

**UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR**



**ÉCOLE DOCTORALE :  
PHYSIQUE, CHIMIE, SCIENCES DE LA TERRE, DE L'UNIVERS ET DE L'INGÉNIEUR  
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE**

**Laboratoire de Chimie de Coordination Organique (L.C.C.O)**

**Année : 2020      N° d'ordre :**

**THÈSE DE DOCTORAT**

**Spécialité : Chimie Moléculaire      Option : Chimie Inorganique**

**Présentée par : M. Amar DIOP**

**Titre :**

**NOUVEAUX COMPLEXES DE COORDINATION MONONUCLÉAIRES 3d ET  
HÉTÉRONUCLÉAIRE 3d/K: SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE  
STRUCTURALE**

**Soutenu le 15 janvier 2020** devant le jury composé de:

<b>Président :</b>	Pr. Cheikh Abdoul Khadir DIOP	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar
<b>Rapporteurs :</b>	Pr. Aliou Hamady BARRY	Université de Nouakchott de Mauritanie
	Pr. Ass. Farba Bouyagui TAMBOURA	Université Alioune DIOP de Bambey
	Pr. Ass. Ibrahima Elhadji THIAM	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar
<b>Examineurs :</b>	Pr. Ousmane DIOUF	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar
	Maître de Conférences. Adama SY	Université Gaston Berger de Saint Louis
<b>Directeur de thèse:</b>	Pr. Mohamed Lamine GAYE	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar

*À la mémoire*

*De mon père feu Ousmane DIOP*

*De ma grand-mère feu Marème FALL*

*De mon ami et grand-frère feu Mady COLY*

*Que la terre leur soit légère et que le Bon DIEU*

*les accueille dans son paradis.*

## **AVANT-PROPOS**

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été effectués au sein du Laboratoire de Chimie de Coordination Organique (LCCO) du département de chimie de la Faculté des Sciences et Technique (FST) de l'université Cheikh Anta Diop de Dakar (UCAD), sous la direction de Monsieur le Professeur titulaire, **Mohamed Lamine GAYE** Directeur dudit Laboratoire. Que cette thèse de doctorat soit l'occasion de lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour toute la confiance qu'il m'a accordée tout le long de ce parcours.

Je tiens à adresser tous mes remerciements au Professeur **Mohamed Lamine GAYE**. Ces remerciements à son endroit ne sauraient suffire au regard de tout ce qu'il a fait pour l'aboutissement de cette thèse et continu de faire pour me soutenir. Je vous exprime cher Professeur toute ma satisfaction d'avoir accepté de diriger cette thèse mais également et surtout d'avoir bien voulu m'aider dans tous les domaines pour la réussite de mes travaux.

Aussi, à ces remerciements insuffisants, voudrais-je bien vous exprimer, cher Professeur, à travers ceux-ci, ma reconnaissance pour le suivi, la patience, la disponibilité, les conseils, ainsi que toutes les qualités humaines dont j'ai fait l'objet, de votre part. C'est à vos côtés que j'ai compris l'importance de la rigueur et de la précision. Je vous exprime toute ma gratitude et je prie ALLAH pour qu'il vous accorde longue vie, santé, prospérité et beaucoup de bonheur avec votre famille.

## DÉDICACE

À :

*Mon père et ami feu Ousmane DIOP*

*Ma mère Faty GUÈYÈ*

*Mon Professeur Mohamed Lamine GAYÈ*

*Madame le Ministre, ma grande-sœur Ndèye Rahmatoulaye Guèye DIOP*

*Ma grande sœur et amie Adama DIOP (Mme SAMB)*

*Ma femme Khadidjatou MBODJI*

*Mes enfants : Mamadou, Ousmane, Baye Yoro, Ndèye Fatou et Mouhamadou Bamba*

*Mon grand-frère Serigne MBACKÉ FAYÈ*

*Mes frères et sœurs, mention spéciale à Adama DIOP (Mme SAMB)*

*Mon ami Modou LO- Que le Bon DIEU puisse agréer tous tes projets*

*Qu'Allah le tout puissant nous accorde une longue vie pleine de santé*

*Mon grand-frère Cheikh DIOP*

*Mon « Prof » et ami Dr Adama SY*

*Mon jeune frère et ami Dr Mamour SARR*

*Tous ceux qui m'ont enseigné ne serait-ce qu'une syllabe*

*Tous ceux qui m'ont soutenu ou aidé.*

## **REMERCIEMENTS**

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie de Coordination Organique (L.C.C.O) sous la direction du Professeur Mohamed Lamine GAYE

Je tiens, très franchement, à remercier le Professeur Mohamed Lamine GAYE pour sa rigueur scientifique, sa disponibilité, son encadrement assidu pendant toutes les années de thèse et pour toute l'attention qu'il a portée au déroulement des travaux ainsi qu'à la rédaction de ce mémoire.

Je remercie très sincèrement le Professeur Cheikh Abdoul Khadir DIOP d'avoir bien voulu présider ce jury de thèse. Je lui exprime ma sincère gratitude pour ses prières, ses conseils et son soutien inestimable. Qu'Allah lui réserve une longévité et lui accorde ses bienfaits. Merci encore une fois El Hadji, Serigne, Professeur, Cheikh, mon marabout, toutes les prières sont exaucées.

J'exprime ma sincère gratitude au Professeur Ousmane DIOUF, d'avoir bien voulu juger ce travail de thèse en qualité d'examineur. Je le remercie également et vivement, pour ses conseils et son soutien inestimable. Que DIEU lui réserve une longévité et lui accorde ses bienfaits.

Mes remerciements vont à l'endroit du Professeur Aliou Hamady BARRY de l'Université de Nouakchott Al Aasrya de Mauritanie pour avoir bien voulu être rapporteur de cette thèse

J'exprime ma sincère gratitude au Professeur Assimilé Farba Bouyagui TAMBOURA, de l'Université Alioune DIOP de Bambey, pour sa participation en tant que rapporteur à ce jury de thèse.

Je remercie vivement le Professeur Assimilé El Hadji Ibrahima THIAM, de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar, pour sa participation en tant que rapporteur, à ce jury de thèse. Pour tout le soutien, apporté à la rédaction de cette thèse, et pour l'estime que vous avez bien voulu démontrer à mon égard, que le Bon Dieu vous le rende au centuple.

Mes remerciements vont à l'endroit de mon « Professeur » Adama SY, Maître de Conférences à l'Université Gaston Berger de Saint-Louis d'avoir bien voulu participer, en qualité d'examineur de cette thèse. Je le remercie également et surtout pour son accompagnement, ses conseils, ses soutiens inestimables aussi bien scientifique, matériel que moral. Cher

« Prof », recevez à travers ce travail toute mon estime et ma profonde gratitude. Que le Bon DIEU vous accorde à vous et à votre famille tout le bonheur du monde.

À mon ami et jeune frère Dr Mouhamadou Moustapha SOW de l'Université Alioune DIOP de Bambey, pour mon respect légendaire, son caractère très aimable à mon endroit et surtout d'avoir apporté une touche non moins importante à la rédaction de cette thèse. Merci Monsieur et Madame SOW.

À Madame la Professeure Moussoukhoye Cissokho DIOP, pour ses conseils, son soutien inestimable mais également et surtout ses prières. Merci Maman MOUSSOU

Je remercie vivement la Professeure Madame Aminata Diassé SARR, Directrice de l'ISEP de Matam de son soutien, de ses conseils. Que DIEU lui donne une santé de fer et tout le bonheur du monde.

Mes remerciements vont aussi à l'endroit de:

Ma « Professeure » Mme SY née Raby KONÉ, mention spéciale à toi pour l'accueil chaleureux lors de mon séjour à Saint-Louis et à sa fille, la mignonne Aby SY.

Mon ami et jeune frère le docteur Mamour SARR, pour son soutien incommensurable et sa disponibilité sans faille. Dr Sarr, encore une fois merci pour ta contribution très importante à la réussite de cette thèse. Que le Bon DIEU puisse accomplir tous tes projets.

Au docteur Djiby Lo pour tout le soutien et au-delà pour sa disponibilité et son caractère aimable. Merci Monsieur le chimiste doublé d'informaticien, d'avoir beaucoup contribué à la réussite de cette thèse.

À mon ami et cousin Mamadou GAYE, à sa femme Madame GAYE née Amina NDOYE à toute sa famille et à Mbayang SENE. Que le BON DIEU puisse leur donner longue vie, paix et tout le bonheur du monde.

À mon amie grand-sœur Madame Mbossé Ndiaye GUEYE enseignante-chercheuse à l'Université Gaston Berger de Saint-Louis, pour ses conseils, sa solidarité, ses soutiens, sa disponibilité, son humilité et surtout son sourire très aimable. Que le Bon Dieu puisse vous donner toi et ta famille tout le bonheur du monde.

Mon ami et jeune frère Monsieur Aidara NGOM Chef service scolarité de l'Ecole Supérieur Polytechnique (ESP) de l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar. Que le Bon DIEU puisse te guider dans tous tes projets.

À mon ami, l'administrateur civil, Monsieur Leroux DRAMÉ Secrétaire général de l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar.

Au Directeur Exécutif de l'Autorité Nationale de Biosécurité Monsieur Ousseynou KASSÉ, pour son amitié et sa loyauté en mon endroit.

À mon jeune frère Thomas TINE enseignant-chercheur à la Faculté de Médecine, Pharmacie et d'Odontostomatologie (FMPO) de l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar.

À mon ami Saliou Sakho et à sa femme Maimouna Badiane Sakho pour tout ce qu'ils ont fait pour la réussite de cette thèse.

À mon ami Abdoulaye Seck de la Cour des comptes.

À mon jeune frère Alioune Badara KASSÉ agent à l'Autorité Nationale de Biosécurité.

À tous les enseignants du département de chimie de la FST de l'UCAD.

À tous les membres du laboratoire LCCO.

## LISTE DES ABBRÉVIATIONS

**IR:** infrarouge

**UV:** ultraviolet

**RMN:** résonance magnétique nucléaire

**Ar:** Aromatique

**v:** Vibration de valence (élongation)

**δ :** Déplacement chimique

**s:** singulet

**d:** doublet

**t:** triplet

**m:** multiplet

**P.F:** point de fusion

**M:** masse molaire (g/mol)

**OAc:** acétate

**COSY :** Correlation Spectroscopy

**ppm:** partie par million

**EtOH:** Ethanol

**MeOH:** Méthanol

**T:** Température

**DMF :** Diméthylformamide ; **DMSO :** Diméthylsulfoxyde

**μ<sub>eff</sub> :** moment magnétique

**χ :** susceptibilité magnétique effectif

**Θ :** Constante de Weiss

**μ<sub>B</sub> :** Magnéton de Bohr

**LMCT:** Ligand-Metal Charge Transfer

**SOD:** superoxyde dismutase

**DRX:** diffraction des rayons X

**SMM:** single molecule magnet ou aimant monomoléculaire

**BS:** base de Schiff

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

**ADN:** Acide DéoxyriboNucléique

**py:** pyridine

# TABLE DES MATIÈRES

I. INTRODUCTION ET ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	1
I.1. GENERALITES SUR LES BASES DE SCHIFF.....	4
I.2. PROPRIETES DES BASES DE SCHIFF .....	6
I.2.1. LA COORDINATION.....	6
I.2.2. DIFFERENTS MODES DE COORDINATION .....	6
I.3. METAUX DE TRANSITION ET QUELQUES PROPRIETES DES COMPLEXES DERIVES.....	10
I.3.1. GENERALITES.....	10
I.3.2. PROPRIETES CHIMIQUES DES METAUX DE TRANSITION.....	10
I.3.2.1. Degrés d'oxydation des métaux de transition. ....	11
I.3.2.2. Propriétés magnétiques des métaux de transition .....	13
I.3.3. QUELQUES APPLICATIONS INDUSTRIELLES ET MEDICALES DES METAUX DE TRANSITION.....	17
I.3.3.1. Métaux de transition comme éléments essentiels en médecine. ....	17
I.3.3.2. Métaux de transition comme oligo-élément en médecine. ....	19
I.3.3.3. Quelques applications industrielles des métaux de transition. ....	20
II. PARTIE EXPÉRIMENTALE ET INSTRUMENTATION .....	23
II.1. PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	23
II.1.1. PREPARATION DES LIGANDS.....	23
II.1.1.1 SYNTHÈSE DU LIGAND ((E)-1-(PYRIDIN-2-YL)-2-(PYRIDIN-2-YLMETHYLENE) HYDRAZINE) (HL <sub>A</sub> ).....	23
II.1.1.2 SYNTHÈSE DU LIGAND (E)-1-(PYRIDIN-2-YL)-2-(1-(PYRIDIN-2-YL)ETHYLIDENE)HYDRAZINE (HL <sub>B</sub> )..	24
II.1.1.3 SYNTHÈSE DU LIGAND (E)-N'-(THIOPHÈN-2-YLMÉTHYLÈNE) ISONICOTINOHYDRAZIDE (HL <sub>C</sub> ).....	25
II.1.1.4 SYNTHÈSE DU LIGAND N'-[PHENYL (PYRIDIN-2-YL)METHYLIDENE]PYRIDINE-4-CARBOHYDRAZIDE (HL <sub>D</sub> ) .....	26
II.1.1.5 SYNTHÈSE DU LIGAND (E)-N'-(FURAN-2-YLMETHYLENE) NICOTINOHYDRAZIDE (HL <sub>E</sub> ).....	27
II.1.1.6 SYNTHÈSE DU METALLOLIGAND [Ni(L)]·(H <sub>2</sub> O).....	28
II.1.2. PREPARATION DES COMPLEXES.....	29
II.1.2.1. SYNTHÈSE DES COMPLEXES DERIVANT DE ((E)-1-(PYRIDIN-2-YL)-2-(PYRIDIN-2-YLMETHYLENE) HYDRAZINE) (HL <sub>A</sub> ).....	29
II.1.2.2. SYNTHÈSE DES COMPLEXES DERIVANT DE (E)-1-(PYRIDIN-2-YL)-2-(1-(PYRIDIN-2-YL)ETHYLIDENE)HYDRAZINE (HL <sub>B</sub> ) .....	29

II.1.2.3. SYNTHÈSE DES COMPLEXES DERIVANT DE (E)-N'-(THIOPHÈN-2-YLMÉTHYLÈNE)	
ISONICOTINOHYDRAZIDE (HL <sub>C</sub> ) .....	30
II.1.2.4. SYNTHÈSE DES COMPLEXES DERIVANT DE N'-[PHENYL (PYRIDIN-2-YL)METHYLIDÈNE]PYRIDINE-4-	
CARBOHYDRAZIDE (HL <sub>D</sub> ).....	31
II.1.2.5. SYNTHÈSE DES COMPLEXES DERIVANT DE (E)-N'-(FURAN-2-YLMÉTHYLÈNE) NICOTINOHYDRAZIDE	
(HL <sub>E</sub> ) .....	31
II.1.2.6. SYNTHÈSE DU COMPLEXE MIXTE Ni/K DERIVANT DU METALLOLIGAND [Ni(L)]·(H <sub>2</sub> O).....	32
II.2. INSTRUMENTATION.....	34
III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS .....	56
III.1. ÉTUDE DES LIGANDS .....	56
III.1.1. Étude du ligand(E)-1-(pyridin-2-yl)-2-(pyridin-2-ylméthylène) hydrazine (HL <sub>A</sub> ).....	56
III.1.1.1. Étude par spectroscopie infrarouge IR de HL <sub>A</sub> .....	56
III.1.1.2. Étude par spectroscopie RMN de HL <sub>A</sub> .....	57
III.1.2. Étude du ligand(E)-1-(pyridin-2-yl)-2-(1-(pyridin-2 yl)éthylidène)hydrazine (HL <sub>B</sub> ) .....	59
III.1.2.1. Étude par spectroscopie infrarouge IR de HL <sub>B</sub> .....	59
III.1.2.2. Étude par spectroscopie RMN du proton de HL <sub>B</sub> .....	59
III.1.2.3. Étude du spectre RMN <sup>13</sup> C de HL <sub>B</sub> .....	60
III.1.3. Étude du ligand (E)-N'-(thiophène-2-ylméthylène) isonicotinohydrazide (HL <sub>C</sub> ) .....	62
III.1.3.1. Étude par spectroscopie infrarouge IR de HL <sub>C</sub> .....	62
III.1.3.2. Étude par spectroscopie RMN de HL <sub>C</sub> .....	63
III.1.4. Étude du ligand N'-[phényl(pyridin-2-yl)méthylidène]pyridine-4-carbohydrazide (HL <sub>D</sub> ).....	65
III.1.4.1. Étude par spectroscopie infrarouge (IR) de HL <sub>D</sub> .....	66
III.1.4.2. Étude par spectroscopie RMN de HL <sub>D</sub> .....	66
III.1.5. Étude du ligand (E)-N'-(furan-2-ylméthylène) nicotinohydrazide(HL <sub>E</sub> ).....	69
III.1.5.1. Étude par spectroscopie infrarouge IR de HL <sub>E</sub> .....	69
III.1.5.2. Étude par spectroscopie RMN <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C et DEPT 135 de HL <sub>E</sub> .....	70
III.2. ÉTUDE DES COMPLEXES .....	73
III.2.1. Étude des complexes dérivant du ligand HL <sub>A</sub> : [Mn(HL <sub>A</sub> )Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (A1) et	
[Zn(HL <sub>A</sub> )(OAc) <sub>2</sub> ]·3(H <sub>2</sub> O) (A2).....	73
III.2.1.1. Étude par spectroscopie IR des complexes A1 et A2 .....	73

III.2.1.2. Études par UV-visible, magnétique et conductimétrique des complexes A1 et A2.....	75
III.2.1.3. Étude cristallographique du complexe $[MnCl_2(HL_A)(H_2O)]$ (A1).....	76
III.2.1.4. Étude cristallographique du complexe $[Zn(HL_A)(OAc)_2] \cdot 3(H_2O)$ (A2).....	81
III.2.2. Étude des complexes dérivant du ligand $HL_B$ : $[Mn(HL_B)_2] \cdot (ClO_4)_2$ (B1) et $[Cu(HL_B)(NO_3)(H_2O)] \cdot (NO_3)$ (B2) .....	86
III.2.2.1. Étude par spectroscopie IR des complexes B1 et B2 .....	86
III.2.2.2. Études par UV-visible, magnétique et conductimétrique de B1 et B2 .....	87
III.2.2.3. Étude cristallographique $[Mn(HL_B)_2] \cdot (ClO_4)_2$ (B1).....	89
III.2.2.4. Étude cristallographique du complexe $[Cu(HL_B)(NO_3)(H_2O)] \cdot (NO_3)$ (B2) .....	93
III.2.3. Étude des complexes dérivant du ligand $HL_C$ : $[Ni(HL_C)_2] \cdot 2Cl$ (C1); $[Cu(HL_C)_2(OAc)_2]$ (C2); $[Co(HL_C)_2(OAc)_2]$ (C3) et $[Zn(L_C)_2]_n$ (C4).....	98
III.2.3.1. Étude par spectroscopie IR des complexes C1; C2; C3 et C4.....	98
III.2.3.2. Étude conductimétrique des complexes C1; C2 et C3 .....	100
III.2.3.3. Études par UV-visible et magnétisme des complexes C1; C2 et C3 .....	101
III.2.3.4. Étude cristallographique du complexe $[Zn(L_C)_2]_n$ (C4) .....	103
III.2.3.5. Structures proposées pour les complexes de nickel (C1) de cuivre (C2); et de cobalt (C3) .....	110
III.2.4. Étude des complexes dérivant du ligand $HL_D$ : $[Cu(HL_D)_2(H_2O)_2]$ (D1); $[Ni(HL_D)_2(H_2O)_2]$ (D2) et $[ZnCl_2(HL_D)]$ (D3) .....	111
III.2.4.1. Étude par spectroscopie IR des complexes D1; D2 et D3 .....	111
III.2.4.2. Étude par UV-visible des complexes D1 et D2 .....	112
III.2.4.3. Étude conductimétrique des complexes D1; D2 et D3 .....	113
III.2.4.4. Étude cristallographique du complexe $[ZnCl_2(HL_D)]$ .....	114
III.2.4.5. Structures proposées pour les complexes de cuivre (D1) ; de nickel (D2) et de zinc (D3) .....	119
III.2.5. Étude des complexes dérivant du ligand $HL_E$ : $[Zn(HL_E)_2] \cdot 2(OAc)$ (E1); $[Ni(HL_E)_2] \cdot 2Cl \cdot (H_2O)$ (E2) et $[Co(HL_E)_2] \cdot 2(OAc)$ (E3) .....	119
III.2.5.1. Étude par spectroscopie IR des complexes E1; E2 et E3.....	119
III.2.5.2. Étude conductimétrique des complexes E1; E2 et E3.....	121
III.2.5.3. Études magnétique et par UV-visible des complexes E1; E2 et E3 .....	122
III.2.5.4. Structures proposées pour les complexes de zinc (E1); de nickel (E2) et de cobalt (E3).....	125
III.2.6. Étude du complexe de nickel (II) $[Ni(L)] \cdot (H_2O)$ .....	126

III.2.6.1. Étude par spectroscopie IR.....	126
III.2.6.2. Études magnétique, conductimétrique et par spectroscopie UV-vis du complexe [Ni(L)]·(H <sub>2</sub> O) .....	128
III.2.6.3. Étude cristallographique du complexe [Ni(L)]·(H <sub>2</sub> O) .....	128
III.2.7. Étude du complexe mixte Ni/K dérivant du métalloligand de nickel (II) [Ni(L)]·(H <sub>2</sub> O).....	131
III.2.7.1. Étude par spectroscopie infrarouge du complexe mixte Ni/K .....	131
III.2.7.2. Études par conductimétrie, magnétisme et UV-visible du complexe mixte Ni/K.....	132
III.2.7.3. Étude cristallographique du complexe [Ni(L)K(L)Ni]·(SCN) .....	132
IV. CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	138
V. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	142

## LISTE DES FIGURES

Figure 1: Diagramme de Frost de la première série d'élément de transition .....	11
Figure 2 : Courbe d'aimantation des différents matériaux .....	14
Figure 3 : Variation du produit $\chi.T$ en fonction de la température pour deux spins $\frac{1}{2}$ couplés .....	17
Figure 4 : Distorsion Enhancement by Polarisation Transfert (DEPT) .....	37
Figure 5 : Transfert d'aimantation lors d'une séquence impulsionnelle des noyaux $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ .....	37
Figure 6 : Variation de l'intensité des signaux des CH, CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub> en fonction de l'angle $\theta_y$ .....	38
Figure 7 : Effet Jahn-Teller : levée de dégénérescences orbitales d.....	43
Figure 8 : Diffusion d'un rayonnement en phase dans une direction .....	47
Figure 9 : Réflexions de Bragg .....	48
Figure 10 : Diagramme de diffraction.....	49
Figure 11 : Cône de diffraction .....	49
Figure 12 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre .....	50
Figure 13 : Exemple d'identification de pics avec EVA.....	51
Figure 14: Exemple d'affinement de structure avec FullProf.....	52
Figure 15: Spectre infrarouge du ligand HL <sub>A</sub> .....	56
Figure 16 : Spectre RMN $^1\text{H}$ du ligand HL <sub>A</sub> .....	57
Figure 17 : Spectre J – modulé du ligand HL <sub>A</sub> .....	58
Figure 18 : Spectre IR du ligand HL <sub>B</sub> .....	59
Figure 19 : Spectre RMN $^1\text{H}$ du ligand HL <sub>B</sub> .....	60
Figure 20 : Spectre carbone RMN $^{13}\text{C}$ du ligand HL <sub>B</sub> .....	61
Figure 21 : Spectre IR du ligand HL <sub>C</sub> .....	62
Figure 22 : Spectre RMN du proton de HL <sub>C</sub> .....	63
Figure 23 : Spectre RMN du carbone 13 de HL <sub>C</sub> .....	64
Figure 24 : Spectre RMN DEPT 135 de HL <sub>C</sub> .....	64
Figure 25 : Spectre IR du ligand HL <sub>D</sub> .....	66
Figure 26 : Spectre RMN du proton de HL <sub>D</sub> .....	67
Figure 27: Spectre RMN du carbone 13 et DEPT de HL <sub>D</sub> .....	68
Figure 28 : Spectre IR du ligand HL <sub>E</sub> .....	70

Figure 29 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du ligand HL <sub>E</sub> .....	71
Figure 30: Spectre RMN <sup>13</sup> C du ligand HL <sub>E</sub> .....	71
Figure 31 : Spectre DEPT 135 du ligand HL <sub>E</sub> .....	72
Figure 32 : Spectre IR du complexe [Mn(HL <sub>A</sub> )Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (A1).....	74
Figure 33: Spectre IR du complexe [Zn(HL <sub>A</sub> )(OAc) <sub>2</sub> ].3(H <sub>2</sub> O) (A2) .....	74
Figure 34 : Spectre UV-visible du complexe [MnCl <sub>2</sub> (HL <sub>A</sub> )(H <sub>2</sub> O)].....	76
Figure 35 : Représentation ORTEP du complexe [MnCl <sub>2</sub> (HL <sub>A</sub> )(H <sub>2</sub> O)].....	80
Figure 36 : Représentation du complexe [MnCl <sub>2</sub> (HL <sub>A</sub> )(H <sub>2</sub> O)] montrant des liaisons hydrogène intermoléculaires sous formes de lignes pointillées .....	80
Figure 37 : La maille cristalline du complexe [MnCl <sub>2</sub> (HL <sub>A</sub> )(H <sub>2</sub> O)] stabilisée par les liaisons hydrogène...	81
Figure 38 : Représentation ORTEP du complexe [Zn(HL <sub>A</sub> )(OAc) <sub>2</sub> ].3(H <sub>2</sub> O) .....	84
Figure 39 : Représentation du complexe [Zn(HL <sub>A</sub> )(OAc) <sub>2</sub> ].3(H <sub>2</sub> O) montrant des liaisons d'hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires sous formes de lignes pointillées. ....	85
Figure 40 : Le réseau cristallin du complexe [Zn(HL <sub>A</sub> )(OAc) <sub>2</sub> ].3(H <sub>2</sub> O) stabilisé par les liaisons hydrogène .....	85
Figure 41 : Spectre IR du complexe [Mn(HL <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> ].(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (B1).....	86
Figure 42 : Spectre IR du complexe [Cu(HL <sub>B</sub> )(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)].(NO <sub>3</sub> ) (B2) .....	87
Figure 43: Spectre UV du complexe [Mn(HL <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> ].(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (B1).....	89
Figure 44: Représentation ORTEP de la structure de [Mn(HL <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> ].(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	92
Figure 45: une représentation du complexe [Mn(HL <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> ].(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> montrant des liaisons hydrogène intermoléculaires .....	93
Figure 46: Représentation ORTEP de [Cu(HL <sub>B</sub> )(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)].(NO <sub>3</sub> ) .....	97
Figure 47 : une représentation du complexe [Cu(HL <sub>B</sub> )(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)].(NO <sub>3</sub> ) montrant des liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires. ....	97
Figure 48: La maille cristalline du complexe [Cu(HL <sub>B</sub> )(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)].(NO <sub>3</sub> ) stabilisée par des liaisons hydrogène.....	98
Figure 49: Spectre infrarouge du complexe [Ni(HL <sub>C</sub> ) <sub>2</sub> ].2Cl .....	99
Figure 50: Spectre infrarouge du complexe [Cu(HL <sub>C</sub> ) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ].....	99
Figure 51: Spectre infrarouge du complexe [Co(HL <sub>C</sub> ) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ] .....	100
Figure 52: Spectre UV-visible du complexe [Cu(HL <sub>C</sub> ) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ] .....	102

Figure 53: Spectre UV-visible du complexe $[\text{Co}(\text{HL}_C)_2(\text{OAc})_2]$ .....	102
Figure 54: Spectre UV-visible du complexe $[\text{Ni}(\text{HL}_C)_2] \cdot 2\text{Cl}$ .....	103
Figure 55: Représentation ORTEP du motif de la structure du polymère de $[\text{Zn}(\text{L}_C)_2]_n$ .....	108
Figure 56: Structure du polymère de $[\text{Zn}(\text{L}_C)_2]_n$ .....	109
Figure 57: La maille cristalline du polymère de $[\text{Zn}(\text{L}_C)_2]_n$ .....	109
Figure 58 : Spectre IR de $[\text{Cu}(\text{HL}_D)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .....	111
Figure 59 : Spectre IR de $[\text{ZnCl}_2(\text{HL}_D)]$ .....	112
Figure 60: Spectre UV de $[\text{Cu}(\text{HL}_D)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .....	113
Figure 61 : Représentation ORTEP de la structure du complexe $[\text{ZnCl}_2(\text{HL}_D)]$ .....	118
Figure 62 : Le réseau cristallin du complexe $[\text{ZnCl}_2(\text{HL}_D)]$ .....	118
Figure 63 : Spectre infrarouge du complexe $[\text{Zn}(\text{HL}_E)_2] \cdot 2(\text{OAc})$ .....	120
Figure 64 : Spectre infrarouge du complexe $[\text{Ni}(\text{HL}_E)_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ .....	120
Figure 65 : Spectre infrarouge du complexe $[\text{Co}(\text{HL}_E)_2] \cdot 2(\text{OAc})$ .....	121
Figure 66: Spectre du complexe $[\text{Zn}(\text{HL}_E)_2 \cdot (\text{OAc})_2]$ .....	123
Figure 67: Spectre UV-vis du complexe $[\text{Ni}(\text{HL}_E)_2] \cdot 2\text{Cl}$ .....	123
Figure 68: Spectre UV-vis du complexe $[\text{Co}(\text{HL}_E)_2] \cdot 2(\text{OAc})_2$ .....	124
Figure 69 : Spectre infrarouge du ligand $\text{H}_2\text{L}$ .....	127
Figure 70 : Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{L})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ .....	127
Figure 71: Représentation ORTEP de la structure du complexe $[\text{Ni}(\text{L})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ .....	130
Figure 72: Spectre IR du complexe mixte $[\text{Ni}(\text{L})\text{K}(\text{L})\text{Ni}] \cdot (\text{SCN})$ .....	131
Figure 73 : Représentation ORTEP de la structure de $[\text{Ni}(\text{L})\text{K}(\text{L})\text{Ni}] \cdot (\text{SCN})$ .....	136
Figure 74 : Représentation ORTEP de la maille cristalline de $[\text{Ni}(\text{L})\text{K}(\text{L})\text{Ni}] \cdot (\text{SCN})$ .....	136

## LISTE DES SCHÉMAS

Schéma 1 : Équation-bilan de la synthèse des bases de Schiff.....	4
Schéma 2: Ligand de type aniline salicylidène .....	6
Schéma 3 : Équation bilan d'une synthèse d'un ligand monodentate .....	6
Schéma 4 : Complexe de Pd à base de Schiff monodentate .....	7
Schéma 5 : Complexe de Cu dérivé d'une base de Schiff bidentate .....	7
Schéma 6 : Quelques exemples de ligands tridentates .....	8
Schéma 7: Synthèse des premiers complexes dérivés de base de Schiff de type Salen .....	8
Schéma 8: Complexes de bases de Schiff polyaminées.....	9
Schéma 9 : Complexe dinucléaire de cuivre(II) à ponts mixtes.....	10
Schéma 10 : métalloligand $[\text{Ni}(\text{L})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ [complexe mononucléaire de nickel (II)] .....	32
Schéma 11 : mécanisme réactionnel de synthèse du complexe mononucléaire de nickel (II).....	32
Schéma 12 : mécanisme réactionnel de synthèse du complexe mixte Ni/K .....	33
Schéma 13 : Levée de dégénérescence dans un champ octaédrique .....	42
Schéma 14 : Dédoublage des orbitales d dans un champ tétraédrique.....	42
Schéma 15: Structure de la glace .....	53
Schéma 16: Structure de l'ADN.....	53
Schéma 17 : Structure du ligand $\text{HL}_A$ .....	56
Schéma 18 : Structure du ligand $\text{HL}_B$ .....	59
Schéma 19: Structure du ligand $\text{HL}_C$ .....	62
Schéma 20 : structure du ligand $\text{HL}_D$ .....	65
Schéma 21 : Structure du ligand $\text{HL}_E$ .....	69
schéma 22: Structure de $[\text{Ni}(\text{HL}_C)_2] \cdot 2\text{Cl}$ .....	110
schéma 23: structure de $[\text{M}(\text{HL}_C)_2(\text{OAc})_2]$ .....	110
Schéma 24: Structure de $[\text{M}(\text{HL}_D)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ; (M = Cu, Ni) .....	119
schéma 25: Structure de $[\text{Ni}(\text{HL}_E)_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ .....	125
Schéma 26: structure de $[\text{M}(\text{HL}_E)_2] \cdot 2(\text{OAc})$ .....	125
Schéma 27 : Structure du complexe de nickel (II) $[\text{Ni}(\text{L})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ .....	126

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Configuration électronique des métaux de transition usuels et de leurs ions $M^{2+}$ , ainsi que leurs rayons .....	12
Tableau 2 : Température de fusion, couleur, aspect et rendement des complexes de $HL_A$ .....	29
Tableau 3 : Température de fusion, couleur et rendement des complexes de $HL_B$ .....	30
Tableau 4 : Rendement, point de fusion et couleur des complexes du ligand $HL_C$ .....	30
Tableau 5 : Rendement, point de fusion et couleur des complexes du ligand $HL_D$ .....	31
Tableau 6 : Rendement, point de fusion et couleur des complexes du ligand $HL_E$ .....	32
Tableau 7 : conductivité molaire limite pour des ions usuels .....	40
Tableau 8: Attributions des signaux des spectres RMN du $^1H$ et $^{13}C$ de $HL_A$ .....	58
Tableau 9: Attributions des signaux des spectres RMN du $^1H$ et $^{13}C$ de $HL_B$ .....	61
Tableau 10 : Données RMN du ligand $HL_C$ .....	65
Tableau 11 : Données RMN du ligand $HL_D$ .....	69
Tableau 12 : Les données RMN du ligand $HL_E$ .....	72
Tableau 13 : Données des spectres IR ( $cm^{-1}$ ) des complexes dérivants du ligand $HL_A$ .....	75
Tableau 14 : Données de la conductivité molaire, magnétiques et UV-visible de A1 et A2 .....	76
Tableau 15 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement de $[MnCl_2(HL_A)(H_2O)]$ .....	78
Tableau 16 : Angles de liaison ( $^\circ$ ) sélectionnés dans le complexe $[MnCl_2(HL_A)(H_2O)]$ .....	79
Tableau 17 : Distances interatomiques ( $\text{Å}$ ) sélectionnées dans $[MnCl_2(HL_A)(H_2O)]$ .....	79
Tableau 18 : Données cristallographiques et les paramètres d'affinement de $[Zn(HL_A)(OAc)_2] \cdot 3(H_2O)$ ..	83
Tableau 19: Angles de liaisons ( $^\circ$ ) sélectionnés dans le complexe $[Zn(HL_A)(OAc)_2] \cdot 3(H_2O)$ .....	83
Tableau 20 : Distances interatomiques ( $\text{Å}$ ) sélectionnées dans le complexe $[Zn(HL_A)(OAc)_2] \cdot 3(H_2O)$ .....	84
Tableau 21 : Liaisons d'hydrogène ( $\text{Å}$ , $^\circ$ ) dans le complexe $[Zn(HL_A)(OAc)_2] \cdot 3(H_2O)$ .....	84
Tableau 22 : Données des spectres IR des complexes B1 et B2 .....	87
Tableau 23 : Données de la conductivité molaire, magnétiques et UV-visible des complexes B1 et B2 .....	89
Tableau 24 : Données cristallographiques et les paramètres d'affinement $[Mn(HL_B)_2] \cdot (ClO_4)_2$ .....	91
Tableau 25: Angles de liaisons sélectionnés ( $^\circ$ ) dans le complexe $[Mn(HL_B)_2] \cdot (ClO_4)_2$ .....	92
Tableau 26: Distances interatomiques sélectionnées ( $\text{Å}$ ) dans le complexe $[Mn(HL_B)_2] \cdot (ClO_4)_2$ .....	92
Tableau 27: Données du cristal ainsi que les paramètres d'affinement du complexe $[Cu(HL_B)(NO_3)(H_2O)] \cdot (NO_3)$ (B2) .....	95

Tableau 28: Angles de liaisons sélectionnés (°) dans le complexe $[\text{Cu}(\text{HL}_B)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{NO}_3)$ .....	96
Tableau 29: Distances interatomiques sélectionnées (°) dans le complexe $[\text{Cu}(\text{HL}_B)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{NO}_3)$ ...	96
Tableau 30: Liaisons hydrogènes (Å, °) dans le complexe $[\text{Cu}(\text{HL}_B)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{NO}_3)$ .....	96
Tableau 31: Données IR du ligand $\text{HL}_C$ et des complexes C1; C2; C3 et C4.....	100
Tableau 32 : Résultats des mesures conductimétriques des complexes C1; C2 et C3.....	101
Tableau 33: Données UV-visible et résultats des moments magnétiques à température ambiante des complexes C1; C2 et C3. ....	103
Tableau 34: Données du cristal et paramètres d'affinement du complexe $[\text{Zn}(\text{L}_C)_2]_n$ .....	105
Tableau 35: Distances interatomiques du complexe de $[\text{Zn}(\text{L}_C)_2]_n$ .....	106
Tableau 36: Angles interatomiques du complexe de $[\text{Zn}(\text{L}_C)_2]_n$ .....	107
Tableau 37: Liaisons hydrogènes du complexe de $[\text{Zn}(\text{L}_C)_2]_n$ .....	108
Tableau 38: Données IR du ligand $\text{HL}_D$ et de ses complexes D1; D2 et D3.....	112
Tableau 39 : Résultats des mesures conductimétriques des complexes D1; D2 et D3.....	113
Tableau 40: Données cristallographiques du complexe $[\text{ZnCl}_2(\text{HL}_D)]$ .....	116
Tableau 41: Distances interatomiques sélectionnées dans le complexe $[\text{ZnCl}_2(\text{HL}_D)]$ .....	117
Tableau 42: Angles interatomiques sélectionnés dans le complexe $[\text{ZnCl}_2(\text{HL}_D)]$ .....	117
Tableau 43: Liaisons hydrogènes dans le complexe $[\text{ZnCl}_2(\text{HL}_D)]$ .....	117
Tableau 44 : Données IR du ligand $\text{HL}_E$ et de ses complexes E1; E2 et E3.....	121
Tableau 45: Les valeurs des mesures conductimétriques des complexes E1; E2 et E3.....	122
Tableau 46: Données UV-visible et le moment magnétique à température ambiante des complexes E1; E2 et E3.....	124
Tableau 47 : Données des spectres IR du ligand $\text{H}_2\text{L}$ et du complexe $[\text{Ni}(\text{L})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ .....	127
Tableau 48 : Données du cristal ainsi que les paramètres d'affinement du complexe $[\text{Ni}(\text{L})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ .....	129
Tableau 49: Longueurs de liaisons sélectionnées dans le complexe $[\text{Ni}(\text{L})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ .....	129
Tableau 50 : Angles de liaisons sélectionnées dans le complexe $[\text{Ni}(\text{L})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ .....	130
Tableau 51: Les données IR du complexe $[\text{Ni}(\text{L})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ et du complexe mixte Ni/K.....	131
Tableau 52 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe mixte $[\text{Ni}(\text{L})\text{K}(\text{L})\text{Ni}] \cdot (\text{SCN})$ .....	134
Tableau 53 : Angles de liaisons (°) sélectionnés dans le complexe mixte $[\text{Ni}(\text{L})\text{K}(\text{L})\text{Ni}] \cdot (\text{SCN})$ .....	135
Tableau 54 : Distances (Å) sélectionnées dans le complexe mixte $[\text{Ni}(\text{L})\text{K}(\text{L})\text{Ni}] \cdot (\text{SCN})$ .....	135

**Tableau 55 : Liaisons hydrogène dans le complexe mixte [Ni(L)K(L)Ni]·(SCN)..... 135**

# **INTRODUCTION ET ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## I. INTRODUCTION ET ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Depuis l'antiquité, le progrès des civilisations a été intimement lié à la nature des matériaux et des dispositifs que l'homme avait à sa disposition pour répondre à ses besoins. Actuellement, même si les matériaux sont déjà très variés et dédiés à des usages de plus en plus spécifiques, nos sociétés modernes exigent encore plus de nouveaux matériaux, qui doivent répondre à des besoins de plus en plus précis [1–3].

La chimie moléculaire a apporté et continue d'apporter une contribution importante dans ce domaine, grâce à la flexibilité des méthodes de synthèse. Ainsi, les composés moléculaires, formés d'édifices solides dans lesquels sont organisées les molécules, semblent être des précurseurs intéressants pour l'élaboration de nouveaux matériaux. Le contrôle de leurs propriétés physiques peut se faire d'une façon très subtile, grâce à la possibilité de contrôler le processus de synthèse de la chimie moléculaire [4–7].

Grâce à la chimie de coordination, l'agencement des molécules constitutives du matériau moléculaire peut induire des interactions particulières, provoquant l'apparition de propriétés physiques uniques ou multiples, comme la conductivité électrique, les activités magnétiques [8–11], optiques, et au-delà celles chimiques comme l'activité catalytique.

En effet, la chimie de coordination a connu ses débuts entre les années 1880 et le début du XX<sup>ème</sup> siècle (1910) grâce aux travaux d'Alfred Werner [12]. Elle a ainsi connu ses premières applications en biologie avec la découverte des métallobiomolécules des métaux de transition [11, 14–18]. En effet, avec la découverte de ces composés présents dans le vivant, la chimie biomimétique moderne s'est beaucoup développée [18]. En fait, les métallobiomolécules sont des composés biologiquement actifs tels que les enzymes et les protéines [19, 20].

L'étude des espèces moléculaires appelées complexes résultant de la fixation de cations métalliques par des ligands est appelée chimie de coordination. Les ligands sont en général des molécules organiques possédant des atomes donneurs au sens de Lewis. Ils sont mono ou polydentates et ont une capacité à donner des complexes avec des ions métalliques. Ainsi, les complexes mono et polynucléaires des métaux de transition ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [20–22].

La synthèse de ces molécules, leur analyse quantitative et qualitative avec des techniques de plus en plus pointues, préoccupent aujourd'hui encore beaucoup de chercheurs.

En effet, depuis que Shulman et Dwyer ont montré l'existence de la chélation métallique dans beaucoup de processus biologiques, la chimie des complexes polynucléaires contenant deux ou plusieurs ions métalliques identiques ou différents a fait l'objet de nombreuses études [1]. À ce titre, beaucoup de pistes explorant les propriétés optiques, magnétiques et même catalytiques de ces complexes, ont été exploitées par des équipes de recherche [5, 9].

C'est dans ce cadre que la chimie inorganique de nos jours devient à la fois un domaine en plein essor et de plus en plus important, avec des travaux comme la complexation des métaux de transition. Les résultats de ces travaux peuvent avoir une vaste application dans le domaine du traitement des eaux à cause de leur grande capacité de complexation des métaux de transition notamment dans la récupération des métaux lourds dans les effluents industriels nocifs ou des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires [13].

En outre, avec le développement de la chimie de coordination et de la biochimie inorganique, le magnétisme moléculaire est largement au cœur de certaines recherches ces dernières années [16, 25, 26]. La miniaturisation de la technologie avec l'émergence de la nanotechnologie a boosté considérablement la capacité de stockage de l'information et de traitement des données. Ainsi, il est devenu de plus en plus important de développer des matériaux à base moléculaire de l'ordre du nanomètre ayant des propriétés magnétiques intéressantes. Ces nouveaux types d'aimants moléculaires sont utilisables à des niveaux inaccessibles aux aimants classiques.

La compréhension des propriétés magnétiques de la matière évolua tardivement, avec la révolution de la mécanique quantique et le développement de la théorie actuelle sur la structure de la matière. À l'image de cette physique qui cherchait ses réponses dans l'infiniment petit, le magnétisme du XX<sup>e</sup> siècle a connu de pareilles situations. De nos jours, à l'interface entre la physique et la chimie, s'est développé un magnétisme à base moléculaire. Il est à la recherche d'édifices nanoscopiques jouant le rôle d'aimants miniaturés sous des conditions bien diverses de température, de substrat, de pression, etc [25, 26].

Sur le plan des propriétés catalytiques des complexes, l'amélioration et la découverte de processus catalytiques reposent en partie sur la conception de ligands de métaux de transition aux propriétés électroniques et stériques bien définies. Une étude récente des ligands considérés comme étant des bases de Schiff contenant différents atomes donneurs (comme N,O,S..) montre une large activité biologique [17, 29].

Ils sont d'un intérêt particulier en raison de la variété des moyens par lesquels, ils peuvent se lier à des ions métalliques de transition. Il est connu que la combinaison de ces ions métalliques avec ces ligands biologiquement actifs peut accroître leur activité [14, 17, 18, 30].

Les complexes des métaux de transition synthétisés avec ces bases de Schiff montrent une grande diversité dans leurs activités biologiques à savoir qu'ils peuvent être : anticonvulsivant [18], antifongiques, anti VIH [11, 31], antiviraux et anticancéreux [26, 32–35], antimicrobiennes et antibactériennes [6, 35, 36].

De plus, dans les années soixante, Shulman et coll [35] ont montré l'existence de la chélation métallique dans beaucoup de processus biologiques. Il a été prouvé que beaucoup de substances naturelles se présentent sous forme de complexes métalliques. La vitamine « B12 » est un complexe du cobalt ; l'hémoglobine est un complexe du fer. La chlorophylle, qui est une substance qui permet aux plantes vertes d'effectuer la photosynthèse, est un complexe du magnésium [23, 38].

C'est ainsi que l'étude des propriétés magnétiques de ces métalloprotéines, révèle qu'en dépit de la grande séparation entre les deux centres métalliques, il y a une interaction antiferromagnétique relativement forte [37]. Ce couplage montre que les deux cations sont pontés. Ce pont transmet les effets électroniques avec une efficacité exceptionnelle. Il joue en quelque sorte le rôle de fil téléphonique entre les deux centres magnétiques qui peuvent ainsi se « concerter ». Ce résultat justifie la possibilité de transmettre des informations dans certains processus biologiques [16, 40].

En effet, la découverte, en 1985, de l'interaction ferromagnétique au sein d'un complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$  a marqué le début de nombreux travaux consacrés aux matériaux moléculaires associant un élément 4f et un métal de transition 3d, afin de comprendre le mécanisme de l'interaction d'échange et de découvrir de nouveaux matériaux magnétiques. L'extension spatiale des orbitales 5f dans les complexes analogues 5f-3d pourrait favoriser l'émergence de comportements magnétiques intéressants.

Inaugurant l'exploration du magnétisme moléculaire des complexes hétérobimétalliques contenant un ion actinide, les composés  $[\text{ML}^2(\text{py})\text{U}(\text{acac})_2]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$ ) et  $[\{\text{ML}(\text{py})_x\}_2\text{U}]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$ ) ont été synthétisés grâce à l'utilisation des bases de Schiff hexadentes  $\text{H}_4\text{L}$  comme ligands assembleurs. Les composés trinocléaires sont les premiers comportant un élément f et deux métaux de transition associés de façon linéaire.

Pour la réalisation pratique de tous les processus enzymatiques dans lesquels les nucléotides jouent le rôle de cofacteur ou de substrat, les ions divalents des métaux de transition sont indispensables [6, 12, 41]. Le rôle des métaux dans ces processus dans la plupart des cas n'est pas clair ou n'est expliqué qu'en partie. Il est toutefois connu que le fonctionnement d'une série d'enzymes de ce type est accompagné de la formation de complexes métalliques ternaires pontés dans lesquelles l'ion métallique complexe le nucléotide et les chaînes latérales des acides aminés rentrant dans la composition des protéines.

