steel wire as a counter-electrode and Ag/AgCl electrode as a reference were used. Cyclic voltammetry experiments were performed in acetonitrile solution 0.1 M of tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAHFP) as a supporting electrolyte.

2.2. Synthesis of the Ligand

1-(1-(Pyridin-2-yl)Ethylidene)Carbonohydrazide: H₄L¹

To a solution of carbonohydrazide (3.0 g, 0.333 mmol) in a mixture of 10 mL of distillate water and 30 mL of methanol was added dropwise a solution of 2-acetylpyridine (4.038 g, 0.330 mmol) in 10 mL of methanol. The mixture was stirred under reflux for 4 hours. A white precipitate appears gradually. On cooling, the precipitate was isolated by filtration and successively washed with 2×10 mL of hot methanol and dried under P₄O₁₀. The filtrated was stored at 4 °C. On standing for one week crystals suitable for X-ray analysis were isolated. MP: 222 °C. Yield: 86.4%. Analytical for C₈H₁₁N₅O: Calc (found) %C = 49.73 (49.43); %H = 5.74 (5.78); %N = 36.25 (36.21). IR (ν , cm^{-1}): 3306; 3086; 1671; 1629; 1578; 1506; 1466, 1141. ¹H NMR (dms_o-d₆, δ (ppm)): 2.36 (s, 3H, -CH₃); 4.12 (s, 2H, -NH₂); 7.32 - 8.51 (m, 4H, H_{py}); 8.19 (s, 1H, -(C=O)-NH-NH₂); 9.64 (s, 1H, -(C=O)-NH-(C=N-)). ¹³C NMR (dms_o-d₆, δ (ppm)): 157.32 (CH₃-C=N-); 155.30 (C=O); 148.37 (C_{ipso}); 145.45 (C_{py}); 136.43 (C_{py}); 123.47 (C_{py}); 120.13 (C_{py}); 11.03 (-CH₃).

2.3. Synthesis of the Ligand

1-(Pyridin-2-ylmethylene)Carbonohydrazide: H₄L²

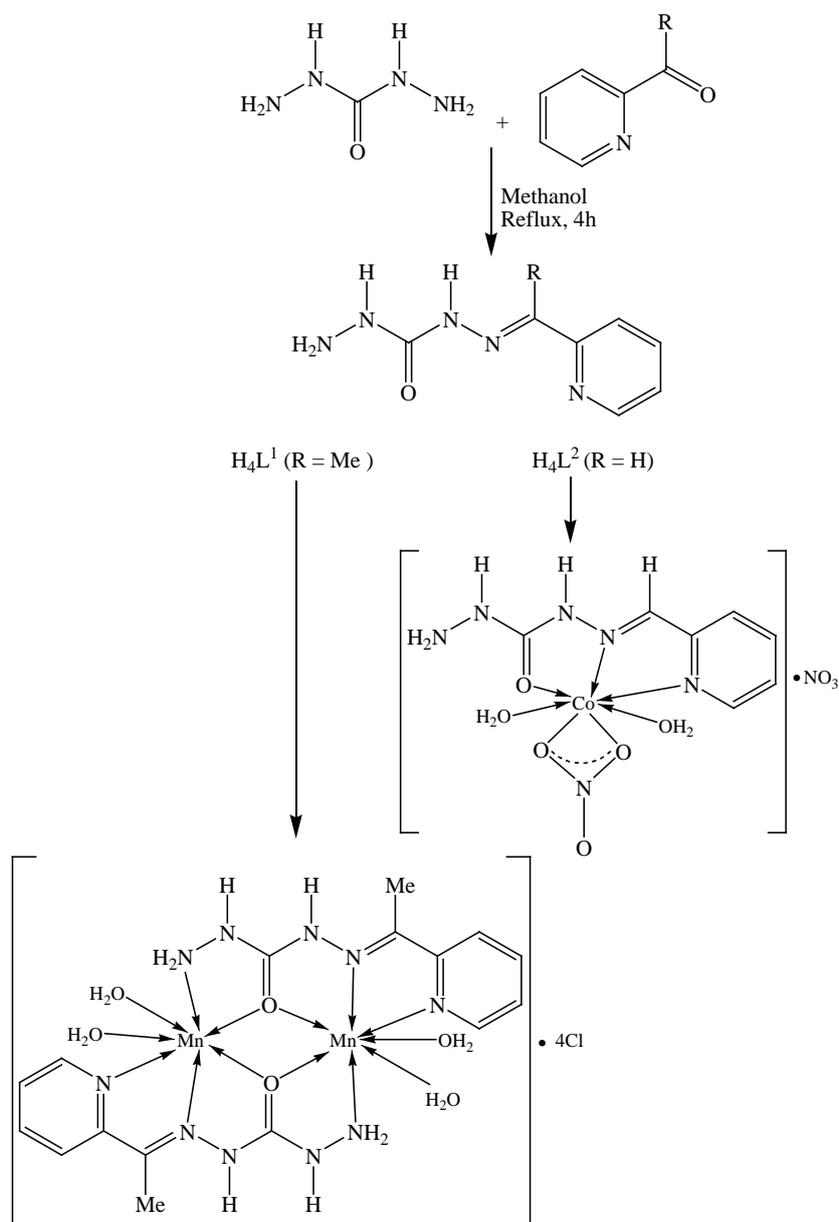
To a solution of carbonohydrazide (3.0 g, 0.333 mmol) in a mixture of 10 mL of distillate water and 30 mL of methanol was added dropwise a solution of 2-pyridinecarboxaldehyde (3.5672 g, 0.330 mmol) in 10 mL of methanol. The mixture was stirred at reflux for 4 hours. After cooling to room temperature, the orange solution was stored in the refrigerator and a precipitate appears overnight. The compound was isolated by filtration and washed successively with 2×10 mL of cold methanol and 2×10 mL of diethyl ether before being dried over P₄O₁₀. MP: 165 °C - 167 °C. Yield: 62.1%. Analytical for C₇H₆N₅O: Calc (found) %C = 46.92 (46.90); %H = 5.06 (5.04); %N = 39.09 (39.05). IR (ν , cm^{-1}): 3304; 3197; 1675; 1634; 1609; 1585; 1519; 1494, 1151. ¹H NMR (dms_o-d₆, δ (ppm)): 4.08 (s, 2H, -NH₂); 7.30 - 8.52 (m, 4H, H_{py}); 8.21 (s, 1H, H-C=N-NH-C=O); 10.67 (s,

1H, -(C=O)-NH-NH₂-). ¹³C NMR (dmso-d₆, δ (ppm)): 156.27 (CH₃-C=N-); 155.500 (C=O); 148.79 (C_{ipso}); 140.46 (C_{py}); 136.47 (C_{py}); 123.54 (C_{py}); 119.50 (C_{py}) (Scheme 1).

2.4. Synthesis of the Complexes

2.4.1. [Mn₂(H₄L¹)₂(H₂O)₄].Cl₄ (1)

To a suspension of L¹H₄ (0.193 g, 1 mmol) in 10 ml of methanol was added MnCl₂·4H₂O (0.1979 g, 1 mmol). The resulting yellowish mixture was stirred for 30 min. The resulting yellow suspension was stirred at room temperature during one hour. The suspension was filtered and the filtrate was left at room temperature. On standing for one week crystals suitable for X-ray analysis were isolated.



Scheme 1. Preparation of the ligands and the complexes.

Yield: 74.6 (%). SM (ESI-TOF) (m/z): 194.1 [(H₅L)]⁺; 361 [Mn(H₄L)Cl(H₂O)₃Na]²⁺; 440 [Mn(H₄L)(H₃L)]³⁺; 602.97 [Mn₂(H₄L)₂(Cl)(H₂O)₄]³⁺. IR (cm⁻¹): 3276 cm⁻¹; 3186 cm⁻¹; 3142 cm⁻¹; 3070 cm⁻¹; 1658 cm⁻¹; 1595 cm⁻¹; 1557 cm⁻¹; 1470 cm⁻¹; 1362 cm⁻¹; 1185 cm⁻¹; 1154 cm⁻¹; 1027 cm⁻¹; 829 cm⁻¹. UV-vis (Solution, DMF, nm): 219; 357; 421. $\mu_{\text{eff}} = 7.72 \mu_{\text{B}}$. Λ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, DMF): 292.

2.4.2. [Co(H₄L²)(NO₃)(H₂O)₂](NO₃) (2)

To a suspension of L²H₄ (0.1792 g, 1 mmol) in 10 ml of methanol was added Co(NO₃)₂·6H₂O (0.2910 g, 1 mmol) dissolved in 5 mL of methanol. The resulting brown mixture was stirred for 60 min at room temperature. The resulting solution was filtered and the filtrate was left at room temperature. On standing for one week crystals suitable for X-ray analysis were isolated. Yield: 36.8 (%). IR (cm⁻¹): 3227 cm⁻¹; 1637 cm⁻¹; 1578 cm⁻¹; 1540 cm⁻¹; 1455 cm⁻¹; 1402 cm⁻¹; 1380, 1294 cm⁻¹; 1205 cm⁻¹; 1116 cm⁻¹; 1026 cm⁻¹; 936 cm⁻¹. UV-vis (Solution, DMF, nm): 225; 321; 421; 530. $\mu_{\text{eff}} = 4.99 \mu_{\text{B}}$. Λ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, DMF): 83.1.

2.5. Crystal Structure Determination and Refinement

Crystals suitable for X-diffraction, of the reported compounds, were grown by slow evaporation of MeOH solution of the complex. 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 MoK α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). All data were corrected for Lorentz and polarization effects. No absorption correction was applied. Complex scattering factors were taken from the program package *SHELXTL* [40]. 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 [34]. The hydrogen atoms of water molecules and NH groups were located in the Fourier difference maps and refined. Others H atoms (CH and CH₃ groups) were geometrically optimized and refined as riding model by AFIX instructions. Molecular graphics were generated using *ORTEP-3* [41].

3. Results and Discussion

3.1. General Study

The infrared spectrum of each molecule ligand shows the presence of two bands in the range 3310 cm⁻¹ and 3080 cm⁻¹ attributable to the vibrations $\nu_{\text{N-H}}$ of the ligand. The vibration bands relative to $\nu_{\text{C=O}}$ and $\nu_{\text{C=N}}$ are respectively located at 1671 cm⁻¹ and 1634 cm⁻¹ for H₄L¹ and 1675 cm⁻¹ and 1639 cm⁻¹ for H₄L². Bands assignable $\nu_{\text{C=N}}$ and $\nu_{\text{C=C}}$ of the pyridine ring are located between 1460 cm⁻¹ and 1590 cm⁻¹ [42]. The vibration of the N-N bond are pointed at *ca.*1146 cm⁻¹ for both ligands. The ¹H NMR spectra of the ligands recorded in dmsd-d₆ and show similar signals. The difference is due to the presence of a methyl group on the imino carbon atom for L¹H₄ instead of imino hydrogenatom as for L²H₄. The

Table 1. Crystal data and data collection details of the complexes (1) and (2).

Chemical formula	C ₁₆ H ₃₀ Mn ₂ N ₁₀ O ₆ ·4(Cl) (1)	C ₇ H ₁₃ CoN ₆ O ₆ ·NO ₃ (2)
M_r	710.18	398.16
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Temperature (K)	293	293
a (Å)	8.7932 (2)	8.4248 (2)
b (Å)	9.1070 (2)	8.7674 (2)
c (Å)	9.9348 (3)	10.6885 (2)
α (°)	75.460 (2)	82.151 (2)
β (°)	67.174 (2)	86.273 (2)
γ (°)	81.729 (2)	81.732 (2)
V (Å ³)	708.83 (3)	773.14 (3)
Z	1	2
Radiation type	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	1.32	1.17
Crystal size (mm)	0.40 × 0.30 × 0.15	0.34 × 0.22 × 0.10
T_{\min} , T_{\max}	0.574, 1.000	0.763, 1.000
No. of measured reflections	15348	29332
Independent reflections	3394	3611
Observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]	3030	3296
R_{int}	0.048	0.027
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.026	0.045
$wR(F^2)$	0.069	0.130
Data/parameters/restraints	3389/192/5	3611/269/0
GOF	1.07	1.07
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e·Å ⁻³)	0.28, -0.28	1.00, -0.57

presence of a singlet signal incorporating two protons attributable to NH₂ at 4.08 ppm for both spectra is indicative of the mono condensation of the carbonyl hydrazide with the ketoprecursors. The ¹³C NMR spectra are similar except the presence of a signal at 11.03 ppm relative to the presence of a methyl group in H₄L¹. The FAB mass spectrometry of the compound [Mn₂(H₄L¹)₂(H₂O)₄].Cl₄ gave clear evidence of fragmentation of the complex. The parent ion expected at 710.16 amu was not observed. The observed mass/charge ratio of 602.97 amu, 440 amu, 361 amu and 194.10 amu compared to the calculated exact mass of 603.08 amu, 440.12 amu, 360.63 amu and 194.21 amu are respectively due to the fragments [Mn₂(H₄L)₂(Cl)(H₂O)₄]³⁺, [Mn(H₄L)(H₃L)]³⁺, [Mn(H₄L)Cl(H₂O)₃Na]²⁺, and [(H₅L)]⁺. Upon coordination the $\nu_{\text{C=O}}$ and the $\nu_{\text{C=N}}$ were strongly shifted to low frequencies in both spectra. For the Mn(II) complex the $\nu_{\text{C=O}}$ and the $\nu_{\text{C=N}}$

are respectively pointed at 1658 cm^{-1} and 1595 cm^{-1} while the spectrum of the Co(II) complex show the $\nu_{\text{C=O}}$ and the $\nu_{\text{C=N}}$ band at 1637 cm^{-1} and 1578 cm^{-1} . These shifts are indicative of the involvement of the carbonyl oxygen atom and the nitrogen atom of the azomethine in the complexation with Mn(II) and Co(II) in both cases [43] [44]. In both spectrum broad absorption bands appear at 3276 cm^{-1} and 3227 cm^{-1} for the complexes of Mn(II) and Co(II) respectively. These bands are due to the presence of a coordinated water molecule [45]. Additional bands due to the nitrate moieties appears. The sharp and intense band at 1380 cm^{-1} is attributed to the free nitrate group. The three absorption bands occurring at 1455 cm^{-1} , 1294 cm^{-1} and 1026 cm^{-1} respectively attributable to ν_1 ($\nu_{\text{N=O}}$), ν_5 (ν_{asNO_2}) and ν_2 (ν_{sNO_2}) clearly identify a nitrate group coordinated in bidentate fashion [37]. In fact the separation $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_5$ is used as criterion of differentiation of the different modes of coordination of the nitrate moiety. The $\Delta\nu$ value of 161 cm^{-1} is in accordance with the presence of bidentate nitrate group [45]. In the UV-vis spectra of the monohydrazone ligands two bands are observed at 233 and 318 nm for H_4L^1 and at 235 and 315 nm for H_4L^2 . For both spectra the first band is attributable to the $n \rightarrow \pi^*$ transitions in aromatic rings while the second band is assignable to the $n \rightarrow \pi^*$ transition. The electronic spectra of the manganese complex in DMF shows three main bands at 219, 357 and 421 nm and the cobalt (II) complex in DMF exhibits three main bands around 225, 321 and 421 nm and a shoulder around 530 nm. By comparing these bands to the absorption in the spectra of the free ligand, bathochromic shifts is observed for the maxima bands of the free ligand. The band observed at 357 nm for Mn(II) complex and the band pointed at 321 nm for Co(II) complex are assigned to the aromatic ring transition $\pi \rightarrow \pi^*$ and the other bands are attributed to the $n \rightarrow \pi^*$ transitions of C=N chromophore. The values of the conductance of the two complexes in DMF are $192\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ for the manganese (II) complex which is 2:1 electrolyte and $83.1\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ for the cobalt (II) complex which is 1:1 electrolyte in nature [46]. The magnetic susceptibility measurements of the complexes were performed at room temperature. The value of $7.72\text{ }\mu_{\text{B}}$ for the manganese complex is less than the expected value of $ca.10\text{ }\mu_{\text{B}}$ for two Mn(II) ions, indicating the presence of two metal atoms per molecule which are in weak antiferromagnetic coupling interaction. For the complex of cobalt (II) the magnetic moment value of $4.99\text{ }\mu_{\text{B}}$ is in the range expected for a mononuclear hepta coordinated cobalt (II) complex [28].