### I.1. Généralités sur les bases de Schiff

Un aperçu sur des méthodes de synthèse utilisées pour la préparation des bases de Schiff permet de mieux les appréhender. En effet, les bases de Schiff constituent une classe importante de composés organiques, obtenus par condensation d'un carbonyle avec une amine [5, 6, 12] (schéma 1).

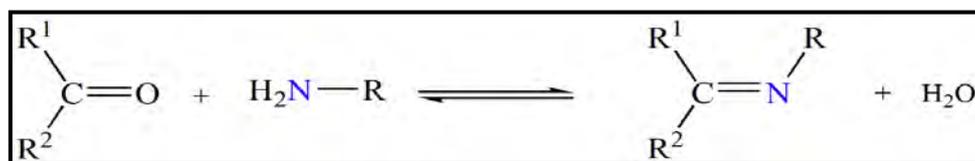


Schéma 1 : Équation-bilan de la synthèse des bases de Schiff

Les bases de Schiff ont des comportements différents suivant la nature des radicaux R, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> qui peuvent être aliphatiques ou aromatiques. Ces différences de comportement se manifestent aussi bien sur le plan de leur stabilité, que sur le plan de leur basicité. Ces groupements participent à leur mode de coordination et caractérisent leurs domaines d'application. En effet, bien que dotées d'une basicité relativement élevée, les bases de Schiff comportant des radicaux alkyles s'avèrent les moins stables, du fait de leur facilité à subir des réactions d'hydrolyse.

La présence d'un ou de plusieurs noyaux aromatiques a pour effet de diminuer la basicité du système grâce à la délocalisation et lui confère une stabilité plus élevée [8, 20, 42]. La présence d'un groupement hydroxyle sur le noyau aromatique induit une plus grande stabilité du système du fait de l'établissement de liaisons hydrogènes intramoléculaires. Un tel groupement constitue en outre, un site de coordination supplémentaire, conférant à la base de Schiff des propriétés de coordination intéressantes vis-à-vis de diverses entités acides de Lewis, aussi bien organiques que minérales [8, 15, 43, 44].

Grâce à leurs importances dans la vie humaine, les complexes de bases de Schiff sont employés dans divers domaines, parmi lesquels on peut citer : la catalyse, la biologie, les

polymères et peintures. Ils sont également utilisées comme fertilisants et agents enzymatiques [45, 46].

En catalyse, des complexes de base de Schiff sont employés dans plusieurs types de réactions parmi lesquelles on peut citer les réactions d'époxydation, d'hydrolyse et de décomposition. Des complexes de Co(II) avec une base de Schiff sont utilisés dans l'époxydation d'oléfines. Certains complexes de cuivre, attachés à des acides aminés, augmentent le taux d'hydrolyse (de 10 à 50 fois) plus que l'ion de cuivre (II) [46, 47].

En biologie, ils possèdent plusieurs applications, parmi lesquelles, celle comme antimicrobien. Des bases de Schiff d'acide aminé et leurs complexes avec le Co et/ou Fe montrent une activité bactériostatique. Cependant, les complexes de Zn(II), Cd(II), Ni(II) et Cu(II) avec les bases de Schiff composés du furfural de semicarbazide avec la diamine furfuralidene montrent une activité antibactérienne [6, 30]. D'autres applications biologiques peuvent être citées: antifongique, antivirale, insecticide, anti-inflammatoire, antitumorale et cytotoxique [31, 48].

En polymère, ils sont utilisés notamment dans la dégradation de résines (gomme) naturelle, comme initiateur d'émulsion polymérique et la copolymérisation des monomères du vinyle [30].

En magnétisme, ils sont utilisés comme aimants moléculaires (de tailles étendues) ou molécules à haut spin (de tailles nanométriques). G. Leniec et al [9, 10] ont déterminé des interactions antiferromagnétiques fortes entre les complexes de Gd(III) et la diminution du moment magnétique avec le refroidissement [49, 50].

F. M. Morad et coll [49] ont préparé un complexe de nickel à base de Schiff dérivée d'un salicylaldehyde avec l'acide o-aminobenzoïque. Différentes techniques d'analyses ont été employées afin de déterminer la structure du complexe résultant. L'analyse élémentaire a montré la formation du complexe (M : L, 1 : 1) de formule  $[\text{NiLOH}] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ . Les spectres IR et UV-visible, ont suggéré une géométrie plane carrée où le ligand se coordine à l'ion Ni (II) de manière tridentée. La valeur du moment magnétique a montré un caractère diamagnétique du complexe et les mesures de la conductance molaire ont révélé la nature non électrolytique du complexe formé [51, 52].

## I.2. Propriétés des bases de Schiff

### I.2.1. La coordination

Découvertes par Paul PFEIFFER en 1931, les propriétés complexantes des bases de Schiff, confèrent à ces dernières, une grande importance dans beaucoup de domaines. Le nombre très important de travaux de recherche dont elles font l'objet et leurs applications en est une parfaite illustration [5, 6, 36].

Les bases de Schiff peuvent se comporter comme des ligands monodentates ou polydentates. En effet, les bases de Schiff bidentates de type anilinesalicylidène (**schéma 2**) sont les premiers systèmes ayant fait l'objet d'études de coordination vis-à-vis de divers cations métalliques tels que le Ni(II), Cu(II), Fe(III), etc [52–54].

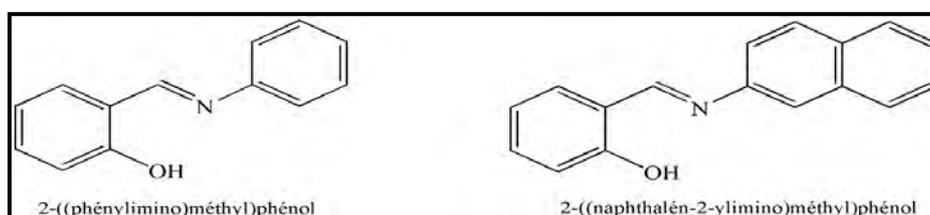


Schéma 2: Ligand de type aniline salicylidène

La structure de ces ligands s'avère d'autant plus intéressante qu'elle renferme, outre l'azométhine, un groupement hydroxyle phénolique en position ortho. Ce dernier augmente leur basicité et leur permet de former des complexes ayant des constantes de stabilité très élevées. Ceci est valable aussi bien pour les métaux de la première série de transition que les métaux lourds, tels les oxyde d'uranyle ou de tungstène.

### I.2.2. Différents modes de coordination

#### • Les monodentates

La base de Schiff monodentate est une molécule qui possède un seul site donneur qui se lie au métal central. Ce type de base est illustré sur le **schéma 3**. Il s'agit de la réaction de l'aniline avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation:

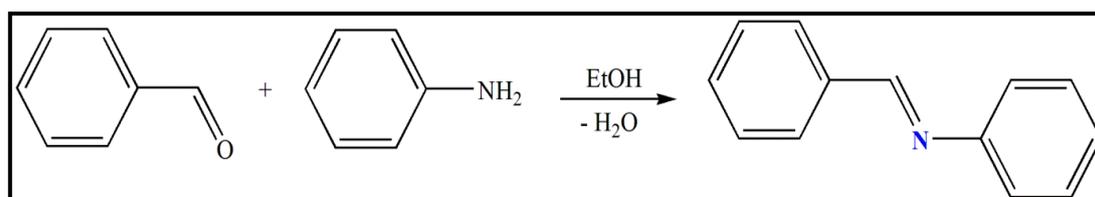


Schéma 3 : Équation bilan d'une synthèse d'un ligand monodentate

Nous signalons toutefois que ce type de ligands ayant un seul atome d'azote (N) comme site donneur d'électron ne peut pas stabiliser ces ions métalliques [55].

Cependant KUZMINA et Coll [56] ont réussi à isoler un complexe de palladium stabilisé par l'interaction Pd.....H (schéma 4).

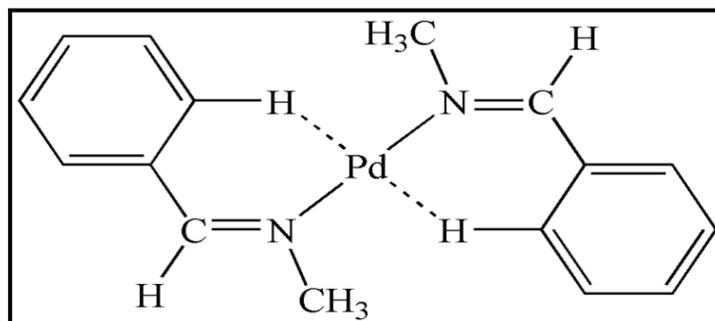


Schéma 4 : Complexe de Pd à base de Schiff monodentate

#### • Les bidentates

Les bases de Schiff avec des atomes N et O donneurs les plus étudiées, sont obtenues par condensation entre le salicylaldéhyde et des dérivés d'amines primaires.

Selon la nature et la température du milieu réactionnel, les complexes obtenus à partir de ses ligands adoptent différentes géométries dont les plus fréquentes sont : le plan carré, le tétraèdre et l'octaèdre [46]. Avec ces types de ligand plusieurs complexes dimères ont été synthétisés notamment avec le cobalt(II) [57].

D'autres ligands bidentates contenant deux sites N, N' donneurs sont aussi largement étudiés. Comme exemple, on peut citer une base de Schiff obtenue par condensation entre le 2-pyrrolocarbaldéhyde et l'ammoniac. Le composé résultant se comporte comme un ligand lors de la complexation (schéma 5) [58].

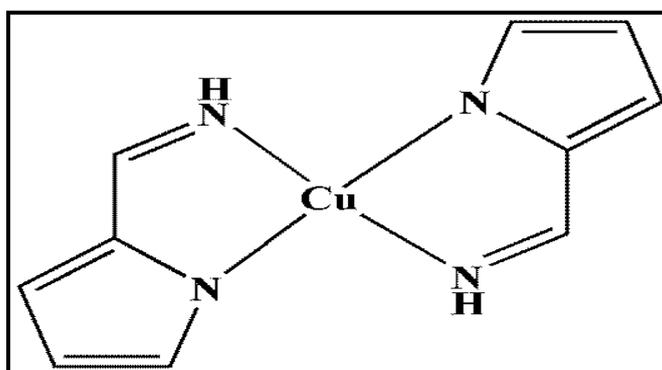


Schéma 5 : Complexe de Cu dérivé d'une base de Schiff bidentate

### • Les tridentates

La plupart des bases de Schiff tridentates rencontrées dans la littérature contiennent des noyaux aromatiques [17, 61, 62]. Ils possèdent des sites donneurs de types NNO, NNS, NOO, NNN ou NSO et sont souvent neutres ou monoanioniques. L'effet chélate de ces ligands renforce généralement la stabilité de leurs complexes [45, 63– 66]. Ils forment des hétérocycles à cinq ou six chaînons après complexation (schéma 6) [48].

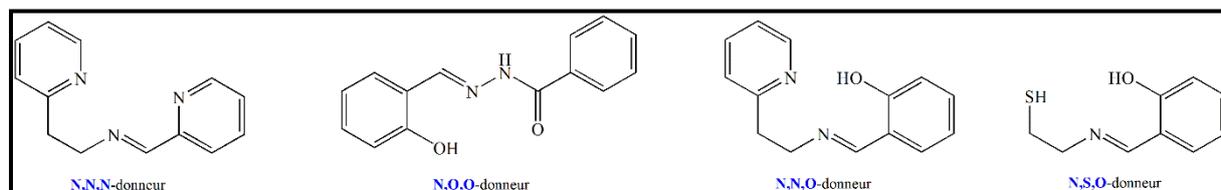


Schéma 6 : Quelques exemples de ligands tridentates

### • Les tétradentates

Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées, au regard de leur grande habilité à coordonner les ions métalliques, en vue d'obtenir des complexes. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive du salicylaldéhyde ou de la pyridine carboxaldéhyde (ou de leurs analogues) et de diamines aliphatiques ou aromatiques [64, 67–70].

V. P. PFEIFFER et T. TSUMAKI [69] ont été les premiers à préparer des complexes de métaux de transition avec des ligands tétradentates à pont éthylidène comme le SALÉN (schéma 7). Cette méthode de synthèse des complexes tétradentés fut généralisée par la suite pour l'obtention d'autres types de base de Schiff par ces mêmes auteurs. Ces ligands ont connu un développement considérable, du fait de leur structure tétradentée, capable d'encapsuler différents métaux, avec des constantes de stabilité élevées.

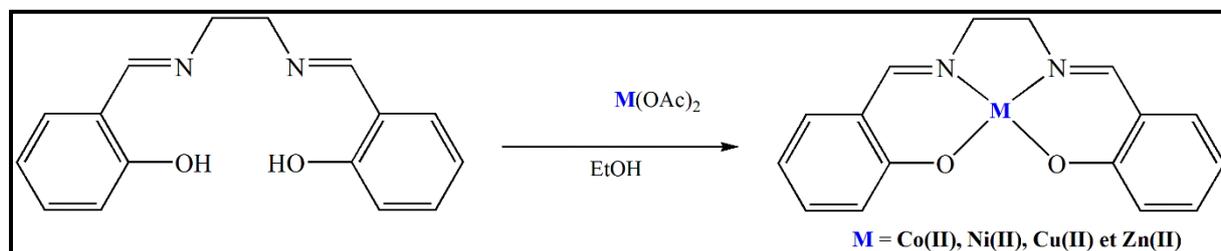


Schéma 7: Synthèse des premiers complexes dérivés de base de Schiff de type Salen

D'autres voies de synthèse de ces complexes ont été mises au point. Parmi celles-ci nous avons la synthèse électrochimique, pour la préparation de complexes de manganèse-base de Schiff diimine.

### • Les multidentates

Des bases de Schiff multidentates, dérivées de l'aldéhyde salicylique ou de la 2-pyridine carboxaldéhyde et de polyamines aliphatiques ont permis de complexer différents ions métalliques. Les structures des complexes obtenus sont déterminées par différentes méthodes dont l'analyse CHN, la diffraction des rayons  $X$ , les spectroscopies infrarouge et UV-visible etc.

J. F. SHEU et coll [70] ont isolé une base de Schiff pentadentate par condensation de l'aldéhyde salicylique avec la diéthylènetriamine. Des complexes dinucléaires de fer(III) avec ce ligand ont ensuite été préparés (schéma 8.a) [49].

De même M. DIENG et coll. [52] ont aussi synthétisé des complexes polynucléaires de nickel(II) à partir d'une base de Schiff pentadentate obtenue par réaction entre le salicylaldéhyde et la 2-(2-aminoéthylthio) éthanamine [52,71]. La structure est déterminée par diffraction aux rayons X (Schéma 8.b).

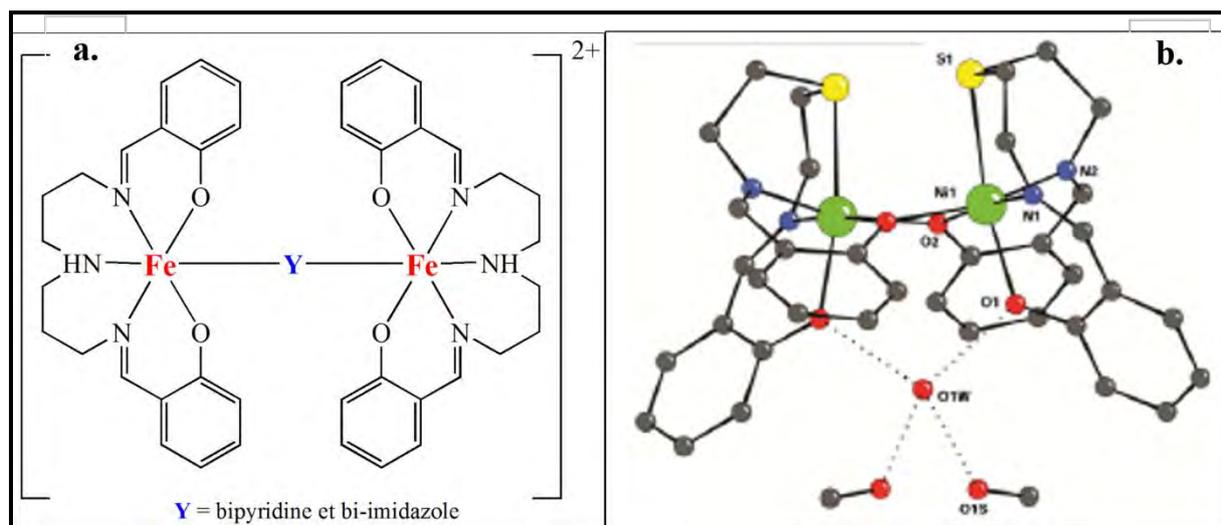


Schéma 8: Complexes de bases de Schiff polyaminées

Quelques complexes dinucléaires du même type ont été isolés par la suite. Ils ont révélé des propriétés antiferromagnétiques fortes intéressantes [67, 74]. L'intérêt de tels complexes réside dans leur structure renfermant des ponts  $\mu$ -oxo. Ils servent de modèles biomimétiques de protéines naturelles de type hémocyanine.

De nombreuses structures cristallines de ces ligands mettant en relief des ponts mixtes  $\mu$ -alkoxo et  $\mu$ -halo ont été décrites dans la littérature (schéma 9).

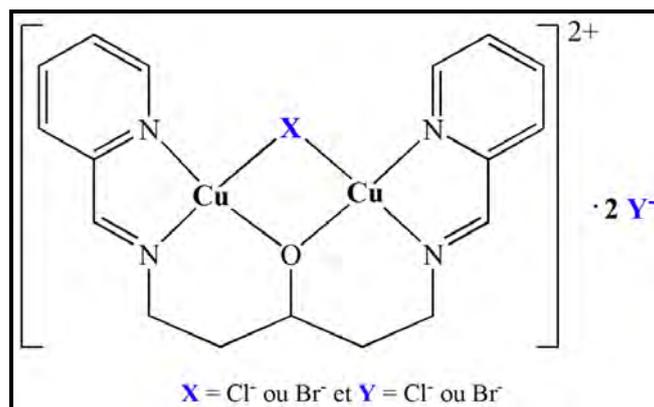


Schéma 9 : Complexe dinucléaire de cuivre(II) à ponts mixtes

### I.3. Métaux de transition et quelques propriétés des complexes dérivés

#### I.3.1. Généralités

Les métaux de transition sont définis comme des éléments qui ont une sous-couche *d* incomplète ou qui donnent un cation ayant une sous-couche *d* incomplète. Leur couche externe est  $(n-1)d^x ns^2$  ( $ns^1$  ou  $ns^0$ ). La liste la plus large de ces métaux regroupe les 30 éléments chimiques appartenant à trois séries :

La première série (3d) est constituée des éléments de numéro atomique allant de 21 à 30;

La deuxième série (4d) est constituée des éléments de numéro atomique allant de 39 à 48.

La troisième est constituée d'élément de numéro atomique allant de 71 à 80.

Ils occupent une place centrale dans le tableau de classification périodique, entre les éléments des groupes IIA et IIIA. Ces métaux sont dénommés métaux de transition.

#### I.3.2. Propriétés chimiques des métaux de transition

L'étude est axée sur les métaux de transition situés à la quatrième (4<sup>ème</sup>) période et entre les colonnes 7 et 12 du tableau de classification périodique. On les utilise sous forme de sels dont la formule générale s'écrit  $MX_2 \cdot nH_2O$  (X peut être: Cl<sup>-</sup> ; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ; CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> ou ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Il serait alors intéressant de faire d'abord une analyse sur la stabilité des états d'oxydation de ces métaux, mais également et surtout d'étudier quelques propriétés chimiques de ces métaux de transition.

### I.3.2.1. Degrés d'oxydation des métaux de transition.

Les halogénures et les oxydes des métaux de transition de même que le diagramme de Frost peuvent nous permettre de sonder l'évolution de la stabilité des degrés d'oxydation des métaux lourds.

Le diagramme de Frost (**figure 1**) montre que le degré d'oxydation théorique maximal (8+, 9+, 10+, 11+, 12+) n'est pas atteint dans les groupes de 8 à 12 de la 4<sup>ème</sup> période (Fe, Co, Ni, Cu et Zn) du tableau de classification périodique. De plus le diagramme révèle que, pour les métaux avec lesquels nous avons travaillé (Cu, Ni, Co, Fe, Mn), le degré d'oxydation 2<sup>+</sup> est plus stable puisque les courbes des métaux correspondants présentent un minimum pour l'état d'oxydation +2.

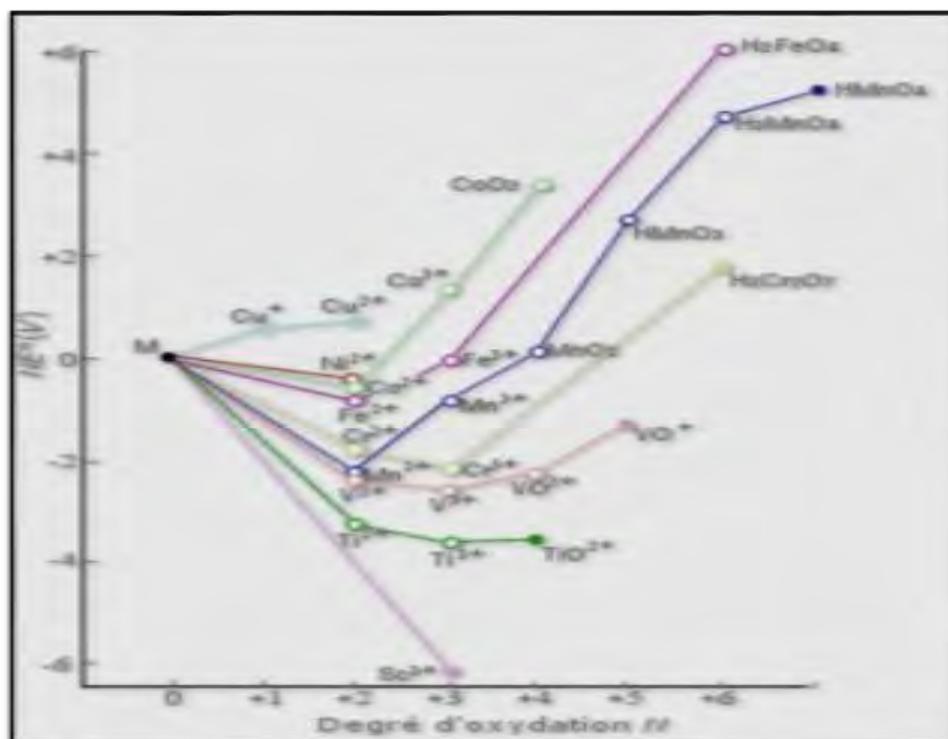


Figure 1: Diagramme de Frost de la première série d'éléments de transition

Les premiers éléments de la première série des métaux de transition peuvent atteindre leur degré d'oxydation maximum avec le chlore et le fluor ; mais au-delà du groupe VI, même le fluor, l'halogène le plus oxydant, ne permet pas d'atteindre ce degré d'oxydation maximal de ce groupe. Les composés  $MnF_7$  et  $FeF_8$  n'ont jamais été préparés. L'oxygène permet d'obtenir tout de même le degré d'oxydation maximal du fer et du manganèse plus facilement avec  $HMnO_4$ ,  $H_2FeO_4$  etc.

Au-delà du chrome (Mn, Fe, Co, Ni et Cu) le degré  $2^+$  est stable en solution aqueuse. Seul l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est oxydé à l'air. Les seuls ions hydratés stables du cuivre et du nickel sont chargés  $2^+$ . Il en est presque de même pour le cobalt, puisque  $\text{Co}^{3+}_{(\text{aq})}$  est réduit en  $\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}$  par l'eau:



Il existe tout de même des cations  $1+$  ( $\text{M}^+$ ) dans le bloc d, mais ils se dismutent en M et  $\text{M}^{2+}$  à cause de la grande force des liaisons dans le solide métallique. Toutefois les métaux les plus nobles, Cu, Au et Ag forment de nombreux sels contenant  $\text{M}^+$ .

La valeur de la charge du métal influe légèrement sur un paramètre très important de la structure des complexes qui est la coordinence du centre métallique du fait que le rayon de l'ion métallique est légèrement inférieur à celui de l'atome neutre. Plus le rayon ionique est grand, plus on s'attend à une coordinence plus élevée. Par exemple la coordinence maximale usuelle des complexes de nickel(II) est 6, alors que celle des complexes du cadmium(II) peut aller jusqu'à 8. Les rayons ioniques et atomiques de quelques métaux de transition sont enregistrés dans le (tableau 1).

**Tableau 1: Configuration électronique des métaux de transition usuels et de leurs ions  $\text{M}^{2+}$ , ainsi que leurs rayons**

Nom du métal	Symbole	Configuration électronique de l'atome	Configuration électronique de l'ion $\text{M}^{2+}$	Rayon atomique de (M) (Å)	Rayon ionique de ( $\text{M}^{2+}$ ) (Å)
Manganèse	Mn	$[\text{Ar}]3\text{d}^54\text{s}^2$	$[\text{Ar}]3\text{d}^54\text{s}^0$	1,4	0,83
Fer	Fe	$[\text{Ar}]3\text{d}^64\text{s}^2$	$[\text{Ar}]3\text{d}^64\text{s}^0$	1,4	0,76
Cobalt	Co	$[\text{Ar}]3\text{d}^74\text{s}^2$	$[\text{Ar}]3\text{d}^74\text{s}^0$	1,35	0,75
Nickel	Ni	$[\text{Ar}]3\text{d}^84\text{s}^2$	$[\text{Ar}]3\text{d}^84\text{s}^0$	1,35	0,70
Cuivre	Cu	$[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^1$	$[\text{Ar}]3\text{d}^94\text{s}^0$	1,35	0,66
Zinc	Zn	$[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^2$	$[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^0$	1,35	0,75
Cadmium	Cd	$[\text{Kr}]5\text{s}^24\text{d}^{10}$	$[\text{Kr}]5\text{s}^04\text{d}^{10}$	1,54	0,97

### **I.3.2.2. Propriétés magnétiques des métaux de transition**

#### **• Généralités sur le magnétisme**

Les scientifiques P. Curie, P. Weiss et P. Langevin [26, 28, 51, 75] ont élaboré les grandes théories physiques qui ont permis la compréhension des propriétés magnétiques des matériaux. Mais ce sont les travaux de Maxwell [75] sur l'électromagnétisme, la révolution quantique et le développement de la théorie de la matière qui ont relié les propriétés magnétiques à la nature de la matière. Ainsi, le comportement de la matière à l'échelle macroscopique est expliqué à l'échelle des molécules qui la constituent. L'étude de ces comportements est classée dans un domaine de recherche se situant à l'interface de la chimie (méthode de synthèse de la chimie de coordination), de la physique du solide (analyse et caractérisation des propriétés magnétiques) et d'une science des matériaux appelée magnétisme moléculaire [49].

Ce domaine de recherche s'intéresse à la conception, à la synthèse et à l'étude de nouveaux matériaux magnétiques dont les propriétés peuvent être contrôlées. Ce domaine du magnétisme, largement étudié durant les quarante dernières années [29, 50], s'intéresse aux matériaux magnétiques contenant des précurseurs moléculaires possédant des propriétés intéressantes. En fait, une molécule peut avoir les comportements d'un aimant à l'échelle microscopique [25].

Défini comme étant un alliage dont l'une de ses propriétés est d'attirer le fer, un aimant est caractérisé par l'existence de domaines magnétiques. En effet, ces domaines sont indiqués par des ordres ferromagnétiques dans lesquels s'entassent des moments magnétiques atomiques. Ainsi, la notion d'aimant est utilisée uniquement dans les interactions ferromagnétiques ou ferrimagnétiques.

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

Les propriétés magnétiques des complexes découlent directement de la configuration électronique des éléments et de la nature de leurs interactions qui existent au sein de la structure à l'état solide. Les propriétés diamagnétiques et paramagnétiques des composés sont caractéristiques des éléments constitutifs tandis que le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme sont dus aux couplages entre les spins électroniques de plusieurs centres.

Deux approches (classique et quantique) permettent de montrer les grands types d'interactions qui peuvent exister au sein d'un matériau.

#### **• Approche classique du magnétisme**

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

La susceptibilité magnétique (notée  $\chi$ ) peut être définie comme étant la propriété qu'a un matériau à s'aimanter sous l'action d'une excitation magnétique  $\vec{H}$  (**figure 2**). Il résulte en effet au sein du matériau une aimantation macroscopique  $\vec{M}$  lorsqu'il est soumis à un champ magnétique. Cette aimantation est proportionnelle à l'excitation magnétique. Le facteur de proportionnalité est défini comme étant la susceptibilité magnétique. Elle est donnée suivant la relation :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1)$$

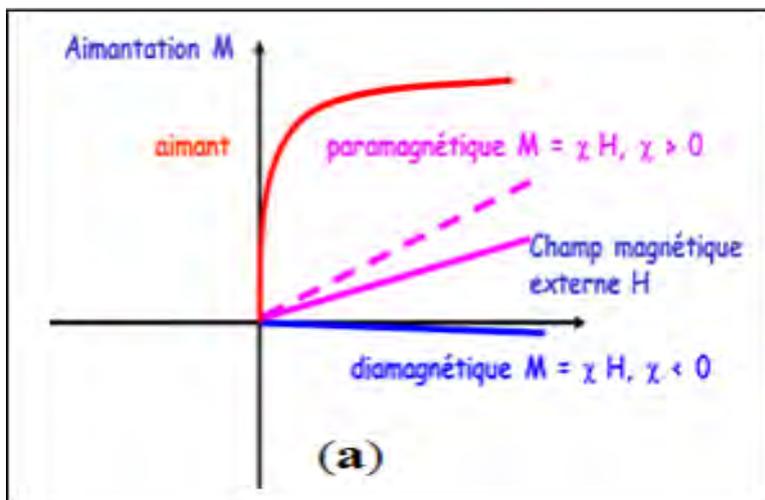


Figure 2 : Courbe d'aimantation des différents matériaux

$\chi$  est en réalité la somme de deux contributions :  $\chi^{\text{Dia}} + \chi^{\text{Para}}$ . La contribution diamagnétique  $\chi^{\text{Dia}}$  ne dépend pas de la température; par contre  $\chi^{\text{Para}}$  est fonction de cette dernière. Les propriétés magnétiques des composés seront discutées en interprétant la valeur et le signe de la susceptibilité magnétique.

#### ✓ Le diamagnétisme.

Les molécules diamagnétiques acquièrent une très faible aimantation opposée au champ magnétique  $\vec{H}$  appliqué. Cette magnétisation n'est pas due à l'interaction du champ magnétique appliqué avec un quelconque moment magnétique puisqu'il est nul pour un tel matériau, mais avec le cortège électronique.

Cette aimantation disparaît dès que le champ  $\vec{H}$  s'annule. Le diamagnétisme est tout de même une propriété fondamentale de la matière du fait qu'il est toujours présent dans toute entité chimique lorsqu'un champ magnétique extérieur lui est appliqué. Elle est négative, faible et constante pour un système donné. Elle peut être calculée à l'aide des tables de Pascal.

Pour les systèmes moléculaires, elle peut être estimée à partir de la relation:

$$\chi^{\text{Dia}} = K.M.10^{-6} \text{ (cm}^3.\text{mol}^{-1}\text{)} \quad (2)$$

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

### ✓ Le Paramagnétisme.

Le paramagnétisme est né du moment magnétique dû à la rotation des électrons autour du noyau (moment orbital :  $L$ ) et du moment magnétique dû à la rotation des électrons sur eux-mêmes (moment de spin :  $S$ ). Il est donc la propriété qu'ont les ions ou molécules ayant des électrons non appariés. Les molécules paramagnétiques acquièrent une forte aimantation orientée dans le même sens que le champ qui leur est appliqué. Ces composés ont un moment magnétique permanent.

En l'absence d'interactions entre les spins et de contribution orbitale, la susceptibilité magnétique d'un composé paramagnétique varie inversement en fonction de la température suivant la loi de *Curie* :

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (3)$$

Où ( $C$ ) est la constante de Curie définie par :

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{3k} \quad (4)$$

Où  $g$  est le facteur gyromagnétique,  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr et  $k$  la constante de Boltzmann.

Cette dépendance s'explique par le fait qu'en présence de champ magnétique, les moments magnétiques s'orientent dans le même sens que le champ magnétique appliqué tandis que l'agitation thermique s'oppose toujours à cet ordre.

Un système paramagnétique répondant à la loi de *Curie* se reconnaît aussi par un produit  $\chi.T$  constant. Cette constante n'est rien d'autre que celle de Curie.

Dans la matière, il existe généralement une interaction entre moments magnétiques. Cette interaction a une conséquence sur la susceptibilité magnétique du matériau. Ainsi, la variation

de  $\chi$  avec la température n'est plus décrite par la loi de Curie, mais par la relation de Curie-Weiss où  $T$  est remplacé par  $T - \Theta$  :

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (5)$$

La constante de Weiss  $\Theta$  s'exprime en kelvin et est intrinsèque au matériau.

Cette constante ( $\Theta$ ) peut être déterminée graphiquement. Elle correspond à l'abscisse du point dont l'ordonnée est nulle sur la courbe représentative de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. Sa valeur et surtout son signe fournissent des indications capitales sur la nature des interactions. Si  $\Theta$  est positive, les interactions entre les spins des différents ions métalliques sont dites ferromagnétiques, tandis que si elle est négative, elles sont dites antiferromagnétiques.

Il faut, cependant, signaler qu'il existe des matériaux dans lesquels règne une interaction antiferromagnétique avec des spins individuels différents. Le moment magnétique total est donc non nul. Ce matériau présente une aimantation spontanée en l'absence du champ magnétique extérieur. Une telle interaction est dite ferrimagnétique.

#### • Approche quantique du magnétisme

Elle est basée sur la quantification des niveaux d'énergie. Les propriétés magnétiques dépendent du niveau peuplé. Un composé est dit diamagnétique si le niveau peuplé est caractérisé par un moment de spin et un moment orbitaire nul.

Il est paramagnétique si l'état de spin ou/et d'orbitale est (sont) différent(s) de zéro.

Pour les composés polymétalliques, les propriétés sont décrites par un Hamiltonien phénoménologique  $\hat{H}$ .  $\hat{H}$  Ce dernier est donné dans le cas de deux centres magnétiques en interaction par:

$$\hat{H} = \hat{H}_{Ze} + \hat{H}_{Ech} = \beta g \hat{S} \vec{H} - 2J \hat{S}_A \hat{S}_B \quad (6)$$

Où  $\beta$  est le magnéton de Bohr,  $g$  le rapport gyromagnétique de l'électron et  $\hat{S}$  l'opérateur moment de spin représente également la somme de tous les moments de spin individuels des sites magnétiques.

L'hamiltonien de Zeeman ( $\hat{H}_{Ze}$ ) suit l'interaction entre le spin total ( $S = S_A + S_B$ ) et le champ magnétique. L'hamiltonien dit d'échange ( $\hat{H}_{Ech}$ ) est relatif aux interactions entre les spins individuels des centres magnétiques.

Le signe de la constante de couplage ou constante d'échange  $J$  indique la nature des interactions entre les deux sites magnétiques A et B de spins respectifs  $S_A$  et  $S_B$ .

Si  $J$  est positive, les interactions sont de type ferromagnétique [76, 77] (figure 3).

Si  $J$  est négative, les interactions sont de type antiferromagnétique [77, 78] (Figure 3).

Le système obéit à la loi de Curie si  $J = 0$ .

Prenons le cas d'un complexe dinucléaire Cu(II) :  $S_1 = S_2 = 1/2$  : L'interaction entre les deux centres Cu(II) est caractérisée par les états  $S_1 + S_2 = 1$  et  $S_1 - S_2 = 0$ .

#### ✓ Ferromagnétisme:

Cette interaction est présente lorsque les orbitales sont orthogonales. Cette disposition des orbitales ne favorise pas un couplage antiparallèle entre les spins. L'état,  $S = S_1 + S_2 = 1$ , est donc l'état fondamental. L'état excité correspond à  $S = S_1 - S_2 = 0$ . La constante d'échange (ou de couplage) est donnée par  $J = E(S=0) - E(S=1)$  est positive.

#### ✓ Antiferromagnétisme:

Cette interaction est favorisée par un recouvrement entre les orbitales. Elle favorise un couplage antiparallèle entre les spins. Cet état ( $S = S_1 - S_2 = 0$ ) représente l'état fondamental tandis que l'état excité est celui de  $S = S_1 + S_2 = 1$ .

La constante de couplage  $J = E(S=0) - E(S=1)$  est négative.

Si les spins sont différents, l'état fondamental  $S = S_1 - S_2 \neq 0$ , on dit que les interactions sont de types ferrimagnétiques.

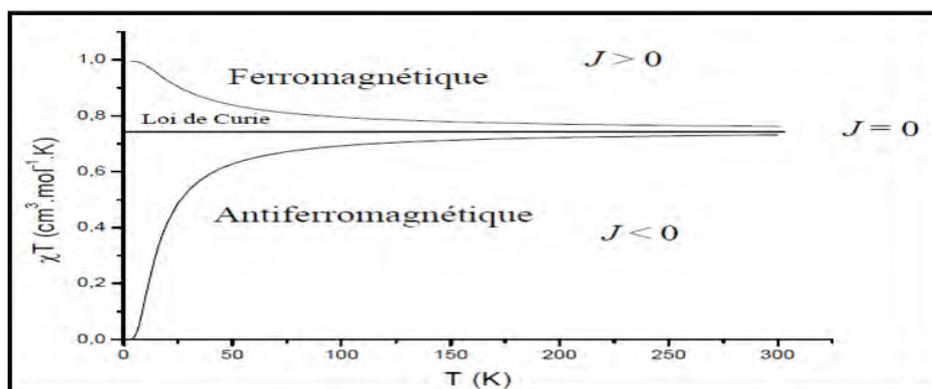


Figure 3 : Variation du produit  $\chi \cdot T$  en fonction de la température pour deux spins  $1/2$  couplés

### I.3.3. Quelques applications industrielles et médicales des métaux de transition

#### I.3.3.1. Métaux de transition comme éléments essentiels en médecine.

Sous l'angle de la médecine moderne, les métaux de transition sont étudiés suivant deux axes:

On peut d'abord s'intéresser à leur rôle en tant qu'éléments essentiels pour le bon fonctionnement des organismes vivants. Plusieurs ions métalliques participent à des processus biologiques. Parmi eux, on peut citer le Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Fe, Mo et Cd. Malgré leurs faibles quantités dans les organismes, ils sont qualifiés d'éléments essentiels de par leurs rôles. Une carence ou une déficience de ces métaux entraîne des dysfonctionnements au niveau de l'organisme et donne naissance à certaines pathologies [78].

Ensuite, ces métaux sont étudiés en tant qu'oligoéléments par les nutritionnistes. Ils sont utilisés comme additifs alimentaires. Leur toxicité est aussi un sujet fortement étudié.

Ils sont aussi étudiés en chimiothérapie et dans la technologie médicale pour le diagnostic et l'exploration [78]. La carence en cet élément est donc la cause indirecte de l'anémie qui est souvent due à la diminution de l'hémoglobine du sang. La quantité moyenne de zinc contenue dans l'organisme pour un adulte est d'environ 2 g ; et pour un apport journalier de 15 à 20 mg, seule la moitié est absorbée pour maintenir cet équilibre [78].

Environ 30% de ce zinc réside dans la peau et les os. Une carence en zinc engendre un retard de croissance, une atrophie testiculaire, des lésions de la peau, un manque d'appétit et des chutes de cheveux [78]. La concentration en cuivre est plus importante dans le cerveau et le cœur que dans n'importe quel autre tissu excepté les organes dans lesquels il est stocké comme métallothionein et libéré comme ceruloplasmin [79] ou sous forme de complexe avec l'albumine. La grande activité métabolique du cœur et du cerveau nécessite une grande quantité de métalloenzyme de cuivre. Une déficience en cuivre causerait des maladies nerveuses chez les enfants, une anémie (puisque le cytochrome oxydase est impliqué dans la formation du sang).

De la même manière l'organisme serait en situation d'intoxication en cas de présence excessive de métaux de transition en son sein.

La chimie bioinorganique peut contribuer à désintoxiquer l'organisme en cas de contamination en métaux essentiels et à restaurer le taux normal [80]. Une des méthodes proposées par la chimie bioinorganique est la chélation-thérapie qui consiste à administrer un agent chélatant spécifique-métal comme médicament pour complexer et faciliter l'excrétion de l'excès de l'élément [78]. Le siderophore desferrioxamine, un polypeptide ayant une grande

affinité pour les ions fer(III) et non pour les autres métaux, est un exemple d'agent chélatant utilisé pour traiter l'intoxication en fer [81].

### **I.3.3.2. Métaux de transition comme oligo-élément en médecine.**

Gabriel Bertrand (1867-1962), chimiste et biologiste français, a mis en lumière, au début du XX<sup>ème</sup> siècle, le rôle des biocatalyseurs. Il crée, et donne un sens au terme « oligo-élément ». Pour lui, les oligo-éléments essentiels doivent répondre aux critères suivants:

Ils doivent être présents, à une concentration peu variable, dans les tissus d'un organisme.

Ils provoquent, par leur absence, des anomalies structurelles et physiologiques de façon similaire dans plusieurs espèces.

Ils doivent pouvoir prévenir ou corriger ces troubles par leur seule présence.

Tous les métaux de transition sont cités parmi cette classe d'élément : le fer, le cobalt, le zinc, le manganèse, le cuivre etc [81].

Reprenant les travaux de Bertrand, dès 1932, le Dr Jacques Ménétrier définit une méthode thérapeutique qui bouscule les principes de la médecine officielle : l'oligothérapie. Cette méthode ne s'attaque pas aux symptômes, mais aux causes tissulaires et métaboliques des maladies. Elle donne une signature thérapeutique pour chaque métal et association de métaux de transition.

Ainsi, le cuivre (Cu) s'attaque en particulier aux maladies infectieuses microbiennes aiguës, chroniques et virales telle que la grippe. Cet élément chimique est prescrit également contre les maladies inflammatoires. Selon les résultats d'une recherche récente, le défaut chronique de cuivre causerait la faiblesse des artères et l'agrandissement du cœur qui pourraient s'expliquer par la diminution de la quantité de ces neurotransmetteurs [82].

Le cobalt (Co) est indiqué contre les migraines, les palpitations et les artérites de jambes, où son action sur la douleur est particulièrement intéressante. Il agit également sur le facteur nerveux dans le cas d'une hypertension. Il a un effet sur les spasmes artériels, et particulièrement sur le phénomène du doigt mort [87].

Le manganèse (Mn) peut être utilisé en tant que modificateur de terrain (ou diathèse) dans les états arthritiques et les allergies franches : urticaires et œdèmes de Quincke, migraines vraies, asthme essentiel. Il est toute de même déconseillé en cas de tuberculose et d'infections pulmonaires [30, 80, 83].

Le zinc (Zn) intervient dans tous les métabolismes et dans la synthèse des acides nucléiques. Il est indispensable dans tout ce qui implique une duplication des cellules - fertilité, croissance, immunité, cicatrisation. Sa carence se manifeste par des ongles cassants, une vulnérabilité accrue aux infections [84–86].

Le nickel (Ni) est utilisé dans les troubles du foie et du pancréas. Le fer (Fe) est l'élément le plus impliqué dans les systèmes vivants. Il est essentiel pour de multiples formes de vie (animaux, plantes, bactéries). Cet élément est prescrit en cas d'anémie ferriprive et hypochrome, de convalescence, de problème de croissance, de règles anormales, de rhumatisme inflammatoires et arthritisme etc [79].

Il ressort clairement que les éléments de transition, pris individuellement, jouent un rôle capital pour l'épanouissement de l'organisme humain en particulier. Des recherches plus poussées dans ce domaine ont montré que des associations de métaux de transition du type Mn-Cu ; Mn-Cu-Co ; Ni-Co révèlent de nouvelles propriétés thérapeutiques. Ils sont essentiellement administrés en tant que modificateur de terrain pour certaines maladies. Par exemple:

Le manganèse-cuivre (Mn-Cu) est indiqué dans le cas de : Rhino-pharyngites, otites, sinusites à répétition, phénomènes tubaires, coqueluche, bronchite chronique, fragilité respiratoire chronique, asthme sur terrain bronchitique, réactions lymphatiques du type adénites...tandis que le complexe Mn-Cu-Co peut être administré dans toutes les formes d'anémies : post-grippales, post-infectieuses, hypochromes, de la grossesse, de la croissance, de la puberté, de la convalescence. Ce complexe accélère la réparation de la formule sanguine, et favorise l'autodéfense organique ; alors que le complexe Ni-Co est pris en cas de: ballonnement, lourdeur digestive, somnolence.

Ceci justifie en grande partie l'option de bon nombre de chimistes de coordination organique de nos jours, d'essayer de synthétiser des complexes hétéro multi nucléaire. De tels complexes peuvent être considérés comme une source d'association spécifique de métaux de transition : Mn-Cu ; Mn-Cu-Co ; Ni-Co [21, 88–93].

### **I.3.3.3. Quelques applications industrielles des métaux de transition.**

Les métaux de transition sont maintenant très utilisés sous forme de complexe à forte valeur ajoutée en industrie pharmaceutique avec, entre autres, l'utilisation des modèles de complexes de fer, de zinc comme des additifs alimentaires, de manganèse telle que la MnSOD produite comme enzyme pour détruire l'oxygène nocive dans l'organisme etc.

Le sulfate de cuivre est utilisé dans les fongicides, les insecticides et les additifs pour les sols. L'oxyde de cuivre sert dans les peintures pour bois et protège contre la rouille. Le cristal de cuivre est un composant des lentilles et sert dans la radiologie pour la détection de petites tumeurs.

L'alliage nickel-cuivre est hautement résistant à la corrosion et utilisé dans les moteurs marins et dans l'industrie chimique. L'alliage nickel-titane est utilisé dans le domaine de la robotique.

Le manganèse est aussi un oligo-élément très important pour beaucoup de plantes, et indispensable à l'efficacité de la vitamine B1 [93].

L'objectif de ce travail est de synthétiser puis caractériser des ligands à base de Schiff contenant un fragment de pyridine, de pyrrole et de furane ainsi que leurs complexes avec des métaux de transition. Un complexe hétérotrinucléaire de type 3d/K est aussi exploré. L'intérêt porté sur ces types de complexes réside surtout dans l'apparition de propriétés physico chimiques remarquables observées.

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé **cinq (5)** ligands à base de Schiff par une réaction de condensation entre un aldéhyde ou une cétone et un dérivé hydrazino. Les ligands sont:

- ✓ ((E)-1-(pyridin-2-yl)-2-(pyridin-2-ylméthylène) hydrazine) (HLA)
- ✓ (E)-1-(pyridin-2-yl)-2-(1-(pyridin-2-yl)éthylidène)hydrazine (HLB)
- ✓ (E)-N<sup>2</sup>-(thiophen-2-ylméthylène) isonicotinohydrazide (HLC)
- ✓ N<sup>2</sup>-[phényl (pyridin-2-yl)méthylidène]pyridine-4-carbohydrazide (HLD)
- ✓ (E)-N<sup>2</sup>-(furan-2-ylméthylène) nicotinohydrazide (HLE)

Ils sont caractérisés par différentes techniques spectroscopiques à savoir l'infrarouge, les RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C ainsi que le <sup>13</sup>C DEPT 135. Ces ligands sont ensuite utilisés pour la préparation de nouveaux complexes mononucléaires de métaux de transition. Ces complexes sont identifiés par différentes méthodes tels que l'IR, l'analyse élémentaire, l'UV-visible, le magnétisme, la conductivité molaire et la DRX.