3.2. Description of the Structures

Suitable single-crystals for X-ray diffraction of the Mn(II) and Co(II) complexes were obtained by slow solvent evaporation at room temperature. Crystal data, collection and refinement parameters are listed in Table 1. Selected bond lengths and angles are summarized in Table 2. Hydrogen bond data for complexes 1 and 2 are gathered in Table 3. Figures 1-4 displays the asymmetric unit and the packing diagrams of the two compounds.

Table 2. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for the complexes (1) and (2).

Mn1-O3W	2.1454 (11)	Co1-O1	2.267 (2)
Mn1-O2W	2.1606 (11)	Co1-O3	2.104 (2)
Mn1-O1	2.2135 (10)	Co1-O4	2.092 (2)
Mn1-O1 ⁱ	2.3219 (9)	Co1-O5	2.212 (2)
Mn1-N4 ⁱ	2.3247 (11)	Co1-O6	2.298 (3)
Mn1-N1	2.5223 (13)	Co1-N1	2.192 (2)
Mn1-N5i	2.2968 (12)	Co1-N0aa	2.119 (2)
O3W-Mn1-O2W	169.82 (5)	O3-Co1-O1	89.79 (8)
O3W-Mn1-O1	87.86 (4)	O4-Co1-O1	87.90 (8)
O2W-Mn1-O1	89.17 (5)	O4-Co1-O3	175.31 (8)
O3W-Mn1-N5i	90.22 (4)	O5-Co1-O1	75.71 (8)
O2W-Mn1-N5 ⁱ	89.22 (5)	O5-Co1-O3	88.23 (9)
O1-Mn1-N5 ⁱ	159.89 (4)	O5-Co1-O4	87.24 (9)
O3W-Mn1-O1 ⁱ	98.61 (5)	O6-Co1-O1	131.55 (8)
O2W-Mn1-O1 ⁱ	89.04 (4)	O6-Co1-O3	91.92 (10)
O1-Mn1-O1 ⁱ	65.78 (4)	O6-Co1-O4	86.56 (9)
N5 ⁱ -Mn1-O1 ⁱ	134.22 (4)	O6-Co1-O5	55.96 (8)
O3W-Mn1-N4 ⁱ	89.02 (5)	N1-Co1-O1	145.80 (8)
O2W-Mn1-N4 ⁱ	100.24 (5)	O1-C7	1.214 (3)
O1-Mn1-N4 ⁱ	131.13 (4)	N1-Co1-O3	89.45 (8)
N5 ⁱ -Mn1-N4 ⁱ	68.80 (4)	N1-Co1-O4	94.75 (8)
O1 ⁱ -Mn1-N4 ⁱ	66.56 (4)	N1-Co1-O5	138.42 (8)
O3W-Mn1-N1	87.18 (5)	N1-Co1-O6	82.65 (8)
O2W-Mn1-N1	82.68 (5)	N0aa-Co1-O1	71.50 (8)
O1-Mn1-N1	67.72 (4)	N0aa-Co1-O3	89.51 (9)
N5 ⁱ -Mn1-N1	92.20 (4)	N0aa-Co1-O4	93.63 (8)
O1 ⁱ -Mn1-N1	132.81 (4)	N0aa-Co1-O5	147.14 (8)
N4 ⁱ -Mn1-N1	160.62 (4)	N0aa-Co1-O6	156.90 (9)
N2-N1-Mn1	107.78 (8)	N0aa-Co1-N1	74.30 (8)

Symmetry code: (i) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.**Table 3.** Hydrogen bonds for the complexes (1) and (2).

Complex 1				
<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
N1-H1A...Cl1 ⁱ	0.89	2.68	3.4728(14)	149.7
N2-H2N...Cl2 ⁱⁱ	0.81(2)	2.689(19)	3.2518(14)	128.3(16)
N2-H2N...Cl2 ⁱⁱⁱ	0.81(2)	2.71(2)	3.3574(14)	138.2(16)
N3-H3N...Cl2 ⁱⁱⁱ	0.812(19)	2.324(19)	3.1125(13)	163.9(17)
C3-H32...Cl2 ⁱⁱⁱ	0.96	2.91	3.7900(17)	153.4
C3-H34...N3 ⁱⁱⁱ	0.96	2.67	3.633(2)	175.9
C8-H8...Cl1 ^{iv}	0.93	2.91	3.5245(17)	124.5
O2W-H2W1...Cl1 ⁱ	0.811(15)	2.286(15)	3.0939(12)	175(2)
O2W-H2W2...Cl1	0.798(15)	2.323(16)	3.1133(12)	171(2)

Continued

O3W-H3W1...Cl2 ^v	0.824(15)	2.204(16)	3.0255(12)	175(2)
O3W-H3W2...Cl1 ^v	0.800(16)	2.352(17)	3.1424 (13)	169(2)
Complex 2				
<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
O4-H4a...O7 ^{vi}	0.851(9)	2.053	2.902	174.24
O4-H4a...O6 ^{vi}	0.851(9)	2.687	3.220	122.02
O4 ^{vi} -H4a...O7	0.851(9)	2.053	2.902	174.24
O4 ^{vi} -H4a...O6	0.851(9)	2.687	3.220	122.02
O4-H4b...O8	0.851(9)	2.381	3.194	160.27
O4-H4b...O9	0.851(9)	2.173	2.911	145.53
N3 ^{vii} -H3...O10	0.860(3)	2.088	2.846	146.61
C6 ^{vii} -H6...O10	0.929(3)	2.286	3.045	138.49

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

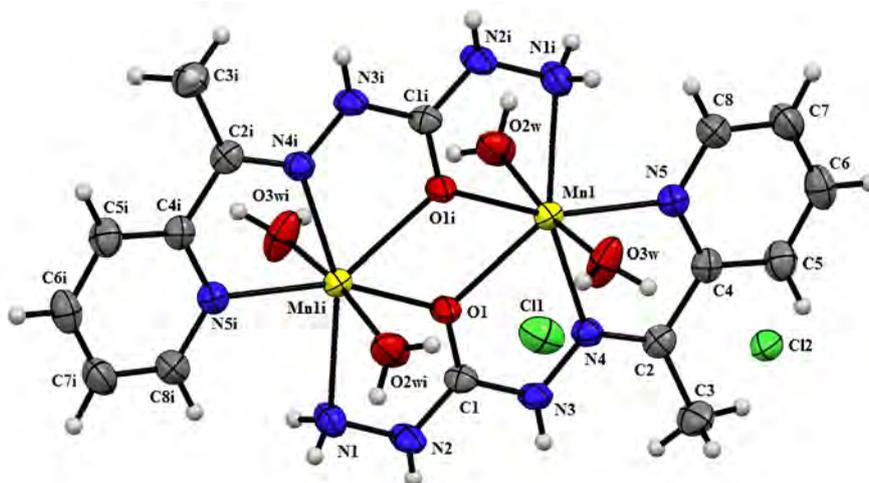


Figure 1. ORTEP plot (30% probability ellipsoids) showing the molecule structure of the complex 1.

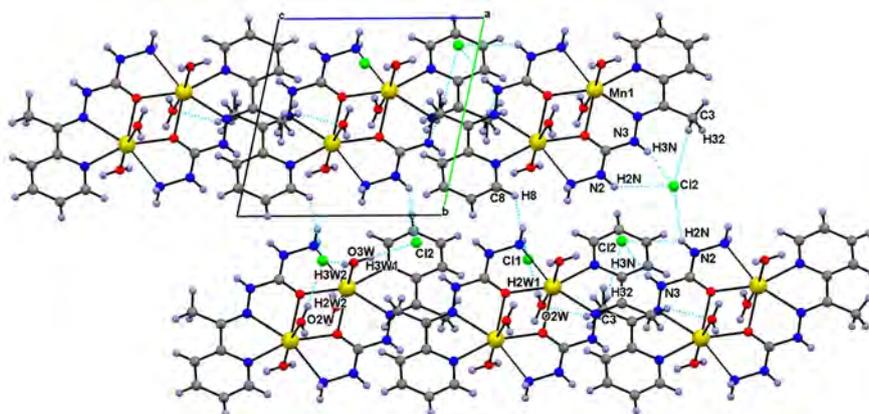


Figure 2. Hydrogen bonds in complex 1.

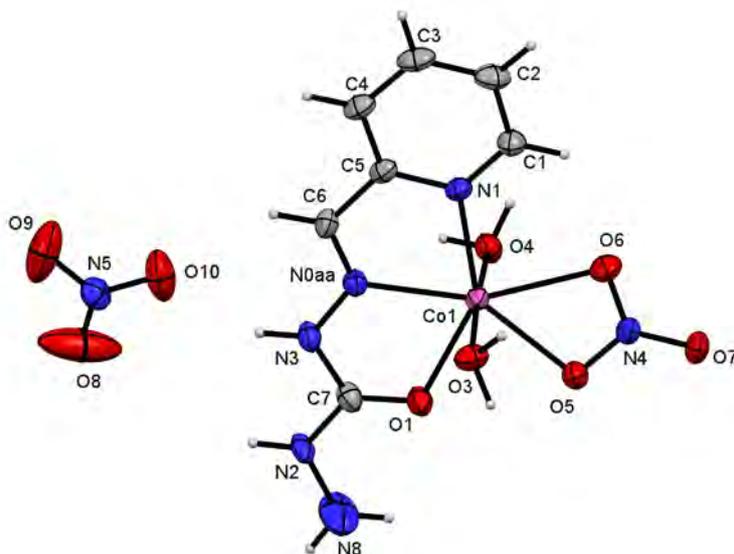


Figure 3. ORTEP plot (30% probability ellipsoids) showing the molecule structure of the complex 2.

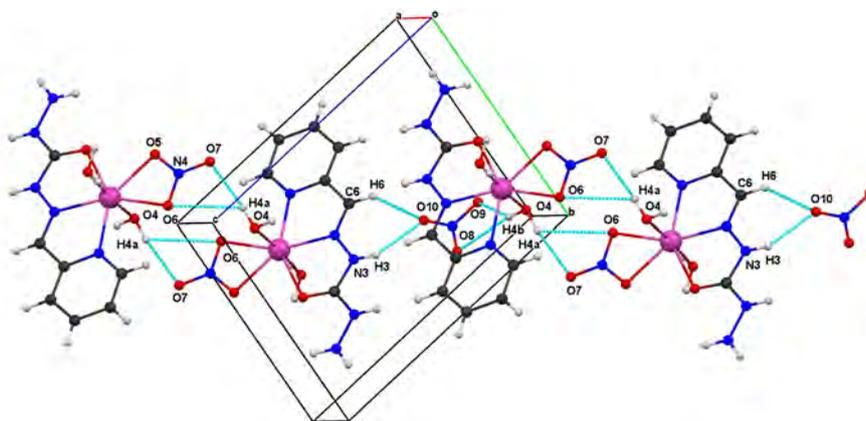


Figure 4. Hydrogen bonds in complex 2.

3.2.1. Complex 1

The $[\text{Mn}_2(\text{H}_4\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{Cl}$ complex crystallizes in the triclinic system with the space group P-1. The view of the structure of the complex 1 is depicted in **Figure 1**. The asymmetric unit contains two manganese (II) atoms, two organic ligand molecules, four coordinated water molecules and four free chloride anions. Each of the ligand molecules acts in tetradentate fashion through one nitrogen atom from the pyridine, one imino nitrogen atom, one nitrogen atom amino and one carbonyl oxygen atom which acts as bridge between the two manganese (II) atoms. Each of the two metal ions Mn(II) is heptacoordinated and the coordination polyhedron of the Mn(II) center is best described as a distorted pentagonal bipyramid with a MnN_5O_4 chromophore. Each equatorial planes around each Mn(II) atom is occupied by a pyridine nitrogen atom, an imino nitrogen atom, one oxygen atom from the same ligand, one carbonyl bridged oxygen atom and one amino nitrogen atom from another ligand molecule. The apical positions are

occupied by two oxygen atoms of the coordinated water molecules. The angles formed between the metal center and the ligand donor atoms in equatorial position are different from the ideal angle for a regular pentagon (72°) [$N5^i-Mn1-N4^i = 68.80(4)^\circ$, $O1^i-Mn1-N4^i = 66.56(4)^\circ$, $N5^i-Mn1-N1 = 92.20(4)^\circ$, $O1-Mn1-N1 = 67.72(4)^\circ$, $O1-Mn1-O1^i = 65.78(4)^\circ$] with a sum of 361.1° [47]. The apical angle formed by the water oxygen atoms in axial positions around the manganese (II) atom [$O2w-Mn1-O3w = 169.82(5)^\circ$] significantly deviate from the ideal value of 180° (Table 2). The angles $Mn1-O1-Mn1^i$ and $O1-Mn-O1^i$ are respectively $114.22(4)^\circ$ and $65.78(4)^\circ$. For the Mn atom the apical position is occupied by the water oxygen atoms Ow2 and OW3 with $2.1606(11) \text{ \AA}$ and $2.1454(11) \text{ \AA}$ distance. These distances are shorter than those of the equatorial bonds [$Mn1-O1 = 2.2135(10) \text{ \AA}$, $Mn1-N5^i = 2.2968(12) \text{ \AA}$, $Mn1-O1^i = 2.3219(9) \text{ \AA}$, $Mn1-N4^i = 2.3247(11) \text{ \AA}$ and $Mn1-N1 = 2.5223(13) \text{ \AA}$] (Table 2) and are comparable to those found in similar complex [27]. The interatomic distance O1-C1 of $1.2433(16) \text{ \AA}$ is close proximity to that observed in the structure of the free ligand which is of the order of $1.231(3) \text{ \AA}$. This fact is indicative of double character bond upon complexation with the Mn(II) ion. Each mononuclear Mn(II) molecule complex is connected to another complex molecule by hydrogen bonding interactions leading to the formation of a supramolecular chain structure propagating along the *a* axis. The chains are connected by hydrogen bonding interaction of type N-H...Cl, C-H...Cl, Ow-H...Cl, and C-H...N. The uncoordinated chloride anion acts via hydrogen bonds as bridge between the chains leading to the formation of a 3D supramolecular structure (Figure 2, Table 3).