Enfin un métalloligand de nickel (II) ou complexe [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O) est isolé pour synthétiser un complexe hétéropolynucléaire de formule brute [Ni(L)K(L)Ni]·(SCN) contenant un fragment salen et des ions métalliques différents. Ils sont caractérisés par différentes méthodes usuelles et leurs structures sont élucidées par la diffraction des rayons X (DRX).

# **PARTIE EXPÉRIMENTALE ET INSTRUMENTATION**

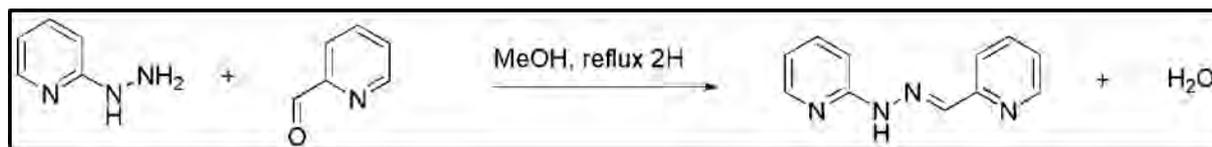
## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE ET INSTRUMENTATION

### II.1. PARTIE EXPÉRIMENTALE

#### II.1.1. Préparation des ligands

##### II.1.1.1 Synthèse du ligand ((E)-1-(pyridin-2-yl)-2-(pyridin-2-ylméthylène)hydrazine) (HLA)

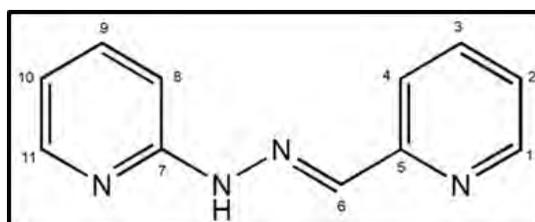
###### ➤ Schéma réactionnel



###### ➤ Mode opératoire

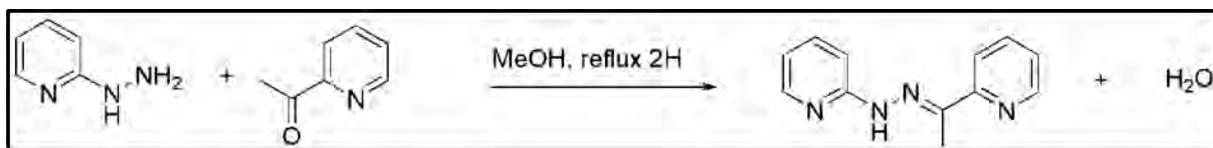
Dissoudre (1,0913 g ; 10 mmol) de 2-hydrazinopyridine dans un ballon contenant 25 mL de méthanol. Ajouter (1,0711 g ; 10 mmol) de 2-pyridinecarbaldehyde puis porter à reflux la solution jaune obtenue pendant deux heures. Evaporer à sec la solution jaune pour récupérer le produit pâteux. Toutes les mesures sont faites à partir de cette pâte.

- **Masse molaire** (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>) = 207,11 g/mol
- **Rendement** : 95 %
- **Solubilité** : EtOH, MeOH, CHCl<sub>3</sub>, DMSO
- **IR** (ν en cm<sup>-1</sup>): 3204 (N-H) ; 1635 (C=N) ; 2985,51-3172 (C-H).
- **RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, δ en ppm): 11,15 (1H, S, NH-N) ; 9,25 (1H, S, CH=N) ; [6,79-8,76] (8H, m, H pyridinique).
- **RMN <sup>13</sup>C - J-modulé** (DMSO-d<sub>6</sub>, δ en ppm) : 156,660 (C5) ; 154,257 (C7) ; 149,18 (C1) ; 147,789 (C11) ; 139,164 (C6) ; 137,989 (C9) ; 136,482 (C3) ; 122,878 (C2) ; 118,810 (C4) ; 115,528 (C10) ; 106,500 (C8).



### II.1.1.2 Synthèse du ligand (E)-1-(pyridin-2-yl)-2-(1-(pyridin-2-yl)éthylidène)hydrazine (HL<sub>B</sub>)

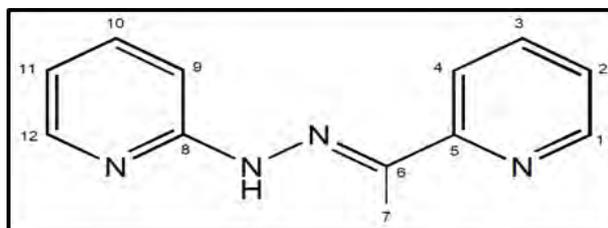
#### ➤ Schéma réactionnel



#### ➤ Mode opératoire

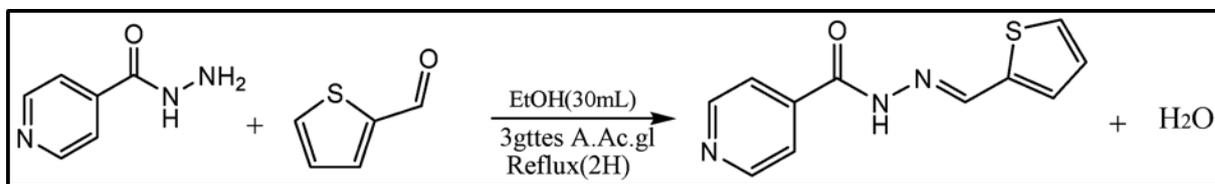
Dissoudre (2,68 g ; 25 mmol) de 2-hydrazinopyridine dans un ballon contenant 10 mL de MeOH. Ajouter (0,303 g ; 25 mmol) de 2-acétylpyridine puis porter à reflux la solution jaune pendant deux heures. Laisser refroidir cette solution jaune à température ambiante pendant une nuit, il apparait un précipité jaune récupéré par filtration puis lavé et séché avec de l'éther 2x10 mL.

- **Masse molaire** (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>) : 221,11 g/mol
- **Rendement** : 80 %
- **Point de fusion** : 54 °C
- **Solubilité** : MeOH, EtOH, CH<sub>3</sub>CN, DMSO, DMF
- **IR**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) : 3230 (N-H) ; 1650 (C=N)imine ; 1427 (C=N)py ; 1081 (N-N).
- **RMN <sup>1</sup>H** (CH<sub>3</sub>CN-d<sub>6</sub>,  $\delta$  en ppm) : 8,57 (1H, S, NH-N) ; [6,63-8,66] (8H, m, H pyridiniques et benzéniques) ; 2,45 (3H, S, CH<sub>3</sub>)
- **RMN <sup>13</sup>C** (CH<sub>3</sub>CN-d<sub>6</sub>,  $\delta$  en ppm) : 158,45 (C8) ; 156,80 (C5) ; 148,60 (C6) ; 147,80 (C1) ; 145,59 (C12) ; 138,21 (C3, C10) ; 123,80 (C2) ; 123,22 (C4) ; 115,67 (C11) ; 110,65 (C9) ; 16,65 (C7).



### II.1.1.3 Synthèse du ligand (E)-N'-(thiophèn-2-ylméthylène) isonicotinohydrazide (HL<sub>C</sub>)

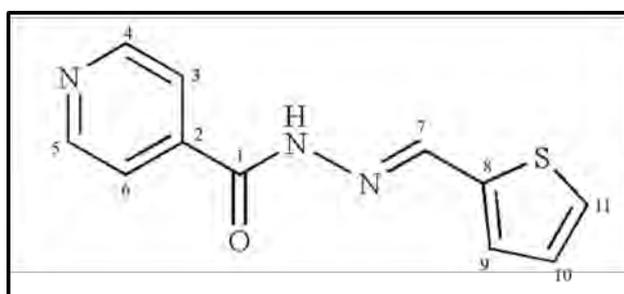
#### ➤ Schéma réactionnel



#### ➤ Mode opératoire

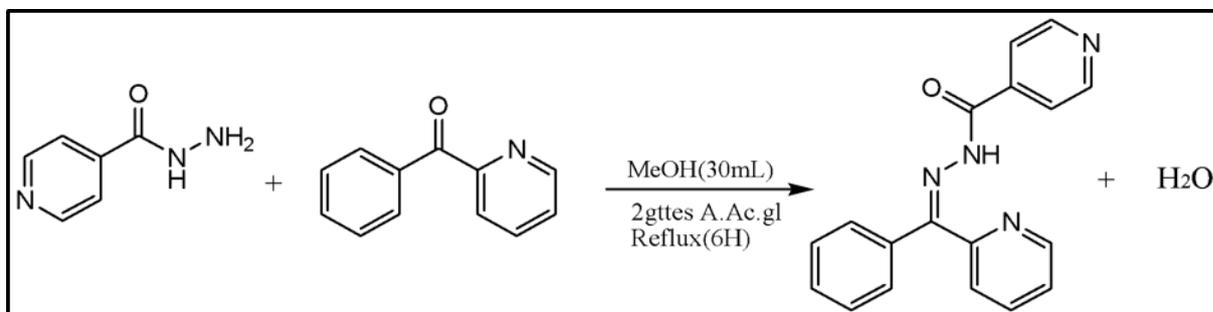
Dissoudre (1 g ; 7,28 mmol) d'isonicotinique hydrazide dans 15 mL d'éthanol absolu, ajouter (0,8174 g ; 7,28 mmol) de 2-thiophènecarboxaldéhyde préalablement dissout dans un minimum d'éthanol et quelques gouttes d'acide acétique glaciale. La solution brune obtenue est portée à reflux pendant 2 heures. Il apparait un précipité jaune récupéré par filtration puis lavé avec de l'éther avant d'être séché dans un dessiccateur contenant du P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

- **Masse collectée** : 1,2735 g
- **Masse molaire** (C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>SO): 231 g.mol<sup>-1</sup>
- **Rendement** : 75,60 %
- **Point de fusion** : 230 °C
- **Solubilité** : MeOH, CHCl<sub>3</sub>, DMSO
- **IR** (ν en cm<sup>-1</sup>): 3210 (N-H) ; 1661 (C=O) ; 1593-1416 (C=N) ; (C=C): 997 (N-N).
- **RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, δ en ppm): 8,6 (1H, S, NH-N) ; 8,8 (1H, S, CH=N) ; [7,1-8,2] (7H, m, CH<sub>aromatique</sub>).
- **RMN <sup>13</sup>C – DEPT 135** (DMSO-d<sub>6</sub>, δ en ppm) : 162,84(C1) ; 138,39 (C2) ; 131,35 (C3) ; 145,03 (C4) ; 145,03 (C5) ; 131,35 (C6) ; 149,70 (C7) ; 141,131 (C8) ; 123,83 (C9) ; 127,35 (C10) ; 129,39 (C11).



### II.1.1.4 Synthèse du ligand N'-[phényl (pyridin-2-yl)méthylidène]pyridine-4-carbohydrazide (HL<sub>D</sub>)

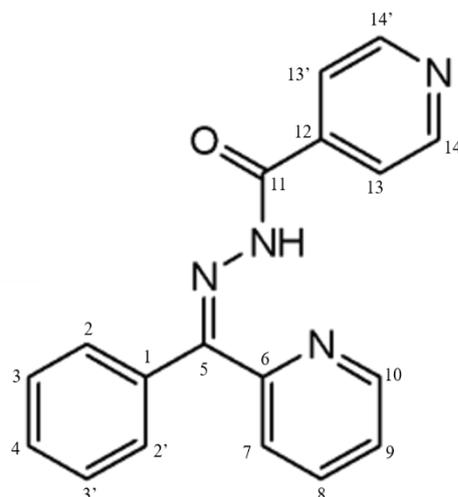
#### ➤ Schéma réactionnel



#### ➤ Mode opératoire

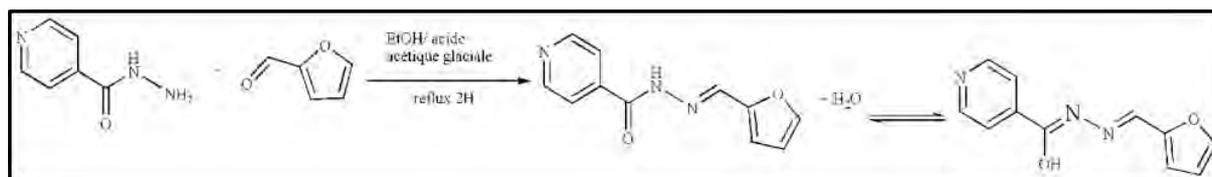
Dissoudre (1g ; 7,292 mmol) de l'isonicotinique hydrazide (pyridine-4-carbohydrazide) dans un ballon contenant 10 ml de méthanol, ajouter (1,33 g ; 7,292 mmol) de phényl(pyridin-2-yl)méthanone dissout dans un minimum de méthanol et 2 gouttes d'acide acétique glacial. Après un chauffage à reflux de 3 heures, le précipité jaune est filtré puis lavé avec de l'éther avant d'être séché dans un dessiccateur contenant du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

- **Masse collectée** : 1,9285 g
- **Masse molaire** (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O) : 302 g.mol<sup>-1</sup>
- **Rendement** : 87,48 %
- **Point de fusion** : 190°C
- **Solubilité** : EtOH, DMSO
- **IR** (ν en cm<sup>-1</sup>) : 1726 (C=O); 1698 (C=N); 1515-1463 (C=N) et (C=C) (cycles aromatiques); 995 (N-N) .
- **RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, δ en ppm) : 8,82 (1H, S, NH-N) ; [7,44-7,87] (11H, m, CH<sub>aromatique</sub>).
- **RMN <sup>13</sup>C – DEPT 135** (DMSO-d<sub>6</sub>, δ en ppm) : 137,40 (C1) ; 128,49 (C2, C2') ; 129,39 (C3,C3') ; 129,50 (C4) ; 152,97 (C5) ; 149,27 (C6) ; 124,68 (C7) ; 137,88 (C8) ; 127,22 (C9) ; 147,86 (C10) ; 162,48 (C11) ; 140,99 (C12) ; 121,28 (C13, C13') ; 150,78 (C14,C14').



### II.1.1.5 Synthèse du ligand (E)-N'-(furan-2-ylmethylene) nicotinohydrazide (HLE)

#### ➤ Schéma réactionnel

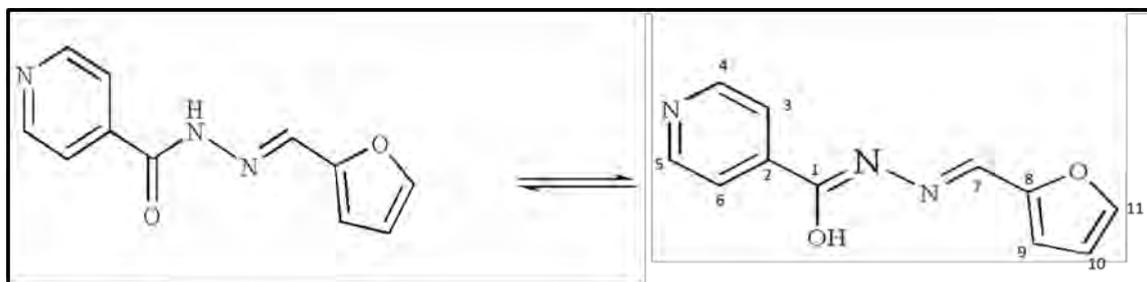


#### ➤ Mode opératoire

Dissoudre (1 g ; 7,28 mmol) de isonicotinique hydrazide dans un ballon contenant 15 mL d'éthanol absolu, ajouter (0,698 g ; 7,28 mmol) de 2-furancarbaldehyde et quelques gouttes d'acide acétique glacial. Après 2 heures de chauffage à reflux, il apparaît un précipité jaune récupéré par filtré puis lavé avec de l'éther avant d'être séché dans un dessiccateur contenant du P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

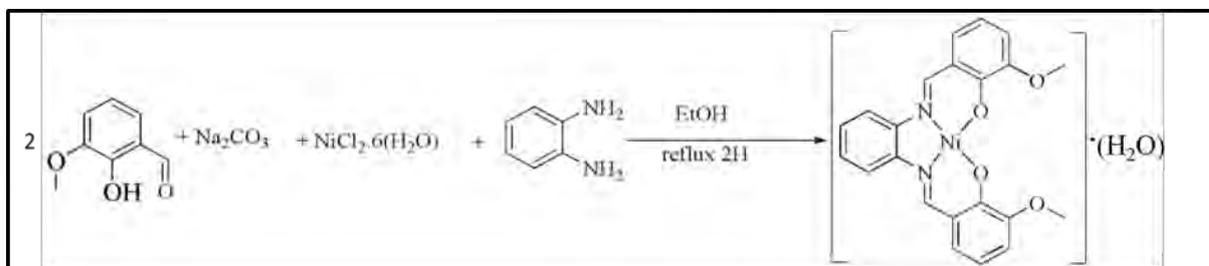
- **Masse collectée** : 1,4328 g
- **Masse molaire** (C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>): 215,21g.mol<sup>-1</sup>
- **Rendement** : 91,30 %
- **Point de fusion** : 180°C
- **Solubilité** : EtOH, DMSO
- **IR** (ν en cm<sup>-1</sup>) : 1675 (C=O) ; 1645 (C=N) ; 1546-1417 (C=N) et (C=C) (cycles aromatiques) ; 939 (N-N).
- **RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, δ en ppm) : 11,95(1H iminol) ; 9,05(1H, S, CH-N<sub>iminique</sub>) ; [8,77-6,66] (11H, m, CH<sub>aromatique</sub>).

- RMN <sup>13</sup>C – DEPT 135 (DMSO-d<sub>6</sub>, δ en ppm) : 148,51 (C1) ; 129,10 (C2) ; 138,09 (C3) ; 123,60 (C4) ; 145,40 (C5) ; absence de (C6) ; 152,28 (C7) ; 149,22 (C8) ; 113,99 (C9) ; 112,24 (C10) ; 135,39 (C11).



### II.1.1.6 Synthèse du métalloligand [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O)

#### ➤ Schéma réactionnel



#### ➤ Mode opératoire

Dissoudre (1,5205 g ; 10 mmol) d'o-vanilline dans 40 mL d'éthanol, ajouter 5 mL d'une solution aqueuse de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,2 g ; 2 mmol), 10 mL d'une solution éthanolique contenant (0,237 g ; 10 mmol) de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O et le mélange est porté à reflux pendant trente minutes. Ajouter à cette suspension verte du 1,2-diaminobenzène (0,54 g ; 5 mmol) dissous dans un minimum d'éthanol puis continuer le chauffage à reflux pendant deux heures. Il apparait un précipité marron récupéré par filtration puis lavé avec de l'éther (2x10 mL) puis séché à l'air libre.

- Rendement: 80 %
- Point de fusion: 245 °C
- Solubilité: DMSO et DMF
- IR (cm<sup>-1</sup>): ν(O-H) = 3373 ; ν(C=N)imine = 1605 ; ν(C-O)ph = 1227.
- UV-visible (λ, nm) : 511
- Conductance Λ (S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>) = 10 ; Après 15 jours Λ = 12
- Magnétisme (μB) : (diamagnétique)

## II.1.2. Préparation des complexes

### II.1.2.1. Synthèse des complexes dérivant de ((E)-1-(pyridin-2-yl)-2-(pyridin-2-ylméthylène) hydrazine) (HL<sub>A</sub>)

Dissoudre (1 mmol) de MX<sub>2</sub>·n(H<sub>2</sub>O) [MnCl<sub>2</sub>·4(H<sub>2</sub>O) ou Zn(OAc)<sub>2</sub>·2(H<sub>2</sub>O)] dans un ballon contenant 5 mL de MeOH. Ajouter (0,2 g ; 1 mmol) d'une solution méthanolique de HL<sub>A</sub>, agiter le mélange pendant deux heures puis filtrer et laisser la solution obtenue à évaporation lente. Au bout d'une semaine les complexes de manganèse et de zinc donnent des cristaux appropriés à l'analyse par la DRX sur monocristal.

La température de fusion (°C), la couleur et l'aspect des complexes et le rendement (%) des réactions sont enregistrés dans le **tableau 2**.

**Tableau 2 : Température de fusion, couleur, aspect et rendement des complexes de HL<sub>A</sub>**

Sels métalliques	Complexes	PF(°)	Rdt	Aspect et couleur
MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	[Mn(HL <sub>A</sub> )Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (A1)	>280	80%	Cristaux oranges
Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	[Zn(HL <sub>A</sub> )(OAc) <sub>2</sub> ]·3(H <sub>2</sub> O) (A2)	>280	85%	Cristaux jaunes

### II.1.2.2. Synthèse des complexes dérivant de (E)-1-(pyridin-2-yl)-2-(1-(pyridin-2-yl)éthylidène)hydrazine (HL<sub>B</sub>)

Dissoudre (1 mmol) de MX<sub>2</sub>·n(H<sub>2</sub>O) [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4(H<sub>2</sub>O) ou Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6(H<sub>2</sub>O)] dans un ballon contenant 5 mL de MeOH. Ajouter (0,22 g ; 1 mmol) d'une solution méthanolique de HL<sub>B</sub>. Agiter à température ambiante la solution obtenue pendant deux heures, filtrer puis laisser la solution obtenue à évaporation lente. Au bout d'une semaine les complexes de cuivre et de manganèse, donnent des monocristaux appropriés à l'analyse par la DRX.

La température de fusion (°C), la couleur et l'aspect des complexes et le rendement (%) des réactions sont enregistrés dans le **tableau 3**.

**Tableau 3 : Température de fusion, couleur et rendement des complexes de HL<sub>B</sub>**

Sels métalliques	Complexes	PF(°)	Rdt	Aspect et couleur
Mn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	[Mn(HL <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> ]·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>B1</b> )	>280	75%	Cristaux oranges
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	[Cu(HL <sub>B</sub> )(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)]·(NO <sub>3</sub> ) ( <b>B2</b> )	>280	50%	Cristaux verts

### II.1.2.3. Synthèse des complexes dérivant de (E)-N'-(thiophèn-2-ylméthylène)isonicotinohydrazide (HL<sub>C</sub>)

Dissoudre (1 mmol) de MX<sub>2</sub>·n(H<sub>2</sub>O) [M = Co, Ni, Zn, Cu ; X = OAc, Cl] dans un ballon contenant 5 mL de MeOH. Ajouter (0,231 g ; 1 mmol) d'une solution méthanolique de HL<sub>C</sub>. Porter à reflux la solution obtenue pendant deux heures, filtrer puis laisser la solution obtenue à évaporation lente. Au bout de quelques jours le complexe de zinc donne des monocristaux appropriés à l'analyse par la DRX tandis que ceux de cobalt, de nickel et de cuivre sont sous formes de poudres. La nature, la couleur du composé solide obtenu, le rendement de la réaction et la température de fusion de chaque complexe sont consignés dans le **tableau 4**.

**Tableau 4 : Rendement, point de fusion et couleur des complexes du ligand HL<sub>C</sub>**

Sel métallique	Complexe	Rendement	Aspect et Couleur	PF(°C)
Co(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	[Co(HL <sub>C</sub> ) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ] ( <b>C1</b> )	58%	Poudre Vert clair	>250°C
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	[Ni(HL <sub>C</sub> ) <sub>2</sub> ]·2Cl ( <b>C2</b> )	53%	Poudre orange	>250°C
Cu(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	[Cu(HL <sub>C</sub> ) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ] ( <b>C3</b> )	75%	Poudre jaune	>250°C
ZnCl <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	[Zn(L <sub>C</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>C4</b> )	70	Cristaux jaunes	>250°C

#### II.1.2.4. Synthèse des complexes dérivant de N'-[phényl (pyridin-2-yl)méthylidène]pyridine-4-carbohydrazide (HL<sub>D</sub>)

Dissoudre (1 mmol) de MCl<sub>2</sub>·n(H<sub>2</sub>O) [M = Ni, Zn, Cu] dans un ballon contenant 5 mL de MeOH. Ajouter (0,302 g ; 1 mmol) d'une solution méthanolique de HL<sub>D</sub>. Porter à reflux la solution obtenue pendant deux heures, filtrer puis laisser la solution obtenue à évaporation lente. Au bout de deux semaines le complexe de zinc donne des monocristaux appropriés à l'analyse par la DRX tandis que ceux de nickel et de cuivre sont sous formes de poudres. La nature, la couleur du composé solide obtenu, le rendement de la réaction et la température de fusion de chaque complexe sont consignés dans le **tableau 5**.

**Tableau 5 : Rendement, point de fusion et couleur des complexes du ligand HL<sub>D</sub>**

Sel métallique	Complexe	Rendement	Aspect et Couleur	PF(°C)
CuCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	[Cu(HL <sub>D</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( <b>D1</b> )	55 %	Poudre rouge brique	> 260
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	[Ni(HL <sub>D</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( <b>D2</b> )	81 %	Poudre rouge	> 260
ZnCl <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	[ZnCl <sub>2</sub> (HL <sub>D</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>D3</b> )	78%	Cristaux jaunes	> 260

#### II.1.2.5. Synthèse des complexes dérivant de (E)-N'-(furan-2-ylméthylène) nicotinohydrazide (HL<sub>E</sub>)

Dissoudre (1 mmol) de MX<sub>2</sub>·n(H<sub>2</sub>O) [M = Ni, Zn, Cu ; X = AOc, Cl] dans un ballon contenant 2 mL de MeOH. Ajouter (0,302 g ; 1 mmol) d'une solution méthanolique de HL<sub>E</sub>. Porter à reflux la solution obtenue pendant deux heures, filtrer puis laisser la solution obtenue à évaporation lente. Au bout de trois semaines les complexes de zinc, de cobalt et de nickel donnent des poudres appropriés aux analyses usuelles pour leur indentification. La nature, la couleur du composé solide obtenu, le rendement de la réaction et la température de fusion de chaque complexe sont consignés dans le **tableau 6**.

Tableau 6 : Rendement, point de fusion et couleur des complexes du ligand HL<sub>E</sub>

Sel métallique	Complexe	Rendement	Aspect et Couleur	PF(°C)
Zn(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	[Zn(HL <sub>E</sub> ) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ] (E1)	50%	Poudre jaune	>250
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	[Ni(HL <sub>E</sub> ) <sub>2</sub> ]·2Cl·(H <sub>2</sub> O) (E2)	48%	Poudre Vert pale	>250
Co(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	[Co(HL <sub>E</sub> ) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ] (E3)	51%	Poudre marron	>250

### II.1.2.6. Synthèse du complexe mixte Ni/K dérivant du métalloligand [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O)

La synthèse de ce complexe se déroule en deux étapes: la première étape consiste à isoler un complexe mononucléaire de nickel (II) appelé métalloligand (**schéma 10**) ensuite dans la seconde étape, le métalloligand réagit avec le KSCN pour générer le complexe mixte Ni-K. (**schéma 11**)

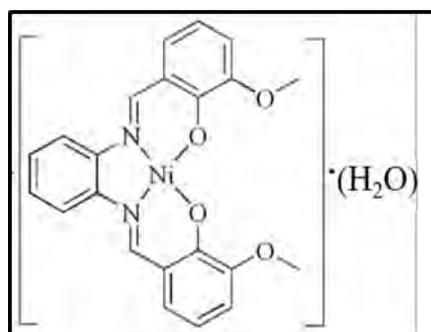


Schéma 10 : métalloligand [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O) [complexe mononucléaire de nickel (II)]

#### ➤ Schéma réactionnel

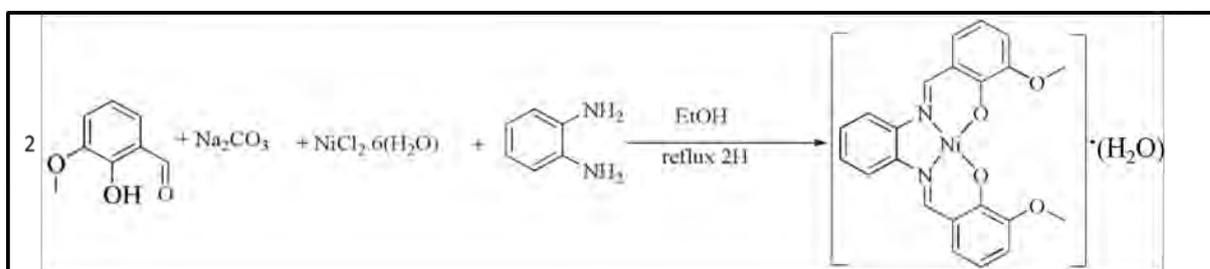


Schéma 11 : mécanisme réactionnel de synthèse du complexe mononucléaire de nickel (II)

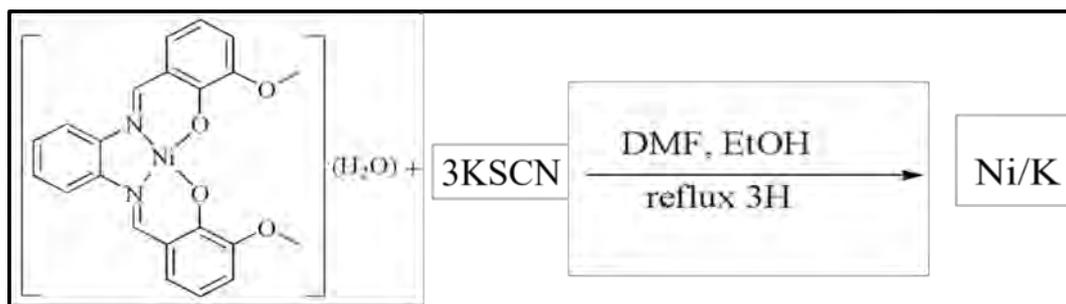


Schéma 12 : mécanisme réactionnel de synthèse du complexe mixte Ni/K

### ➤ Mode opératoire

Introduire (0,0282 g ; 0,25 mmol) du métalloligand dans un ballon contenant un minimum de DMF. A cette suspension on ajoute une solution éthanolique contenant (0,073 g ; 0,75 mmol) de KSCN. La solution résultante est portée à reflux pendant deux heures puis le filtrat récupéré par filtration est laissé à évaporation lente. Au bout de deux semaines le complexe mixte Ni/K donne des cristaux bruns appropriés à la diffraction aux rayons X (schéma 12).

- **Rendement** : 85 %
- **Point de fusion** > 280 °C
- **Solubilité** : DMSO et DMF
- **IR [KBr,  $\nu(\text{cm}^{-1})$ ]**: 2053 (S=C=N), 1606 (C=N), 1584 (C=C), 1545 (C=C), 1463 (C=C), 1440, 1238, 1191, 731.
- **Analyse élémentaire du composé**  $\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{Ni}_2\text{KN}_5\text{O}_8\text{S}$  : [% calculé : C (56,10) ; H (3,77) ; N (7,27) ; S (3,33)] ; [% obtenu : C (56,07) ; H (3,73) ; N (7,22) ; S (3,30)].
- **Conductance**  $\Lambda$  ( $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 65 ;      **Après 15 jours**  $\Lambda$  = 70
- **Magnétisme** ( $\mu\text{B}$ ) : (diamagnétique)

## II.2. INSTRUMENTATION

### ➤ Le point de fusion :

Les températures de fusion des composés sont enregistrées au département de chimie de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar à l'aide d'un appareil Leica VMHB System (banc de Koffler) ou avec un appareil Büchi 530 en utilisant des tubes capillaires. Les prises des points de fusion ont permis de vérifier la pureté des composés obtenus.

### ➤ L'analyse élémentaire :

L'analyse élémentaire est la branche la plus ancienne de la chimie analytique organique. Si le principe de certaines méthodes n'a pas varié depuis plus d'un siècle, deux facteurs ont gouverné l'évolution des techniques :

✓ l'emploi des techniques micro-analytiques

✓ l'automatisation des méthodes

Les prises d'essai sont à l'échelle micro-analytique (1 à 3 µg). La minéralisation du composé organique est plus rapide et les conditions opératoires (telles que chauffage à température élevée, emploi des réactifs agressifs, explosion) sont moins dangereuses.

Actuellement, divers types d'appareils peuvent effectuer sur une même prise d'essai de composé organique, le dosage du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et du soufre. Ceci permet un dosage en série dont la durée est souvent inférieure à 15 minutes.

Les principes généraux de minéralisation pour le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote peuvent être décrits:

Le dosage du carbone et de l'hydrogène.

La substance est brûlée en présence d'oxyde de cuivre dans un courant d'oxygène; le carbone est transformé en CO<sub>2</sub> et l'hydrogène en eau. Les adjuvants comme MnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> et les catalyseurs (AgMnO<sub>4</sub>, CrO<sub>3</sub>) ou de contact (platine, palladium) sont utilisés.

Les produits formés sont dosés par CPG, titrimétrie après réception de CO<sub>2</sub> dans l'hydroxyde de baryum titré.

Le dosage de l'azote peut être effectué par la méthode de Dumas.

C'est la méthode de référence applicable à toutes ses molécules organiques azotées pour le dosage de l'azote. Elle repose sur le principe suivant lequel il y a destruction du composé à

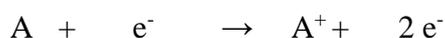
800 °C en présence de l'oxyde de cuivre avec formation de N<sub>2</sub> (gaz) et quelques molécules de N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. L'entraînement des gaz par un courant de CO<sub>2</sub> et le passage sur du cuivre chauffé qui réduit les N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> en N<sub>2</sub> (gaz) (CPG), la mesure du volume de N<sub>2</sub> dégagé après fixation de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O sur absorbants appropriés. Le principe de cette méthode de Dumas a été transposé à l'échelle micro-analytique; elle exige des réactifs très purs, en particulier la pureté du CO<sub>2</sub> et celle de l'oxyde doivent être excellentes.

#### ➤ **La spectrographie de masse :**

La spectrométrie de masse permet la détermination de la masse de la molécule et sa structure par les ions fragments qui se forment. Plusieurs méthodes d'ionisation sont actuellement utilisées suivant l'état physique de l'échantillon. Nous décrirons les deux méthodes d'ionisation utilisées dans nos travaux.

#### ✓ **Impact électronique:**

C'est la méthode la plus ancienne et la plus utilisée. Elle consiste à ioniser par des électrons une molécule A. Celle-ci va donc donner une entité A<sup>+</sup> ayant perdu un électron. A<sup>+</sup> va pouvoir se scinder en plusieurs groupements (chargés + ou non) plus petits, ou bien se réarranger. Le produit est volatilisé dans la chambre d'ionisation, les particules obtenues sont soumises au bombardement électronique et transformées en ions positifs :



Au cours de l'ionisation la quantité d'énergie interne communiquée à la molécule est variable et détermine selon sa valeur, une ou plusieurs réactions de fragmentation. Certains corps sont thermiquement stables et on peut assister à une fragmentation avant l'ionisation ou immédiatement après. Dans de tels cas, le pic correspondant à l'ion moléculaire a, soit une intensité très faible, ou est tout simplement absent. L'ionisation par impact électronique donne des résultats satisfaisants pour les produits en phase gazeuse.

#### ✓ **Ionisation par la méthode FAB (Fast Atom Bombardement ou Bombardement par des atomes rapides):**

La méthode FAB convient pour les composés présentant un certain degré de polarité et qui possèdent un groupement fonctionnel basique ou acide. Les composés à groupement basique sont soumis à une ionisation positive et les composés à groupement acide donnent de meilleurs résultats en mode d'ionisation négative. L'échantillon est bombardé par un faisceau d'atomes rapides d'Ar, Cs, Xe, etc. Les ions sont extraits à l'aide d'un champ d'extraction, accélérés et

analysés par l'analyseur de masse. L'ionisation est effectuée à basse température. La présence d'ions quasi-moléculaires et de fragments caractéristiques permet l'écriture du schéma de fragmentation de certains ions.

Généralement, on fait intervenir une matrice en petite quantité (1–5 %). Elle a d'abord pour rôle de solubiliser le produit mais surtout de transporter l'échantillon dans une chambre possédant un vide poussé (la source d'ions). En favorisant le processus de formation des ions la résolution du spectre devient meilleure. Plusieurs matrices sont utilisées : le glycérol, le thio-glycérol, etc. Il faut cependant noter que l'alcool méta-nitrobenzylique est d'un emploi plus général.

### ➤ **La résonance magnétique nucléaire:**

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique qui utilise les propriétés de résonance des noyaux placés dans un champ magnétique. Le principe consiste d'abord à utiliser un champ magnétique pour orienter les « spins » nucléaires des atomes, et à exciter ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance, ce qui fait basculer certains spins. Après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial, mais ceci n'est pas instantané : cette relaxation dépend d'une composante appelée spin – réseau (interaction des spins avec les autres atomes) et d'une composante spin – spin (interaction entre les spins). Le spin nucléaire se définit comme la résultante des moments cinétiques (rotation sur eux-mêmes) des protons + neutrons (nucléons) d'un atome.

À ce spin nucléaire est associé un nombre quantique. La RMN concerne essentiellement les noyaux avec un nombre de spin impair ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ). Cette méthode permet, à condition de disposer d'une substance parfaitement pure et en quantité suffisante, d'aboutir à la détermination complète des structures avec en particulier la stéréochimie des liaisons entre atomes. L'appareil fonctionne par accumulation successive de spectres individuels qui sont ensuite moyennés afin d'améliorer le rapport signal/bruit. Ceci permet d'obtenir des spectres valables avec de faibles quantités d'échantillon. Le signal d'un proton est caractérisé par son déplacement chimique (en ppm), qui dépend essentiellement de la nature de l'atome qui le porte et des autres substituants portés par ce dernier et les atomes adjacents.

Les nouvelles techniques de résonance magnétique nucléaire permettent de déterminer avec certitude la structure des composés. Nous allons présenter rapidement quelques principes fondamentaux qui sont à la base de ces nouvelles techniques: RMN Impulsionnelle par Transformée de Fourier.

À l'équilibre la résultante  $M$  de tous les moments magnétiques des noyaux identiques est alignée suivant l'axe  $z$  qui porte le champ  $B_0$ . Si on applique un champ de radiofréquence  $B_1$  pendant un temps très court appelé impulsion, le moment global  $M$  va basculer suivant un angle donné  $\alpha$  qui dépend à la fois de l'intensité de  $B_1$  et de l'impulsion  $\tau$  ( $\alpha = \gamma \times B_1 \times \tau$ , où  $\gamma$  est la constante gyromagnétique du noyau considéré). On obtient alors une magnétisation transverse qui subit une précession sous l'effet de  $B_0$  et de la relaxation qui est représentée par une oscillation amortie appelée FID (Free Induction Decay ou Signal de Précession Libre).

Quand on applique à ce signal une transformée de Fourier on obtient le signal RMN en fonction de la fréquence. La séquence de base est constituée d'une impulsion, suivie d'une acquisition du signal et d'un retour à l'état d'équilibre (**figure 4**). La séquence de base est répétée plusieurs fois durant l'expérience de RMN.

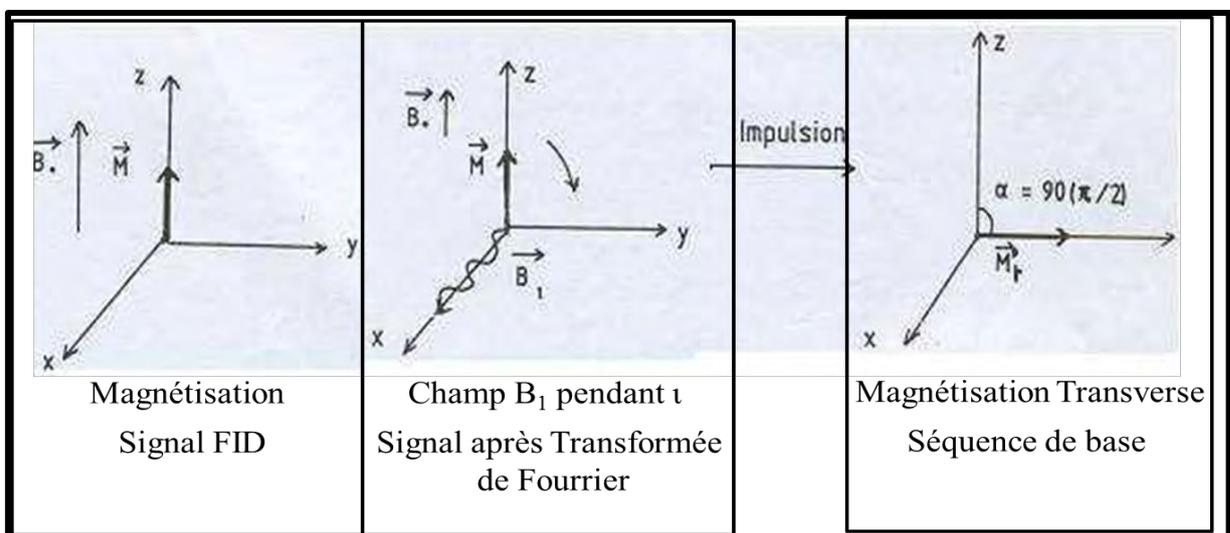


Figure 4 : Distorsion Enhancement by Polarisation Transfert (DEPT)

Cette technique est basée sur un transfert d'aimantation entre deux noyaux présentant des spins non nuls. Pour le couple  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  la séquence impulsionnelle est décrite dans la **figure 5**.

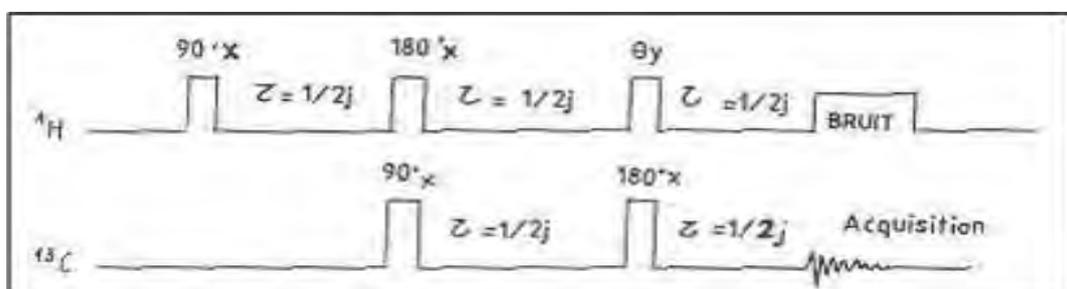
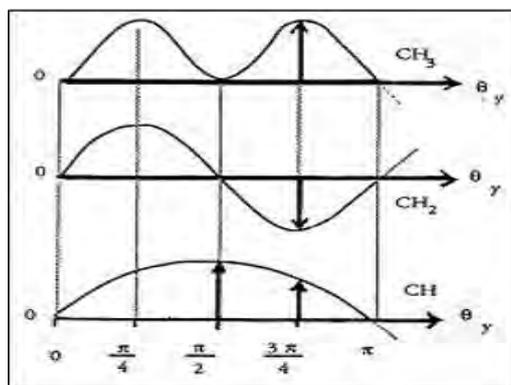


Figure 5 : Transfert d'aimantation lors d'une séquence impulsionnelle des noyaux  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$

Les caractéristiques des signaux du  $^{13}\text{C}$  (amplitude et phase) sont en fonction de la valeur de  $\theta_y$ , ce qui permet de discriminer les atomes de carbone suivant le nombre de protons qu'ils portent. La **figure 6** montre la variation de l'intensité des signaux des CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> en fonction de l'angle  $\theta_y$ .



**Figure 6 : Variation de l'intensité des signaux des CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> en fonction de l'angle  $\theta_y$ .**

La multiplicité de chaque atome de carbone est aisément déterminée.

Les atomes de carbone quaternaires n'apparaissent pas en DEPT.

À  $\theta_y = \pi/4$  on observe les signaux de CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> dans un même sens. À  $\theta_y = \pi/2$  on observe uniquement les signaux des CH.

À  $\theta_y = 3\pi/4$  on observe les signaux des CH et CH<sub>3</sub> dans un sens et les signaux de CH<sub>2</sub> dans l'autre sens.

En combinant ces différents spectres on arrive aisément à attribuer les différents signaux observés.

### ➤ La conductimétrie

La conductimétrie est une méthode électrique, basée sur la mesure de la variation de la résistance électrique d'un milieu ionique, tel qu'une solution aqueuse d'acide et/ou de base. La mesure se fait à l'aide d'une sonde, constituée de deux plaquettes de platine "platiné", de surface en vis-à-vis S, et espacées d'une longueur l. Cette sonde est plongée complètement, au niveau de ses deux plaquettes, dans la solution à étudier.

La résistance R de la solution est alors proportionnelle à l et inversement proportionnelle à S.

L'homogénéité des formules oblige alors à introduire une caractéristique intrinsèque de la solution, la résistivité  $\rho$  de la solution.

On aura alors:

$R = \rho \cdot l/S$  Si R est en  $\Omega$ , l en m, S en  $m^2$ , alors  $\rho$  sera en  $\Omega \cdot m$ .

On utilise souvent, au lieu de la résistance R, son inverse, la "conductance", notée G, d'unité le "siemens", de symbole S, lorsque R est exprimée en  $\Omega$ .

Le rapport  $l/S$  est désigné par K, constante de cellule. Si l est en m et S en  $m^2$ , alors K est en  $m^{-1}$ . Il caractérise la forme intrinsèque de la cellule de mesure.

La résistivité  $\rho$  de la solution admet aussi un inverse, noté  $\sigma$ , qui est appelé "conductivité", et dont l'unité est le siemens par mètre, noté  $S \cdot m^{-1}$ , lorsque  $\rho$  est exprimée en  $\Omega \cdot m$ .

On aura alors:

$$\frac{1}{G} = R = \frac{\rho \cdot l}{S} \quad \text{et} \quad \frac{1}{G} = \frac{K}{\sigma} \quad \text{D'où} \quad G = \frac{\sigma}{K}$$

La constante de cellule K se déterminera à l'aide de solutions étalons de chlorure de potassium de concentration égale à  $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

La conductivité  $\Lambda$  est fonction des espèces en solution, ainsi que de leur concentration. Chaque ion conduit le courant électrique avec une certaine "mobilité" qui lui est propre. La contribution d'un ion de charge z, de concentration  $C_i$ , à la conductivité globale d'une solution ionique, est égale par définition à:

$$\Lambda_i = |z_i| \cdot C_i$$

La constante de cellule K se déterminera à l'aide de solutions étalons de chlorure de potassium de concentration égale à  $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , qu'on prendra à la température de la salle, donc des solutions.

Le terme  $\Lambda$  : est appelé "conductivité molaire", à dilution infinie, de l'ion considéré.

Le **tableau 7** indique la conductivité molaire limite pour des ions usuels.

**Tableau 7 : conductivité molaire limite pour des ions usuels**

Ions	$\Lambda$ (en S.cm <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Ion	$\Lambda$ (en S.cm <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	350	Br <sup>-</sup>	78,1
Na <sup>+</sup>	50,1	I <sup>-</sup>	77
K <sup>+</sup>	73,5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,4	HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	54,6
HO <sup>-</sup>	199	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	40,9
F <sup>-</sup>	55,4	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	160
Cl <sup>-</sup>	76,3	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	278,4

Les mesures de conductance molaire sont réalisées à la température ambiante avec une cellule contenant une solution millimolaire de diméthylformamide. Les mesures sont faites en utilisant un appareil EC-214 conductimètre au département de chimie de la faculté des sciences et techniques, Université Cheikh Anta Diop de Dakar (SÉNÉGAL).

#### ➤ UV-visible

Pour qu'une molécule puisse absorber dans l'UV-visible il faut qu'elle possède d'électron excitable. Ce sont en général des molécules organiques insaturées ou des molécules inorganiques possédant des électrons dans les orbitales d. La spectroscopie UV-visible est une technique très appropriée pour la détermination de l'environnement autour de certains ions métalliques des complexes.

#### ✓ Types de transitions

L'absorption d'un photon peut souvent être attribuée à des électrons spécifiques ou des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes. La transition électronique correspondante est principalement la promotion d'un électron de la dernière orbitale occupée (HO : Haute Occupée) vers la plus basse orbitale vacante (BV : Basse Vacante). La longueur d'onde d'absorption dépend fortement de la nature des orbitales mises en jeu :  $\sigma$ ,  $\pi$ , ou  $n$ .

### • Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Il s'agit de transitions situées dans le lointain UV (vers 130 nm) du fait de l'énergie importante entre les deux orbitales correspondantes à un système saturé. Le coefficient d'extinction molaire est relativement important :  $\epsilon > 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Ces transitions ne sont jamais exploitées en chimie analytique car non seulement les solvants commencent à absorber mais également les molécules de l'air rendant la mesure plus que délicate.

### • Transition $n \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \pi^*$

Il s'agit du passage d'un électron d'une orbitale non liante  $n$  (doublet libre) vers les orbitales de hautes énergies  $\pi^*$  et  $\sigma^*$ . Ces transitions présentent une intensité relativement faible car elles sont en partie interdites ( $\epsilon < 1000 \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

### • Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  localisées présentent des caractéristiques proches des précédentes mais souvent des intensités plus fortes car les règles de sélection les autorisent. Par exemple, pour l'éthylène  $\lambda = 190 \text{ nm}$  avec  $\epsilon = 15000 \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Jusqu'à présent toutes les transitions électroniques étudiées correspondent à des rayonnements ultra-violets. Cependant l'expérience quotidienne montre qu'il existe des substances chimiques colorantes qui absorbent donc dans la gamme visible du spectre. Nous allons conclure sur un dernier type de transition et ensuite aborder l'effet de l'environnement du chromophore sur ses propriétés.

### • Transitions $d \rightarrow d$

Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à la levée de dégénérescence des orbitales  $d$  qui aboutit à une différence d'énergie  $\Delta$ .

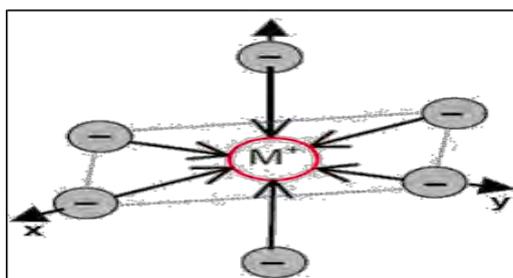
#### ✓ Théorie du champ cristallin:

Ce modèle est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le métal central et les ligands, c'est à dire une interaction ionique (atome central  $\equiv$  charge positive ; ligand avec doublet libre  $\equiv$  charge négative).

### • Champ cristallin octaédrique

Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d sont dégénérés (même énergie). Sous l'effet d'un champ électrique sphérique, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité  $E$ . Maintenant, si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les

six ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les cinq orbitales d du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalentes (**schéma 13**) vis-à-vis des six ligands : il y a levée de dégénérescence.



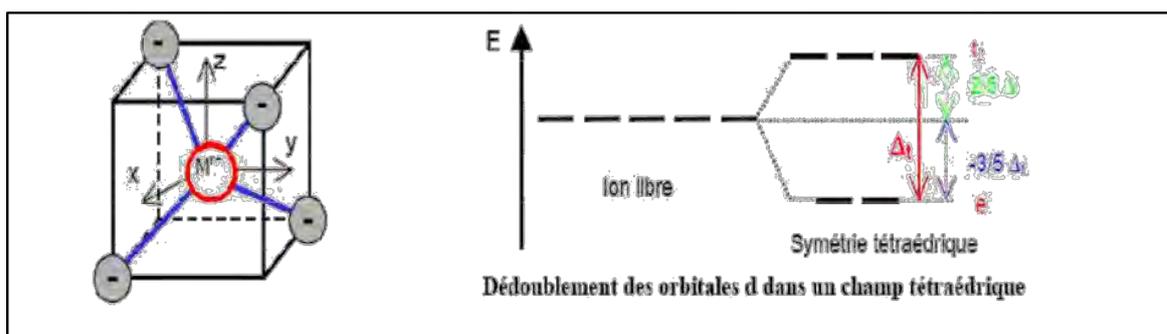
**Schéma 13 : Levée de dégénérescence dans un champ octaédrique**

Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  sont stabilisées, elles pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée. Elles sont appelées  $t_g$ .

Les orbitales  $dx^2-y^2$ ,  $dz^2$  sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l'énergie de ces orbitales est augmentée. Elles sont appelées  $e_g$ .

#### • Champ cristallin tétraédrique

Dans la coordination tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales d éclatent à nouveau en 2 niveaux d'énergie  $e$  et  $t_2$ . Cette coordination est liée de près à la géométrie cubique qui constitue ainsi un point de départ commode pour obtenir le diagramme de dédoublement des orbitales par le champ cristallin pour le complexe  $ML_4$ . Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$ ) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces ( $dz^2$  et  $dx^2-y^2$ ). Les orbitales déstabilisées sont donc  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$ , appelées orbitales  $t_2$ , et les orbitales stabilisées sont  $dz^2$  et  $dx^2-y^2$ , appelées orbitales  $e$  (**schéma 14**).



**Schéma 14 : Dédoublément des orbitales d dans un champ tétraédrique**

### • Champ cristallin plan-carré

La configuration plan-carré est rencontrée essentiellement pour les éléments  $d^8$  ( $Ni^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ). Elle est obtenue à partir d'un complexe octaédrique en éloignant à l'infini les ligands placés selon l'axe Oz. Dans ces conditions, les orbitales dirigées suivant x et y se trouvent déstabilisées alors que les orbitales présentant une orientation selon z se trouvent stabilisées. Le passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré passe par la déformation de l'octaèdre (effet Jahn-Teller : rencontré pour les ions  $d^9$  ( $Cu^{2+}$ ) et  $d^4$  ( $Cr^{2+}$  ou  $Mn^{3+}$ )) et provoque une nouvelle levée de dégénérescences orbitales d, conduisant à quatre niveaux d'énergie, comme le montre la **figure 7**.

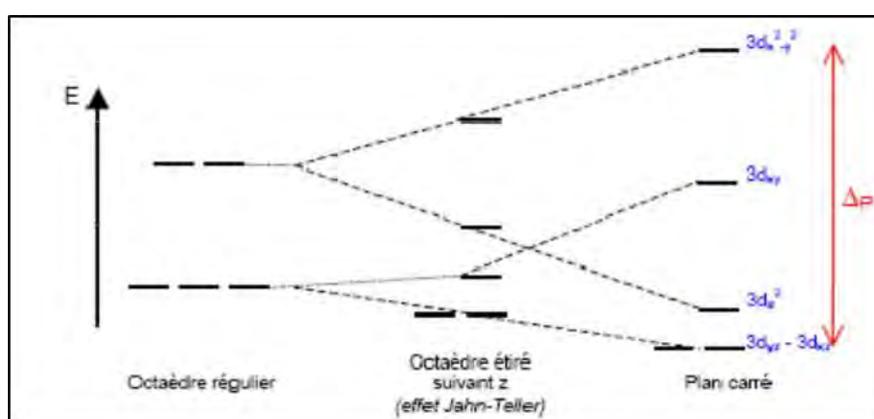


Figure 7 : Effet Jahn-Teller : levée de dégénérescences orbitales d

### ✓ Bandes de transfert de charge

Il y a des composés de métaux de transition avec une coloration très intense. Nous pouvons mentionner les anions permanganate  $MnO_4^-$  (violet) ou dichromate  $Cr_2O_7^{2-}$  (orange). Dans ces anions, les atomes centraux correspondent à une configuration électronique  $d^0$ , il n'y a donc pas de possibilité de transitions d-d. La couleur de ces anions est due à des transitions électroniques différentes appelées transition de transfert de charge du métal au ligand ( $M \rightarrow L$ ) ou de ligand au métal ( $L \rightarrow M$ ). Dans ce cas les règles de sélection sont satisfaites, les transitions sont permises et les intensités sont importantes. Ces transitions correspondent à des différences énergétiques plus grandes (longueur d'onde plus courte) et les maxima d'absorption sont décalés vers la région UV.

Les spectres UV liquide sont enregistrés au département de chimie de l'université Cheikh Anta DIOP de Dakar à l'aide d'un spectrophotomètre UV de type JENWAY modèle 6505. Les cellules sont en quartz et le DMF est utilisé comme solvant.

### ➤ **Susceptibilité magnétique:**

Une molécule est un assemblage d'atomes eux-mêmes constitués d'un noyau chargé positivement et des électrons qui gravitent autour chargés négativement. Il existe ainsi une relation entre les propriétés magnétiques d'une molécule et sa structure.

Le magnétisme moléculaire est une technique qui permet d'appréhender la géométrie et la structure électronique des ions métalliques à partir de la susceptibilité. La susceptibilité est définie par :

$$\chi = M/H \text{ avec } M = \text{magnétisation (moment magnétique par unité de volume)}$$

H = intensité du champ magnétique.

Toutes les substances ne réagissent pas de la même manière à un champ magnétique, ainsi on en distingue deux catégories : les diamagnétiques et les paramagnétiques.

#### ✓ **Les substances diamagnétiques:**

La très grande majorité des composés moléculaires ont un état fondamental sans moment magnétique permanent. La configuration électronique issue de celui-ci est à sous couche complète c'est-à-dire les orbitales moléculaires de basse énergie sont totalement occupées et les orbitales moléculaires de haute énergie inoccupées.

Ces composés en présence d'un champ magnétique H acquièrent une très faible aimantation M qui s'oppose au champ et la perdent quand le champ cesse d'agir.

$$M = \chi H$$

La susceptibilité magnétique molaire  $\chi_M$  est donc négative; de plus indépendante de la température et de la force du champ magnétique appliqué. La courbe de la susceptibilité magnétique en fonction de la température est une droite parallèle à l'axe des abscisses. Pascal a établi dans les années 1910 des tables qui permettent d'appréhender avec une précision satisfaisante le diamagnétisme d'une molécule. C'est une grandeur additive qui est calculée à partir de la contribution des atomes et des incréments liés à la structure.

#### ✓ **Les substances paramagnétiques :**

L'émergence de la chimie de coordination a entraîné la formation de plusieurs composés appelés complexes résultant de la fixation de ligands sur des ions métalliques. Il en découle la synthèse de plusieurs composés à sous couche incomplète. En effet lorsqu'un ion de transition est entouré par des ligands on a une levée partielle de la dégénérescence de ses orbitales d de

valence due à l'abaissement de symétrie. Dans le cas d'un environnement octaédrique nous avons d'une part deux orbitales  $e_g$  constituées par les orbitales  $dx^2-y^2$  et  $dz^2$  orientées le long des axes d'approche du ligand. Elles sont plus déstabilisées et ont par conséquent une énergie plus élevée.

D'autre part nous avons les orbitales  $t_{2g}$  constituées des trois orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$  orientées suivant les bissectrices des angles de liaison donc moins déstabilisées. Elles ont alors une énergie plus basse. Le gap d'énergie entre ces deux groupes d'orbitales  $e_g$  et  $t_{2g}$  est appelé champ cristallin, il dépend de la force du ligand et de la nature de l'ion métallique. Ainsi la règle de Hund qui régit le remplissage de l'ion libre est mise en compétition avec le principe d'« Aufbau » selon lequel le peuplement des orbitales se fait par ordre d'énergie croissante. Nous pouvons ainsi remarquer que l'état fondamental représenté par l'état qui a la plus grande multiplicité de spin pour l'ion libre peut varier avec la coordination.

Les composés ayant un spin non nul sont paramagnétiques. En présence d'un champ magnétique H, ils acquièrent une aimantation importante orientée dans le sens du champ. Ils ont même, en l'absence d'un champ, un moment magnétique permanent. Les susceptibilités paramagnétiques sont largement supérieures aux susceptibilités diamagnétiques, elles sont données en première approximation par la loi de Curie et varient en fonction inverse de la température T selon :

$$\chi_M = Ng^2 \beta^2 s(s+1) / 3KT \quad \text{avec} \quad \mu_{\text{eff}} = (3K \chi T / N\beta^2)^{1/2}$$

$$N = \text{nombre d'Avogadro} \quad \mu_{\text{eff}} = (n(n+2))^{1/2}$$

$$\beta = \text{magnéton de Bohr} \quad \mu_{\text{eff}} = \text{moment magnétique effectif}$$

$$g = \text{facteur de Zeeman} \quad n = \text{nombre d'électrons non appariés}$$

$$K = \text{constante de Boltzmann} \quad s = \text{nombre quantique de spin.}$$

La loi de Curie permet de décrire le phénomène pour un ion dont l'état fondamental n'est pas perturbé par un couplage spin orbite et très éloigné des états excités. Elle permet de déterminer le spin s à partir de la mesure de la susceptibilité et d'en déduire l'état fondamental.

La plupart des mesures magnétiques s'effectue à l'état solide. Dans cet état les différents centres magnétiques peuvent entrer en interactions intermoléculaires celles-ci confèrent au système des propriétés tout à fait nouvelles. La constante de couplage J résultant de ces interactions lorsqu'elle est faible, le système est décrit par la loi de Curie-weiss.

$$\chi_M = C/T - \Theta$$

$C =$  constante de Curie et  $\Theta =$  température de Curie  $= zJs(s+1)/3k$

avec  $z =$  nombre de molécules en interactions.

### ✓ Interactions antiferromagnétiques et ferromagnétiques :

Deux ou plusieurs centres paramagnétiques sont en interactions ferromagnétiques ou antiferromagnétiques suivant  $J$  positive ou négative. Dans le premier cas, c'est à dire ferromagnétique, les spins sont parallèles alors que pour le second, antiferromagnétique, ils sont antiparallèles.

Pour étudier le phénomène nous considérons deux centres paramagnétiques en interaction de spin local  $S_A$  et  $S_B$ . Cette interaction est décrite sur le plan théorique par un hamiltonien phénoménologique du type:

$$H = - JS_A.S_B \quad \text{avec } J = J_{AF} + J_F = \text{constante de couplage}$$

$J_{AF} =$  contribution antiferromagnétique toujours négative

$J_F =$  contribution ferromagnétique toujours positive.

Il existe une compétition entre ces deux contributions. Si  $J_{AF}$  l'emporte  $J$  est négative et les interactions sont de nature antiferromagnétique. Si  $J_F$  l'emporte  $J$  est positive et les interactions sont de nature ferromagnétique. Dans ces deux cas la susceptibilité magnétique est donnée par la relation de Bleaney-Bowers:

$$\chi_M = 2Ng^2\beta^2 / 3KT(3 + \exp-J/KT)$$

Les propriétés magnétiques des molécules, quand elles interagissent entre elles ou non dépendent de la géométrie et des liaisons chimiques au sein de chaque molécule. Par conséquent l'étude des propriétés magnétiques renseigne sur la structure des composés. La résolution des structures permet aussi de mieux comprendre les systèmes magnétiques.

### ➤ La cristallographie

La cristallographie est la science des cristaux. Elle concerne la forme extérieure, la structure interne, la croissance et les propriétés physiques des cristaux.

À l'origine, la cristallographie, était purement descriptive et constituait une branche de la minéralogie. Ultérieurement, on a constaté que l'état cristallin n'était pas le fait des seuls minéraux et que c'était un état très courant de la matière. Aussi, vers le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, la cristallographie est devenue une science à part entière.

Elle a pris son essor à partir de 1912, date à laquelle M. Von LAUE et ses collaborateurs ont réussi à obtenir le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal. La technique a évolué très rapidement, cependant il a fallu attendre les récents progrès informatiques pour que la technique de diffraction sur poudre (donnant des diagrammes bien plus complexes) puisse être appliquée de façon usuelle à la résolution de structures cristallines complexes.

Les méthodes diffractométriques donnent deux types d'informations :

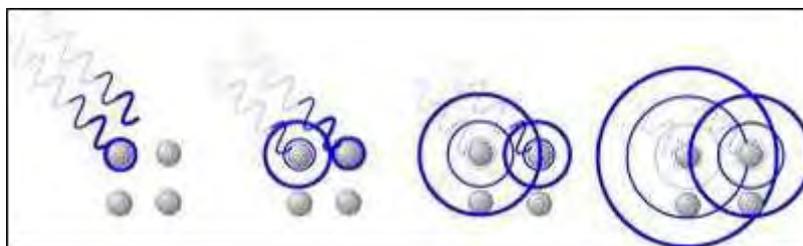
- ✓ **Structurales : paramètres de maille, distribution des atomes,**
- ✓ **Microstructurales : taille de grains, contraintes, texture.**

Elles consistent à faire interagir un rayonnement X incident (de longueur d'onde  $\lambda$  connue) avec la matière, puis à mesurer les phénomènes d'interférence. On considère la partie élastique de l'interaction avec la matière, c'est-à-dire qu'il y a conservation de l'énergie du rayonnement. Dans le cas d'un objet diffusant périodique (par exemple un cristal), on observe une diffusion intense dans des directions discrètes : cette forme de diffusion est appelée diffraction.

On peut observer des phénomènes de diffraction si la longueur d'onde du rayonnement est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms). Dans les cristaux ces paramètres sont de quelques angströms, ce qui est compatible avec la longueur d'onde des rayons X.

#### ✓ **Théorie de la diffraction des rayons X**

Pour qu'il y ait diffraction d'une onde dans une direction donnée, il faut que toutes les mailles d'un cristal, c'est-à-dire tous les nœuds d'un réseau, diffusent un rayonnement en phase dans cette direction (**figure 8**).



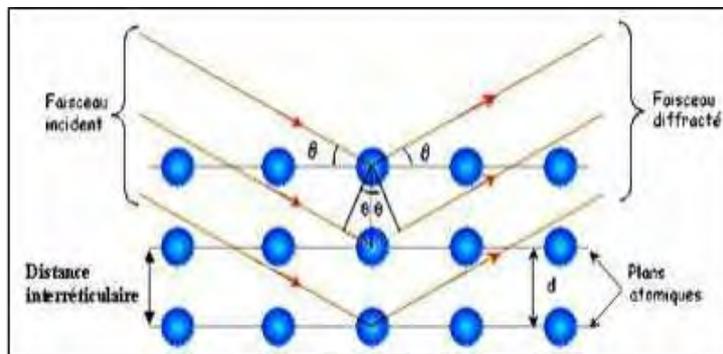
**Figure 8 : Diffusion d'un rayonnement en phase dans une direction**

Il existe plusieurs manières d'exprimer cette condition de diffraction, dont la condition de Bragg:

$$2d(hkl)\sin\theta = n\lambda$$

Avec  $n$  entier : ordre de diffraction  
 $d(hkl)$  : équidistance des plans  $(hkl)$   
 $\theta$  : demi-angle de déviation  
 $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

Quand la différence de marche entre les rayons incidents et les rayons diffractés par les atomes est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde, c'est-à-dire quand la loi Bragg est satisfaite, il y a interférence constructive dans des directions discrètes de réflexion sélective appelées réflexions de Bragg (**figure 9**).



**Figure 9 : Réflexions de Bragg**

Une manière de représenter graphiquement cette condition de diffraction est la représentation d'EWALD. On construit une sphère de rayon  $1/\lambda$  dont un des diamètres représente le faisceau direct. On place à une intersection de celui-ci avec la sphère l'origine du réseau réciproque du cristal. Ce réseau réciproque est une structure "artificielle" reliée directement au réseau réel du cristal, où chaque point de ce réseau appelé nœud, représente une famille de plan  $(hkl)$  du réseau réel. Notamment la distance d'un nœud du réseau  $(hkl)$  à l'origine est égale à l'inverse de la distance interréticulaire pour la famille de plan  $(hkl)$ .

Pour réaliser une expérience de diffraction, on fait tourner le réseau réciproque (c'est-à-dire le cristal) autour d'un axe passant par son origine. Lorsqu'un nœud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald, la relation de Bragg est satisfaite pour ce nœud et un faisceau diffracté est émis dans la direction  $\theta$  correspondante. On peut récolter un diagramme de diffraction en plaçant un écran perpendiculairement au faisceau direct comme le montre la **figure 10**.

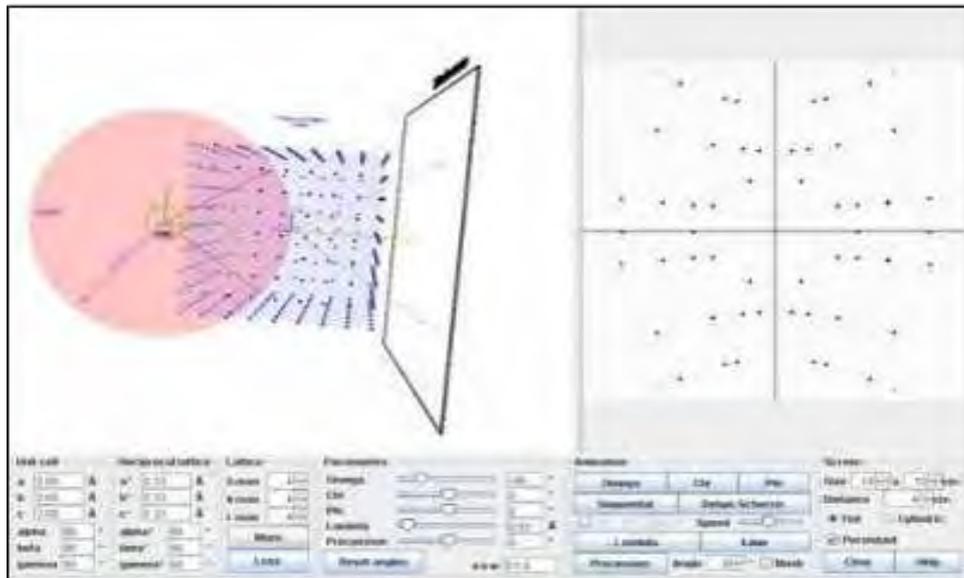


Figure 10 : Diagramme de diffraction

✓ **Méthode des poudres :**

Le monocristal de la construction d'Ewald est remplacé par une poudre polycristalline. La diffraction des rayons X sur poudre part du principe que l'échantillon contient un très grand nombre de cristallites d'orientations parfaitement aléatoires, si bien que toutes les familles de plans se trouvent sous incidence dite de Bragg.

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau de rayons X monochromatique, et à mesurer l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les cristallites de la famille de plan (hkl) répondant à la condition de Bragg vont diffracter en formant un cône de révolution ayant pour axe le faisceau incident appelé cône de diffraction (**figure 11**).

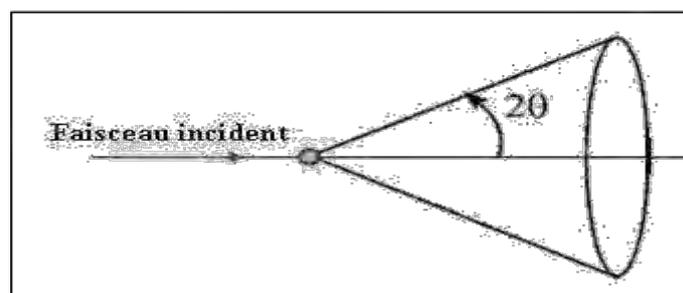


Figure 11 : Cône de diffraction

On observera donc sur le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre à la **figure 12**, de nombreux cercles concentriques représentant les différentes familles de plan (hkl) présentes dans le matériau :

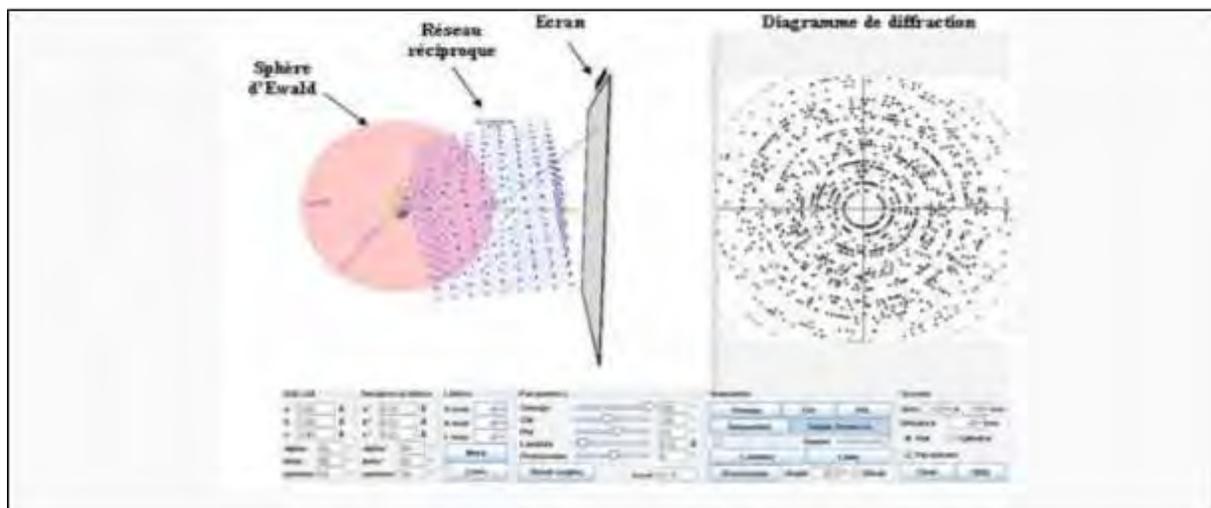


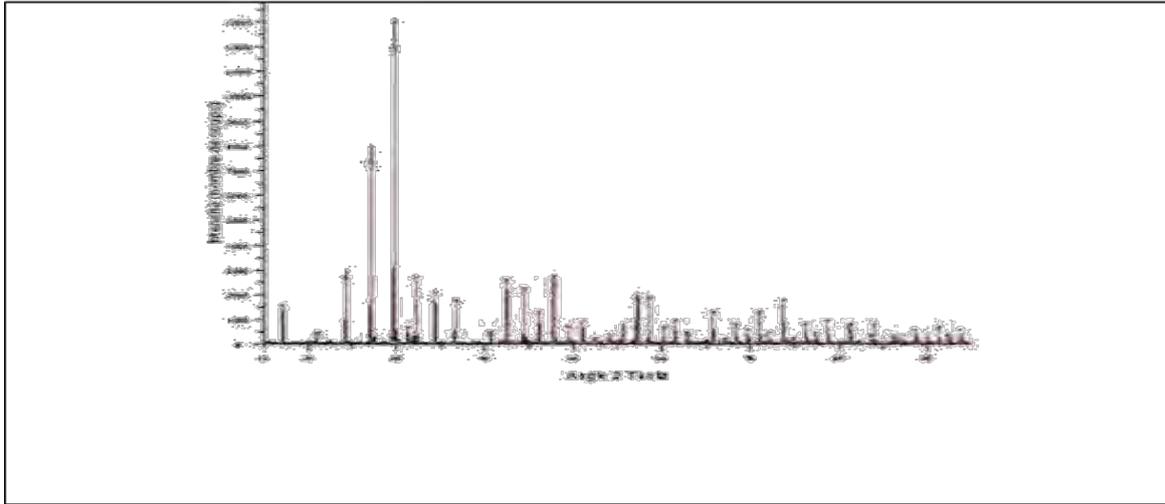
Figure 12 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre

- **Affinement de structure**

Les mesures de diffraction des rayons X (dans notre cas sur poudres) nous fournissent la valeur de l'intensité pour chaque angle  $2\theta$ . A partir de ces valeurs on trace un diagramme de diffraction des rayons X. À ce stade un grand travail d'interprétation reste à accomplir. Celui-ci est réalisé à l'aide de différents outils informatiques, en particulier les logiciels EVA et FullProf.

- **Indentification des pics avec le logiciel EVA**

La première étape de l'interprétation est de rechercher sur le diagramme la présence des différentes phases. Le logiciel EVA permet de positionner les pics de composés présents dans sa base de données sur notre diagramme mesuré. Une recherche par élément chimique permet d'établir une liste de composés potentiels. Pour affirmer la présence de l'un d'entre eux il faut retrouver sur notre diagramme mesuré la totalité de ses pics (**figure 13**).



**Figure 13 : Exemple d'identification de pics avec EVA**

• **Principe de la méthode d'affinement**

L'étape suivante est la détermination pour chaque phase des paramètres de maille ainsi que la position des atomes. Différentes méthodes ont été élaborées pour y parvenir dont la méthode de Rietveld qui est employée ici.

Un diagramme de diffraction de poudre retranscrit une information à trois dimensions. Aussi certains pics se chevauchent sur notre diagramme à une dimension, et il est difficile de travailler sur un seul pic. Un diagramme doit donc être étudié dans son ensemble. On calcule à partir d'un modèle un diagramme théorique, puis on le fait évoluer pour qu'il se rapproche le plus possible du diagramme expérimental.

- Les caractéristiques du diffractomètre : géométrie, radiation, longueur(s) d'onde, décalage de zéro, aberrations.
- Le fond continu

Paramètres à définir pour chaque phase :

La position, la forme et l'intensité des pics de Bragg

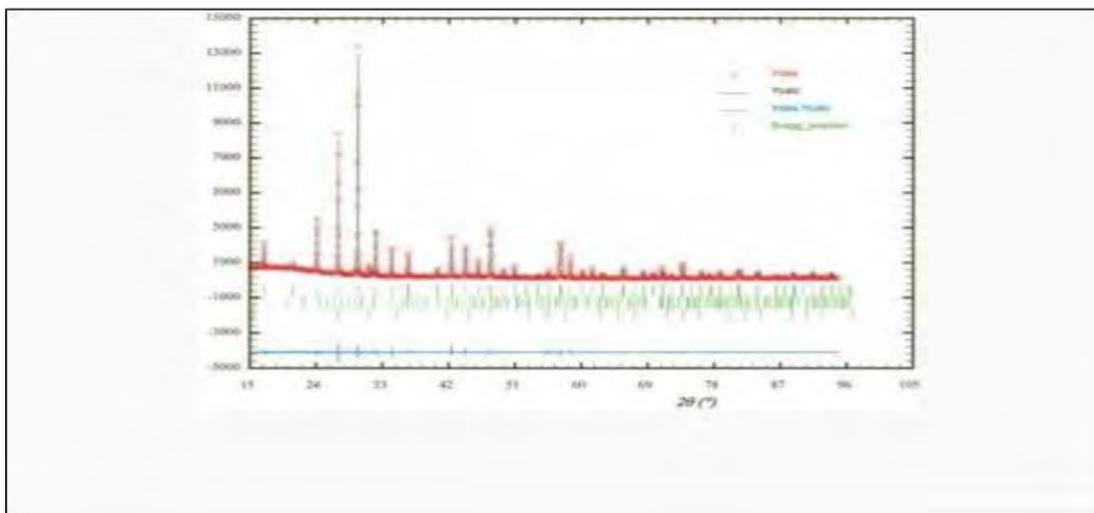
On distingue deux types d'affinements:

L'affinement de Rietveld (**figure 14**) permet d'extraire plus d'informations du diagramme de diffraction:

Le motif cristallin

La microstructure (texture)

Les proportions de chaque phase dans un mélange



**Figure 14: Exemple d'affinement de structure avec FullProf**

### • La liaison hydrogène

Les propriétés de certaines substances suggèrent, en plus des liaisons chimiques interatomiques et interioniques, qu'il existe d'autres interactions incluant l'atome d'hydrogène placé entre deux ou plusieurs groupes d'atomes. Ces types d'interactions sont appelés liaisons de Van der Waals ou liaisons hydrogène.

Dans la littérature, il existe deux types de liaisons hydrogène : les liaisons les plus connues sont celles établies entre deux atomes électronégatifs tels que oxygène-fluore, oxygène-azote, oxygène-oxygène, azote-azote etc.....

Actuellement d'autres types de liaisons hydrogène très peu connues font objet d'étude ; il s'agit des liaisons de type C-H---X avec X: O, N, F, Cl etc. et se trouvent de plus en plus dans la littérature. Ces liaisons résultent de l'effet attracteur du groupement hydrocarboné H-C. Dans les réseaux moléculaires, les nœuds sont occupés par des molécules individuelles identiques dont la cohésion est assurée par les liaisons hydrogène.

Dans ces structures, les molécules sont rangées côte à côte et sont faiblement attirées les unes par les autres. La glace constitue par excellence l'exemple d'un cristal moléculaire où les molécules d'eau sont associées les unes aux autres par une liaison hydrogène dans un double réseau hexagonal compact, comme l'indique le **schéma 15**.

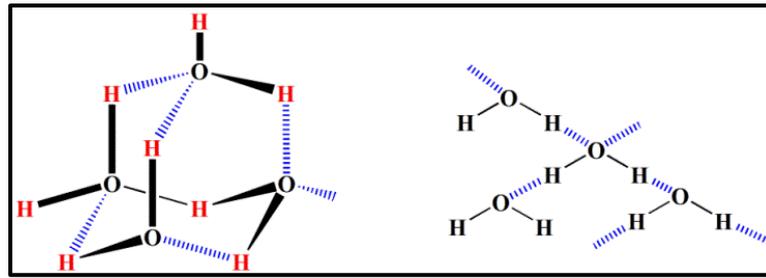


Schéma 15: Structure de la glace

La molécule d'eau forme des liaisons hydrogène avec ses voisines. On en compte quatre dans la glace et environ 3,4 à l'état liquide. Les liaisons hydrogène sont de faible énergie (10 à 60 kJ par mole d'hydrogène lié). L'influence de ces liaisons hydrogène est manifeste au niveau des points d'ébullition des molécules telles que :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HF}$  qui sont plus élevés que ceux des hydrides des éléments des groupes V, VI et VII.

La liaison hydrogène existe toujours entre deux ou plusieurs atomes A et B quand ces derniers sont proches de façon à minimiser la présence de l'atome d'hydrogène. Ce contact est de faible énergie à cause de la longueur de la liaison.

Dans la molécule d'Acide Désoxyribonucléique (ADN), les paires de deux brins antiparallèles sont appariées par ces liaisons hydrogène. Les atomes impliqués dans ce cas sont soit  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  soit  $\text{N-H}\cdots\text{N}$ . Ces liaisons hydrogène assurent la connexion des différentes bases azotées antiparallèles (Guanine-Cytosine; Adénine-Thymine) (schéma 16).

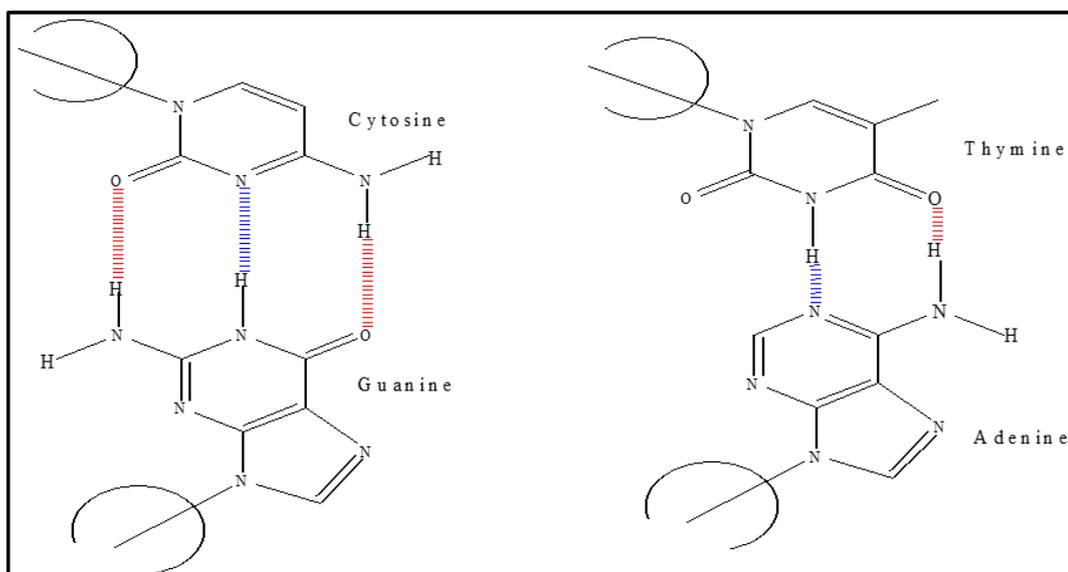


Schéma 16: Structure de l'ADN

Il existe deux catégories de liaisons hydrogène:

Celles définies dans la même molécule; liaison hydrogène intra moléculaire. Ces liaisons demeurent présentes même après dilution de la substance étudiée. Dans ce cas elles assurent la cohésion de la molécule.

Les liaisons hydrogène inter moléculaires assurent la jonction entre deux ou plusieurs molécules de façon à former une structure à chaîne infinie tridimensionnelle. La dilution de la substance entraîne leur disparition.

Ces liaisons peuvent être de type A-H---X où A = N, O, C, F, Cl etc... et X = O, N, F, Cl, Br, I, etc... C'est ainsi que dans les noyaux pyridiniques, phényliques et aromatiques d'une manière générale on trouve des liaisons hydrogène C-H---O. Selon ces auteurs il existe trois types de liaisons hydrogène.

Des liaisons hydrogène ayant des angles interatomiques  $\varphi$  et  $\theta$  différents de  $180^\circ$  (type 1).

D'autres de type 2 ayant ces deux angles égaux à  $180^\circ$ .

Et un troisième type où l'un des angles est égal à  $180^\circ$  et l'autre différent de cette valeur.

A decorative scroll graphic with a blue border and rounded ends, containing the section title.

# **RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

### III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

#### III.1. ÉTUDE DES LIGANDS

##### III.1.1. Étude du ligand(E)-1-(pyridin-2-yl)-2-(pyridin-2-ylméthylène) hydrazine (HL<sub>A</sub>)

La structure du ligand HL<sub>A</sub> est représentée sur le schéma 17

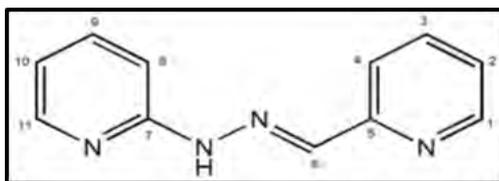


Schéma 17 : Structure du ligand HL<sub>A</sub>

##### III.1.1.1. Étude par spectroscopie infrarouge IR de HL<sub>A</sub>

Le spectre IR du ligand HL<sub>A</sub> enregistré sur pastille KBr (**figure 15**) montre une bande d'absorption d'intensité moyenne à 3204 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la vibration de valence ν (N-H). La bande de vibration repérée à 1635 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration ν(C=N) de la fonction imine alors que celle centrée à 1570 cm<sup>-1</sup> est assignée à la vibration ν(C=N) des groupements pyridine [95, 96].

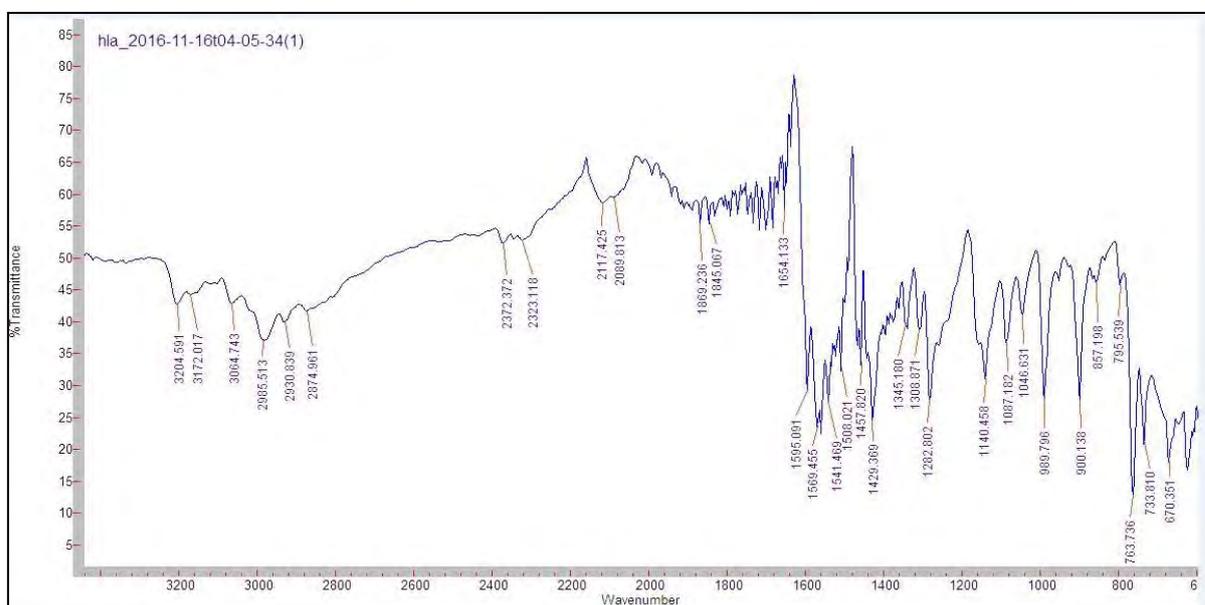


Figure 15: Spectre infrarouge du ligand HL<sub>A</sub>

### III.1.1.2. Étude par spectroscopie RMN de HL<sub>A</sub>

#### • Étude du spectre RMN <sup>1</sup>H

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du ligand HL<sub>A</sub>, enregistré dans du *dms**o*-*d*<sub>6</sub>, est présenté à la **figure 16**. Il indique un signal à 11,18 ppm sous forme de singulet intégrant pour un proton correspondant à celui de HN-N. Le signal du proton de la fonction azométhine est pointé à 8,14 ppm sous forme de singulet. Les signaux des protons des noyaux pyridiniques apparaissent sous forme de multiplet intégrant pour 8 protons dans la région 6,79 – 8,76 ppm.

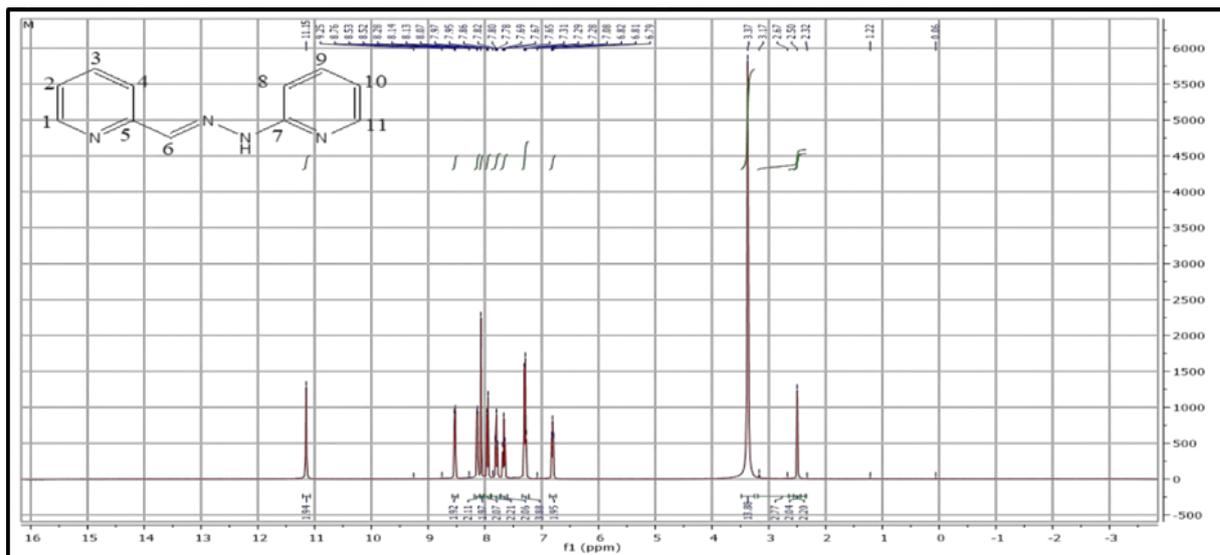


Figure 16 : Spectre RMN 1H du ligand HL<sub>A</sub>

#### • Étude du spectre J-modulé

Le spectre J-modulé du ligand HL<sub>A</sub> enregistré dans du *dms**o*-*d*<sub>6</sub> est présenté à la **figure 17**. Ce spectre révèle la présence de onze (11) signaux caractéristiques des atomes de carbone du ligand (**tableau 8**). Les atomes de carbone quaternaire C5 et C7 apparaissent du même côté vers le haut à 156,66 et 154,25 ppm respectivement alors que les atomes de carbone tertiaires C1, C11, C6, C9, C3, C2, C4, C10, C8, apparaissant vers le bas, pointent respectivement à 149,18 ; 147,79 ; 139,16 ; 137,98 ; 136,42 ; 122,87 ; 118,81 ; 115,52 et 106,50 ppm.

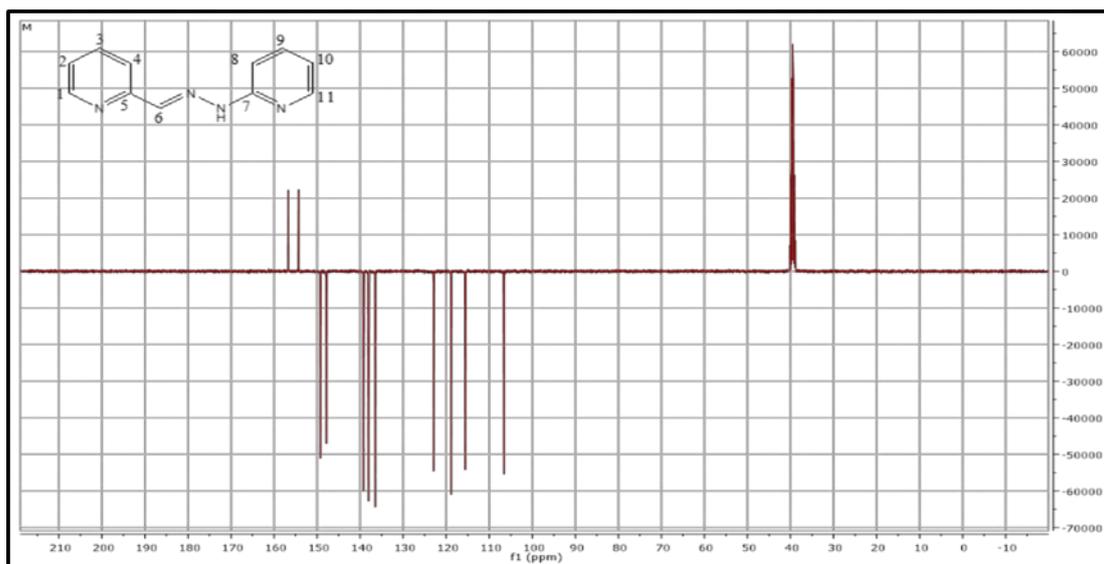


Figure 17 : Spectre J – modulé du ligand HLA

Tableau 8: Attributions des signaux des spectres RMN du 1H et 13C de HLA

$\delta$ (ppm)	multiplicité	Nombre de H	Attribution	$\delta$ (ppm)	Attribution
11,18	S	1H	H(7)	156,660	C5
				154,257	C7
8,14	S	1H	H(6)	149,180	C1
				147,789	C11
6,79 – 8,76	M	8H	Hpyridine	139,164	C6
				137,989	C9
				136,482	C3
				122,878	C2
				118,810	C4
				115,528	C10
				106,500	C8

### III.1.2. Étude du ligand(E)-1-(pyridin-2-yl)-2-(1-(pyridin-2-yl)éthylidène)hydrazine (HL<sub>B</sub>)

La structure du ligand HL<sub>B</sub> est représentée sur le schéma 18.

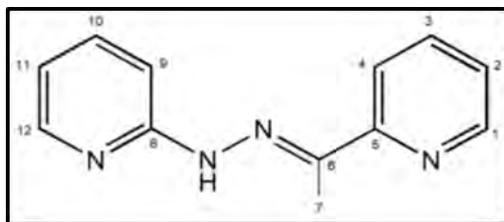


Schéma 18 : Structure du ligand HL<sub>B</sub>

#### III.1.2.1. Étude par spectroscopie infrarouge IR de HL<sub>B</sub>

Le spectre IR du ligand HL<sub>B</sub>, présenté à la figure 18, révèle une bande de vibration de valence à 3345 cm<sup>-1</sup> assignée à la vibration ν(N-H). La bande à 1650 cm<sup>-1</sup> est caractéristique de la vibration (C=N). La présence de cette bande liée à l'absence de la vibration ν(C=O) attendue vers 1730 cm<sup>-1</sup> prouve que la condensation a réussi [95–97].