3.2.2. Complex 2

The compound $[Co(H_4L_D)(H_2O)_2(NO_3)] \cdot NO_3$ crystallizes in the triclinic system with a P-1 space group. The view of the structure of the complex 2 is depicted in Figure 3. The asymmetric unit is composed by a cobalt (II) atom coordinated to one organic ligand molecule, one bidentated coordinated nitrate anion, two coordinated water molecules and one uncoordinated nitrate ion. The ligand acts in tridentate manner through the oxygen atom of the carbonyl moiety, the imino nitrogen atom and the pyridine nitrogen atom. The cobalt ion is situated in a N_2O_5 core and the environment is best described as pentagonal bipyramid geometry (Figure 3). The equatorial plane around the Co(II) ion is occupied by the three donor atoms from the organic ligand molecule and the two oxygen atoms of the coordinated nitrate group while the apical positions are occupied by the two oxygen atoms of the coordinated water molecules. The angles formed between the equatorial atoms and the Co(II) ion are: $N0aa-Co1-O1 = 71.50(8)^\circ$, $N0aa-Co1-N1 = 74.30(8)^\circ$, $N1-Co1-O6 = 55.96(8)^\circ$, $O5-Co1-O1 = 75.71(8)^\circ$ and are different from the ideal angle value of 72° for a pentagonal basal plan [48]. The angle $O4-Co1-O3$ formed between the apical atoms and the Co(II) ion deviated from the ideal value of 180° with a value of $175.31(8)^\circ$. The sum of the angles around Co(II) is 360.12° and is very close to the ideal sum of 360° . These

deviations are indicative of a distortion of geometry around the cobalt center which is best described as a distorted pentagonal bipyramid. The equatorial distances [Co1-O1 = 2.267 (2) Å, Co1-O5 = 2.212 (2) Å, Co1-O6 = 2.298 (3) Å, Co1-N1 = 2.192 (2) Å and Co1-N0aa = 2.119 (2) Å] are longer than that of the axial distances [Co1-O3 = 2.104 (2) Å, Co1-O4 = 2.092 (2) Å] (**Table 2**) and are comparable to the values reported for a seven coordinated cobalt(II) complex [29].

In the crystal, the complex molecules are linked by hydrogen bonds, giving rise to a three-dimensional network (**Figure 4**, **Table 3**). The structure is built up from pentagonal bipyramids around the Co(II) atom, which are assembled in layers parallel to the *bc* plane. These layers are interconnected by hydrogen bonds. The coordinating axial water molecule points into the interlayer space and acts as a hydrogen-bond donor towards oxygen atom O-NO₂ of the coordinated nitrate (**Figure 4**) O1W-H1WB...ONO₂. Within a layer, the molecules are not interconnected by hydrogen bonds.

3.2.3. Electrochemistry Study [Mn₂(H₄L)₂(H₂O)₂]-4Cl

The electrochemical properties of the Mn(II) complex were studied by cyclic voltammeter using a graphite carbon working electrode and a Pt-wire auxiliary electrode in acetonitrile using LiClO₄ as the supporting electrolyte. The voltammetric parameters were studied in the scan rate interval 100 - 200 mV s⁻¹. In **Figure 5** describes the electrochemical behavior of the complex in acetonitrile medium. The cyclic voltammogram of the complex [Mn₂(H₄L)₂(H₂O)₂]-4Cl was recorded at -3.00 to +3.00 V (*vs* Ag/AgCl) with a scan rate of 100 mV/s in DMF solution at room temperature. We note one oxidation and two reduction peaks and two oxidation (**Figure 5**). The cathodic wave shows two distinct reductive peaks at *ca.* -0.9 V and -1.3 V ($\Delta E = 0.4$ V) which correspond to two electrons charge

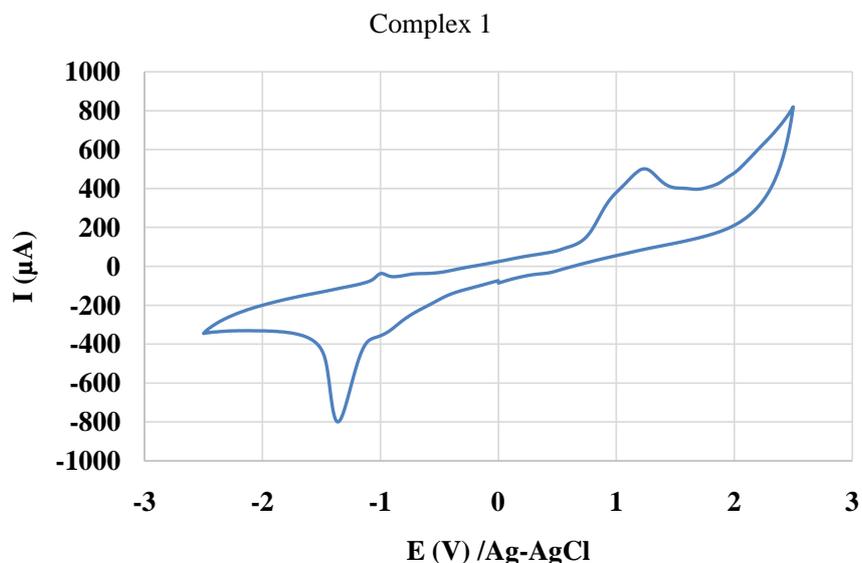


Figure 5. Cyclic Voltammograms of the complex in CH₃CN containing 0.1 M [NBu₄][PF₆]. Working electrode: a 5 mm diameter of graphite carbon electrode, scan rate: 100 m·Vs⁻¹.

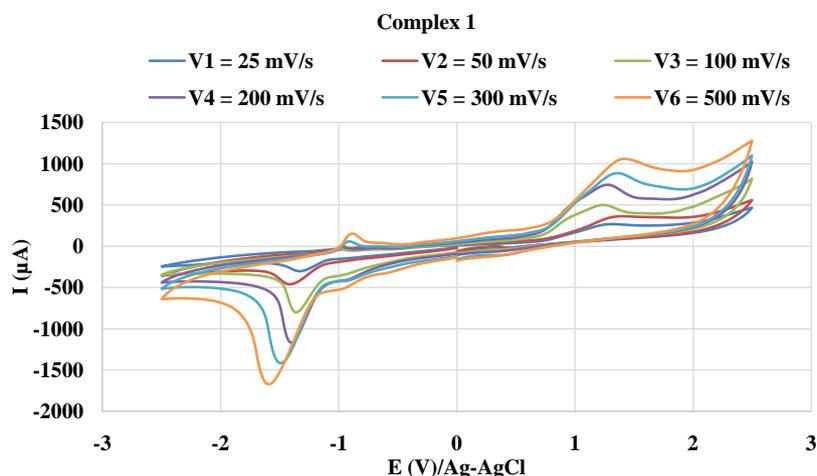


Figure 6. Cyclic Voltammograms of the complex in CH_3CN containing 0.1 M $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ Scan rate: 25, 150, 100, 200, 300 and 500 mVs^{-1} . Working electrode: a 2 mm diameter of graphite carbon electrode.

transfer process $\text{Mn(II)Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(II)Mn(I)}$ and $\text{Mn(II)Mn(I)} \rightarrow \text{Mn(I)Mn(I)}$. The anodic wave shows two oxidative peaks -1.00 and $+1.2$ V corresponding to the reversible process $\text{Mn(I)Mn(I)} \rightarrow \text{Mn(II)Mn(I)}$ and $\text{Mn(II)Mn(I)} \rightarrow \text{Mn(II)Mn(II)}$. A reversible transition $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(I)}$ had already been observed for a Mn(II) complex in acetonitrile media [49]. By varying the scans speed the intensities of all the peaks increase with the scanning speed (Figure 6).

4. Conclusion

We describe here one seven coordinated manganese (II) complexes of the tetradentate ligand 1-(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)carbonohydrazide and one seven coordinated cobalt(II) of the tridentate 1-(pyridin-2-ylmethylene)carbonohydrazide. The single crystal structure of the Mn(II) complex 1 as well as of the Co(II) complex 2 has revealed a distorted pentagonal-bipyramidal geometry. The equatorial plane in complex 1 is occupied by N_2O and NO from two tetradentate ligand molecules acting as bridges between two Mn(II) ions. The axial positions are occupied by two coordinated water molecules. In the complex 2, the equatorial plane of the bipyramid is occupied by the tridentate N_2O ligand and two oxygen atoms from the coordinated nitrate anion which acts in bidentate chelating fashion, the two apical positions being occupied by two coordinated water molecules. The cyclic voltammetry studies in CH_3CN show that the manganese (II) complex 2 shows two electrons charge transfer process.