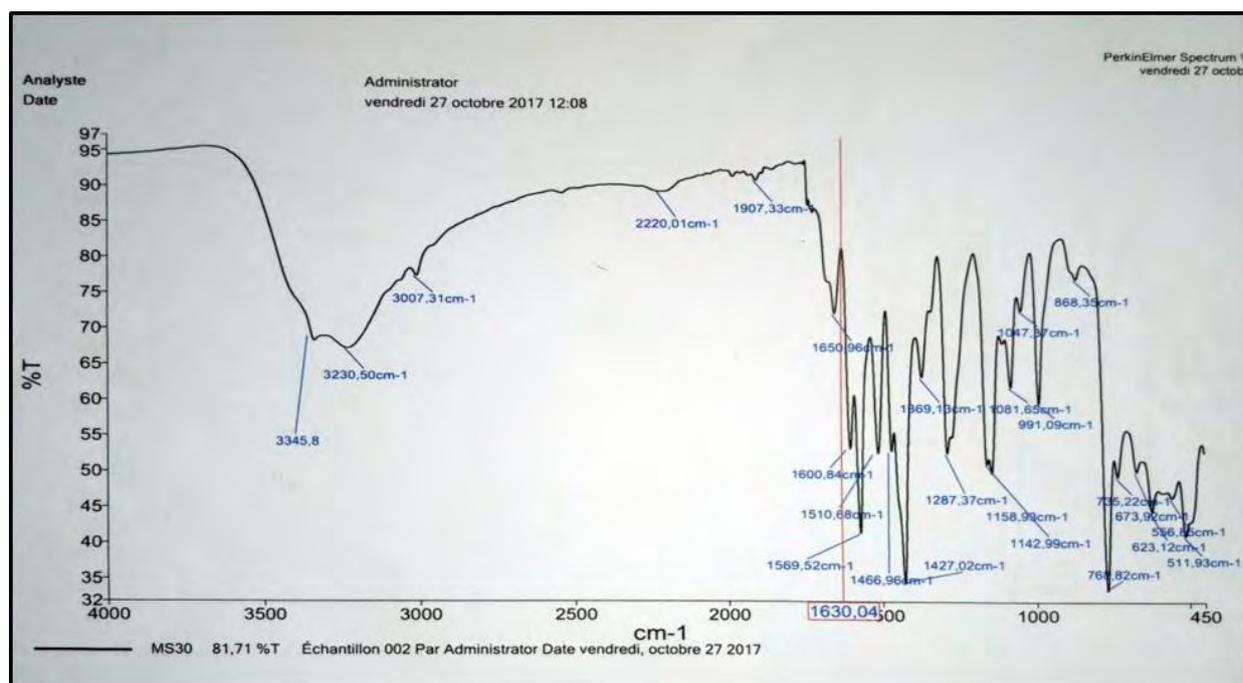


Figure 18 : Spectre IR du ligand HL<sub>B</sub>

#### III.1.2.2. Étude par spectroscopie RMN du proton de HL<sub>B</sub>

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du ligand HL<sub>B</sub> est présenté à la figure 19. Il affiche un signal large à 8,57 ppm sous forme de singulet intégrant pour un proton assigné à celui de NH-N. Le signal qui apparaît à 2,45 ppm sous forme de singulet intégrant pour trois protons sont attribués aux

protons méthyliques  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ . Les signaux des huit protons des deux groupements pyridine apparaissent dans la région 6,79 - 8,5 ppm sous forme de multiplet.

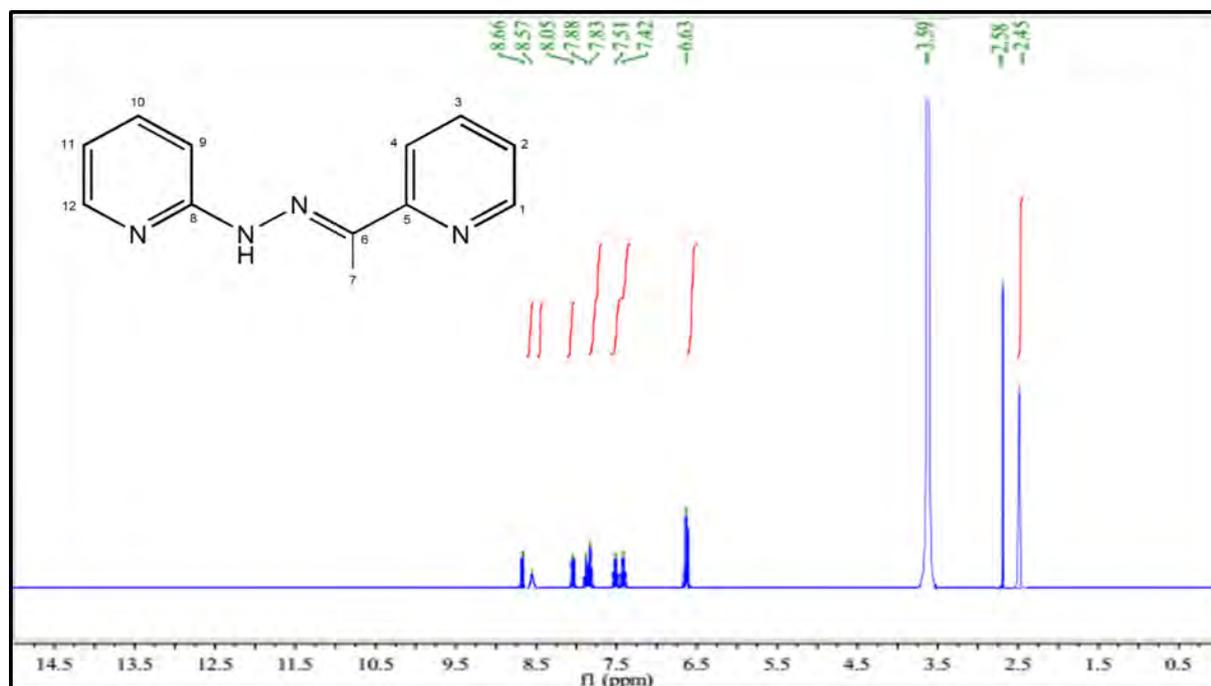


Figure 19 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du ligand HL<sub>B</sub>

### III.1.2.3. Étude du spectre RMN $^{13}\text{C}$ de HL<sub>B</sub>

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du ligand HL<sub>B</sub> enregistré dans le *dms**o*-*d*<sub>6</sub> est présenté à la **figure 20**. Ce spectre montre douze (12) pics qui attestent la présence de tous les atomes de carbone du ligand. Les atomes de carbone C8, C5 et C6 sont pointés respectivement à 158,45 ppm ; 156,80 ppm et à 148,60 ppm. Le pic observé à 16,65 ppm est attribué à l'atome de carbone méthylique C7 tandis que les pics repérés à 147,58 ; 145,59 ; 138,21 ; 123,80; 123,22 ; 115,67 et à 110,65 ppm sont respectivement assignés aux atomes de carbone (C1) ; (C12) ; (C10, C3) ; (C2) ; (C4) ; (C11) et (C9) des groupements pyridiniques (**tableau 9**).

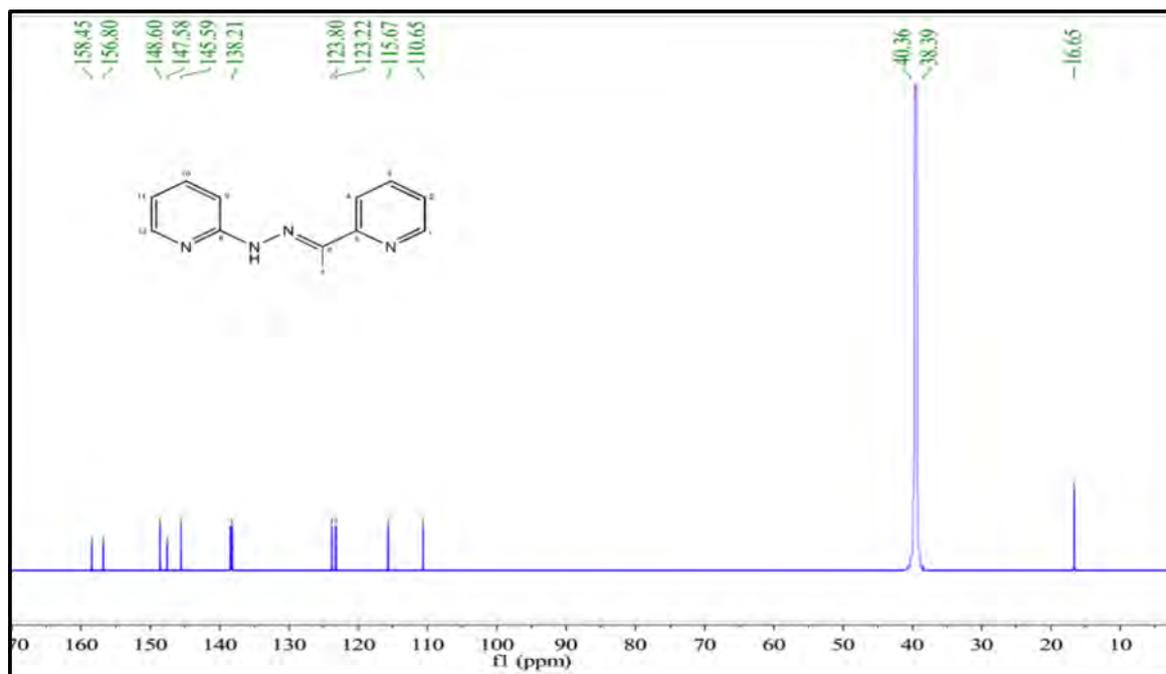


Figure 20 : Spectre carbone RMN  $^{13}\text{C}$  du ligand  $\text{HL}_B$

Tableau 9: Attributions des signaux des spectres RMN du  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  de  $\text{HL}_B$

$\delta$ (ppm)	Multiplicité	Nombre protons	Attribution	$\delta$ (ppm)	Attribution
8,57	S	1H	NH	158,45	C8
				156,80	C5
6,63 – 8,66	M	8H	H pyridine	148,60	C6
				147,80	C1
2,45	S	3H	$\text{CH}_3$	145,59	C12
				138,21	(C3, C10)
				123,80	C2
				123,22	C4
				115,67	C11
				110,65	C9
				16,65	C7

### III.1.3. Étude du ligand (E)-N'-(thiophèn-2-ylméthylène) isonicotinohydrazide (HL<sub>C</sub>)

La structure du ligand HL<sub>C</sub> est représentée sur le schéma 19.

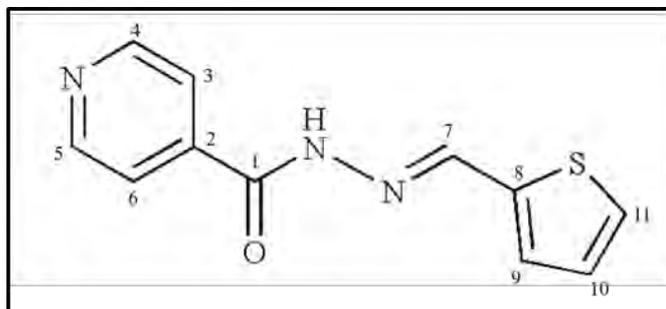


Schéma 19: Structure du ligand HL<sub>C</sub>

#### III.1.3.1. Étude par spectroscopie infrarouge IR de HL<sub>C</sub>

Le spectre IR du ligand HL<sub>C</sub>, représenté à la figure 21, révèle des bandes intenses dans la région 1593 – 1416 cm<sup>-1</sup> attribuées aux vibrations  $\nu(\text{C}=\text{N})$  de la fonction imine et celle pyridine et  $\nu(\text{C}=\text{C})$  des cycles pyridiniques. La présence de la bande pointée à 1661 cm<sup>-1</sup> est caractéristique de la vibration  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de la fonction amide. Nous observons également une bande à 3438 cm<sup>-1</sup> attribuable à la vibration  $\nu(\text{N-H})$  [99, 100].

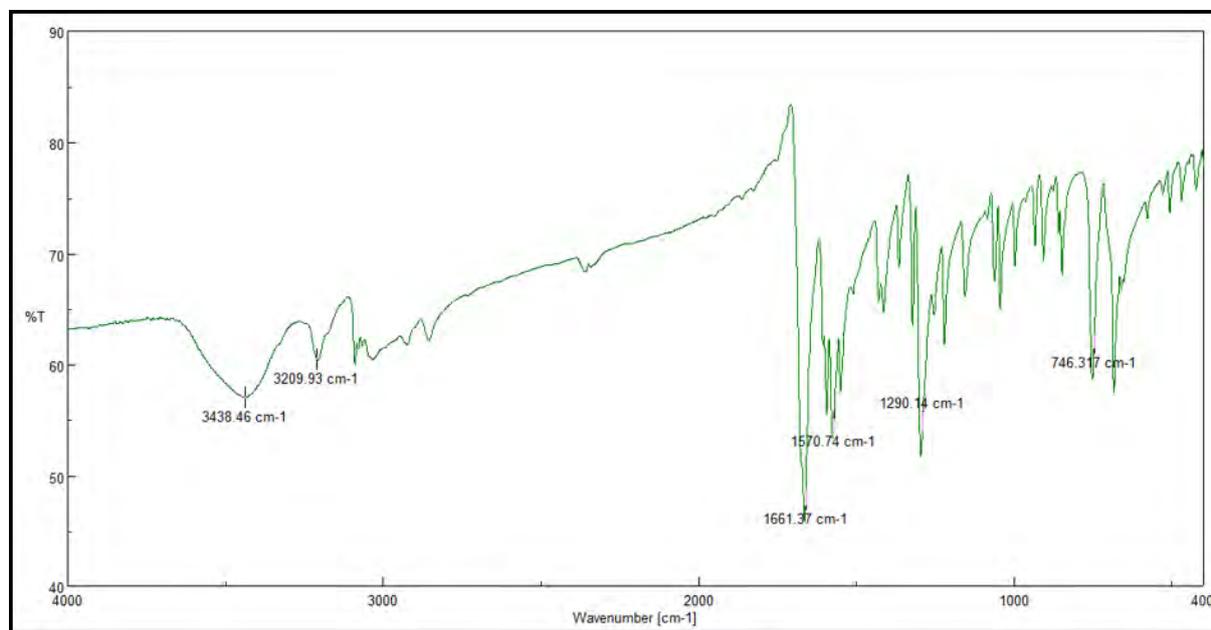


Figure 21 : Spectre IR du ligand HL<sub>C</sub>

### III.1.3.2. Étude par spectroscopie RMN de HLc

#### • Etude du spectre RMN $^1\text{H}$

Le spectre RMN  $^1\text{H}$ , enregistré dans le *dms* $o$ -*d* $_6$  et représenté à la **figure 22**, révèle un signal sous forme de multiplet complexe entre 7,1 et 8,2 ppm. Il est attribué aux protons des noyaux aromatiques. Les singulets apparus à 8,6 et 8,8 ppm sont attribués respectivement au proton de la fonction amide et au proton iminique (**tableau 10**).

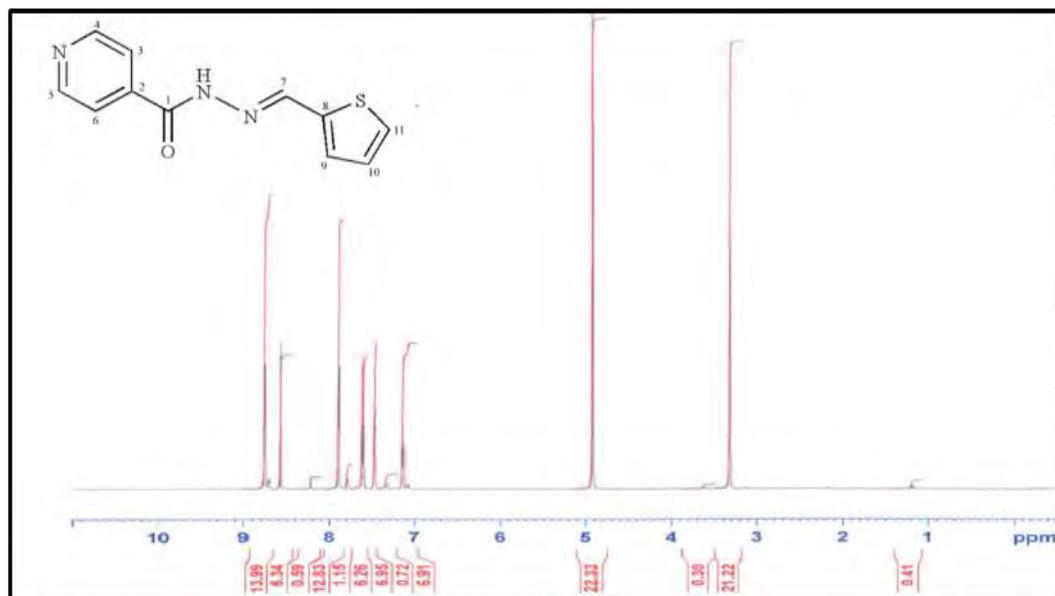


Figure 22 : Spectre RMN du proton de HLc

#### • Spectre RMN du carbone $^{13}\text{C}$

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  représenté à la **figure 23**, présente un signal à 149,70 ppm attribué à l'atome de carbone iminique. Ce spectre met en évidence également un signal à 162,94 ppm caractéristique de l'atome de carbone de la fonction amide, lequel est assigné à l'atome de carbone C1. Les signaux qui apparaissent dans la région 145,03 - 121,75 ppm sont attribués aux atomes de carbone des cycles aromatiques.

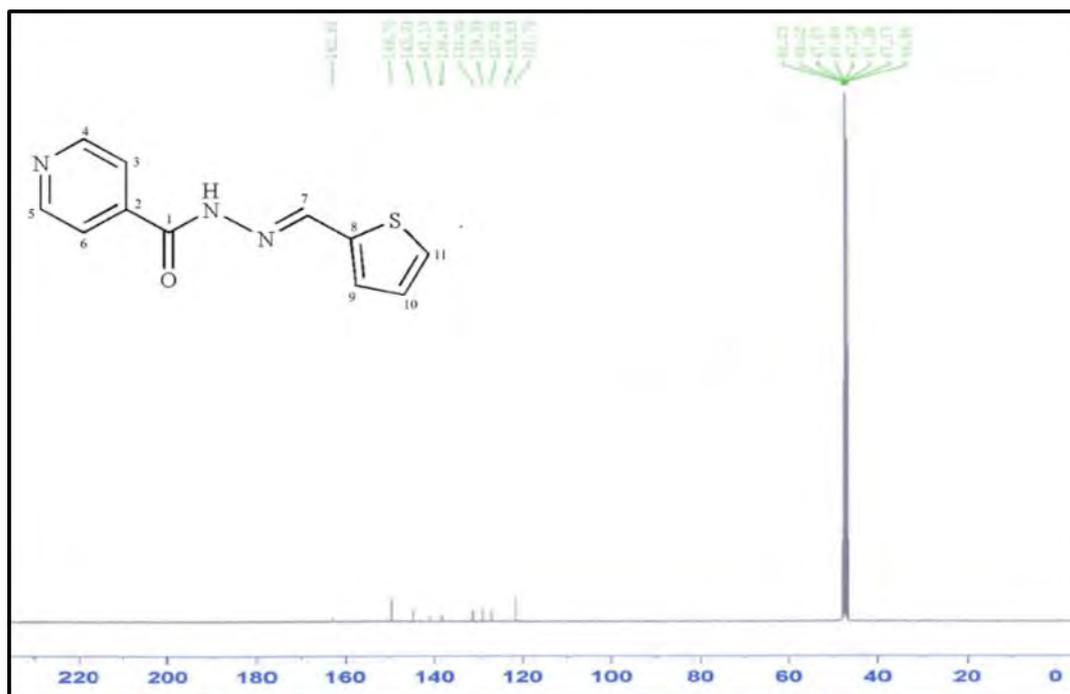


Figure 23 : Spectre RMN du carbone 13 de HL<sub>c</sub>

#### • Spectre RMN DEPT 135

Le spectre DEPT 135 représenté à la **figure 24**. En comparant ce spectre avec celui du carbone 13, nous remarquons l'absence des signaux apparus à 162,84 ; 138,39 et 141,131 ppm sur le spectre <sup>13</sup>C. Cette absence sur le spectre DEPT 135 de ces signaux prouve qu'ils correspondent à des carbones quaternaires. Ils sont donc respectivement assignés aux atomes de carbone C1, C2 et C8 (**tableau 9**).

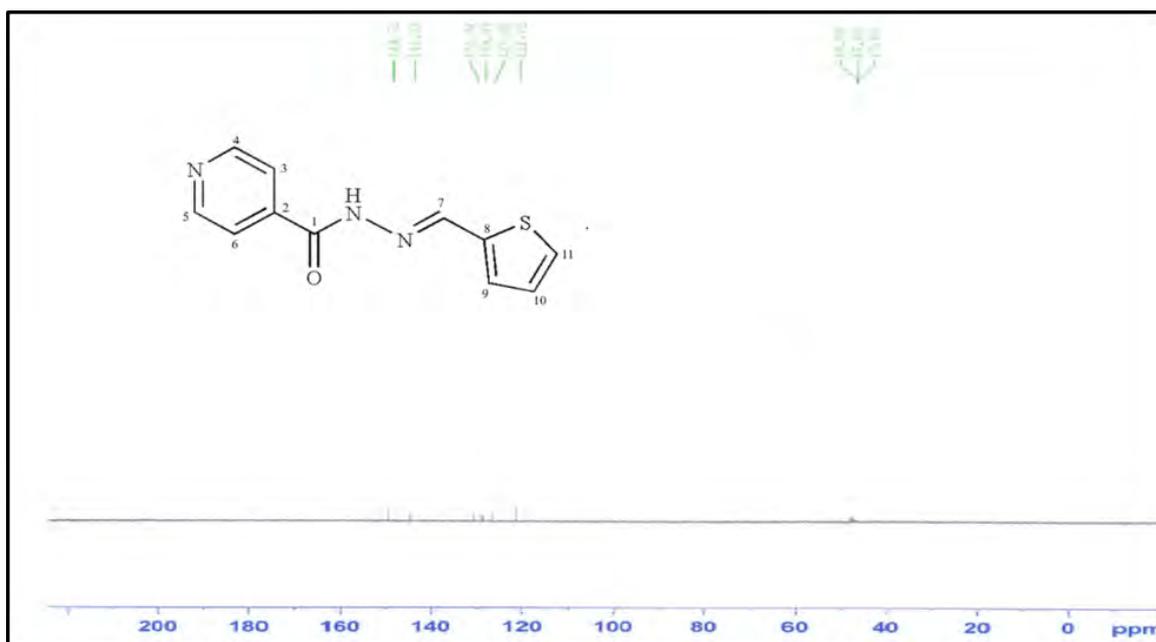


Figure 24 : Spectre RMN DEPT 135 de HL<sub>c</sub>

Tableau 10 : Données RMN du ligand HL<sub>C</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H ppm	Multiplicité	Nombre de proton	Attributions	$\delta$ <sup>13</sup> C	Attributions
7,1 – 8,2	m	7 H	CHaromatique	162,84	C1
8,6	s	1H	NH	138,39	C2
8,8	s	1H	H7	131,35	C3
				145,03	C4
				145,03	C5
				131,35	C6
				149,70	C7
				141,131	C8
				123,83	C9
				127,35	C10
				129,39	C11

### III.1.4. Étude du ligand N'-[phényl(pyridin-2-yl)méthylidène]pyridine-4-carbohydrazide (HL<sub>D</sub>)

La structure du ligand HL<sub>D</sub> est représentée sur le schéma 20.

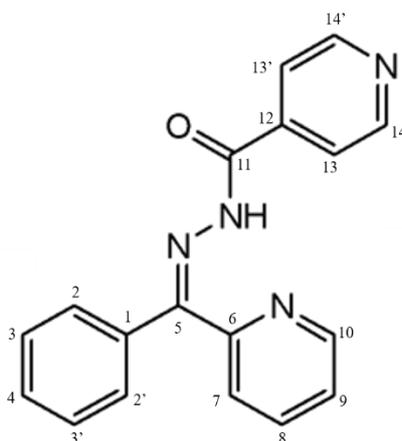


Schéma 20 : structure du ligand HL<sub>D</sub>

### III.1.4.1. Étude par spectroscopie infrarouge (IR) de HL<sub>D</sub>

Le spectre IR du ligand HL<sub>D</sub>, représenté à la **figure 25**, montre des bandes de vibrations intenses repérées à 1515 et à 1463 cm<sup>-1</sup>, attribuées respectivement à la vibration  $\nu(\text{C}=\text{N})$  du groupement pyridine et celle  $\nu(\text{C}=\text{C})$  des cycles aromatiques. Les bandes intenses observées à 1698 et à 1726 cm<sup>-1</sup> sont assignées respectivement aux vibrations  $\nu(\text{C}=\text{N})$  du groupement azométhine et  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de la fonction amide [100].

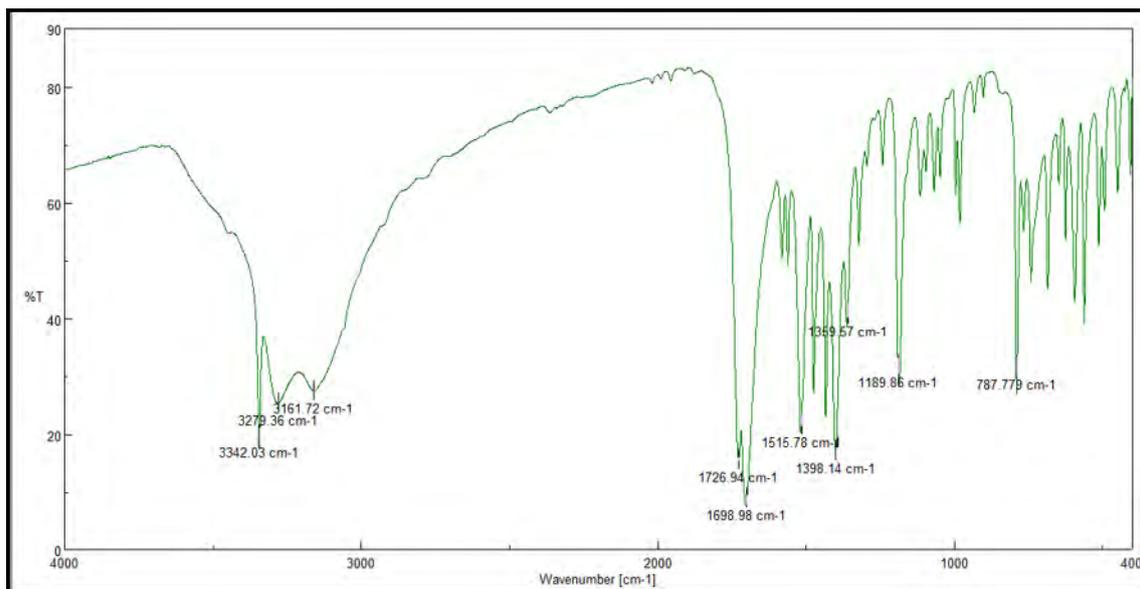


Figure 25 : Spectre IR du ligand HL<sub>D</sub>

### III.1.4.2. Étude par spectroscopie RMN de HL<sub>D</sub>

Le spectre RMN <sup>1</sup>H, enregistré dans du *dms*<sub>o</sub>-*d*<sub>6</sub> et représenté à la **figure 26**, indique un signal sous forme de multiplet complexe entre 7,44 et 7,87 ppm attribuable aux protons des cycles aromatique (**tableau 11**). L'apparition d'un singulet à 8,82 ppm attribuable au proton de l'hydrazone montre que le ligand est sous sa forme amide en solution (de *dms*<sub>o</sub>).

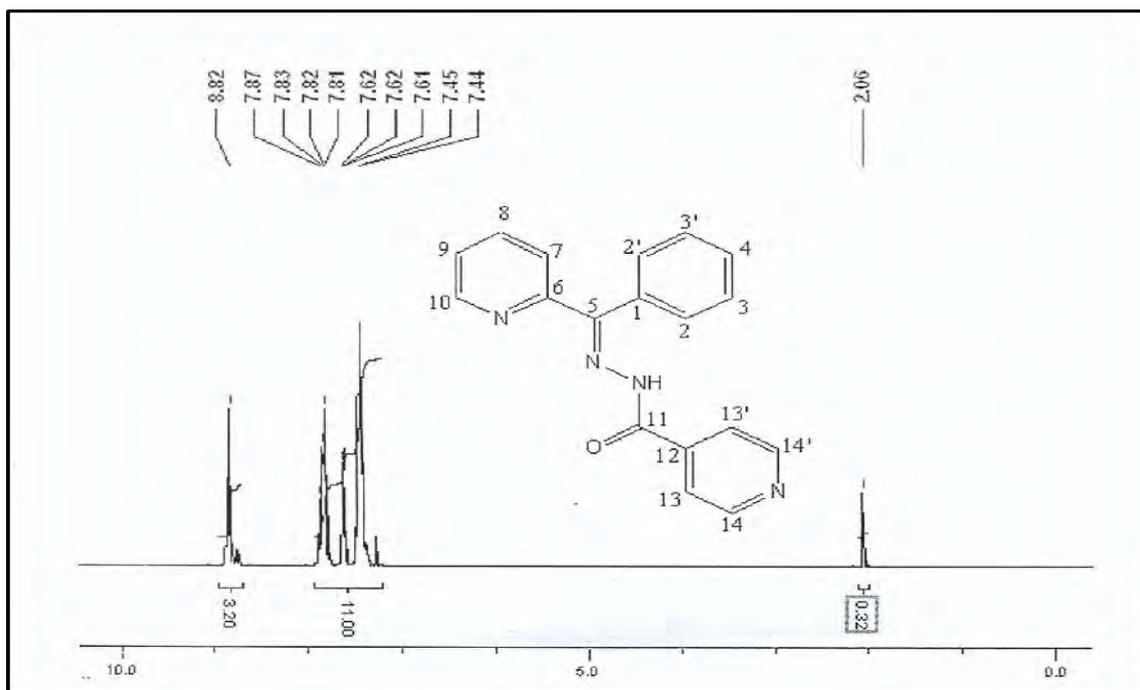


Figure 26 : Spectre RMN du proton de HL<sub>D</sub>

Les spectres RMN <sup>13</sup>C et DEPT 135, enregistrés dans du *dmsO-d*<sub>6</sub>, sont représentés à la **figure 27**. Le spectre RMN <sup>13</sup>C, montre quatorze (14) signaux qui attestent la présence de tous les atomes de carbone du ligand. Par contre, le spectre RMN DEPT 135, révèle l'absence de cinq (5) signaux attribués aux carbones quaternaires du ligand. Ces atomes C11, C5, C6, C12 et C1 sont pointés respectivement à 162,48ppm, 152,97ppm, 149,27ppm, 140,99ppm et 137,40ppm. Les autres atomes de carbone apparaissent respectivement à 150,78 (C14, C14') ; 147,86 (C10) ; 137,88 (C8) ; 129,50 (C4) ; 129,39 (C3, C3') ; 128,49 (C2, C2') ; 127,22 (C9) ; 124,68 (C7) ; 121,28 (C13, C13') (ppm) (**tableau 11**).

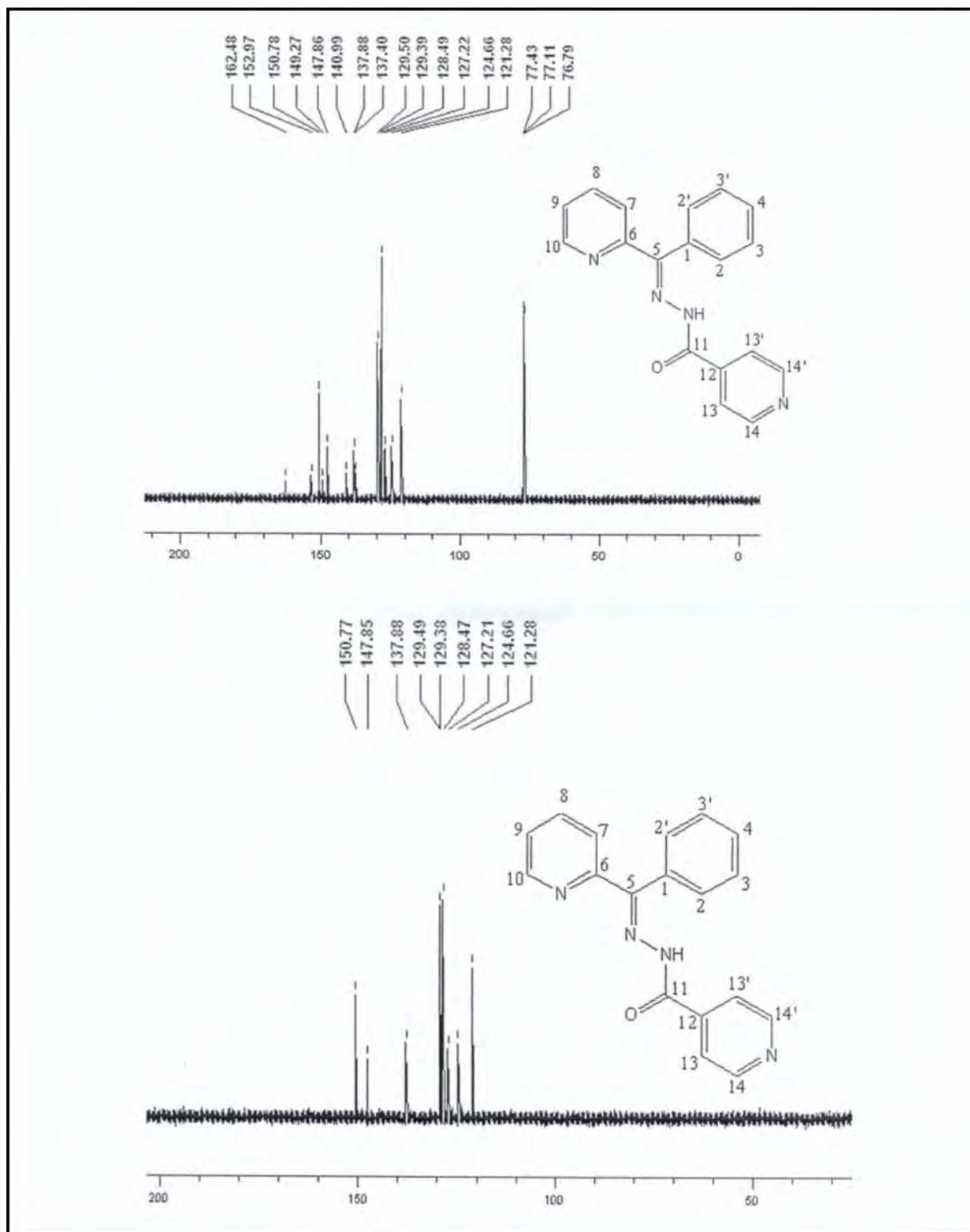


Figure 27: Spectre RMN du carbone 13 et DEPT de HL<sub>D</sub>

Tableau 11 : Données RMN du ligand HL<sub>D</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H ppm	Multiplicité	Nombres de H	Attributions	$\delta$ <sup>13</sup> C	Attributions
8,82	s	1H	NH	137,40	C1
7,44 – 7,87	m	11H	CH aromatique	128,49	C2, 2'
				129,39	C3, 3'
				129,50	C4
				152,97	C5
				149,27	C6
				124,68	C7
				137,88	C8
				127,22	C9
				147,86	C10
				162,48	C11
				140,99	C12
				121,28	C13, 13'
				150,78	C14, 14'

### III.1.5. Étude du ligand (E)-N'-(furan-2-ylméthylène) nicotinohydrazide(HL<sub>E</sub>)

La structure du ligand HL<sub>E</sub> est représentée sur le schéma 21.

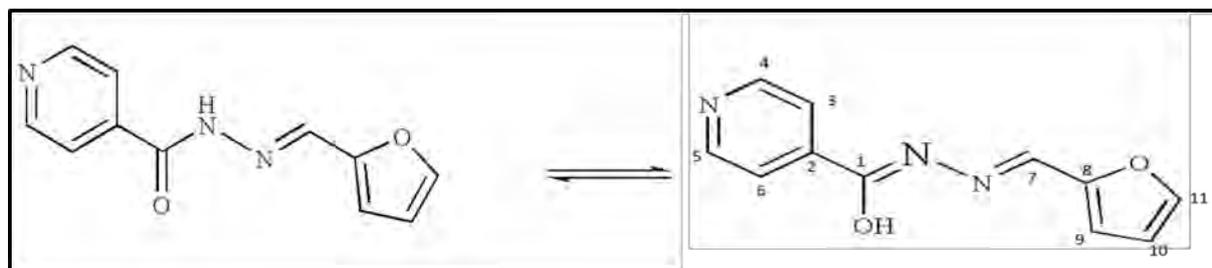
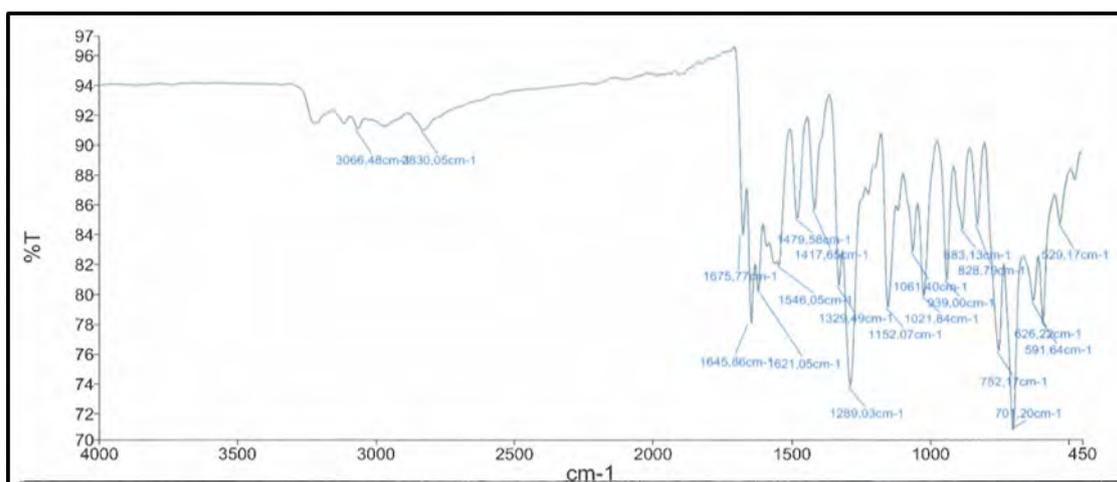


Schéma 21 : Structure du ligand HL<sub>E</sub>

#### III.1.5.1. Étude par spectroscopie infrarouge IR de HL<sub>E</sub>

Le spectre IR du ligand HL<sub>E</sub> est représenté à la **figure 28**. Les bandes qui apparaissent dans la région 1546-1450 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques de la vibration  $\nu(\text{C}=\text{N})$  du groupement pyridine et celle  $\nu(\text{C}=\text{C})$  des cycles aromatiques. Les bandes de vibration pointées à 1645 et à 1675 cm<sup>-1</sup> sont référées respectivement aux vibrations  $\nu(\text{C}=\text{N})$  du groupement azométhine et  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de la fonction amide. Vers 3200 cm<sup>-1</sup>, on observe la bande de vibration  $\nu(\text{N-H})$  de l'hydrazone [101, 102].



**Figure 28** : Spectre IR du ligand HL<sub>E</sub>

### III.1.5.2. Étude par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et DEPT 135 de HL<sub>E</sub>

Le spectre RMN <sup>1</sup>H, enregistré dans le *dmsO-d6* et représenté à la **figure 29**, révèle dans la région 6-9 ppm un multiplet. Ce multiplet est intégré pour 7 protons correspondant au nombre de proton des noyaux des groupements pyridine et furane. Les signaux qui apparaissent à 8,33 ppm et à 11,95 ppm sous forme de singulet sont attribués respectivement au proton **H7** du groupement azométhine et au proton **H-O** iminolique. L'apparition du signal à 11,95 ppm indique que le ligand est sous forme iminole en solution.

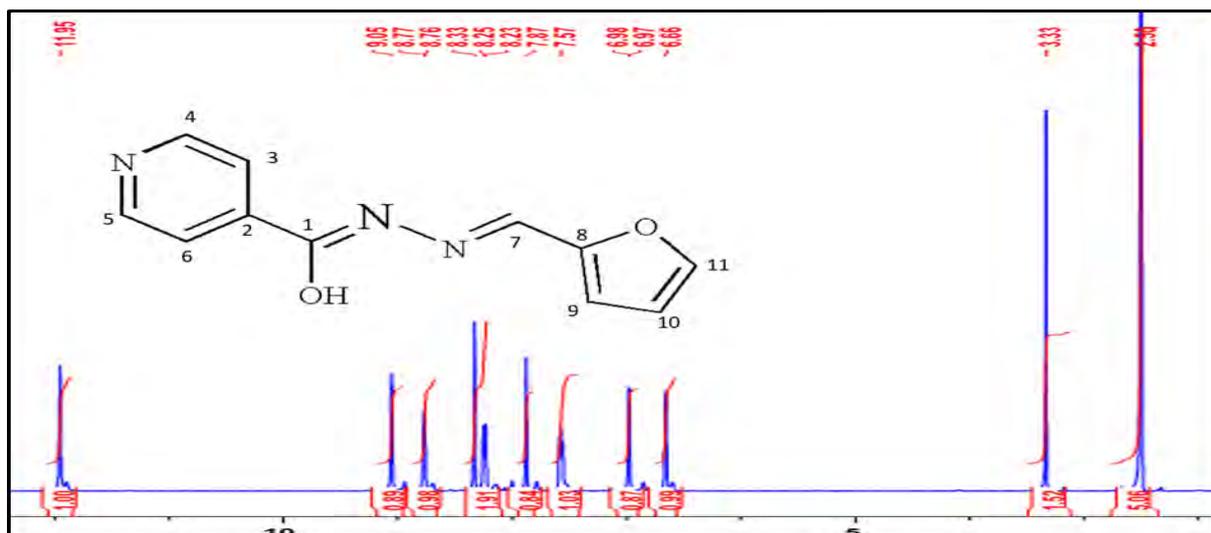


Figure 29 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du ligand  $\text{HLE}$

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$ , représenté à la **figure 30**, indique onze (11) signaux assignés aux atomes de carbone du ligand  $\text{HLE}$ . À 152,28 ppm, il apparaît un signal attribué à l'atome de carbone (C1) de l'imino. La présence de ce signal corrélée à l'absence d'un signal attendu à 162 ppm, caractéristique de l'atome de carbone de la fonction amide, confirme la forme iminologique du ligand en solution. Le signal à 149,22 ppm est référé à l'atome de carbone (C7) de la fonction azométhine. Les signaux qui apparaissent dans la zone 112-148 ppm sont assignés aux atomes de carbone des groupements pyridine et furane (**tableau 12**).

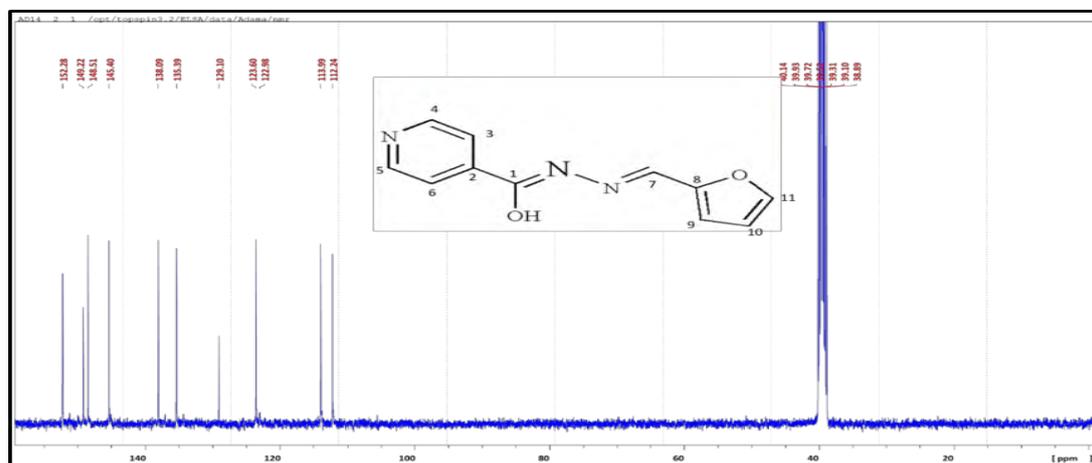


Figure 30: Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du ligand  $\text{HLE}$

Une comparaison du spectre RMN  $^{13}\text{C}$  et celui du DEPT  $135^\circ$  représenté à la **figure 31**, a permis de relever la présence de huit (8) signaux sur le spectre DEPT  $135^\circ$ , contrairement aux onze (11) signaux présents sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$ . Les trois signaux absents sur le spectre DEPT  $135^\circ$  apparaissent à 152,28 ; 145,16 et 139,09 ppm sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  et sont caractéristiques respectivement des atomes de carbone quaternaires (C1, C2 et C8) du ligand.

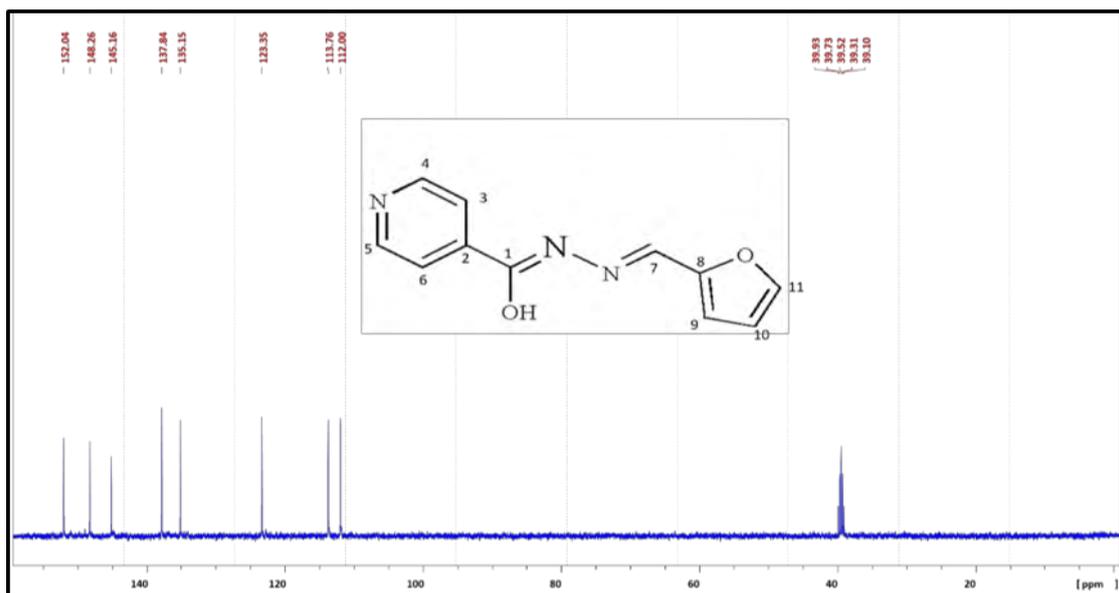


Figure 31 : Spectre DEPT 135 du ligand HLE

Tableau 12 : Les données RMN du ligand HLE

$\delta$ <sup>1</sup> H ppm	Multiplicité	Intégration	Attributions	$\delta$ <sup>13</sup> C	Attributions
6 – 9	m	7	CHaromatique	152,26	C1
11,95	s	1	OH	149,22	C7
8,33	s	1	H7 (imine)	148,51	C5
				145,40	C4
				139,09	C8
				135,39	C11
				129,10	C2
				123,60	C3
				122,98	C6
				113,99	C9
				112,24	C10

## III.2. ÉTUDE DES COMPLEXES

### III.2.1. Étude des complexes dérivant du ligand HLA: $[\text{Mn}(\text{HL}_A)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ (A1) et $[\text{Zn}(\text{HL}_A)(\text{OAc})_2] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (A2)

#### III.2.1.1. Étude par spectroscopie IR des complexes A1 et A2

Les spectres infrarouges du ligand HLA et des complexes A1 (**figure 32**) et A2 (**figure 33**) synthétisés sont comparés pour déterminer les différents modes de coordination des ligands organiques avec des métaux de transition. Les spectres infrarouges des complexes de manganèse (II) (A1) et de zinc (II) (A2) montrent un déplacement vers les basses fréquences des bandes de vibrations  $\nu(\text{C}=\text{N})$  des groupements azométhine et pyridine comparées à celles du ligand libre HLA (**tableau 13**).