Acknowledgements

The authors thank the FONDATION SONATEL for his financial support <http://fondationsonatel.sn/>.

Supporting Information

CCDC-1944387 and 1944386 contains the supplementary crystallographic data

for this paper. These data can be obtained free of charge via <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>, or by e-mailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44(0)1223-336033.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflicts of interest regarding the publication of this paper.

References

- [1] Ghosh, M., Layek, M., Fleck, M., Saha, R. and Bandyopadhyay, D. (2015) Synthesis, Crystal Structure and Antibacterial Activities of Mixed Ligand Copper(II) and Cobalt(II) Complexes of a NNS Schiff Base. *Polyhedron*, **85**, 312-319. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.08.014>
- [2] Khorshidifard, M., Rudbari, H.A., Kazemi-Delikani, Z., Mirkhani, V. and Azad-bakht, R. (2015) Synthesis, Characterization and X-Ray Crystal Structures of Vanadium(IV), Cobalt(III), Copper(II) and Zinc(II) Complexes Derived from an Asymmetric Bidentate Schiff-Base Ligand at Ambient Temperature. *Journal of Molecular Structure*, **1081**, 494-505. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.10.071>
- [3] Gorczyński, A., Zaranek, M., Witomska, S., Bocian, A., Stefankiewicz, A.R., Kubicki, M., Patroniak, V. and Pawluć, P. (2016) The Cobalt(II) Complex of a New Tridentate Schiff-Base Ligand as a Catalyst for Hydrosilylation of Olefins. *Catalysis Communications*, **78**, 71-74. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.02.009>
- [4] Jing, C., Wang, C., Yan, K., Zhao, K., Sheng, G., Qu, D., Niu, F., Zhu, H. and You, Z. (2016) Synthesis, Structures and Urease Inhibitory Activity of Cobalt(III) Complexes with Schiff Bases. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **24**, 270-276. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2015.12.013>
- [5] Pogány, L., Moncol, J., Gál, M., Šalitroš, I. and Boča, R. (2017) Four Cobalt(III) Schiff Base Complexes—Structural, Spectroscopic and Electrochemical Studies. *Inorganica Chimica Acta*, **462**, 23-29. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.03.001>
- [6] Wang, X.-W. and Zheng, Y.-Q. (2007) A Dinuclear Copper(II) Complex and a Zig-zag Chain Iron(II) Polymer Based on the 4-Antipyrine Derived Schiff Base Ligands: The Hydroxylation and Redox Occurred under the Solvothermal Conditions. *Inorganic Chemistry Communications*, **10**, 709-712. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2007.03.008>
- [7] Zhang, E., Wei, Y., Huang, F., Yu, Q., Bian, H., Liang, H. and Lei, F. (2018) Synthesis, Crystal Structure and Bioactivity of Manganese Complexes with Asymmetric Chiral Schiff Base. *Journal of Molecular Structure*, **1155**, 320-329. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.11.017>
- [8] Soliman, S.M., El-Faham, A., Elsilk, S.E. and Farooq, M. (2018) Two Heptacoordinated Manganese(II) Complexes of Giant Pentadentate s-Triazine Bis-Schiff Base Ligand: Synthesis, Crystal Structure, Biological and DFT Studies. *Inorganica Chimica Acta*, **479**, 275-285. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.04.043>
- [9] Rathi, S., Maji, A., Singh, U.P. and Ghosh, K. (2019) Manganese (II) Complexes of Tridentate Ligands Having NNN Donors: Structure, DFT Calculations, Superoxide Dismutase, DNA Interaction, Nuclease and Protease Activity Studies. *Inorganica Chimica Acta*, **486**, 261-273. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.09.081>
- [10] Sousa, J., Oliveira, D.R., Lomonaco, D., Correia, A.N., Sousa, C.P., Neto, P.L., Paulo,

- T.F., Mazzetto, S.E., Clemente, C.S. and Mele, G. (2019) Structural, Photophysical and Electrochemical Properties of a Novel Cardanol-Based Salophen Ligand and Its Mn(II) Complex. *Journal of Molecular Structure*, **1181**, 279-286. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.12.111>
- [11] Gorczyński, A., Pakulski, D., Szymańska, M., Kubicki, M., Bułat, K., Łuczak, T. and Patroniak, V. (2016) Electrochemical Deposition of the New Manganese(II) Schiff-Base Complex on a Gold Template and Its Application for Dopamine Sensing in the Presence of Interfering Biogenic Compounds. *Talanta*, **149**, 347-355. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.11.050>
- [12] Egekenze, R.N., Gultneh, Y. and Butcher, R. (2018) Mn(III) and Mn(II) Complexes of Tridentate Schiff Base Ligands; Synthesis, Characterization, Structure, Electrochemistry and Catalytic Activity. *Inorganica Chimica Acta*, **478**, 232-242. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.01.027>
- [13] Abdel-Rahman, L.H., Abu-Dief, A.M., Adam, M.S.S. and Hamdan, S.K. (2016) Some New Nano-Sized Mononuclear Cu(II) Schiff Base Complexes: Design, Characterization, Molecular Modeling and Catalytic Potentials in Benzyl Alcohol Oxidation. *Catalysis Letters*, **146**, 1373-1396. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1755-0>
- [14] Al-Saeedi, S.I., Abdel-Rahman, L.H., Abu-Dief, A.M., Abdel-Fatah, S.M., Alotaibi, T.M., Alsalmeh, A.M. and Nafady, A. (2018) Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol Using Nanosized Cu/Ni Schiff-Base Complexes and Their Metal Oxide Nanoparticles, *Catalysts*, **8**, 452. <https://doi.org/10.3390/catal8100452>
- [15] Zhou, J.-L., Guo, L., Yu, W.-D., Zhang, Z.-H., Wang, Y. and Yan, J. (2019) Impact of Ligand Rotation: Synthesis, Crystal Structures and Third-Order Nonlinear Optical Properties of Mn(II), Cu(II) and Ni(II) Complexes with 5-diethylamino-2-((4-(phenyldiazenyl) phenylimino) methyl) Phenol. *Inorganic Chemistry Communications*, **99**, 189-194. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.11.023>
- [16] Choubey, S., Roy, S., Bhar, K., Ghosh, R., Mitra, P., Lin, C.-H., Ribas, J. and Ghosh, B.K. (2013) Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Terephthalato Bridged Dinuclear Copper(II) and Manganese(II) Complexes with a Tetradentate N-Donor Schiff Base. *Polyhedron*, **55**, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.02.062>
- [17] Elshafaie, A., Abdel-Rahman, L.H., Abu-Dief, A.M., Hamdan, S.K., Ahmed, A.M. and Ibrahim, E.M.M. (2018) Electric, Thermoelectric and Magnetic Properties of Nickel(II) Imine Nanocomplexes. *NANO: Brief Reports and Reviews*, **13**, Article ID: 1850074. <https://doi.org/10.1142/S1793292018500741>
- [18] Raju, V., Kumar, R.S., Tharakeswar, Y. and Kumar, S.K.A. (2019) A Multifunctional Schiff-Base as Chromogenic Chemosensor for Mn²⁺ and Fluorescent Chemosensor for Zn²⁺ in Semi-Aqueous Environment. *Inorganica Chimica Acta*, **493**, 49-56. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.04.053>
- [19] Abu-Dief, A.M., Díaz-Torres, R., Sañudo, E.C., Abdel-Rahman, L.H. and Aliaga-Alcalde, N. (2013) Novel Sandwich Triple-Decker Dinuclear Nd(III)-(bis-N,N'-p-bromo-salicylideneamine-1,2-diaminobenzene) Complex. *Polyhedron*, **64**, 203-208. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.04.010>
- [20] Li, H., Xi, D., Niu, Y., Wang, C., Xu, F., Liang, L. and Xu, P. (2019) Design, Synthesis and Biological Evaluation of Cobalt(II)-Schiff Base Complexes as ATP-Non-competitive MEK1 Inhibitors. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **195**, 174-181. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.03.022>
- [21] Abdel-Rahmana, L.H., Abu-Dief, A.M., Aboelez, M.O. and Abdel-Mawgoud, A.A.H.