Ces bandes sont observées respectivement à 1635 et 1570  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre du ligand libre. Sur le spectre du complexe de manganèse (II), elles apparaissent respectivement à 1606 et 1462  $\text{cm}^{-1}$  tandis qu'elles pointent à 1586 et 1466  $\text{cm}^{-1}$  sur celui du complexe de zinc. Ce glissement vers les basses fréquences confirme la participation des atomes d'azote de la fonction imine et du groupement de la pyridine à la sphère de coordination [**102**].

Sur le spectre IR du complexe de manganèse (II), on note des bandes supplémentaires à 3322  $\text{cm}^{-1}$  et 905  $\text{cm}^{-1}$  attribuées respectivement à la vibration  $\nu(\text{OH})$  et celle  $\delta(\text{OH})$  des molécules d'eau coordonnées [**103**].

Sur le spectre IR du complexe de zinc(II), d'autres bandes sont pointées à 3374, 1585 et 1328  $\text{cm}^{-1}$ . Elles sont attribuées respectivement à la vibration des molécules d'eau libres, à la vibration asymétrique  $\nu_{\text{as}}(\text{OAc})$  et symétrique  $\nu_{\text{s}}(\text{OAc})$  du groupement acétate coordonné. Pour apprécier le mode de coordination de l'ion acétate, la magnitude ( $\Delta\nu$ ) établie par la formule suivante  $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$  est déterminée. Pour ce complexe  $\Delta\nu$  vaut 257  $\text{cm}^{-1}$  et indique des groupements acétates monodentates [**104**].

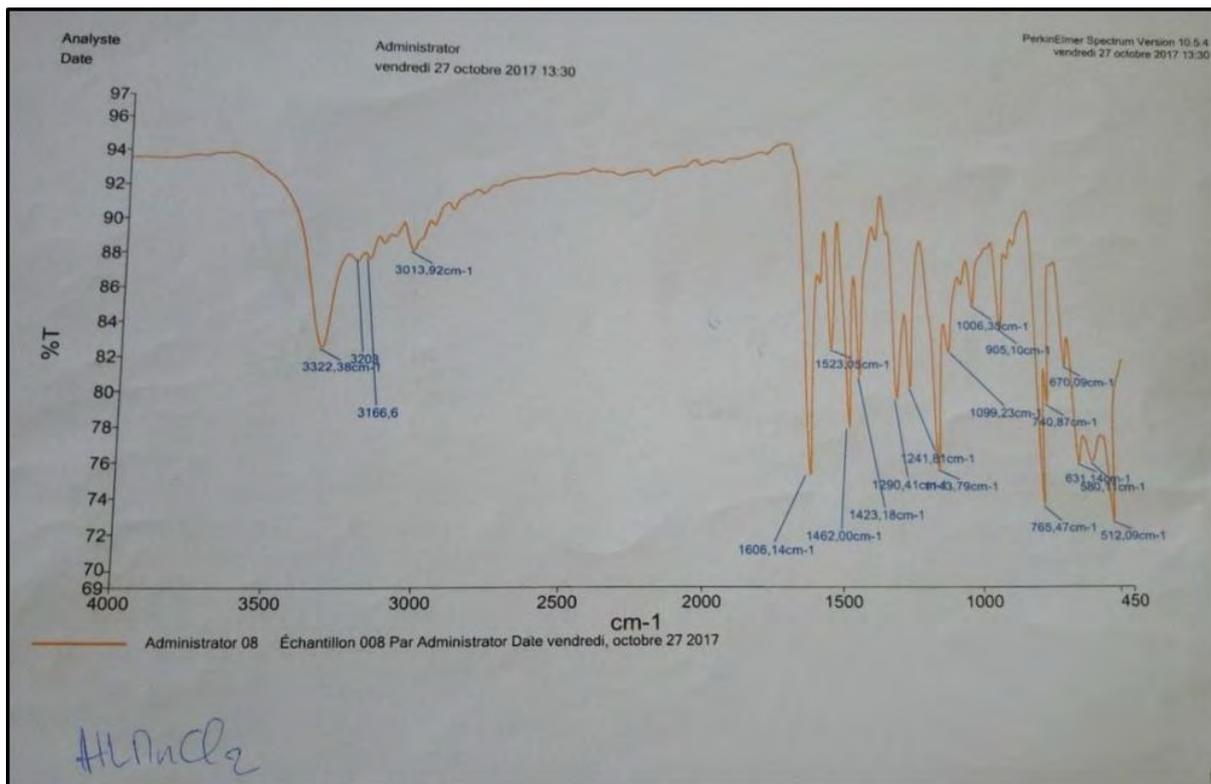


Figure 32 : Spectre IR du complexe  $[Mn(HLA)Cl_2(H_2O)]$  (A1)

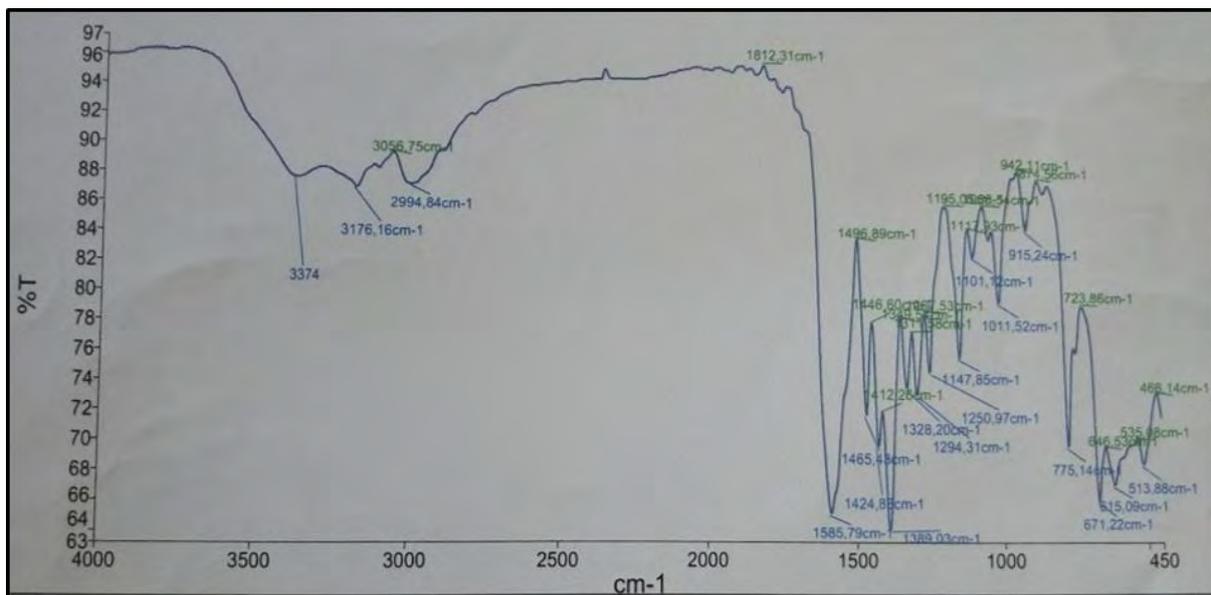


Figure 33: Spectre IR du complexe  $[Zn(HLA)(OAc)_2] \cdot 3(H_2O)$  (A2)

**Tableau 13 : Données des spectres IR (cm<sup>-1</sup>) des complexes dérivants du ligand HL<sub>A</sub>**

Complexes	ν(H-O)	ν (N-H)	ν(C=N)imine et py	OAc coordiné
HL <sub>A</sub>	-	3204	1635 ; 1570	-
[Mn(HL <sub>A</sub> )Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (A1)	3322	3203	1606 ; 1462	-
[Zn(HL <sub>A</sub> )(OAc) <sub>2</sub> ]·3H <sub>2</sub> O (A2)	3374	3017	1586 ; 1466	1585 et 1328 ; Δν = 257

### III.2.1.2. Études par UV-visible, magnétique et conductimétrique des complexes (A1) et (A2)

Le spectre UV-visible du complexe de manganèse est représenté à la **figure 34**. Les données conductimétriques, magnétiques et UV-visible sont consignées dans le **tableau 14**.

La nature électrolytique des complexes a été mesurée dans une solution de DMF à 10<sup>-3</sup> M. Les valeurs de la conductivité molaire Λ des complexes de manganèse (II) et de zinc (II) sont respectivement 26 et 5 Ω<sup>-1</sup>.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>. Ces valeurs faibles indiquent des électrolytiques de type neutre [105]. Après quinze (15) jours de conservation, les valeurs de conductivité molaire n'ont pas significativement évolué. Par conséquent, ces complexes sont très stables en solution dans le DMF.

Le moment magnétique à température ambiante du complexe de manganèse (A1) vaut 5,57 μB. Cette valeur associée à la bande de transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT) apparue à 498 nm sur le spectre UV – visible du complexe A1, indique la présence d'un atome de manganèse (II) dans le complexe. La valeur du moment magnétique du complexe est en accord avec celles trouvées dans la littérature [5,2 - 6,0] μB pour un complexe mononucléaire de manganèse (II) dans un environnement octaédrique [106]

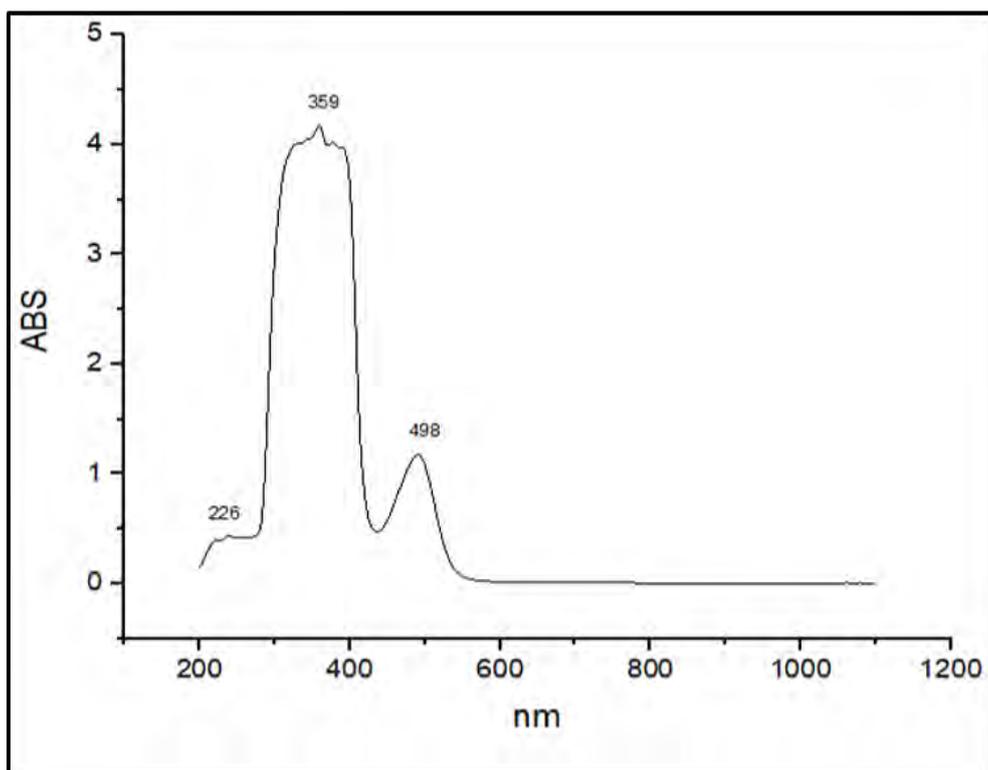


Figure 34 : Spectre UV-visible du complexe  $[\text{MnCl}_2(\text{HL}_A)(\text{H}_2\text{O})]$

Tableau 14 : Données de la conductivité molaire, magnétiques et UV-visible de A1 et A2

Complexes	Longueur d'onde en (nm)	Conductivité molaire fraîche /conductivité après 15 jours ( $\Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$ )	Moments magnétiques ( $\mu\text{B}$ )
$[\text{Mn}(\text{HL}_A)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ (A1)	226 ; 359 ; 498	26 / 28	5,7
$[\text{Zn}(\text{HL}_A)(\text{OAc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A2)	-	5 / 6	Diamagnétique

### III.2.1.3. Étude cristallographique du complexe $[\text{MnCl}_2(\text{HL}_A)(\text{H}_2\text{O})]$ (A1)

Le complexe cristallise dans le système orthorhombique avec un groupe d'espace  $Pbca$ . La structure cristalline consiste en un arrangement discret du complexe  $[\text{MnCl}_2(\text{HL}_A)(\text{H}_2\text{O})]$ . Les informations concernant les paramètres structuraux du complexe sont données dans le **tableau 15**.

L'unité asymétrique est formée par un ion de manganèse (II) hexacoordiné, du ligand organique  $\text{HL}_A$ , d'une molécule d'eau coordonnée et de deux ions chlorures (**figure 35**).

Le ligand se comporte comme un ligand tridentate. Il se lie au métal par l'intermédiaire de l'atome d'azote du groupement azométhine et des deux atomes d'azote provenant des cycles de la pyridine. La géométrie autour de Mn(II) est décrite comme un octaèdre.

Le plan basal est constitué par les atomes N1, N3, N4 et Cl2 alors que les positions apicales étant occupées par l'atome d'oxygène O1 de la molécule d'eau et de l'ion chlorure Cl1. La somme des angles dans le plan de la base vaut 359,64° tandis que la valeur de l'angle, construit à partir des atomes en position apicale (O1–Mn– Cl1 = 173,98 (4)°), s'écarte légèrement de celle idéale qui est de 180 °. Ceci montre que l'octaèdre est déformé. Les valeurs des angles illustrant cette déformation sont données au **tableau 16**.

Les distances Mn – N sont comprises entre 2,2461 (16) et 2,2271 (15) Å. Elles sont comparables à celles trouvées dans un complexe analogue dichloro (2,4,6-tri-2-pyridyl-1,3,5-triazine ) manganèse (II) [ 2,5294 (5) et 2,4132 (5) Å] [107]. Dans ce complexe analogue, les distances Mn–Cl (Mn–Cl1 = 2,5294 (5) et Mn – Cl2 = 2,4132 (5) Å) sont plus longues que celles dans le complexe (**A1**) et la distance la plus courte est celle Mn–Oeau qui vaut 2,2356 (14) Å dans (**A1**) (**tableau 17**).

Dans ce composé, on observe des liaisons hydrogène intermoléculaires impliquant l'atome d'oxygène de l'une des molécules d'eau coordonnées en tant que donneur et des ions de chlorure coordonnés en tant qu'accepteur (O2–H1A·····Cl1 et O2–H1B·····Cl2) (**figure 36**). L'agencement des liaisons hydrogène conduit à une superposition des couches dans un cadre tridimensionnel comme illustré à la **figure 37**.

**Tableau 15 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement de [MnCl<sub>2</sub>(HLA)(H<sub>2</sub>O)]**

<b>Formule moléculaire</b>	<b>[MnCl<sub>2</sub>(HLA)(H<sub>2</sub>O)]</b>
Masse molaire (g/mol)	342,09
Système cristallin, groupe d'espace	Orthorhombique, Pbca
Température (K)	100
a, b, c (Å)	11,3111 (2) ; 13,4821 (2) ; 18,1959 (3)
Z	8
Radiation type	Mo K $\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,33
Dimension du cristal (mm)	0,31 $\times$ 0,19 $\times$ 0,08
Diffractomètre	Rigaku AFC11 007-HF
Correction d'absorption	Gaussien CrysAlis PRO 1.171.39,34b (Rigaku Oxford Diffraction, 2017) Correction d'absorption numérique basée sur l'intégration gaussienne sur un modèle de cristal à facettes multiples Correction d'absorption empirique utilisant des harmoniques sphériques, implémentée dans l'algorithme de mise à l'échelle SCALE3 ABSPACK
$T_{\min}$ , $T_{\max}$	0,571 ; 1,000
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées, [ $I > 2\sigma(I)$ ] réflexions	16278 ; 3170 ; 2916
$R_{\text{int}}$	0,035
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,649
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , $wR(F^2)$ , $S$	0,031 ; 0,074 ; 1,06
Nombre de paramètres	173
Nombre de restraints	96
$\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,64 ; - 0,38

**Tableau 16 : Angles de liaison (°) sélectionnés dans le complexe [MnCl<sub>2</sub>(HL<sub>A</sub>)(H<sub>2</sub>O)]**

Cl2—Mn1—Cl1	93,029 (18)	N3—Mn1—Cl1	89,40 (4)
N1—Mn1—Cl1	92,64 (4)	N3—Mn1—Cl2	175,68 (5)
N1—Mn1—Cl2	105,32 (5)	N3—Mn1—N4	70,88 (6)
O1—Mn1—Cl2	92,99 (4)	N4—Mn1—Cl1	93,78 (4)
O1—Mn1—N1	85,57 (5)	N4—Mn1—Cl2	112,47 (5)
O1—Mn1—N3	84,58 (5)	O1—Mn1—Cl1	173,98 (4)
O1—Mn1—N4	84,10 (5)	N1—Mn1—N4	141,20 (7)
N1—Mn1—N3	70,97 (7)	C11—N4—C7	118,17 (18)

**Tableau 17 : Distances interatomiques (Å) sélectionnées dans [MnCl<sub>2</sub>(HL<sub>A</sub>)(H<sub>2</sub>O)]**

C1—C2	1,383 (3)	C8—C9	1,379 (4)
C1—N1	1,345 (3)	C9—C10	1,367 (4)
C2—C3	1,392 (4)	C10—C11	1,387 (3)
C3—C4	1,365 (4)	C11—N4	1,341 (3)
C4—C5	1,398 (3)	Cl1—Mn1	2,5292 (5)
C5—N1	1,342 (3)	Cl2—Mn1	2,4124 (5)
C5—N2	1,397 (3)	Mn1—N1	2,2455 (17)
C6—C7	1,455 (3)	Mn1—N3	2,2497 (17)
C6—N3	1,290 (3)	Mn1—N4	2,2791 (16)
C7—C8	1,405 (3)	Mn1—O1	2,2394 (14)
C7—N4	1,350 (3)	N2—N3	1,330 (2)

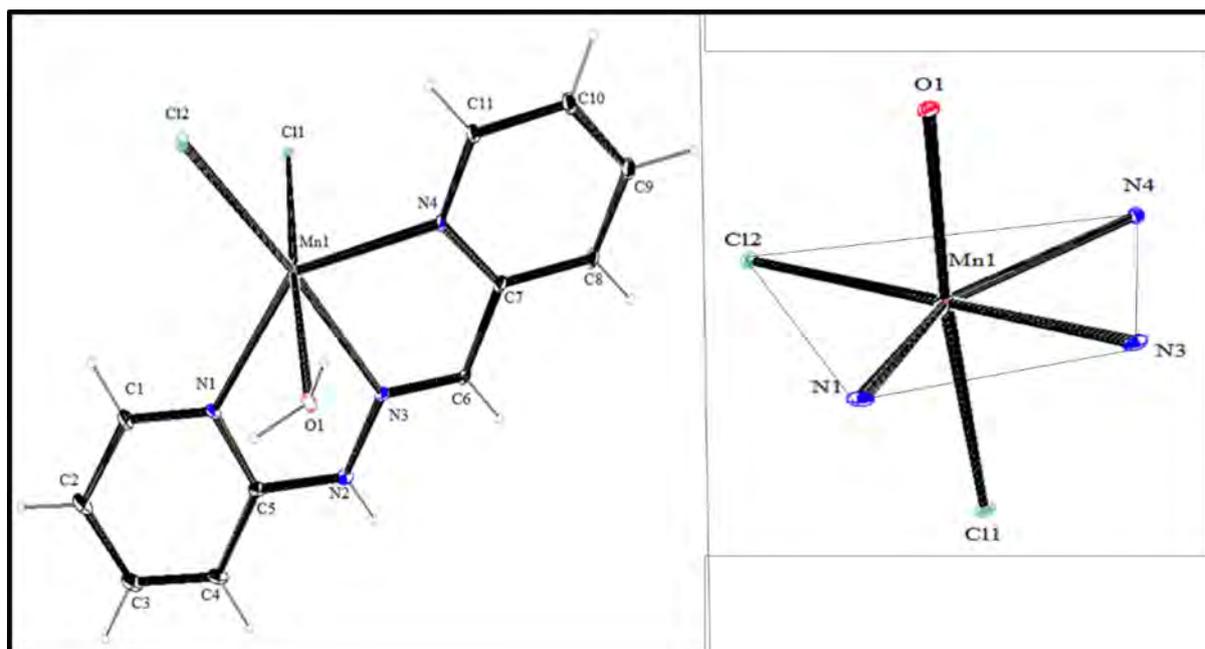


Figure 35 : Représentation ORTEP de la structure du complexe  $[MnCl_2(HL_A)(H_2O)]$  ainsi que son polyédre.

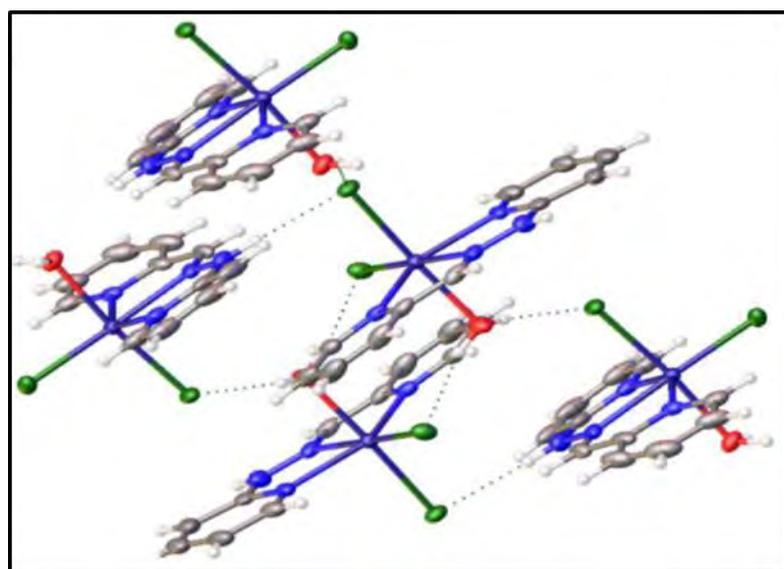


Figure 36 : Projection de la structure du complexe  $[MnCl_2(HL_A)(H_2O)]$  suivant le plan (AC) montrant des liaisons hydrogène intermoléculaires sous formes de lignes pointillées

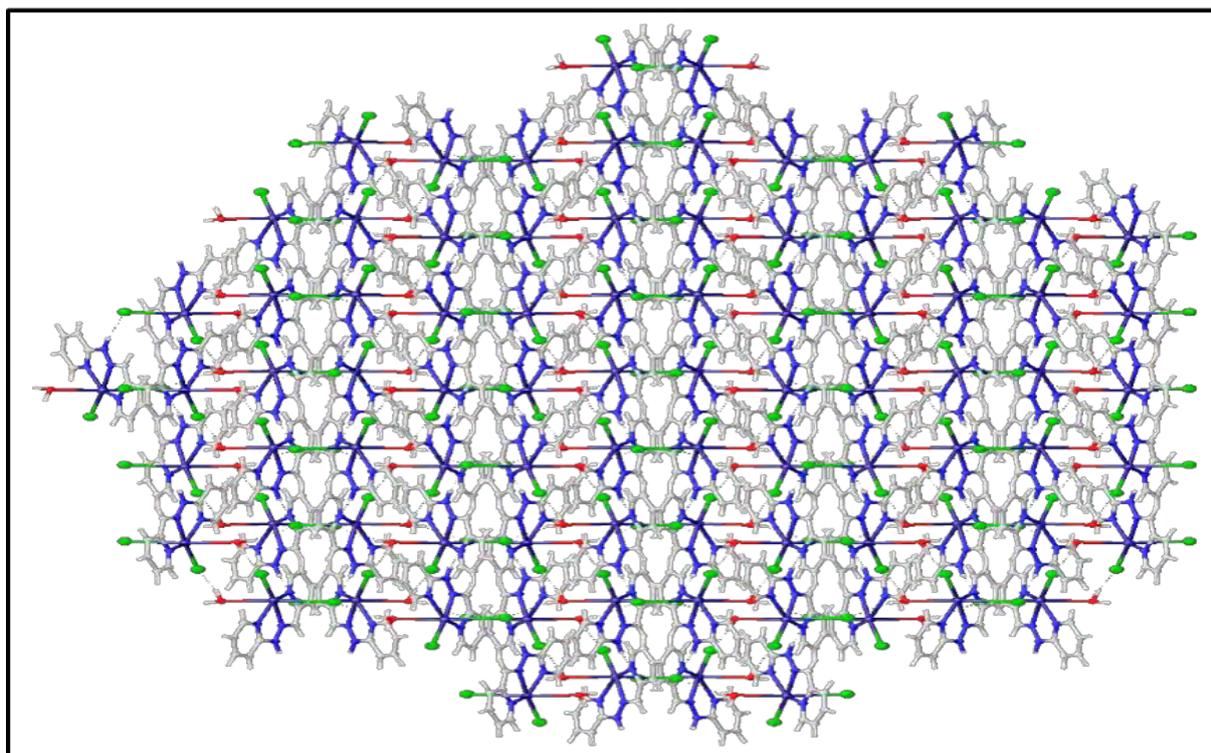


Figure 37 : La maille cristalline du complexe  $[\text{MnCl}_2(\text{HL}_A)(\text{H}_2\text{O})]$  stabilisée par les liaisons hydrogène suivant (AC).

#### III.2.1.4. Étude cristallographique du complexe $[\text{Zn}(\text{HL}_A)(\text{OAc})_2] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (A2)

La mise en évidence de la structure du composé (A2), dérivé de  $\text{HL}_A$ , par la diffraction des rayons X révèle un complexe mononucléaire de zinc (II) qui cristallise dans le système triclinique avec le groupe d'espace P-1. Le schéma ORTEP du composé  $[\text{Zn}(\text{HL}_A)(\text{OAc})_2] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$  est présenté à la **figure 38**. Le complexe mononucléaire est constitué d'un ion de Zn (II) coordonné par trois atomes d'azote de la base de Schiff  $\text{HL}_A$  (tridentate) et deux atomes d'oxygène provenant de deux groupements acétates qui agissent de façon monodentate. Les données cristallographiques sont consignées dans le **tableau 18**.

La géométrie autour de Zn (II) est mieux discutée avec l'indice de trigonalité. En effet, l'indice d'Addison [108]  $\tau = (\beta - \alpha) / 60$ , où  $\beta$  et  $\alpha$  sont les plus grandes valeurs des angles de liaison autour de l'atome de zinc (II), peut être utilisé pour déterminer la géométrie d'un complexe métallique pentacoordonné. Lorsque la géométrie est une pyramide à base carrée parfaite alors  $\tau = 0$  et quand  $\tau = 1$ , cela conduit à une géométrie bipyramidale trigonale parfaite. Dans le cas du complexe (A2), la valeur de  $\tau$  trouvée qui est de 0,41, indique une géométrie pyramidale carrée déformée autour du centre métallique. Cette valeur n'étant pas en accord avec la géométrie observée alors on fait recours au paramètre de Konno [109] qui est beaucoup plus précis.

Cependant, lorsque l'indice modifié, suggéré par Konno et coll [109], ( $\chi = [\beta + \gamma + \delta - 2\alpha] / 180$ ) qui prend en compte les autres angles,  $\beta$  et  $\alpha$  sont les angles les plus grands,  $\gamma$  et  $\delta$  les autres angles autour des centres métalliques sans les atomes donneurs définissant  $\beta$ ) donne une valeur de 0,750, la géométrie associée est une bipyramide trigonale fortement déformée autour du centre métallique. Ainsi, cette valeur conduit à une géométrie bipyramidale trigonale fortement déformée autour de zinc (II) (**tableau 19**).

Le plan équatorial est occupé par N3, O21 et O31 avec des valeurs d'angle proches de la valeur idéale de  $120^\circ$  ( $N3-Zn-O31 = 120,72(4)^\circ$ ,  $N3-Zn-O21 = 122,96(4)^\circ$  et  $O21-Zn-O31 = 116,14(4)^\circ$ ). La valeur de la somme des angles vaut  $359,84^\circ$ . Les positions apicales sont occupées par N1 et N4 avec un angle  $N1 - Zn - N4 = 147,08(5)^\circ$  fortement dévié de la valeur idéale de  $180^\circ$ . L'atome d'oxygène des groupements acétate est fortement lié à l'atome de zinc (II), comme l'indiquent les valeurs des longueurs de liaisons  $Zn1 - O21 = 1,9714(10) \text{ \AA}$  et  $Zn - O31 = 1,9684(10) \text{ \AA}$  (**tableau 20**). Ces valeurs sont conformes à celles trouvées pour des complexes similaires dans lesquels le groupement acétate agit de manière non identique [110]. La distance Zn-N se situe dans l'intervalle  $[2,1276(12) - 2,1931(12)] \text{ \AA}$ . Elle est comparable aux valeurs trouvées pour le complexe  $[Zn(OAc)_2(4\text{-pyao})_2]$  où (4-pyao = pyridine-4-aldoxime; 4-pyamo = pyridine-4-amidoxime [111]).

Dans la maille cristalline, les atomes d'oxygène libres (O22 et O32) des acétates et les atomes d'oxygène (O41, O61 et O51) des molécules d'eau libres sont impliqués dans des liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires (**figure 39**).

Dans le réseau, il existe des liaisons hydrogène intermoléculaires impliquant respectivement le groupement N-H de la fraction hydrazino du ligand et O-H de l'une des molécules d'eau non coordonnées. Ces derniers se présentent comme donneurs et les atomes d'oxygène du groupement acétate coordonné comme accepteurs ( $N2-H \cdots O22$  et  $O51-H \cdots O32$ ). Des liaisons hydrogène intramoléculaires impliquant les molécules d'eau non coordonnées sont également observées, comme indiqué à la **figure 40** et relevées dans le **tableau 21**. L'ensemble de ces interactions faibles assure la cohésion de la structure.

**Tableau 18 : Données cristallographiques et les paramètres d'affinement de [Zn(HLA)(OAc)<sub>2</sub>].3(H<sub>2</sub>O)**

<b>Formule moléculaire</b>	<b>[Zn(HLA)(OAc)<sub>2</sub>].3(H<sub>2</sub>O)</b>
D <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1,535
μ (mm <sup>-1</sup> )	1,348
Masse molaire (g/mol)	435,73
Couleur	orange claire
Dimension du cristal (mm <sup>3</sup> )	0,30×0,25×0,14
Température (K)	100
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7,6581(2) ; 9,9813(2) ; 12,6466(2)
α, β, γ (°)	79,431(2) ; 83,101(2) ; 86,327(2)
V (Å <sup>3</sup> )	942,52(4)
<i>Z</i>	2
Type de radiation, longueur d'onde (Å)	MoKα ; 0,71075
θ <sub>min</sub> , θ <sub>max</sub> (°)	2,682 ; 27,485
Réflexions mesurées, indépendantes, uniques	16966 ; 4267 ; 4156
R <sub>int</sub>	0,0283
Paramètres ; Contraintes	274 ; 0
Goof	1,034
wR <sub>2</sub> (toutes les données)	0,0617
wR <sub>2</sub> ; R <sub>1</sub> (toutes les données) ; R <sub>1</sub>	0,0612 ; 0,0239 ; 0,0232

**Tableau 19: Angles de liaisons (°) sélectionnés dans le complexe [Zn(HLA)(OAc)<sub>2</sub>].3(H<sub>2</sub>O)**

N3—Zn1—N1	74,30 (4)	O31—Zn1—O21	116,16 (4)
N3—Zn1—N4	73,50 (4)	O21—Zn1—N4	101,84 (4)
O21—Zn1—N1	101,11 (4)	O31—Zn1—N1	99,16 (4)
O21—Zn1—N3	122,96 (4)	O31—Zn1—N3	120,72 (4)
O31—Zn1—N4	91,49 (4)	N1—Zn1—N4	147,08 (5)

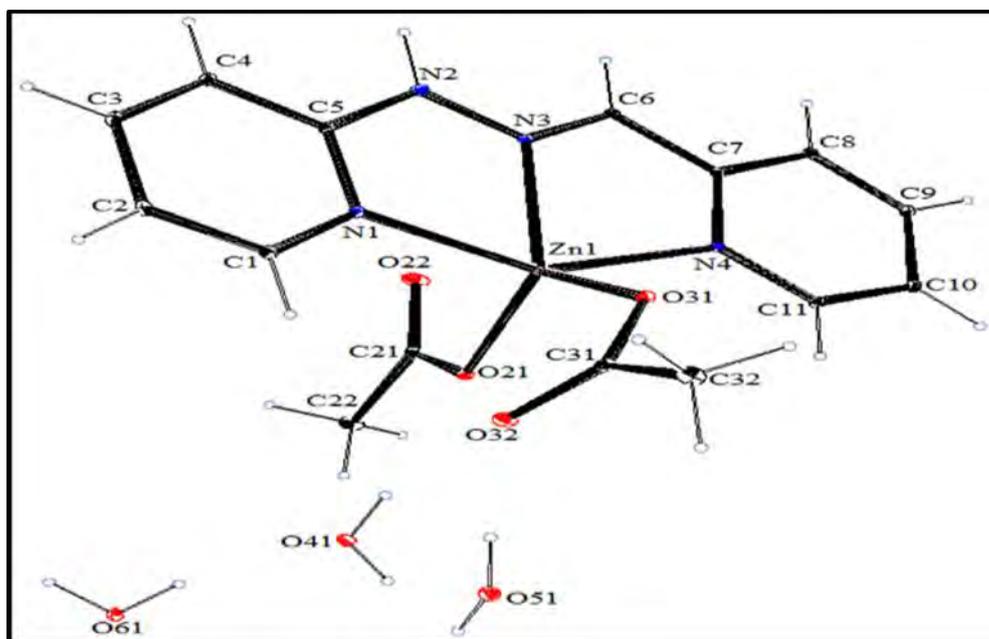
**Tableau 20 : Distances interatomiques (Å) sélectionnées dans le complexe [Zn(HL<sub>A</sub>)(OAc)<sub>2</sub>] $\cdot$ 3(H<sub>2</sub>O)**

N3—Zn1	2,1280 (11)	C6—C7	1,4419 (19)
N4—Zn1	2,1933 (11)	C21—O21	1,2833 (18)
O21—Zn1	1,9708 (10)	C21—O22	1,2334 (19)
O31—Zn1	1,9681 (10)	C31—O31	1,2784 (19)
N1—Zn1	2,1640 (11)	C31—O32	1,240 (2)
C6—N3	1,3020 (17)		

**Tableau 21 : Liaisons d'hydrogène (Å, °) dans le complexe [Zn(HL<sub>A</sub>)(OAc)<sub>2</sub>] $\cdot$ 3(H<sub>2</sub>O)**

<i>D</i> —H $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> —H	H $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> —H $\cdots$ <i>A</i>
N2—H2 <i>A</i> $\cdots$ O22 <sup>i</sup>	0,97 (2)	1,88 (2)	2,8491 (17)	172,8 (17)
O41—H41 <i>A</i> $\cdots$ O61 <sup>ii</sup>	0,83 (2)	2,08 (2)	2,8637 (18)	157 (2)
O51—H51 <i>A</i> $\cdots$ O32	0,85 (3)	1,88 (3)	2,7265 (16)	176 (2)
O51—H51 <i>B</i> $\cdots$ O61 <sup>ii</sup>	0,87 (2)	1,94 (3)	2,8085 (17)	173 (2)
O61—H61 <i>A</i> $\cdots$ O51 <sup>iii</sup>	0,83 (2)	1,94 (2)	2,7486 (16)	166 (2)
O61—H61 <i>B</i> $\cdots$ O41	0,83 (2)	1,93 (2)	2,7443 (17)	166,4 (19)

Codes des symétries : (i)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+2, -y, -z$ ; (iii)  $x+1, y, z$



**Figure 38 : Représentation ORTEP du complexe [Zn(HL<sub>A</sub>)(OAc)<sub>2</sub>] $\cdot$ 3(H<sub>2</sub>O)**

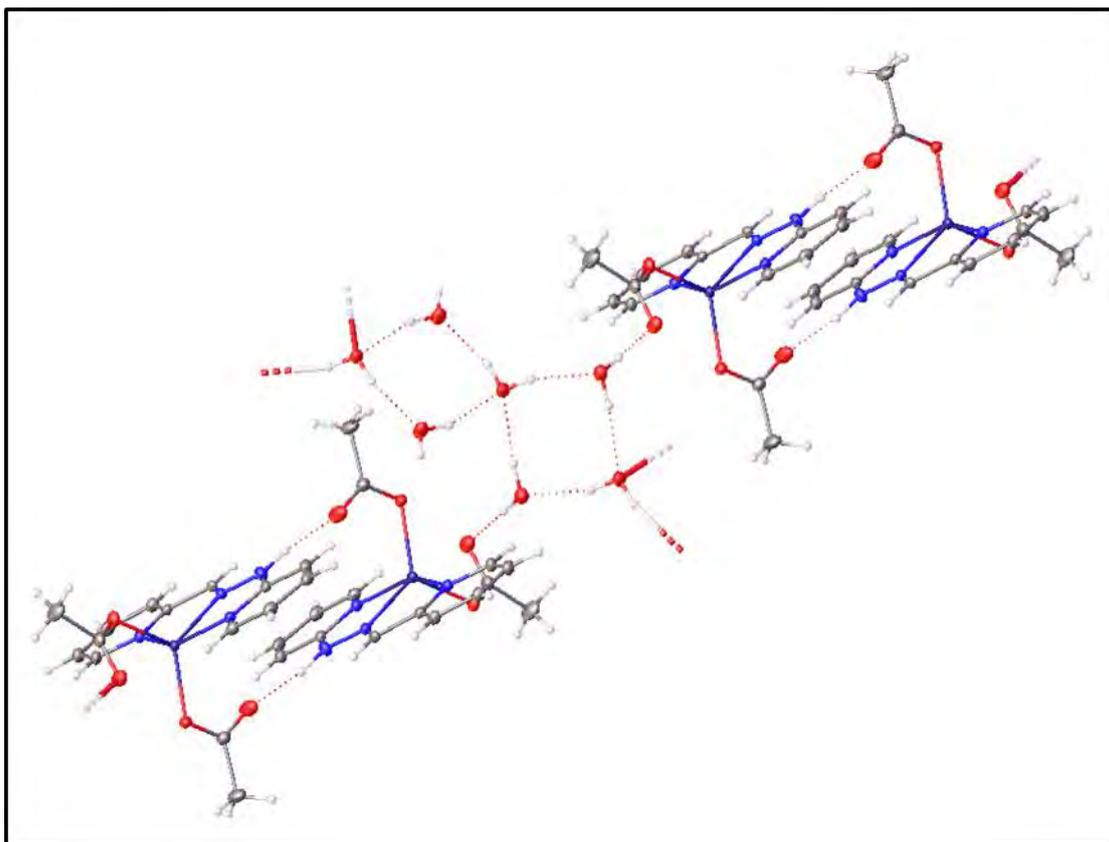


Figure 39 : Représentation de la structure de  $[Zn(HL_A)(OAc)_2] \cdot 3(H_2O)$  dans le plan ( $AB$ ) montrant des liaisons d'hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires sous formes de lignes pointillées.

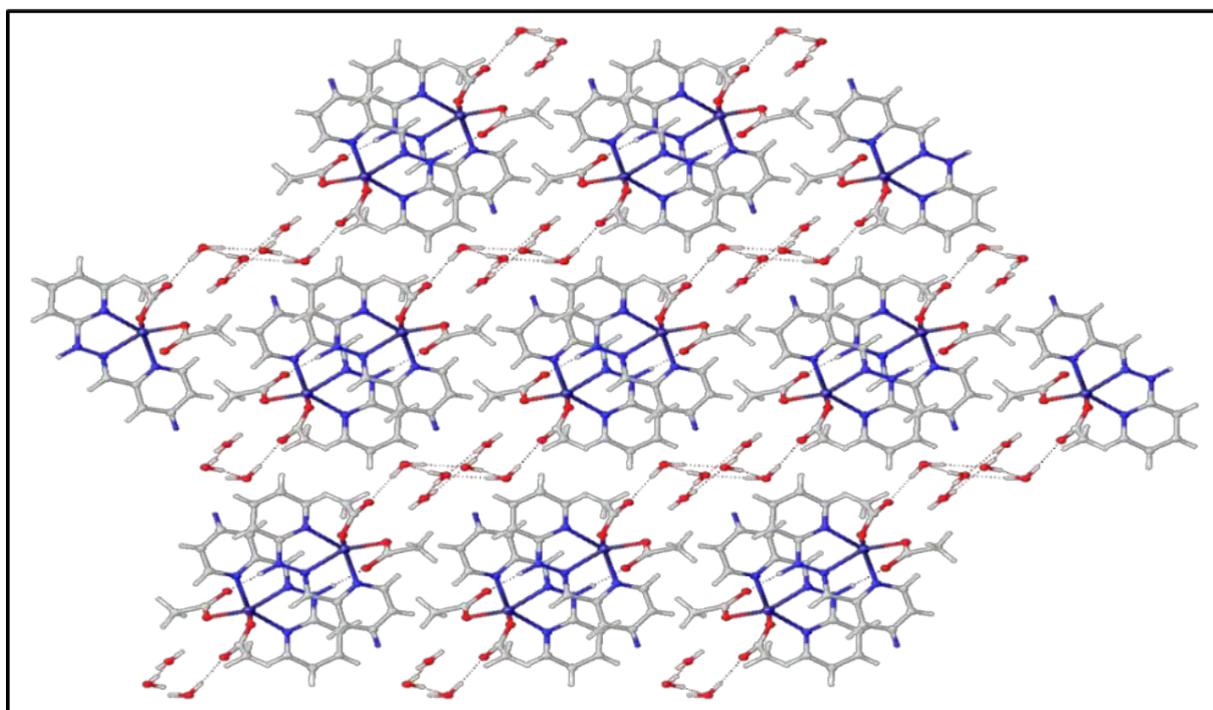


Figure 40 : Le réseau cristallin du complexe  $[Zn(HL_A)(OAc)_2] \cdot 3(H_2O)$  stabilisé par les liaisons hydrogène

### III.2.2. Étude des complexes dérivant du ligand HL<sub>B</sub> : [Mn(HL<sub>B</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (B1) et [Cu(HL<sub>B</sub>)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>) (B2)

#### III.2.2.1. Étude par spectroscopie IR des complexes B1 et B2

Le spectre IR du ligand libre (HL<sub>B</sub>) présente des bandes de vibration  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imine}}$  et  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$  pointées respectivement à 1650 et 1569 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes apparaissent sur le spectre IR du complexe de manganèse (II) (B1) (figure 41) à 1614 et 1511 cm<sup>-1</sup> alors que sur celui du complexe de cuivre (II) (B2) (figure 42), elles apparaissent à 1619 et 1519 cm<sup>-1</sup> respectivement.

Le déplacement de ces bandes vers les basses fréquences sur les spectres IR des complexes (tableau 22), justifie l'implication des atomes d'azote de la fonction imine et des cycles de la pyridine du ligand HL<sub>B</sub> à la coordination du centre métallique [112].

Sur le spectre IR du complexe de manganèse (II) (B1), de nouvelles bandes sont pointées à 1070 et 619 cm<sup>-1</sup>. Elles sont assignées aux vibrations de l'ion perchlorate libre.[113].

Le spectre du complexe de cuivre (II) (B2) affiche des bandes attribuables à des groupes nitrates coordonnés et libres. La bande nette et intense à 1394 cm<sup>-1</sup> est attribuée à un nitrate libre tandis que les deux bandes à 1245 et 1035 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques respectivement des absorptions  $\nu_5$  et  $\nu_2$  d'un nitrate coordonné. La différence  $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_5$  est un critère d'évaluation du mode de coordination des groupements nitrates. La valeur  $\Delta\nu$  égale à 149 cm<sup>-1</sup> indique la présence d'un groupement nitrate monodentate [104].