- (2017) DNA Interaction, Antimicrobial, Anticancer Activities and Molecular Docking Study of Some New VO(II), Cr(III), Mn(II) and Ni(II) Mononuclear Chelates Encompassing Quaridentate Imine Ligand. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, **170**, 271-285. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.04.003>
- [22] Abdel-Rahman, L.H., Abu-Dief, A.M., Shehata, M.R., Atlam, F.M. and Abdel-Mawgoud, A.A.H. (2019) Some New Ag(I), VO(II) and Pd(II) Chelates Incorporating Tridentate Imine Ligand: Design, Synthesis, Structure Elucidation, Density Functional Theory Calculations for DNA Interaction, Antimicrobial and Anticancer Activities and Molecular Docking Studies. *Applied Organometallic Chemistry*, **33**, e4699. <https://doi.org/10.1002/aoc.4699>
- [23] Pordea, A., Mathis, D. and Ward, T.R. (2009) Incorporation of Biotinylated Manganese-Salen Complexes into Streptavidin: New Artificial Metalloenzymes for Enantioselective Sulfoxidation. *Journal of Organometallic Chemistry*, **694**, 930-936. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.11.023>
- [24] Rondot, L., Girgenti, E., Oddon, F., Marchi-Delapierre, C., Jorge-Robin, A. and Ménage, S. (2016) Catalysis without a Headache: Modification of Ibuprofen for the Design of Artificial Metalloenzyme for Sulfide Oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **416**, 20-28. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.02.015>
- [25] McKee, V. (1993) Macrocyclic Complexes as Models for Nonporphyrin Metalloproteins. *Advances in Inorganic Chemistry*, **40**, 323-410. [https://doi.org/10.1016/S0898-8838\(08\)60186-5](https://doi.org/10.1016/S0898-8838(08)60186-5)
- [26] Horrocks, W.D. and Burlone, D.A. (1979) Metalloprotein Models, Location of the Magnetic Axes in Low-Symmetry Complexes. Single Crystal Electron Paramagnetic Resonance, Magnetic Susceptibility Anisotropy, and Angular Overlap Ligand Field Calculations on a Complex Containing the Distorted Tetrahedral $\text{Co}^{\text{II}}\text{N}_2\text{O}_2$ Coordination Unit, Bis(N-isopropylsalicylaldiminato)cobalt(II). *Inorganica Chimica Acta*, **35**, 165-175. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)93435-2](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)93435-2)
- [27] Bhar, K., Sutradhar, D., Choubey, S., Ghosh, R., Lin, C.-H., Ribas, J. and Ghosh, B.K. (2013) Hexa- and Hepta-Coordinated Manganese(II) Dicyanamide Complexes Containing a Tetradentate N-Donor Schiff Base: Syntheses, Composition Tailored Architectures and Magnetic Properties. *Journal of Molecular Structure*, **1051**, 107-114. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.07.029>
- [28] Martínez-Bulit, P., Garza-Ortiz, A., Mijangos, E., Barrón-Sosa, L., Sánchez-Bartéz, F., Gracia-Mora, I., Flores-Parra, A., Contreras, R., Reedijk, J. and Barba-Behrens, N. (2015) 2,6-Bis(2,6-diethylphenyliminomethyl)pyridine Coordination Compounds with Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), and Zinc(II): Synthesis, Spectroscopic Characterization, X-Ray Study and *in Vitro* Cytotoxicity. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **142**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2014.09.007>
- [29] Gökçe, C., Dilek, N. and Gup, R. (2015) Seven Coordinated Cobalt(II) Complexes with 2,6-Diacetylpyridine Bis(4-acylhydrazone) Ligands: Synthesis, Characterization, DNA-Binding and Nuclease Activity. *Inorganica Chimica Acta*, **432**, 213-220. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.03.040>
- [30] Baffert, C., Collomb, M.-N., Deronzier, A., Kjærgaard-Knudsen, S., Latour, J.-M., Lund, K.H., McKenzie, C.J., Mortensen, M., Nielsen, L.P. and Thorup, N. (2003) Biologically Relevant Mono- and Di-Nuclear Manganese II/III/IV Complexes of Mononegative Pentadentate Ligands. *Dalton Transaction*, **9**, 1765-1772. <https://doi.org/10.1039/b300823a>
- [31] Waldo, G.S. and Penner-Hahn, J.E. (1995) Mechanism of Manganese Catalase Peroxide Disproportionation: Determination of Manganese Oxidation States during Turnover. *Biochemistry*, **34**, 1507-1512. <https://doi.org/10.1021/bi00005a006>

- [32] Zahran, Z.N., Chooback, L., Copeland, D.M., West, A.H. and Richter-Addo, G.B. (2008) Crystal Structures of Manganese- and Cobalt-Substituted Myoglobin in Complex with NO and Nitrite Reveal Unusual Ligand Conformations. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **102**, 216-233. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.08.002>
- [33] Türkoğlu, S. and Özer, İ. (1992) Possible Involvement of Manganese in the Catalytic Mechanism of Bovine Liver Arginase. *International Journal of Biochemistry*, **24**, 937-939. [https://doi.org/10.1016/0020-711X\(92\)90100-F](https://doi.org/10.1016/0020-711X(92)90100-F)
- [34] Shiga, T. and Oshio, H. (2007) Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Mixed-Valence Pentanuclear $[\text{Mn}_3^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}]$ and Hexanuclear $[\text{Co}_4^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}]$ Complexes Derived from 3-Formylsalicylic Acid. *Polyhedron*, **26**, 1881-1884. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.09.026>
- [35] Nayak, M., Hazra, S., Lemoine, P., Koner, R., Lucas, C.R. and Mohanta, S. (2008) Self-Assembled $[2 \times 1 + 1 \times 2]$ Heterotetranuclear $\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{II}}$ and $[2 \times 2 + 1 \times 3]$ Heptanuclear Cu^{II}_7 Compounds Derived from N,N'-o-phenylenebis(3-ethoxysalicylaldehyde): Structures and Magnetic Properties. *Polyhedron*, **27**, 1201-1213. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.12.010>
- [36] Bar, A.K., Pichon, C. and Sutter, J.-P. (2016) Magnetic Anisotropy in Two- to Eight-Coordinated Transition-Metal Complexes: Recent Developments in Molecular Magnetism. *Coordination Chemistry Reviews*, **308**, 346-380. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.06.013>
- [37] Dieng, M., Diouf, O., Gaye, M., Sall, A.S., Pérez-Lourido, P., Valencia, L., Caneschi, A. and Sorace, L. (2013) Polynuclear Nickel(II) Complexes with Salicylaldehyde Derivative Ligands. *Inorganica Chimica Acta*, **394**, 741-746. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.09.037>
- [38] Sow, M.M., Diouf, O., Gaye, M., Sall, A.S., Pérez-Lourido, P., Valencia-Matarranz, L., Castro, G., Caneschi, A. and Sorace, L. (2013) Synthesis, Spectral Characterization and X-Ray Crystal Structure of Fe(III) and Co(III) Complexes with an Acyclic Schiff Base Ligand. *Inorganica Chimica Acta*, **406**, 171-175. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.07.018>
- [39] Sow, M.M., Diouf, O., Gaye, M., Salam-Sall, A., Castro, G., Pérez-Lourido, P., Valencia, L., Caneschi, A. and Sorace, L. (2013) Sheets of Tetranuclear Ni(II) $[2 \times 2]$ Square Grids Structure with Infinite Orthogonal Two-Dimensional Water-Chlorine Chains. *Crystal Growth & Design*, **13**, 4172-4176. <https://doi.org/10.1021/cg400885f>
- [40] Sheldrick, G.M. (1997) SHELXTL 97. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Göttingen.
- [41] Farrugia, L.J. (1997) It ORTEP-3 for Windows—A Version of It ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, **30**, 565. <https://doi.org/10.1107/S0021889897003117>
- [42] Singh, A.K., Pandey, O.P. and Sengupta, S.K. (2013) Synthesis, Spectral and Antimicrobial Activity of Zn(II) Complexes with Schiff Bases Derived from 2-Hydrazino-5-[Substituted phenyl]-1,3,4-Thiadiazole and Benzaldehyde/2-Hydroxyacetophenone/Indoline-2,3-Dione. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **113**, 393-399. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.04.045>
- [43] Abdel-Rahman, L.H., Abu-Dief, A.M., El-Khatib, R.M. and Abdel-Fatah, S.M. (2016) Sonochemical Synthesis, DNA Binding, Antimicrobial Evaluation and *in Vitro* Anticancer Activity of Three New Nano-Sized Cu(II), Co(II) and Ni(II) Chelates Based on Tridentate NOO Imine Ligands as Precursors for Metal Oxides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **162**, 298-308.