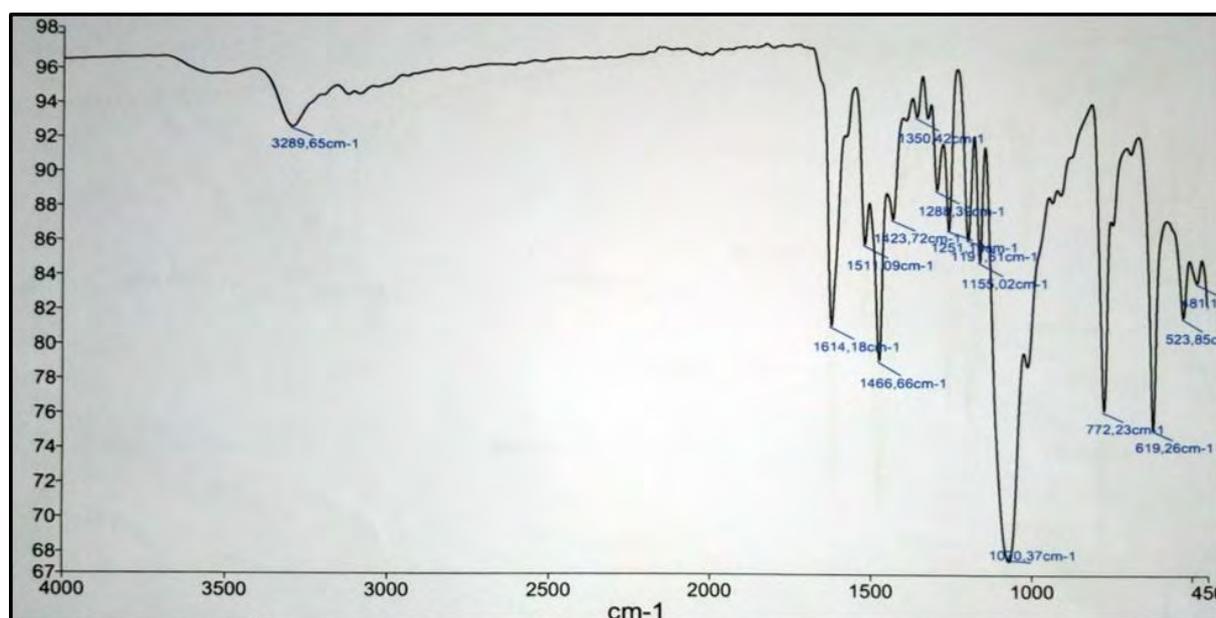


Figure 41 : Spectre IR du complexe [Mn(HL<sub>B</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (B1)

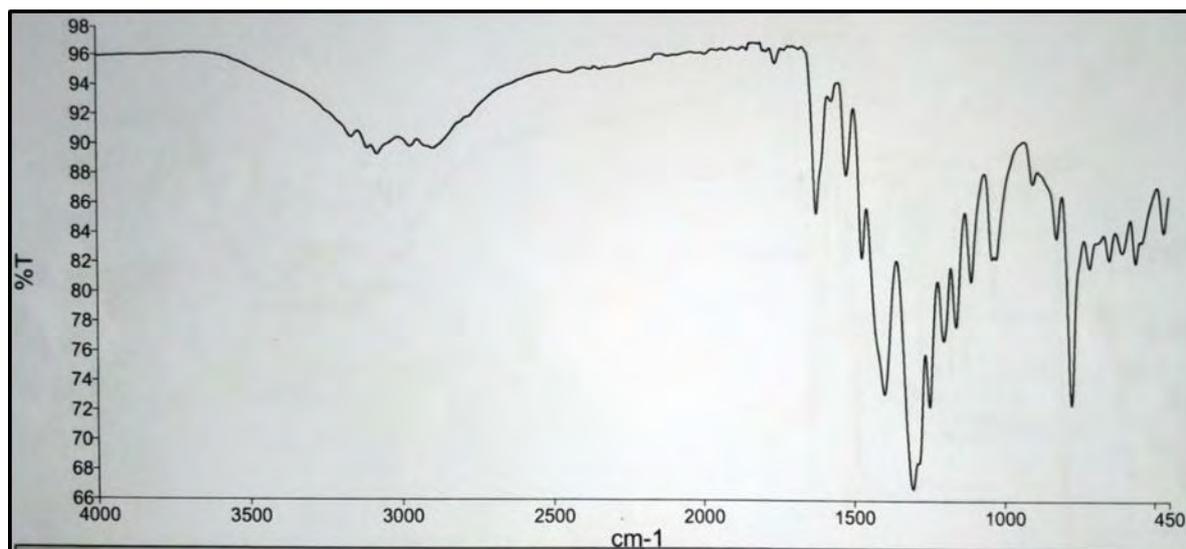


Figure 42 : Spectre IR du complexe  $[\text{Cu}(\text{HL}_B)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{NO}_3)$  (B2)

Tableau 22 : Données des spectres IR des complexes B1 et B2

Complexes	$\nu(\text{H-O})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N})_{\text{imine}}$	$\nu(\text{C=N})_{\text{py}}$	$\nu(\text{ClO}_4^-)$ ou $[\nu(\text{NO}_3^-)]$ libre	$\text{NO}_3^-$ coordonné
						$\nu_1, \nu_5$ et $\nu_2$ ( $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_5$ )
<b>HL<sub>B</sub></b>	-	3345	1650	1569	-	-
<b><math>[\text{Mn}(\text{HL}_B)_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2</math> (B1)</b>	-	3289	1614	1511	1070 et 619	-
<b><math>[\text{Cu}(\text{HL}_B)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{NO}_3)</math> (B2)</b>	3250	3350	1619	1519	[1383]	1394 ; 1245 et 1035 (149)

### III.2.2.2. Études par UV-visible, magnétique et conductimétrique de B1 et B2

Le spectre UV-visible du complexe **B1** est représenté à la **figure 43**.

Les données de la conductivité molaire, du magnétisme à température ambiante et de l'UV-visible sont consignées dans le **tableau 23**.

La nature électrolytique des complexes a été déterminée par mesure dans une solution de DMF à  $10^{-3}$  M. Les valeurs de la conductivité molaire  $\Lambda$  des complexes de manganèse (II) et du cuivre (II) sont respectivement 190 et  $180 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ces valeurs sont caractéristiques des électrolytes de type 2/1 [105]. Après quinze jours, nous remarquons une évolution insignifiante des valeurs de la conductivité molaire des complexes. Nous assistons par contre à une substitution de l'ion nitrate coordonné du complexe de cuivre par une molécule du solvant puisque sa structure cristalline a révélé un seul ion nitrate libre. Les complexes sont globalement stables en solution.

Les valeurs du moment magnétique à température ambiante pour ces complexes paramagnétiques indiquent la présence d'un atome de métal par molécule. En effet, pour le complexe de manganèse (II), la valeur du moment magnétique qui est de  $5,54 \mu\text{B}$  indique la présence d'un ion manganèse (II) dans ce complexe [114]. Pour le complexe de cuivre (II), la valeur du moment magnétique de  $1,66 \mu\text{B}$  est très proche de celle d'un ion  $\text{Cu}^{2+}$  libre qui est de  $1,73 \mu\text{B}$  [115].

Les spectres UV-Vis des complexes montrent une bande d'absorption attribuable à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  des cycles pyridine dans la région 220-250 nm. Les bandes apparues à 353 et 327 nm respectivement sur les spectres des complexes de Mn(II) et de Cu(II) peuvent être attribuées aux transitions  $n \rightarrow \pi^*$  du chromophore C=N. Sur les spectres des complexes, des bandes de haute intensité dues au transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT) sont notées dans la région 400-495 nm. Le spectre UV-Vis du complexe de cuivre (II) montre une bande d'absorption à 546 nm qui est due à la transition  $dxz, dyz \rightarrow dx^2-y^2$ . Cette bande de transition indique un atome de cuivre (II) dans une géométrie pyramidale à base carrée déformée, comme mentionnée dans la littérature [116].

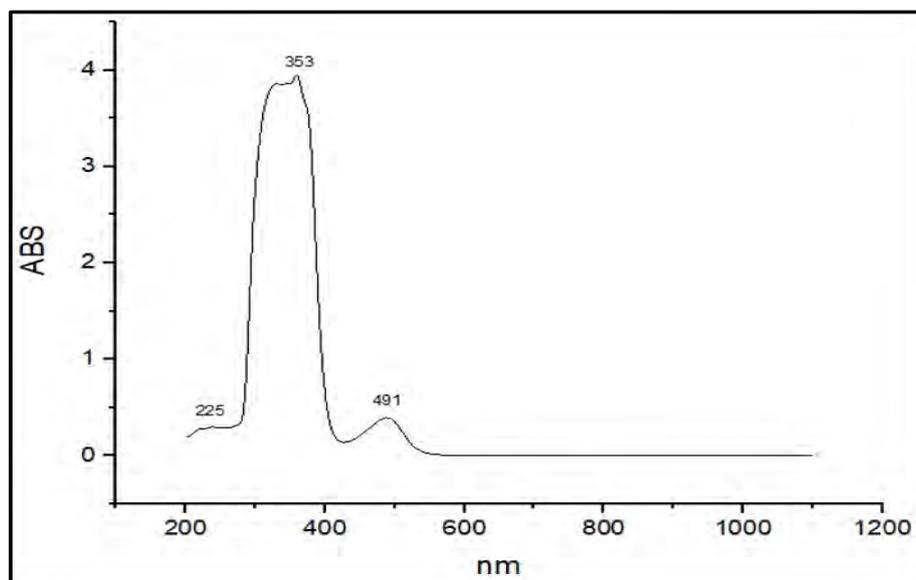


Figure 43: Spectre UV du complexe  $[\text{Mn}(\text{HL}_B)_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$  (B1)

Tableau 23 : Données de la conductivité molaire, magnétiques et UV-visible des complexes B1 et B2

Complexes	Longueur d'onde en (nm)	Conductivité molaire fraîche / conductivité après 15 jours	Moments magnétiques ( $\mu\text{B}$ )
$[\text{Mn}(\text{HL}_B)_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (B1)	225 ; 353 ; 491	190 / 195	5,54
$[\text{Cu}(\text{HL}_B)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{NO}_3)$ (B2)	238 ; 327 ; 487 ; 546	180/ 182	1,66

### III.2.2.3. Étude cristallographique $[\text{Mn}(\text{HL}_B)_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (B1)

Les conclusions tirées de l'analyse des données spectroscopiques, magnétiques et conductimétriques sont confirmées par les résultats de la DRX. Les données cristallographiques sont consignées dans le **tableau 24**.

Ce composé de formule  $[\text{Mn}(\text{HL}_B)_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$  cristallise dans le système monoclinique avec un groupe d'espace Cc. L'unité asymétrique est constituée d'un ion Mn(II), de deux molécules du ligand et de deux ions perchlorates assurant la neutralité électrique du complexe mononucléaire discret. La **figure 44** illustre le diagramme ORTEP du complexe. Les angles de liaison et les longueurs de liaison, sélectionnés, sont répertoriés dans les **tableaux 25** et **26**.

Le polyèdre de coordination autour de l'atome de manganèse (II) est octaédrique. L'atome de manganèse (II) est coordonné par deux ligands  $\text{HL}_B$  par l'intermédiaire de trois atomes d'azote provenant de deux cycles pyridiniques et de la fonction azométhine.

Le plan de base est formé par N1, N3, N4 et N23, tandis que les positions apicales sont occupées par N21 et N24. En effet, les angles dans le plan basal sont :  $N3-Mn1-N1 = 71,7$  ;  $N3-Mn1-N4 = 70,8$  ;  $N4-Mn1-N23 = 107,7$  et  $N1-Mn1-N23 = 109,8$  ° et l'angle établi entre les atomes apicaux et l'élément central ( $N24-Mn-N21$ ) vaut  $142,2$  (5) °. La comparaison des angles du plan de base et de l'angle formé par les atomes axiaux et l'élément central aux angles d'un octaèdre régulier respectivement de  $90^\circ$  et de  $180^\circ$  est indicatrice d'un environnement octaédrique fortement déformé autour de Mn (II).

Cette forte distorsion peut s'expliquer par la formation de deux anneaux à deux chaînons chacun, quasi-perpendiculaires, faisant varier l'angle N-Mn-N du plan basal de  $90^\circ$  à  $71^\circ$  et de  $180^\circ$  à  $142,2^\circ$  pour celui axial. Un des anions perchlorate est désordonné avec trois sites les taux d'occupations de 0,236 (3) ; 0,221 (3) et 0,543 (2). Les deux atomes de l'une des molécules du ligand sont désordonnés avec deux sites ayant des occupations de 0,419 (4) et 0,581 (4). La chaîne reliant les deux cycles pyridiniques dans le ligand est désordonnée.

Les longueurs de liaison dans la chaîne sont respectivement 1,405 (12) et 1,44 (3) Å pour C-C ; 1,328 (14) et 1,24 (4) Å pour C=N ; 1,37 (2) et 1,36 (2) Å pour N-N ; 1,316 (9) et 1,326 (18) Å pour N-C. Ces liaisons sont légèrement plus longues que celles observées pour ce ligand dans d'autres complexes [117].

Dans ce complexe, il existe un réseau de fortes liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène de l'ion perchlorate et un atome d'hydrogène du groupement pyridinique d'une part et les atomes d'hydrogène des groupements méthyles d'autre part. Il y a également des liaisons hydrogène entre l'atome de chlore de l'ion perchlorate et un atome d'hydrogène du groupement méthyle. (**figure 45**).

**Tableau 24 : Données cristallographiques et les paramètres d'affinement [Mn(HLB)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

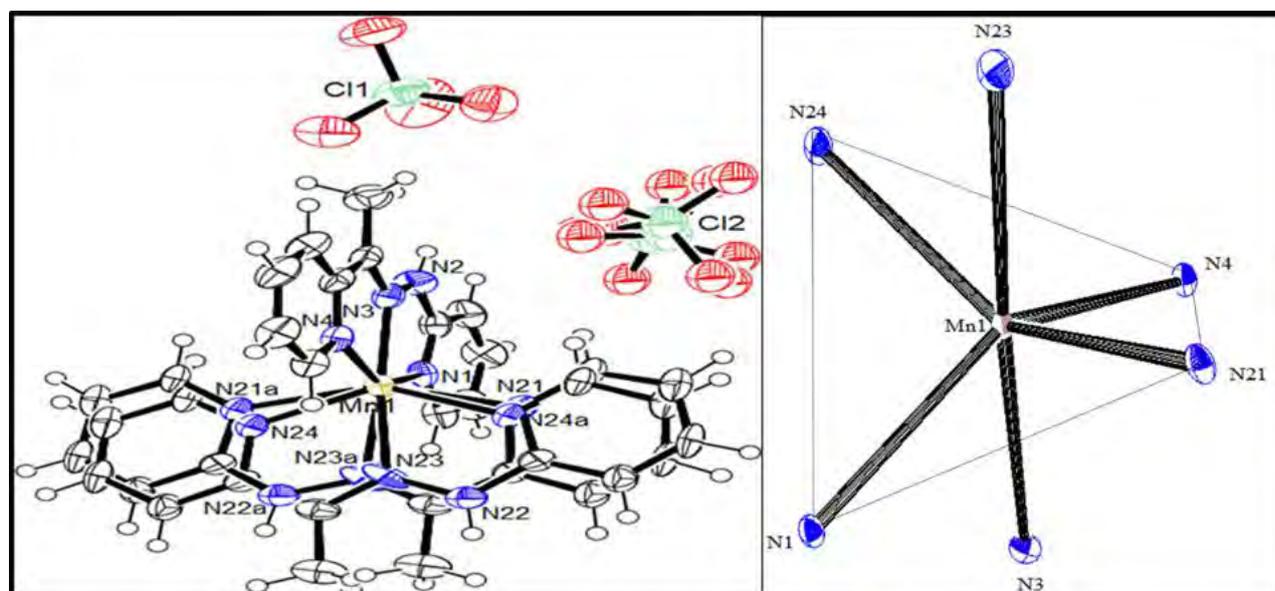
Formule moléculaire	[Mn(HLB) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Masse molaire (g/mol)	678,35
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, Cc
Température (K)	100
a, b, c (Å)	12,1758 (1) ; 12,2344 (1) ; 19,2071 (2)
β (°)	90,883 (1)
V (Å <sup>3</sup> )	2860,82 (4)
Z	4
Type de radiation	Cu Kα
μ (mm <sup>-1</sup> )	6,02
Dimension du cristal (mm)	0,19 × 0,1 × 0,09
Diffractomètre	Rigaku AFC11 007-HF
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0,524 ; 1,000
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées. [I > 2σ(I)] réflexions	9151 ; 9151 ; 8877
R <sub>int</sub>	0,089
(sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0,595
R [F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )], wR(F <sup>2</sup> ), S	0,084 ; 0,228 ; 1,03
Nombre de paramètres	410
Nombre de restraints	581
Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0,84 ; - 0,54
Paramètre de structure absolue	0,048 (7)

**Tableau 25: Angles de liaisons sélectionnés (°) dans le complexe [Mn(HL<sub>B</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

N1—Mn1—N23	109,8 (4)	N4—Mn1—N1	142,5 (4)
N3—Mn1—N1	71,7 (4)	N4—Mn1—N23	107,7 (4)
N3—Mn1—N4	70,8 (4)	N21—Mn1—N1	95,9 (3)
N3—Mn1—N21	106,0 (4)	N21—Mn1—N4	95,5 (3)
N3—Mn1—N23	176,5 (4)	N21—Mn1—N23	70,8 (5)
N3—Mn1—N24	111,8 (5)	N24—Mn1—N1	95,4 (4)
N24—Mn1—N4	97,1 (4)	N24—Mn1—N23	71,4 (5)
N24—Mn1—N21	142,2 (5)		

**Tableau 26: Distances interatomiques sélectionnées (Å) dans le complexe [Mn(HL<sub>B</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Mn1—N1	2,229 (8)	Mn1—N21	2,216 (10)
Mn1—N3	2,214 (12)	Mn1—N23	2,251 (17)
Mn1—N4	2,228 (9)	Mn1—N24	2,215 (12)



**Figure 44: Représentation ORTEP de la structure de [Mn(HL<sub>B</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ainsi que son polyèdre de coordination**

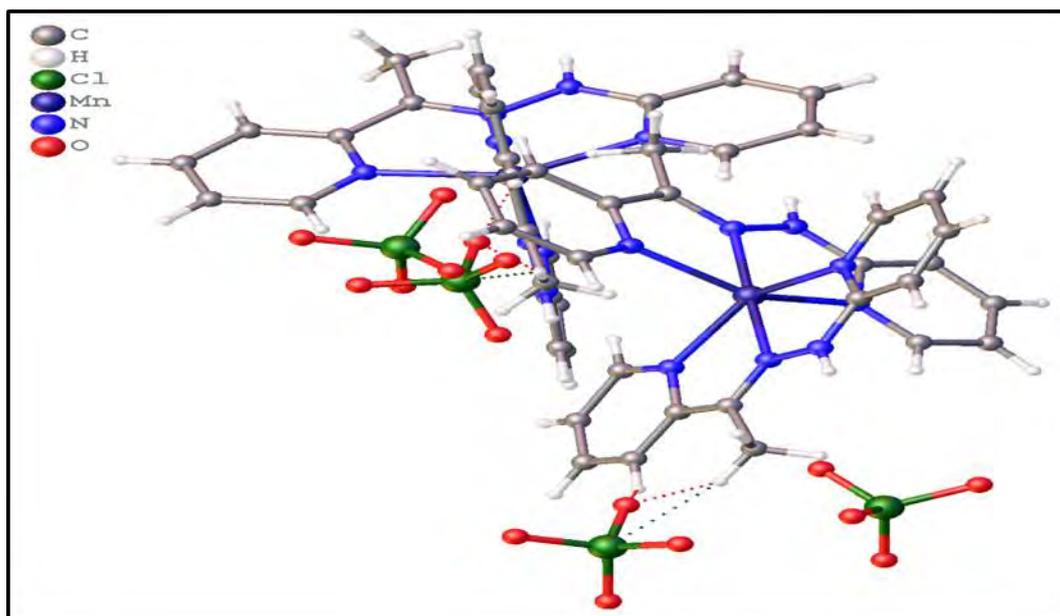


Figure 45: une représentation du complexe  $[Mn(HL_B)_2] \cdot (ClO_4)_2$  montrant des liaisons hydrogène intermoléculaires (BC).

#### III.2.2.4. Étude cristallographique du complexe

##### $[Cu(HL_B)(NO_3)(H_2O)] \cdot (NO_3)$ (B2)

La diffraction aux rayons X du complexe de cuivre (II) révèle que le composé cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1/n$ . Les données cristallographiques sont consignées dans le **tableau 27**. Les angles de liaison et les longueurs de liaison sélectionnés sont répertoriés dans les **tableaux 28** et **29**.

La **figure 46** montre que l'unité asymétrique est composée d'un ion de cuivre (II) lié au ligand organique via un atome d'azote de la fonction azométhine et deux atomes d'azote issus des cycles pyridiniques. La sphère de coordination de l'ion cuivre (II) est complétée par les atomes d'oxygène (O41) d'une molécule d'eau et (O21) d'un ion nitrate monodentate qui assure, par ailleurs, la neutralité de ce complexe

Le cuivre (II) étant pentacoordonné, nous pouvons caractériser la géométrie autour de l'ion métallique en utilisant le paramètre d'Addison ( $\tau$ ) [108]. La valeur 0,11 de  $\tau$  pour ce complexe B2 montre que la géométrie autour de l'ion cuivre (II) est une pyramide à base carrée déformée.

Le plan équatorial est constitué par les atomes (O41, N1, N3 et N4) et les valeurs des angles sont respectivement de  $O41-Cu1-N4 = 101,56(4)^\circ$ ;  $N4-Cu1-N3 = 79,86(4)^\circ$ ;  $N3-Cu1-N1 = 79,97(4)^\circ$ ;  $O41-Cu1-N1 = 96,67(4)^\circ$  s'écartent toutes de celle de l'angle de valence ( $90^\circ$ ).

La position apicale de la pyramide à base carrée est occupée par l'atome d'oxygène (O21) du nitrate coordonné.

La longueur de la liaison axiale (Cu1-O21 = 2,2709 (10) Å) est supérieure à celles des liaisons équatoriales [Cu1-N1 = 2,0031 (11) Å ; Cu1-N3 = 1,9517 (11) Å ; Cu1-N4 = 2,0086 (12) Å et Cu1-O41 = 1,9594 (10) Å]. Cet allongement de la liaison axiale et le raccourcissement des liaisons du plan équatorial suggèrent que le complexe a subi une distorsion induite par l'effet Jahn Teller [118].

En effet, ces distances sont proches de celles indiquées par Singh [119] où la longueur de la liaison en position apicale (Cu(1)-O(4) = 2,270 Å) est plus longue que celle en position équatoriale [Cu(1)-N(1) = 1,946 Å ; Cu(1)-N(3) = 1,961 Å ; Cu(1)-O(1) = 1,874 Å and Cu(1)-O(2) = 1,964 Å]. Le site donneur dur O21-NO<sub>2</sub> est faiblement coordonné à l'ion cuivre (II) et peut être facilement dissocié comme observé avec la mesure de la conductivité molaire et la spectroscopie infrarouge.

Dans ce complexe, nous remarquons une liaison hydrogène intramoléculaire impliquant le NH du fragment hydrazine du ligand en tant que donneur et un atome d'oxygène du groupe nitrate non coordonné en tant qu'accepteur (N2-H2A...O31<sup>1</sup>). Nous remarquons aussi une liaison hydrogène intermoléculaire impliquant le groupement OH de la molécule d'eau coordonnée en tant que donneur et un atome d'oxygène du groupe nitrate non coordonné d'un autre motif, en tant qu'accepteur (O41-H41A...O32). Il apparaît que l'ion nitrate libre joue le rôle d'intermédiaire entre les unités moléculaires favorisant ainsi le développement du réseau cristallin. (tableau 30) et (figure 47 et figure 48).

**Tableau 27: Données du cristal ainsi que les paramètres d'affinement du complexe  
[Cu(HL<sub>B</sub>)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]·(NO<sub>3</sub>) (B2)**

Formule moléculaire	[Cu(HLB)(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)]·(NO <sub>3</sub> )
Masse molaire (g/mol)	417,83
Système cristallin, groupe d'espace	monoclinique, P2 <sub>1</sub> /n
Température (K)	100
a, b, c (Å)	9,1223 (1) ; 13,5809 (1) ; 13,5972 (2)
β (°)	106,122 (1)
Z	4
Type de radiation	Mo Kα
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.40
Dimension du cristal (mm)	0,37 × 0,3 × 0,29
Diffractomètre	Rigaku AFC12 FRE-HF
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0,263 ; 1,000
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [I > 2σ(I)]	18252 ; 3663 ; 3542
(sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0,649
R[F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )], wR(F <sup>2</sup> ), S et R <sub>int</sub>	0,024 ; 0,067 ; 1,06 ; 0,031
Nombre de paramètres et de restraints	3663 ; 248
Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0,60, - 0,40

**Tableau 28: Angles de liaisons sélectionnés (°) dans le complexe [Cu(HL<sub>B</sub>)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]·(NO<sub>3</sub>)**

N1—Cu1—N4	159,14 (5)	N4—Cu1—O21	102,64 (4)
N1—Cu1—O21	86,06 (4)	O41—Cu1—N1	96,67 (4)
N3—Cu1—N1	79,97 (4)	O41—Cu1—N4	101,56 (4)
N3—Cu1—N4	79,86 (4)	O41—Cu1—O21	93,79 (4)
N3—Cu1—O21	100,03 (4)	C1—N1—Cu1	127,60 (9)
N3—Cu1—O41	165,48 (5)	O22—N21—O21	119,37 (11)

**Tableau 29: Distances interatomiques sélectionnées (°) dans le complexe [Cu(HL<sub>B</sub>)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]·(NO<sub>3</sub>)**

Cu1—N1	2,0038 (11)	N21—O21	1,2644 (16)
Cu1—N3	1,9522 (11)	N21—O22	1,2535 (16)
Cu1—N4	2,0091 (12)	N21—O23	1,2351 (16)
Cu1—O21	2,2712 (10)	N31—O31	1,2761 (15)
Cu1—O41	1,9588 (10)	N31—O32	1,2568 (15)
C6—C7	1,4803 (18)	N31—O33	1,2331 (15)
C6—C12	1,4919 (17)	O41—H41A	0,80 (3)
C6—N3	1,2916 (17)	O41—H41B	0,85 (2)

**Tableau 30: Liaisons hydrogènes (Å, °) dans le complexe [Cu(HL<sub>B</sub>)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]·(NO<sub>3</sub>)**

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N2—H2A...O31 <sup>i</sup>	0,94 (2)	1,87 (2)	2,7980 (15)	168,4 (19)
O41—H41A...O32	0,80 (3)	1,96 (3)	2,7403 (15)	165 (3)
O41—H41B...O22 <sup>ii</sup>	0,85 (2)	1,88 (2)	2,7152 (14)	171 (2)

Codes de symétrie: (i)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

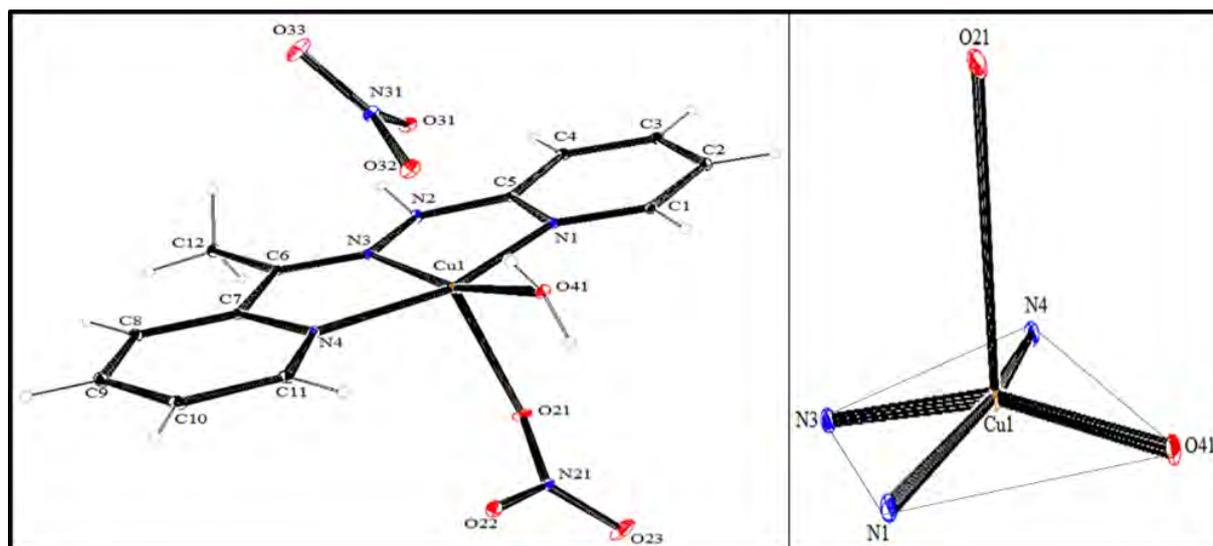


Figure 46: Représentation ORTEP de  $[\text{Cu}(\text{HL}_B)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{NO}_3)$  ainsi que son polyèdre de coordination

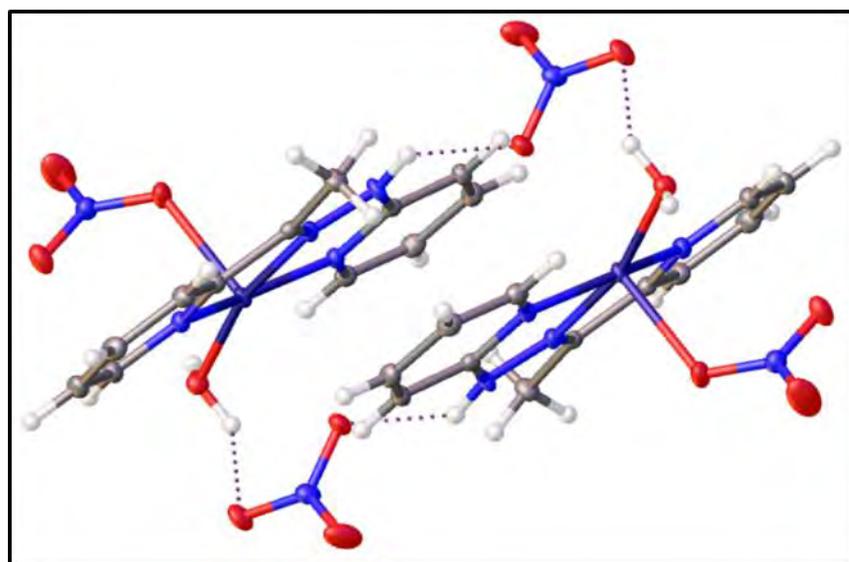


Figure 47 : une représentation du complexe  $[\text{Cu}(\text{HL}_B)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{NO}_3)$  montrant des liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires (BC).

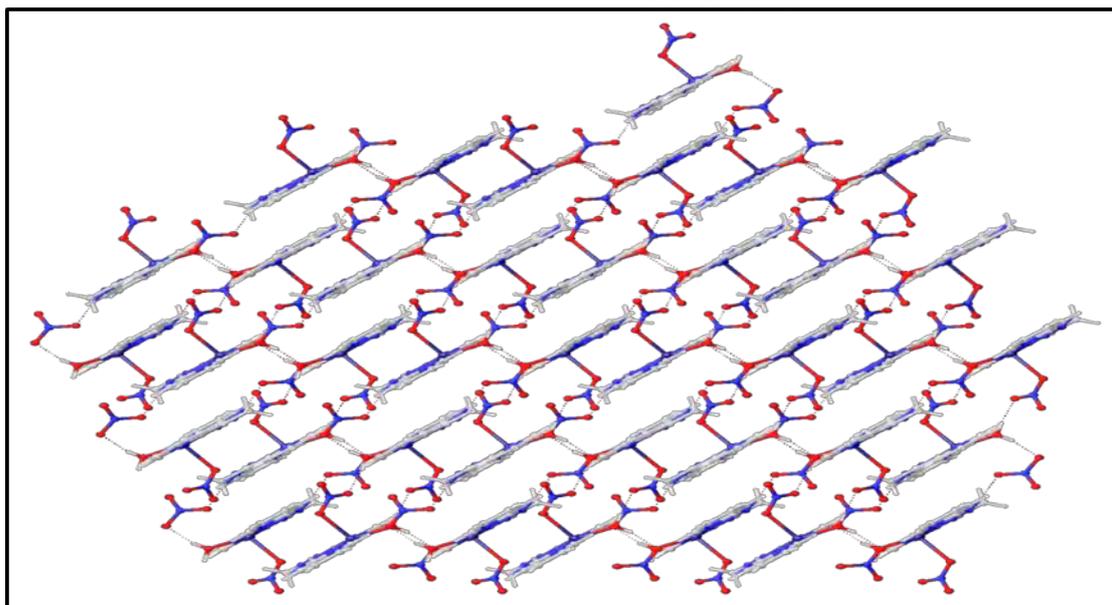


Figure 48: La maille cristalline du complexe  $[\text{Cu}(\text{HL}_B)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{NO}_3)$  stabilisée par des liaisons hydrogène

### III.2.3. Étude des complexes dérivant du ligand $\text{HL}_C$ : $[\text{Ni}(\text{HL}_C)_2] \cdot 2\text{Cl}$ (C1); $[\text{Cu}(\text{HL}_C)_2(\text{OAc})_2]$ (C2); $[\text{Co}(\text{HL}_C)_2(\text{OAc})_2]$ (C3) et $[\text{Zn}(\text{L}_C)_2]_n$ (C4)

#### III.2.3.1. Étude par spectroscopie IR des complexes C1; C2; C3 et C4

Les spectres IR des complexes C1; C2 et C3 sont représentés aux figures 49, 50 et 51 et les principales bandes de vibration ainsi que leurs assignations sont consignées dans le tableau 31.

Les spectres IR de tous les complexes présentent une bande relativement fine vers les hautes fréquences ( $3320 - 3450 \text{ cm}^{-1}$ ) attribuée à la vibration  $\nu(\text{N-H})$  de la fonction amide [111, 112].

Le spectre du ligand  $\text{HL}_C$  libre présente les bandes de vibrations  $\nu(\text{C=O})$  et  $\nu(\text{C=N})$  pointées respectivement à  $1661$  et  $1571 \text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes sont repérées respectivement sur les spectres IR des complexes dans les régions  $1598 - 1620 \text{ cm}^{-1}$  et  $1500 - 1530 \text{ cm}^{-1}$ . Le déplacement de ces bandes vers les basses fréquences sur les spectres IR des complexes suggère que l'atome d'oxygène du groupement carbonyle et l'atome d'azote de la fonction imine sont impliqués dans coordination des centres métalliques [122].

Les spectres IR des complexes de cobalt (II) et de cuivre (II) présentent chacun deux bandes assignées à la vibration antisymétrique  $\nu_{\text{as}}(\text{OAc})$  et à la vibration symétrique  $\nu_{\text{s}}(\text{OAc})$  des groupements acétates coordonnés ou ioniques. Ces bandes apparaissent respectivement à  $1518$  et à  $1300 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre IR du complexe de cobalt et à  $1598$  et à  $1373 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre du complexe de cuivre. Les valeurs de la magnitude ( $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$ ) valent respectivement  $218$  et

225  $\text{cm}^{-1}$ . Ces valeurs sont caractéristiques d'un groupement acétate coordonné de façon monodentate [104].

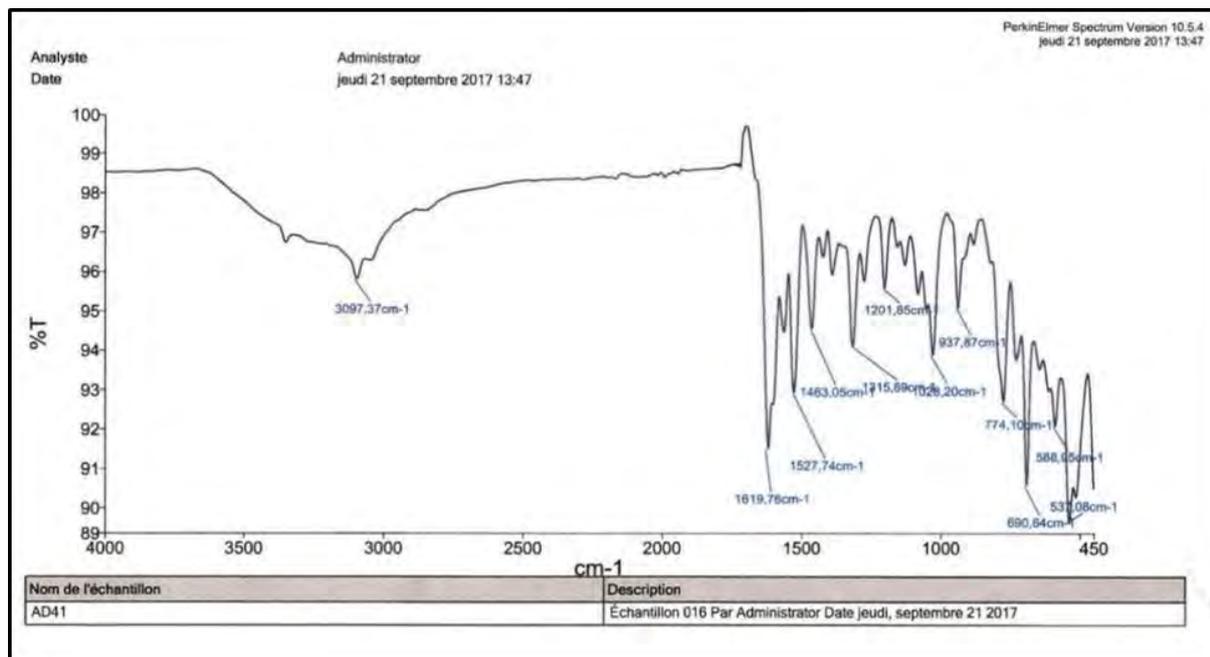


Figure 49: Spectre infrarouge du complexe  $[\text{Ni}(\text{HLC})_2] \cdot 2\text{Cl}$

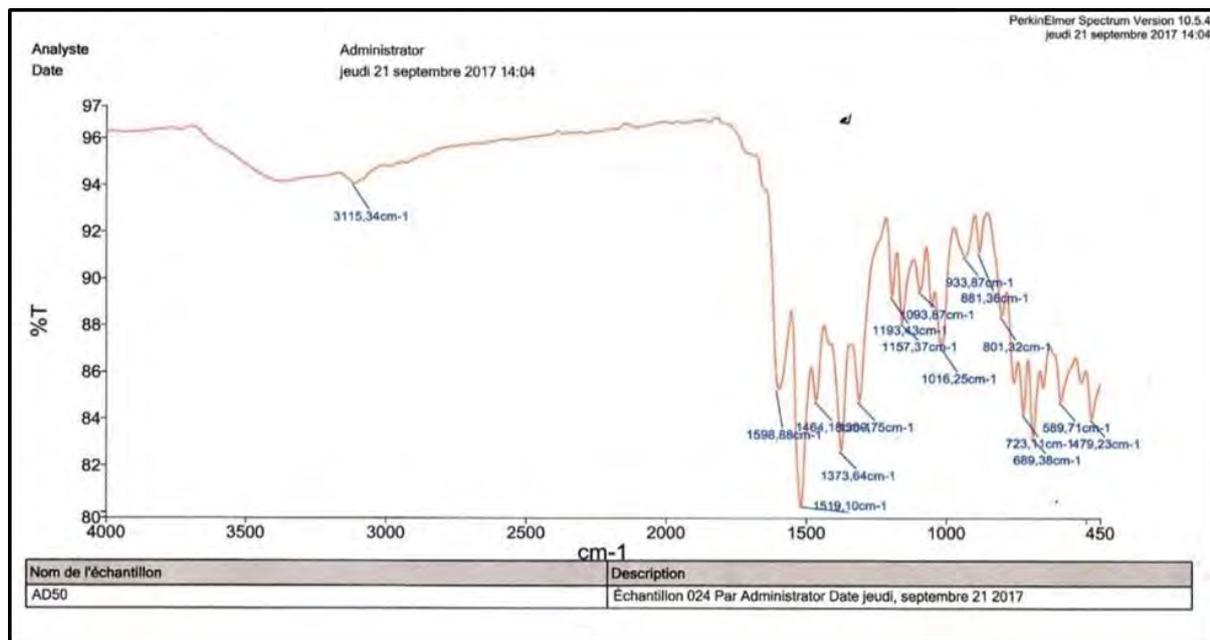


Figure 50: Spectre infrarouge du complexe  $[\text{Cu}(\text{HLC})_2(\text{OAc})_2]$

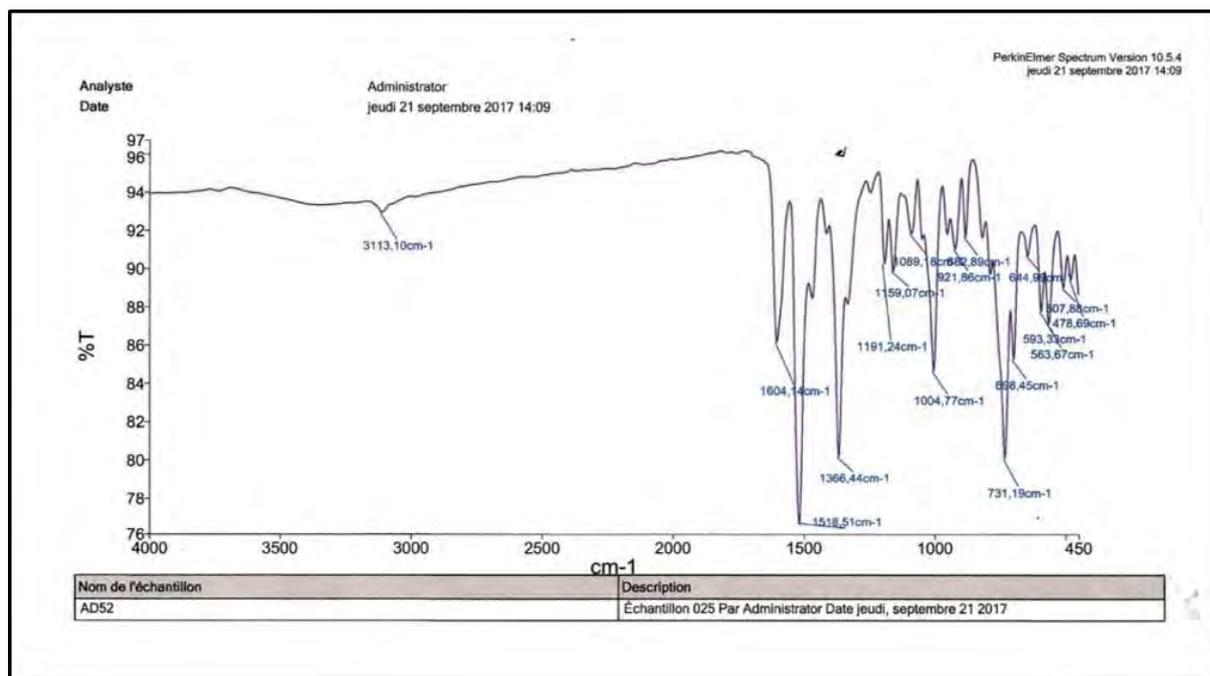


Figure 51: Spectre infrarouge du complexe  $[\text{Co}(\text{HLC})_2(\text{OAc})_2]$

Tableau 31: Données IR du ligand  $\text{HLC}$  et des complexes C1; C2; C3 et C4

Composés	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{OAc})$ coordiné
				$\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{OAc}) - \nu_{\text{s}}(\text{OAc})$
$\text{HLC}$	3400	1675	1645	-
$[\text{Ni}(\text{HLC})_2] \cdot 2\text{Cl}$ (C1)	3399	1619	1527	-
$[\text{Cu}(\text{HLC})_2(\text{OAc})_2]$ (C2)	3320	1598	1519	1598 ; 1373 et $\Delta\nu = 225$
$[\text{Co}(\text{HLC})_2(\text{OAc})_2]$ (C3)	3350	1604	1518	1518 ; 1300 et $\Delta\nu = 218$
$[\text{Zn}(\text{LC})_2]_n$ (C4)	3355	-	1520	-

### III.2.3.2. Étude conductimétrique des complexes C1; C2 et C3

Les mesures conductimétriques des complexes de cuivre (II), de nickel (II) et de cobalt (II) ont été réalisées dans une solution millimolaire de DMF fraîchement préparée et après quinze jours de conservation. Les valeurs des conductivités molaires sont consignées dans le **tableau 32**.

**Tableau 32 : Résultats des mesures conductimétriques des complexes C1; C2et C3**

Composés	Solution Fraiche			Quinze jours après		
	T (°C)	$\Lambda$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	Elec	T (°C)	$\Lambda$	Elec
[Cu(HLC) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	32	<b>2</b>	neutre	29	<b>4</b>	neutre
[Ni(HLC) <sub>2</sub> ].2Cl	33	<b>170</b>	2/1	30	<b>175</b>	2/1
[Co(HLC) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	35	<b>3</b>	neutre	35	<b>5</b>	neutre

Les valeurs de la conductivité molaire pour les complexes de cuivre, de nickel et de cobalt, mesurées sur une solution du complexe fraîchement préparée, sont respectivement 2 ; 170 et 3  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ . Les valeurs de 2 et 3  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  sont conformes à des électrolytes neutres tandis que celle de 170  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  est compatible à un électrolyte de type 2/1 [105]. Après quinze jours de conservation des solutions, les valeurs des conductivités molaires des complexes n'ont quasiment pas évoluées. Par conséquent, ces complexes sont stables dans une solution de DMF.

### III.2.3.3. Études par UV-visible et magnétisme des complexes C1; C2 et C3

Les spectres UV-visible des complexes de cuivre, de nickel et de cobalt enregistrés dans du DMF sont représentés aux **figures 52, 53 et 54**. Les données UV-visible et les valeurs des moments magnétiques effectifs à température ambiante des complexes sont consignées dans le **tableau 33**.

Les spectres UV des complexes de cuivre, de nickel et de cobalt affichent chacune des bandes d'absorption électronique dans la zone [260 - 320] nm. Ces bandes correspondent aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  du noyau thiophène, de la pyridine et  $n \rightarrow \pi^*$  du groupe azométhine (C=N) [123]. La bande de transition pointée à 393 nm sur le spectre du complexe de cobalt, celle repérée à 428 nm sur le spectre du complexe de nickel et celle pointée à 371 nm sur le spectre du cuivre, sont attribuées au transfert de charge électronique du ligand vers le métal (TCLM) [123].

Le moment magnétique du complexe de cobalt (II) vaut 4,9  $\mu\text{B}$ . Cette valeur est en accord avec celles indiquées pour un cobalt (II) octaédrique (4,7 - 5,2)  $\mu\text{B}$ . Cette géométrie peut être confirmée par les bandes de transitions  $d \rightarrow d$  pointées à 607 et 675 nm. Elles sont attribuées

respectivement aux transitions  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  et  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ . Le complexe de nickel diamagnétique suggère une géométrie plane carrée [124].

Le spectre électronique du complexe de cuivre affiche une bande large centrée à 685 nm. Cette absorption corrélée à la valeur du moment magnétique (1,8  $\mu_B$ ) suggère un complexe mononucléaire intégrant un ion de cuivre (II) dans un environnement octaédrique [125].