- <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.06.052>
- [44] Abdel-Rahman, L.H., Ismail, N.M., Ismael, M., Abu-Dief, A.M. and Ahmed, E.A. (2017) Synthesis, Characterization, DFT Calculations and Biological Studies of Mn(II), Fe(II), Co(II) and Cd(II) Complexes Based on a Tetradentate ONNO Donor Schiff Base Ligand. *Journal of Molecular Structure*, **1134**, 851-862. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.036>
- [45] Kumar, D.S. and Alexander, V. (1995) Macrocyclic Complexes of Lanthanides in Identical Ligand Frameworks Part 1. Synthesis of Lanthanide(III) and Yttrium(III) Complexes of an 18-Membered Dioxatetraaza Macrocyclic. *Inorganica Chimica Acta*, **238**, 63-71. [https://doi.org/10.1016/0020-1693\(95\)04687-5](https://doi.org/10.1016/0020-1693(95)04687-5)
- [46] Geary, W.J. (1971) The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterisation of Coordination Compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, **7**, 81-122. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80009-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80009-0)
- [47] Sarr, M., Diop, M., Thiam, E.I., Barry, A.H., Gaye, M. and Retailleau, P. (2018) Crystal Structure of Aquachlorido(nitrato- κ^2 O,O')[1-(pyridin-2-yl- κ N)-2-(pyridin-2-ylmethylidene- κ N)hydrazine- κ N²]manganese(II). *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, **74**, 450-453. <https://doi.org/10.1107/S2056989018003493>
- [48] Schleife, F., Rodenstein, A., Kirmse, R. and Kersting, B. (2011) Seven-Coordinate Mn(II) and Co(II) Complexes of the Pentadentate Ligand 2,6-Diacetyl-4-Carboxymethyl-Pyridine Bis(benzoylhydrazone): Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties. *Inorganica Chimica Acta*, **374**, 521-527. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.02.064>
- [49] Compton, R.G., Barghout, R., Eklund, J.C. and Fisher, A.C. (1993) Organometallic Photoelectrochemistry: Oxidation of *fac*-Tricarbonylchloro[bis(diphenylphosphino)methane] Manganese(I). *Journal of Physical Chemistry*, **97**, 1661-1664. <https://doi.org/10.1021/j100110a031>

UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR

ECOLE DOCTORALE :
PHYSIQUE, CHIMIE, SCIENCES DE LA TERRE, DE L'UNIVERS ET DE L'INGENIEUR
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
Laboratoire de Chimie de Coordination Organique (L.C.C.O)

Nom et prénom du candidat : SECK Thierno Moussa

**Titre : Complexes de métaux 3d, 4f à partir de ligands symétriques et dissymétriques dérivés du carbonohydrazide.
Synthèse, détermination structurale et étude des propriétés physiques.**

Jury :

Président :	Pr. Abdou Salam SALL	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar
Rapporteurs :	Pr. Aliou Hamady BARRY	Université de Nouakchott de Mauritanie
	Pr. Ass. Farba Bouyagui TAMBOURA	Université Alioune DIOP de Bambey
	Pr. Ass. Ibrahima El hadji THIAM	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar
Examineur :	Pr. Mohamed Lamine GAYE	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar
	Dr. Valérie MARVAUD	Université Pierre et Marie Curie de Paris
	Pr. Ass. Mayoro DIOP	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar
Directeur de thèse :	Pr. Ousmane DIOUF	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar

Résumé:

Dans ce travail de thèse, nous avons synthétisé sept ligands bases de Schiff dérivés du carbonohydrazide. Parmi ces ligands, nous avons deux monocarbonohydrizides, deux dicarbonohydrizones symétriques et trois dicarbonohydrizones dissymétriques. Leur formation et leur structure sont confirmées par différentes techniques spectroscopiques (IR, RMN ¹H, RMN ¹³C, DEPT 135 °) et la diffraction des rayons X.

A partir de ces composés, plusieurs complexes mono et polynucléaires de métaux de transition 3d et de lanthanides ont été obtenus. Les différents modes de coordination (didentate, tridentate, pentadentates et hexadentate) et de conformations (S-cis et S-trans) de ces ligands générant des structures mono, di, tétranucléaires et infinie ont été élucidés par différentes techniques de caractérisation. L'étude cristallographique a permis d'élucider le rôle des contre-anions (Cl⁻, NO₃⁻ et ClO₄⁻) dans la formation de structure supramoléculaire. L'étude des propriétés magnétiques à température variable a montré une interaction antiferromagnétique au sein des complexes étudiés. La corrélation magnéto-structurale a révélé que l'intensité des couplages est plus forte pour les complexes ayant des ponts μ-N-N par rapport à ceux contenant des ponts μ-Oxo. L'étude dynamique des propriétés magnétiques du polymère de Tb(III) à basse température a montré une dépendance de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique à la fréquence résultant d'une anisotropie. L'étude des propriétés fluorescentes du complexe grille carrée de zinc (II) avec le ligand H₂L_A a montré que la complexation exalte les propriétés fluorescentes du ligand libre.

Mots clés : carbonohydrazide, complexes tétranucléaires, polymère de Tb(III), propriétés magnétiques et fluorescentes.

Abstract :

Title: 3d metal complexes, 4f from symmetric and dissymmetric ligands derived from carbonohydrazide. Synthesis, structural determination and study of physical properties.

In this work, we synthesized seven ligands Schiff-based derived from carbonohydrazide. Among of these ligands, we have two monocarbonohydrizides, two symmetrical dicarbonohydrizones and three unsymetric dicarbonohydrizones. Their structures are confirmed by different techniques spectroscopic (IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, DEPT 135 °) and X-ray diffraction.

Several mono and polynuclear complexes of 3d transition metals and lanthanides were obtained with these compounds. Different coordination modes (didentate, tridentate, pentadentates and hexadentate) and conformations (S-cis and S-trans) are observed for the ligands. This versatility generate many structures mono, di, tetranuclear and infinite chain confirmed by X-ray diffraction. The counter anions (Cl⁻, NO₃⁻ and ClO₄⁻) participate in the formation of supramolecular structure. The study of the magnetic properties at variable temperature showed antiferromagnetic interaction between the metallic centers. The magneto-structural correlation show that the intensity of the coupling constant depend on the nature of bridges moieties μ-N-N and μ-Oxo. The dynamic study of the magnetic properties of the Tb (III) polymer at low temperature revealed a dependence of the imaginary part of the magnetic susceptibility χ on the frequency resulting from the anisotropy. The zinc (II) square grid complex with the ligand H₂L_A show enhancement of the fluorescent properties after complexation.

Key words: carbonohydrazide, tetranuclear complexes, Tb (III) polymer, magnetic and fluorescent properties