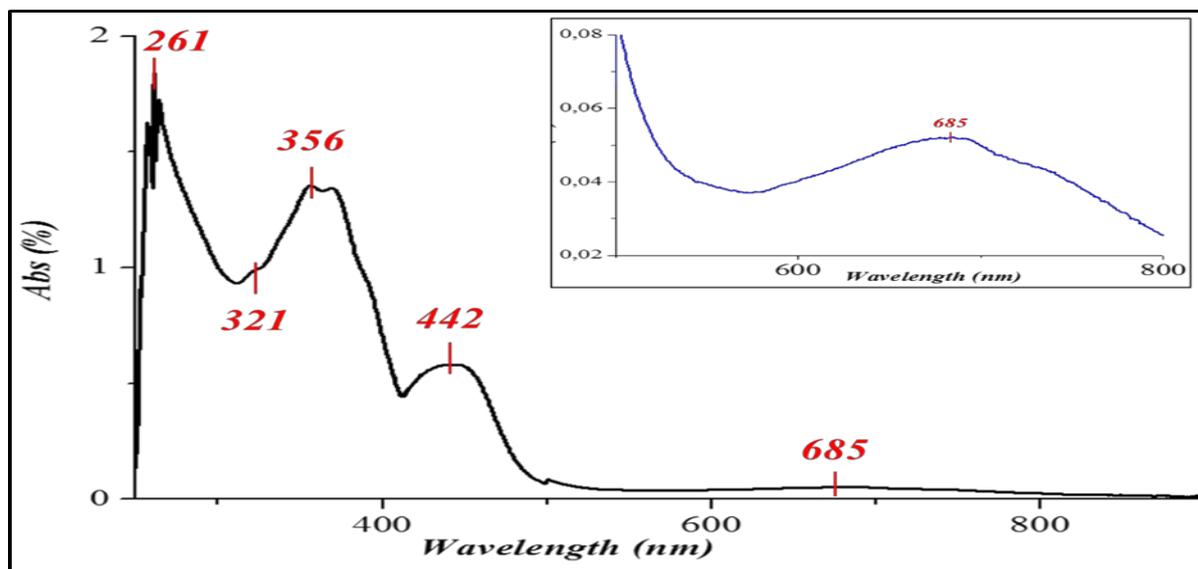


Figure 52: Spectre UV-visible du complexe [Cu(HLc)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]

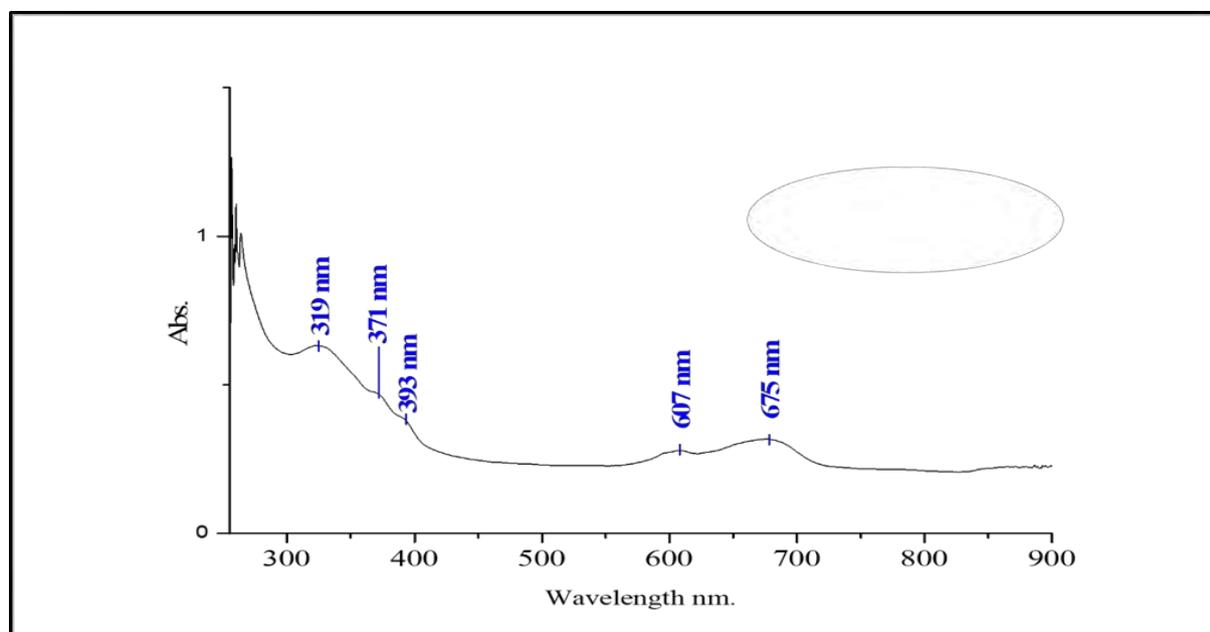


Figure 53: Spectre UV-visible du complexe [Co(HLc)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>]

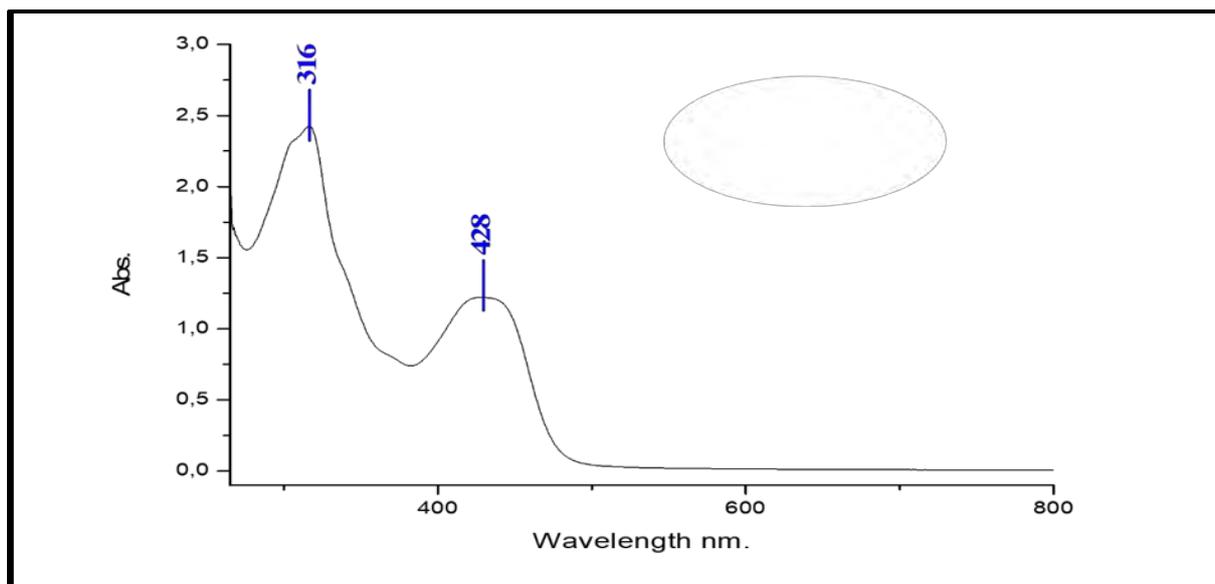


Figure 54: Spectre UV-visible du complexe  $[\text{Ni}(\text{HLC})_2] \cdot 2\text{Cl}$

Tableau 33: Données UV-visible et résultats des moments magnétiques à température ambiante des complexes C1; C2 et C3.

Composés	UV-visible (nm)	Attributions	Moment magnétique ( $\mu\text{B}$ )
$[\text{Cu}(\text{HLC})_2(\text{OAc})_2]$	261	$\pi \rightarrow \pi^*$	1,8
	321	$n \rightarrow \pi^*$	
	356 ; 442	TCLM	
	685	$d \rightarrow d$	
$[\text{Ni}(\text{HLC})_2] \cdot 2\text{Cl}$	270	$\pi \rightarrow \pi^*$	diamagnétique
	316	$n \rightarrow \pi^*$	
	428	TCLM	
$[\text{Co}(\text{HLC})_2(\text{OAc})_2]$	319	$\pi \rightarrow \pi^*$	5
	371	TCLM	
	393	TCLM	
	675 ; 607	$d \rightarrow d$	

#### III.2.3.4. Étude cristallographique du complexe $[\text{Zn}(\text{Lc})_2]_n$ (C4)

La structure de formule  $[\text{Zn}(\text{Lc})_2]_n$  est représentée à la **figure 55**. La détermination par la diffraction aux rayons X du ccomplexe de zinc montre une structure polymérique de type 2D

qui cristallise dans le système monoclinique dans un groupe d'espace C2/c. Les données cristallographiques du complexe  $[Zn(L_c)_2]_n$  sont consignées dans le **tableau 34**. Les longueurs et angles de liaisons interatomiques du polymère sont listés dans les **tableaux 35 et 36**.

Le motif de la structure est constitué par un ion zinc(II) coordiné par deux ligands. Ces derniers sont liés au métal par l'intermédiaire des atomes d'oxygène et d'azote provenant respectivement du groupement carbonyle et de la fonction imine. La sphère de coordination est complétée par deux atomes d'azote issus de deux groupements pyridine de deux autres ligands appartenant à deux autres motifs.

Les ligands mono- déprotonés sont tridentates. L'atome d'oxygène du carbonyle et l'atome d'azote de la fonction imine coordinent le même ion Zn (II) tandis que l'atome d'azote du fragment de la pyridine se lie à un autre atome de Zn (II) pour former le polymère. Tous les ions zinc (II) sont hexacoordinés et chacun présente un arrangement octaédrique dans la structure polymérique.

Le plan équatorial autour de chaque ion Zn (II) est formé par deux atomes d'oxygène (O3 et O3<sup>i</sup>) des groupements carbonyles et deux atomes d'azote (N4 et N4<sup>i</sup>) des fonctions azométhines du ligand. Les positions apicales sont occupées par deux atomes d'azote issus de deux groupements pyridine provenant de deux autres ligands. Dans le plan équatorial, les angles (O3—Zn1—N4 ; N4—Zn1—O3 etc.) sont dans la région [79 (4) – 101 (4)] °, tandis que les angles formés par les atomes en positions axiales (N6—Zn1—N) sont égaux à 180 (3)°. Ces observations liées à la déviation des angles de valence par rapport à la valeur idéale sont révélatrices d'une géométrie octaédrique déformée autour de chaque ion Zn (II).

Deux types de longueurs de liaisons interatomiques Zn-N sont révélés avec différentes valeurs de 2,089 (10) Å et 2,344 (10) Å. Ces valeurs correspondent respectivement aux distances Zn-N<sub>iminique</sub> et Zn-N<sub>pyridine</sub>. Elles sont comparables à celles trouvées par Sy et coll [126] dans un complexe de zinc pentacoordiné où les distances Zn-N<sub>pyridine</sub> sont dans la plage [2,200 (3) et 2,131 (3)] Å et celles de Zn-N<sub>iminique</sub> sont comprises entre 2,078 (3) et 2,136 (3). Les deux distances interatomiques Zn-O relevées dans ce polymère sont égales à 2,053 (8) Å. Cette valeur est légèrement inférieure à celles trouvées par Kane et coll [127] dans un complexe mononucléaire de zinc avec une géométrie identique. Dans cette structure polymérique, la distance entre deux ions Zn (II) [Zn... Zn] est de 9,237 Å.

Le développement de la structure dans le réseau cristallin se fait dans le plan bidimensionnel comme l'indique la **figure 56**.

Dans ce réseau, des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires impliquant [C13—H13•••N4<sup>i</sup>; C15—H15•••S1<sup>iii</sup>; C16—H16•••O3<sup>iv</sup> et C17—H17•••N4] sont mises en exergue. Ces liaisons contribuent à la cohésion du cristal (**figure 57**) et (**tableau 37**).

**Tableau 34: Données du cristal et paramètres d'affinement du complexe [Zn(LC)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>**

Formule moléculaire	[Zn(LC) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>
Masse (g/mol)	299,58
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, <i>C2/c</i>
Température (K)	293
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	15,7780 (2) ; 13,7638 (2) ; 12,3214 (8)
β (°)	106,575 (8)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2564,6 (2)
<i>Z</i>	8
Type de radiation	Cu Kα
μ (mm <sup>-1</sup> )	6,01
Dimension du cristal (mm)	0,34 × 0,30 × 0,22
Diffractomètre	Rigaku AFC12 FRE-HF
Nombres de réflexions mesurées, indépendantes Et observées [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	7045, 2315, 1394
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,058
(sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0,602
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i>	0,187 ; 0,553 ; 2,13
Nombres de réflexions	2315
Nombres de paramètres	151
Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	5,47 ; -1,68

**Tableau 35: Distances interatomiques du complexe de [Zn(Lc)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>**

Zn1—O3	2,053 (8)	C8—H8	0,9300
Zn1—O3 <sup>i</sup>	2,053 (8)	C9—C11	1,331 (18)
Zn1—N4	2,089 (10)	C9—C15	1,389 (18)
Zn1—N4 <sup>i</sup>	2,089 (10)	C11—C17	1,372 (19)
Zn1—N6 <sup>i</sup>	2,334 (10)	C11—H11	0,9300
Zn1—N6	2,334 (10)	C12—C16	1,41 (2)
S1—C18	1,672 (16)	C13—C15	1,417 (16)
S1—C12	1,740 (16)	C13—H13	0,9300
O3—C7	1,292 (16)	C15—H15	0,9300
N4—C8	1,295 (18)	C16—C19	1,39 (2)
N4—N5	1,417 (14)	C16—H16	0,9300
N5—C7	1,272 (16)	C17—H17	0,9300
N6—C13	1,339 (17)	C18—C19	1,33 (2)
N6—C17	1,380 (17)	C18—H18	0,9300
C7—C9 <sup>ii</sup>	1,581 (17)	C19—H19	0,9300
C8—C12	1,424 (19)		

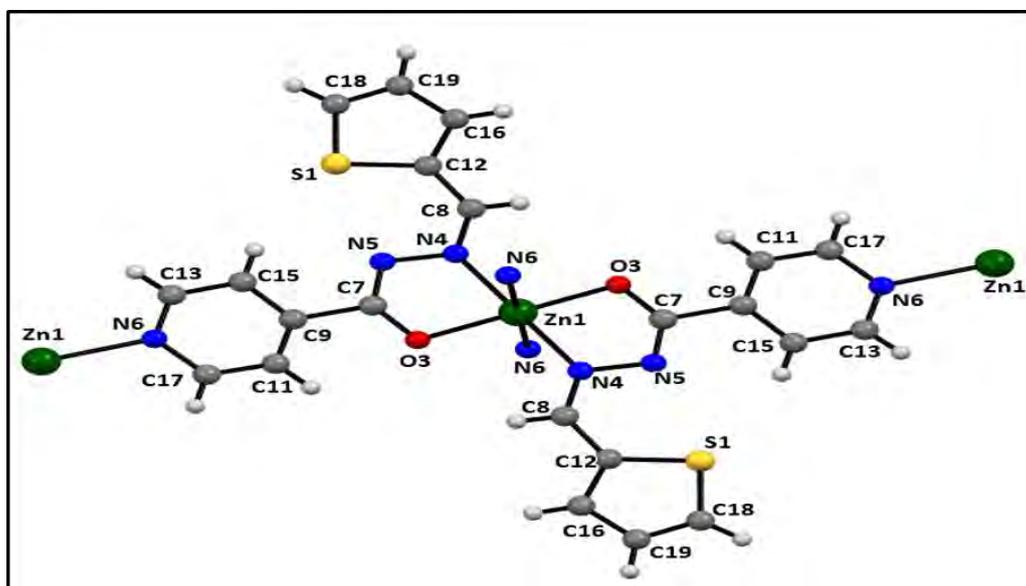
**Tableau 36: Angles interatomiques du complexe de  $[Zn(Lc)_2]_n$**

O3—Zn1—O3 <sup>i</sup>	180,0 (3)	C12—C8—H8	114,4
O3—Zn1—N4	79,0 (4)	C11—C9—C15	121,2 (12)
O3 <sup>i</sup> —Zn1—N4	101,0 (4)	C11—C9—C7 <sup>iii</sup>	121,4 (12)
O3—Zn1—N4 <sup>i</sup>	101,0 (4)	C15—C9—C7 <sup>iii</sup>	117,1 (12)
O3 <sup>i</sup> —Zn1—N4 <sup>i</sup>	79,0 (4)	C9—C11—C17	121,1 (12)
N4—Zn1—N4 <sup>i</sup>	180,0	C9—C11—H11	119,4
O3—Zn1—N6 <sup>i</sup>	86,3 (4)	C17—C11—H11	119,4
O3 <sup>i</sup> —Zn1—N6 <sup>i</sup>	93,7 (4)	C16—C12—C8	123,3 (14)
N4—Zn1—N6 <sup>i</sup>	86,9 (4)	C16—C12—S1	111,2 (11)
N4 <sup>i</sup> —Zn1—N6 <sup>i</sup>	93,1 (4)	C8—C12—S1	125,5 (11)
O3—Zn1—N6	93,7 (4)	N6—C13—C15	122,6 (13)
O3 <sup>i</sup> —Zn1—N6	86,3 (4)	N6—C13—H13	118,7
N4—Zn1—N6	93,1 (4)	C15—C13—H13	118,7
N4 <sup>i</sup> —Zn1—N6	86,9 (4)	C9—C15—C13	116,1 (13)
N6 <sup>i</sup> —Zn1—N6	180,0	C9—C15—H15	121,9
C18—S1—C12	90,0 (7)	C13—C15—H15	121,9
C7—O3—Zn1	107,6 (8)	C19—C16—C12	110,1 (14)
C8—N4—N5	114,4 (10)	C19—C16—H16	124,9
C8—N4—Zn1	131,9 (9)	C12—C16—H16	124,9
N5—N4—Zn1	111,6 (7)	C11—C17—N6	120,2 (13)
C7—N5—N4	110,1 (10)	C11—C17—H17	119,9
C13—N6—C17	118,3 (11)	N6—C17—H17	119,9
C13—N6—Zn1	125,5 (9)	C19—C18—S1	114,7 (12)
C17—N6—Zn1	116,2 (9)	C19—C18—H18	122,6
N5—C7—O3	131,1 (13)	S1—C18—H18	122,6
N5—C7—C9 <sup>ii</sup>	115,3 (12)	C18—C19—C16	113,8 (14)
O3—C7—C9 <sup>ii</sup>	113,5 (11)	C18—C19—H19	123,1
N4—C8—C12	131,2 (13)	C16—C19—H19	123,1
N4—C8—H8	114,4		

**Tableau 37: Liaisons hydrogènes du complexe de  $[Zn(Lc)_2]_n$**

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$C13-H13 \cdots N4^i$	0,93	2,68	3,206 (17)	117
$C15-H15 \cdots S1^{iii}$	0,93	2,93	3,831 (14)	163
$C16-H16 \cdots O3^{iv}$	0,93	2,52	3,289 (18)	140
$C17-H17 \cdots N4$	0,93	2,68	3,234 (19)	119

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



**Figure 55: Représentation ORTEP du motif de la structure du polymère de  $[Zn(Lc)_2]_n$**

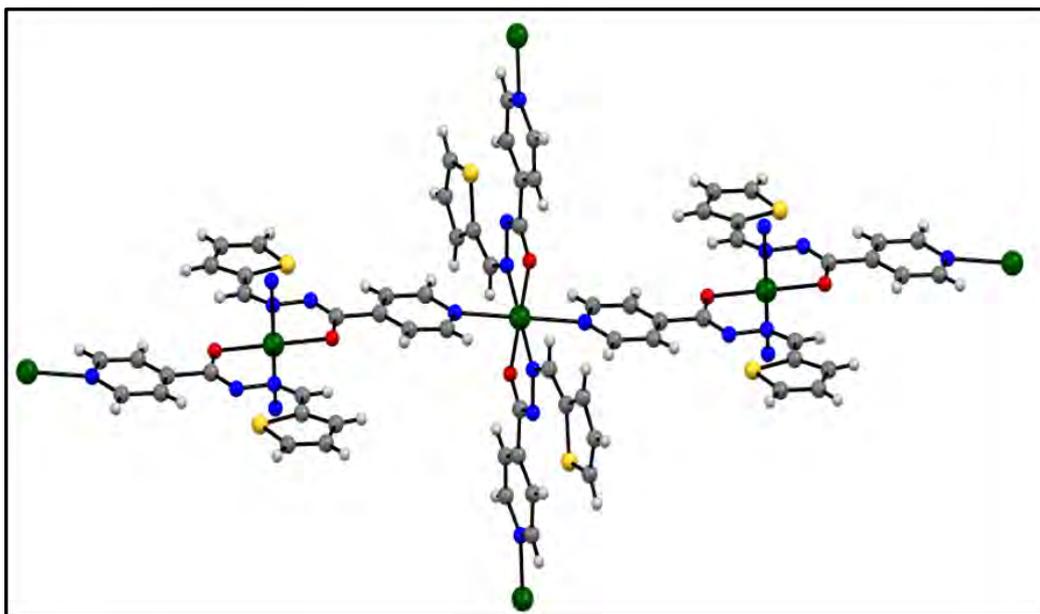


Figure 56: Structure du polymère de  $[Zn(Lc)_2]_n$

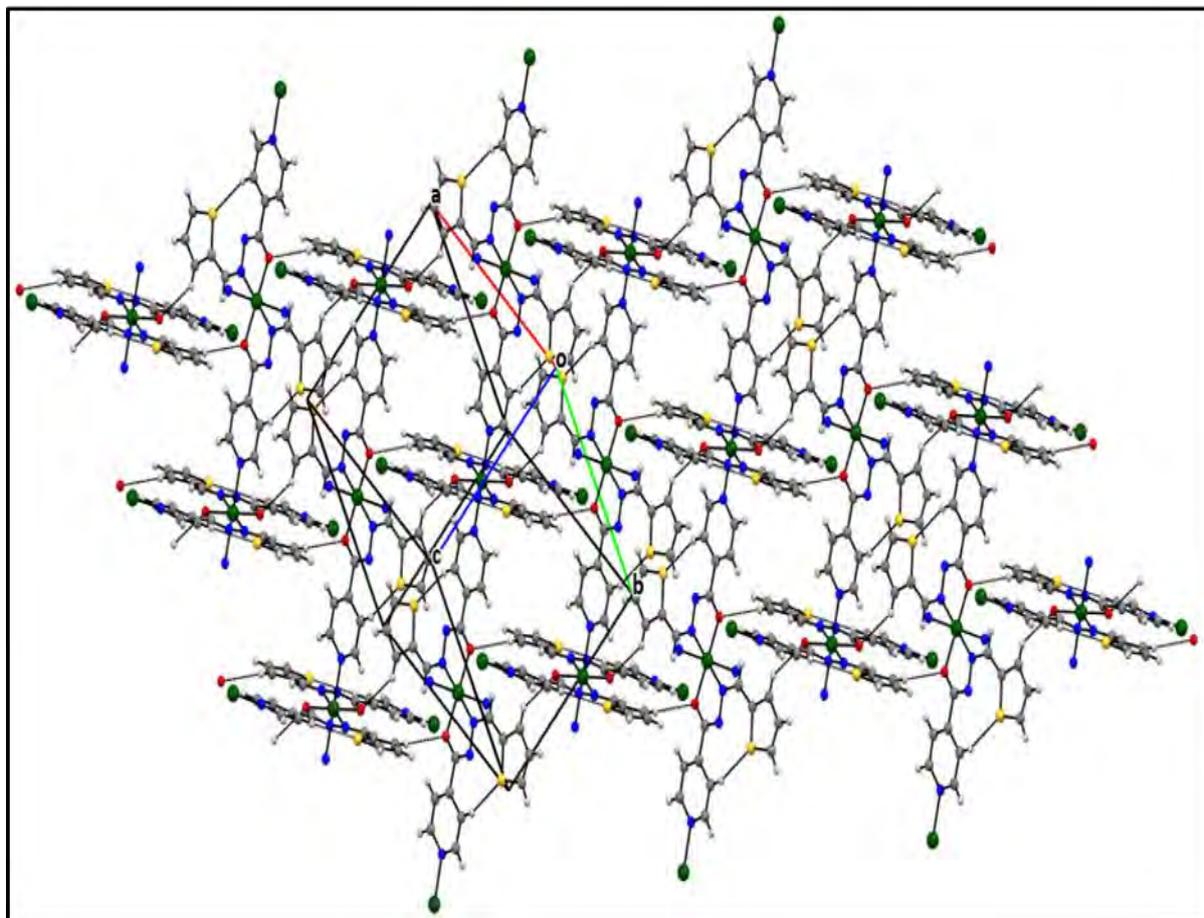


Figure 57: La maille cristalline du polymère de  $[Zn(Lc)_2]_n$



### III.2.4. Étude des complexes dérivant du ligand HL<sub>D</sub>: [Cu(HL<sub>D</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (D1); [Ni(HL<sub>D</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (D2) et [Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL<sub>D</sub>)<sub>2</sub>] (D3)

#### III.2.4.1. Étude par spectroscopie IR des complexes D1; D2 et D3

Les spectres IR des complexes de cuivre (D1) et de zinc (D3) sont représentés aux figures 58 et 59 et les bandes de vibration caractéristiques ainsi que leurs assignations sont résumées dans le tableau 38.

Les spectres IR des complexes de cuivre et de nickel révèlent de nouvelles bandes caractéristiques des bandes de vibration  $\nu(\text{O-H})$  et de déformation  $\delta(\text{OH}_2)$  d'une molécule d'eau coordinée. Elles sont repérées respectivement à 3404 et 3415  $\text{cm}^{-1}$  et à 830 et 835  $\text{cm}^{-1}$  [104]. Les bandes de vibrations  $\nu(\text{C=O})$  et  $\nu(\text{C=N})$  du ligand libre sont pointées respectivement à 1726 et à 1698  $\text{cm}^{-1}$  tandis que celles des complexes de cuivre, de nickel et de zinc sont repérées respectivement à 1630 ; 1609 et 1650  $\text{cm}^{-1}$  et à 1522 ; 1514 et 1511  $\text{cm}^{-1}$ . Ce glissement vers les basses fréquences suggère l'implication de l'atome d'oxygène du carbonyle et de l'atome d'azote du groupement azométhine à la complexation [128].

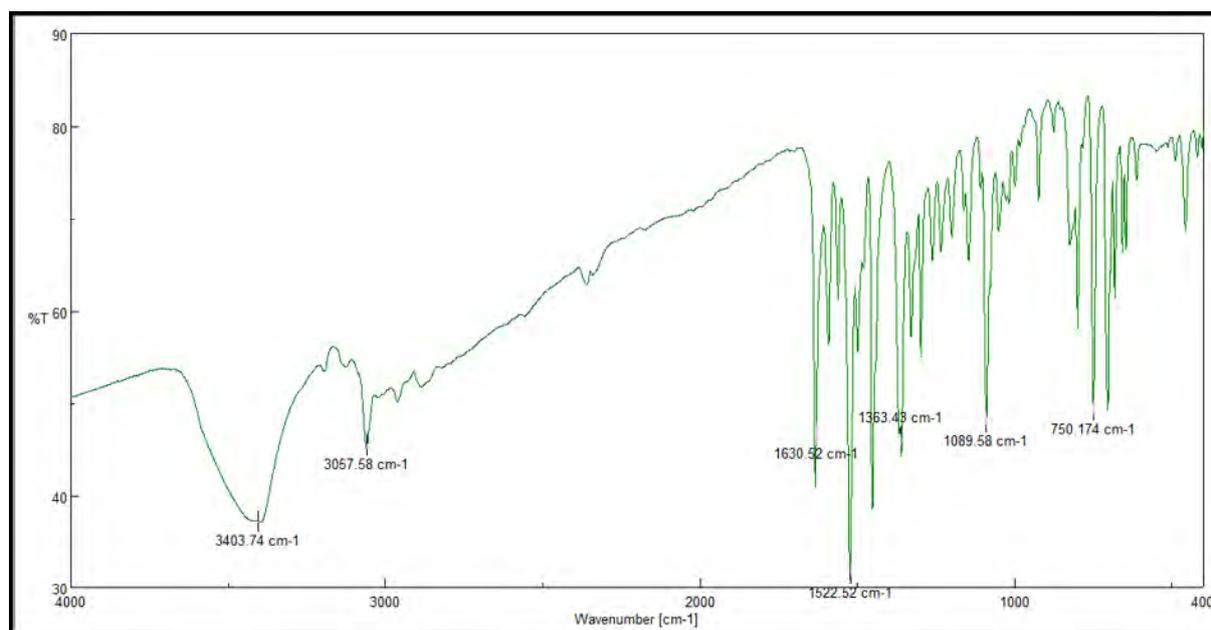


Figure 58 : Spectre IR de [Cu(HL<sub>D</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

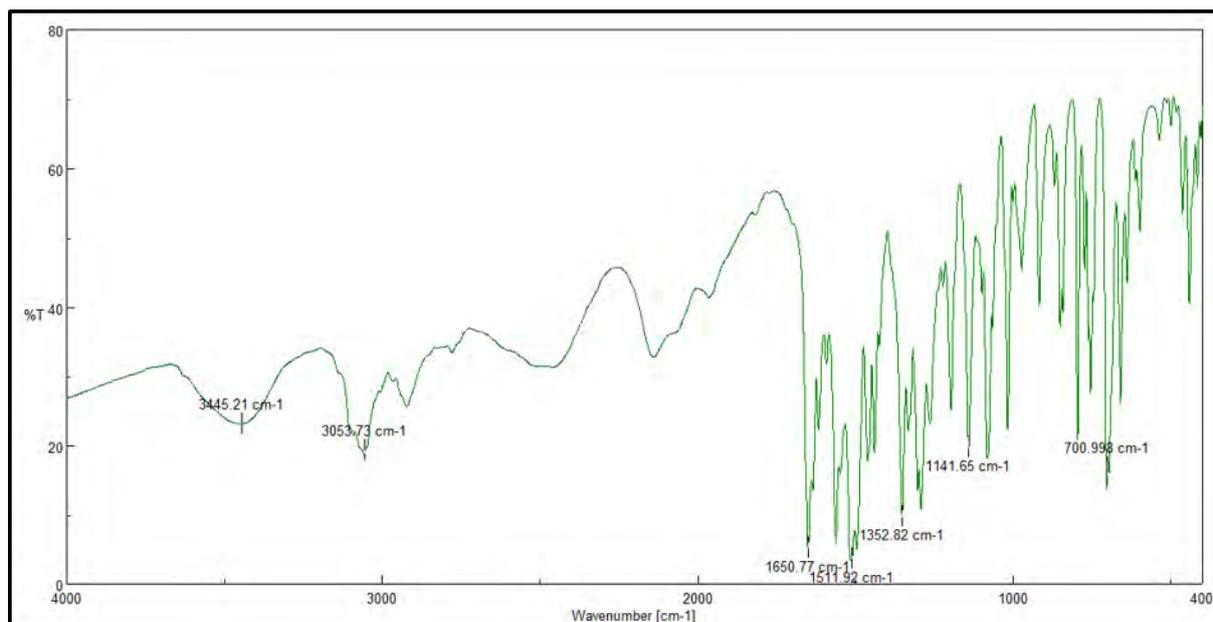


Figure 59 : Spectre IR de  $[Zn_2Cl_4(HL_D)_2]$

Tableau 38: Données IR du ligand  $HL_D$  et de ses complexes  $D1$ ;  $D2$  et  $D3$

Composés	$\nu(C=O)$ $cm^{-1}$	$\nu(C=N)$ $cm^{-1}$	$\nu(H_2O)$ $cm^{-1}$
$HL_D$	1726	1698	-
$[Cu(HL_D)_2(H_2O)_2]$ ( $D1$ )	1630	1522	3404 ; 830
$[Ni(HL_D)_2(H_2O)_2]$ ( $D2$ )	1609	1514	3415 ; 835
$[Zn_2(HL_D)_2Cl_4]$ ( $D3$ )	1650	1511	-

### III.2.4.2. Étude par UV-visible des complexes $D1$ et $D2$

Les spectres UV des complexes de cuivre ( $D1$ ) et de nickel ( $D2$ ) ont été enregistrés en solution dans du DMF.

Le spectre UV du complexe de cuivre (**figure 60**) présente une bande large centrée à 745 nm attribuée aux transitions d-d d'un ion cuivrique à environnement octaédrique [125]. Les absorptions observées à 374 nm et 497 nm sont assignées aux transferts de charge du ligand vers le métal et celle observée à 242 nm est due aux ligands.

Sur le spectre UV du complexe de nickel, la bande pointée à 370 nm est due aux transferts de charge du ligand vers le métal. Les bandes observées à 580 ; 665 et à 850 nm sont assignées aux transitions d-d d'un ion nickel (II) dans un environnement octaédrique [129].

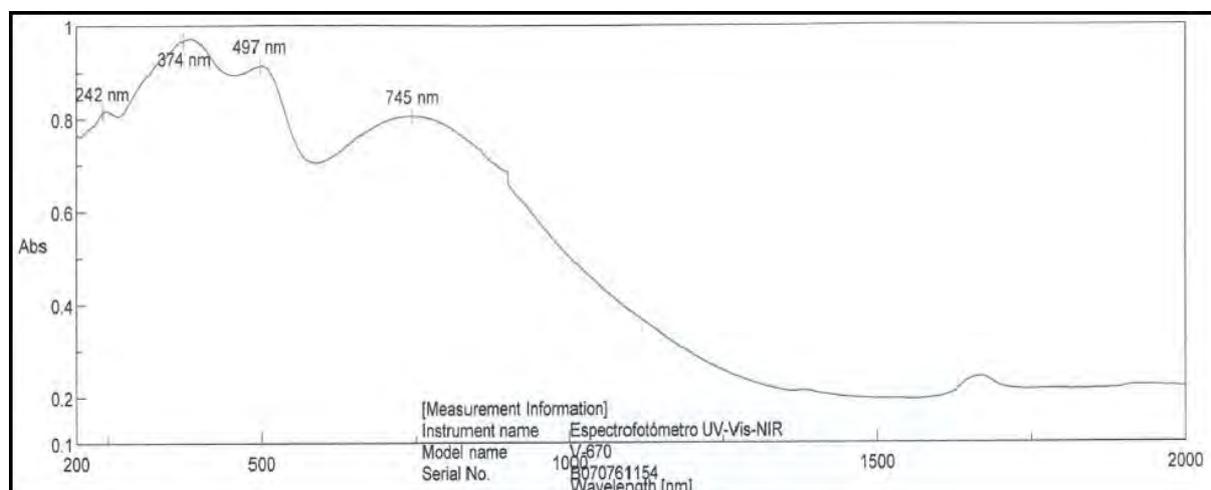


Figure 60: Spectre UV de  $[\text{Cu}(\text{HL}_D)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

### III.2.4.3. Étude conductimétrique des complexes D1; D2 et D3

Les mesures conductimétriques des complexes ont été effectuées dans une solution millimolaire de DMF fraîchement préparée et après quinze jours de conservation. Les valeurs de la conductivité molaire reportées dans le **tableau 39** sont comprises entre 10 et  $26 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Elles sont en accord avec un électrolyte de type neutre. Ces valeurs varient faiblement après quinze jours de conservation, prouvant ainsi de la stabilité de ces complexes dans une solution de DMF.

Tableau 39 : Résultats des mesures conductimétriques des complexes D1; D2 et D3

Composés	Solution Fraiche			Quinze jours après		
	T (°C)	$\Lambda (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$	Electrolyte	T (°C)	$\Lambda (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$	Electrolyte
$[\text{Cu}(\text{HL}_D)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	29	19	neutre	29	26	neutre
$[\text{Ni}(\text{HL}_D)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	31	17	neutre	32	24	neutre
$[\text{Zn}_2(\text{HL}_D)_2\text{Cl}_4]$	32	10	neutre	32	11	neutre

#### III.2.4.4. Étude cristallographique du complexe $[Zn_2Cl_4(HL_D)_2]$

Les conclusions spectroscopiques et conductimétriques ont été confirmées par la diffraction des rayons X.

Le complexe cristallise dans le système cristallin triclinique avec un groupe d'espace  $P_1$ . Les données cristallographiques, les distances et angles de liaisons interatomiques sont répertoriées respectivement les **tableaux 40; 41 et 42**.

L'unité asymétrique est constituée de deux fragments reliés par une liaison hydrogène impliquant (N8 et H $\cdots$ N4) (**tableau 43**) (**figure 61**). La différence entre ces deux fragments provient de la base de Schiff qui peut exister sous deux formes. L'une est neutre tandis que l'autre est zwitterionique. Les ligands tridentates se lient respectivement à l'un des ions zinc (II) sous sa forme hydrazide et à l'autre centre de zinc (II) sous sa forme tautomère. Dans cette forme tautomère, l'atome d'azote du cycle de la pyridine non coordonnée est protoné par le proton de l'azote du fragment hydrazide.

L'ion zinc (II) est lié à deux atomes d'azote et à un atome d'oxygène du ligand et à deux ions chlorures pour former une pyramide à base carrée déformée (**figure 61**).

Les valeurs des angles dans le plan de base Zn1 et Zn2 sont respectivement [N2-Zn1-N3 = 74,29 (11) ; N3-Zn1-Cl1 = 97,02 (9) ; O1-Zn1-Cl1 = 102,71 (10) ; N2-Zn1-O1 = 74,86 (10) $^\circ$ ] et [ N6-Zn2-O2 = 71,72 (9) ; Cl3-Zn2-O2 = 97,10 (8) ; N7-Zn2-Cl3 = 103,43 (10) ; N7-Zn2-N6 = 73,37 (11) $^\circ$  ]. La somme des angles dans le plan basal Zn1 et Zn2 vaut respectivement 348,88 et 345,62 $^\circ$ . Ces valeurs corrélées à celles des angles autour des ions Zn (II) qui s'écartent légèrement de l'angle de valence (90 $^\circ$ ), montrent que les ions zinc (II) sont dans des géométries pyramidales à base carrée fortement déformée. Les valeurs du paramètre d'Addison [108]  $\tau$  (Zn1) et  $\tau$  (Zn2) qui permettent d'apprécier la distorsion autour de chaque centre métallique pentacoordiné valent respectivement 0,337 et 0,191. Ces données prouvent les géométries précédentes et confirment que la distorsion est plus importante autour de l'atome Zn1.

Les distances interatomiques entre les éléments centraux (Zn1, Zn2) et les atomes donneurs sont: [Zn1-N2 = 2,078 (3) Å ; Zn1-O1 = 2,127 (3) Å ; Zn1-N3 = 2,200 (3) Å ; Zn1-Cl1 = 2,2400 (13) Å ; Zn1-Cl2 = 2,2793 (13) Å] et [ Zn2-N7 = 2,131 (3) Å ; Zn2-N6 = 2,136 (3) Å ; Zn2-Cl3 = 2,2176 (13) Å ; Zn2-Cl4 = 2,2343 (13) Å ; Zn2-O2 = 2,248 (2) Å]. Les distances entre les centres Zn et les atomes d'azote pyridinique sont légèrement différentes [2,200 (3) et 2,131 (3) Å] de celles de Zn-N<sub>imine</sub> [2,078 (3) et 2,136 (3)]. Ces valeurs sont semblables à celles

mentionnées dans le complexe  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{BzpClPh})\text{Cl}_2]$  (où  $\text{H}_2\text{BzpClPh}$  est le 2-benzoylpyridinepara chloro-phénylhydrazone) de géométrie identique [130].

Dans ce complexe, des variations significatives sont notées pour les distances C-O et Zn-O dans les deux fractions hydrazone. La distance de la liaison C1-O1 plus longue vaut 1,252 (4) Å, elle est conforme avec un caractère simple de la liaison tandis que la longueur de la liaison C19-O2 plus faible, est de 1,217 (4) Å. Elle est en accord avec une double liaison. La longueur de la liaison Zn2-O2 est de 2,248 (2) Å tandis que celle de la liaison Zn1-O1 est de 2,127 Å. La diminution de la longueur est due à la présence d'une charge négative sur l'atome d'oxygène O1, ce qui augmente la force de la liaison Zn1-O1.

Le réseau cristallin montre une superposition de couche conduisant à une structure supramoléculaire. Ces couches sont reliées par des liaisons hydrogène intermoléculaires qui contribuent à la stabilité et à la cohésion du cristal (**figure 62**).

**Tableau 40: Données cristallographiques du complexe [Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL<sub>D</sub>)<sub>2</sub>]**

Formule moléculaire	[Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (HL <sub>D</sub> ) <sub>2</sub> ]
Masse molaire (g/mol)	438,6
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinique, P-1
Température (K)	293
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11,517 (3) ; 13,248 (2) ; 13,459 (1)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	91,130 (5) ; 104,708 (4) ; 109,798 (4)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1856,2 (6)
<i>Z</i>	4
Type de radiation	Mo <i>Kα</i>
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	1,63
Dimension du cristal (mm)	0,45 × 0,22 × 0,18
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Absorption de correction	Multi-scan ( <i>ABSCOR</i> ; Rigaku, 2009)
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0,379 ; 0,745
Nombres de réflexions mesurées, indépendantes et observées [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	15524, 6674, 4122
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,040
(sin θ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0,601
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i>	0,042 ; 0,102 ; 0,97
Nombres de réflexions	6668
Nombres de paramètres	476
Nombres de restraints	1
Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0,32 ; - 0,41

**Tableau 41: Distances interatomiques sélectionnées dans le complexe [Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL<sub>D</sub>)<sub>2</sub>]**

Zn1—N2	2,078 (3)	Zn2—N7	2,131 (3)
Zn1—O1	2,127 (3)	Zn2—N6	2,136 (3)
Zn1—N3	2,200 (3)	Zn2—Cl3	2,2176 (13)
Zn1—Cl1	2,2400 (13)	Zn2—Cl4	2,2343 (13)
Zn1—Cl2	2,2793 (13)	Zn2—O2	2,248 (2)
Cl1—O1	1,252 (4)	Cl9—O2	1,217 (4)

**Tableau 42: Angles interatomiques sélectionnés dans le complexe [Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL<sub>D</sub>)<sub>2</sub>]**

N2—Zn1—O1	74,86 (10)	N7—Zn2—N6	73,37 (11)
N2—Zn1—N3	74,29 (11)	N7—Zn2—Cl3	103,43 (10)
O1—Zn1—N3	148,50 (11)	N6—Zn2—Cl3	133,30 (10)
N2—Zn1—Cl1	117,50 (10)	N7—Zn2—Cl4	100,89 (10)
O1—Zn1—Cl1	102,71 (10)	N6—Zn2—Cl4	114,89 (10)
N3—Zn1—Cl1	97,02 (9)	Cl3—Zn2—Cl4	111,46 (5)
N2—Zn1—Cl2	128,30 (10)	N7—Zn2—O2	144,79 (11)
O1—Zn1—Cl2	93,30 (9)	N6—Zn2—O2	71,72 (9)
N3—Zn1—Cl2	100,75 (9)	Cl3—Zn2—O2	97,10 (8)
Cl1—Zn1—Cl2	114,20 (5)	Cl4—Zn2—O2	97,70 (8)

**Tableau 43: Liaisons hydrogènes dans le complexe [Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(HL<sub>D</sub>)<sub>2</sub>]**

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N5—H5N...Cl2	0,85 (2)	2,46 (2)	3,250 (3)	156 (4)
N4—H4N...N8 <sup>i</sup>	0,98 (4)	1,78 (4)	2,749 (4)	170 (4)

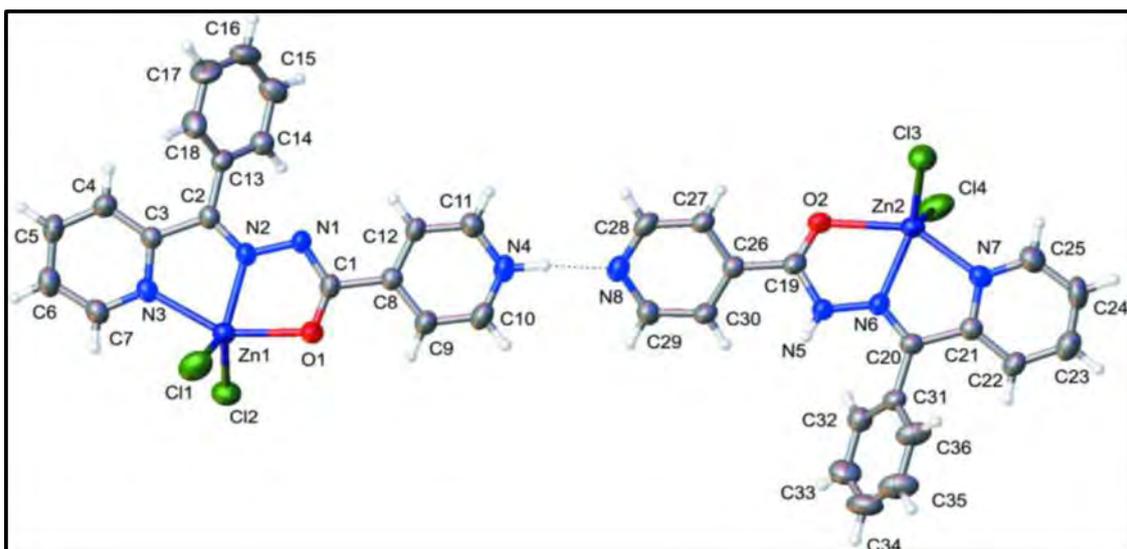


Figure 61 : Représentation ORTEP de la structure du complexe  $[Zn_2Cl_4(HL_D)_2]$

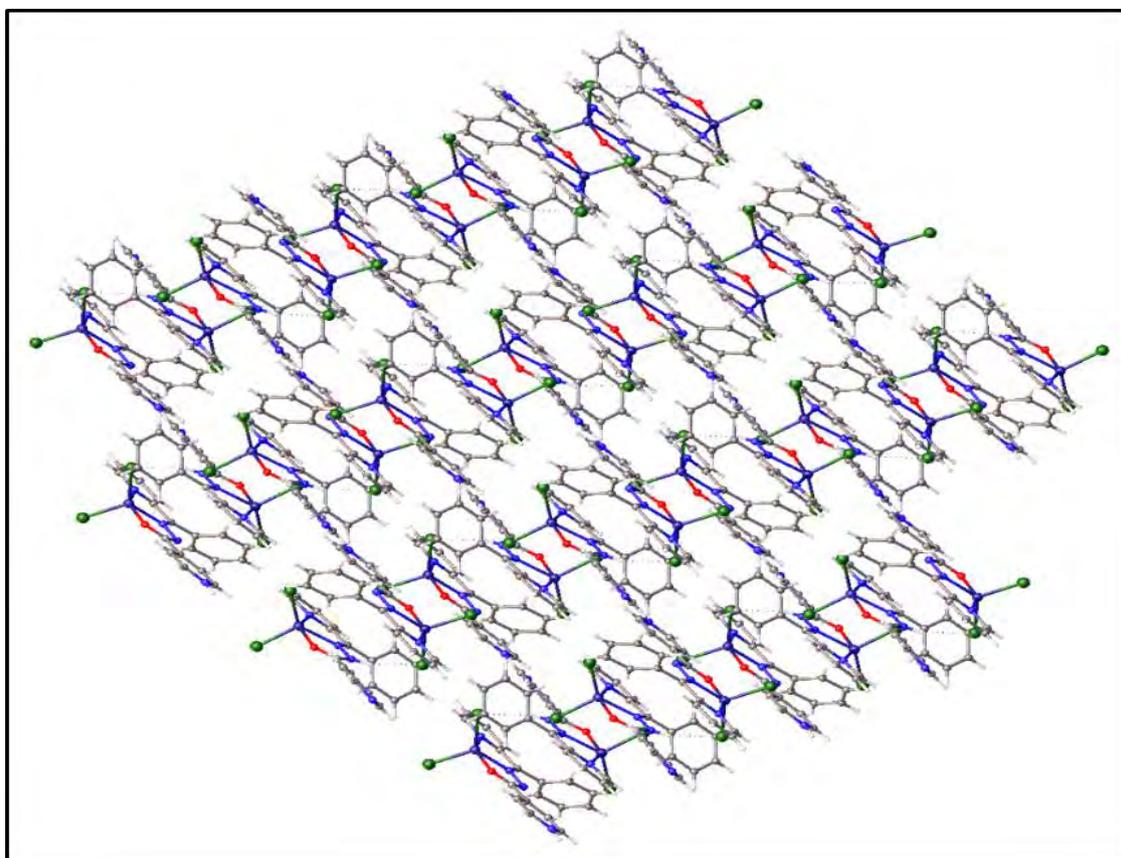


Figure 62 : Le réseau cristallin du complexe  $[Zn_2Cl_4(HL_D)_2]$

### III.2.4.5. Structures proposées pour les complexes de cuivre (D1) ; de nickel (D2) et de zinc (D3)

Les données spectroscopiques et conductimétriques permettent de dire que les deux complexes D1 et D2 sont mononucléaires avec un environnement octaédrique autour du cuivre (II) et du nickel (II). Deux molécules d'eau sont en position équatoriale.

Sur la base des informations ci – dessus et en l'absence de données cristallographiques, la structure présentée au **schéma 24** a été proposée pour les deux complexes **D1** et **D2**.

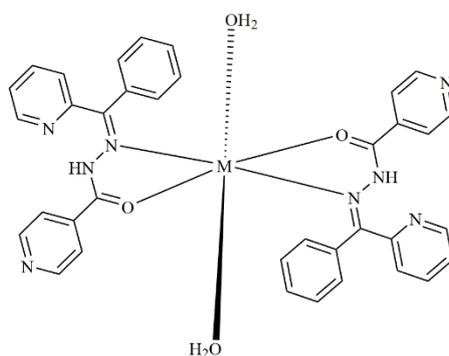


Schéma 24: Structure de  $[M(HL_D)_2(H_2O)_2]$ ; (M = Cu ou Ni)

### III.2.5. Étude des complexes dérivant du ligand $HL_E$ : $[Zn(HL_E)_2] \cdot 2(OAc)$ (E1); $[Ni(HL_E)_2] \cdot 2Cl \cdot (H_2O)$ (E2) et $[Co(HL_E)_2] \cdot 2(OAc)$ (E3)

#### III.2.5.1. Étude par spectroscopie IR des complexes E1; E2 et E3

Les spectres IR des complexes sont représentés aux **figures 63 ; 64 et 65** et les principales bandes de vibration ainsi que leurs assignations sont consignées dans le **tableau 44**.

Les bandes des liaisons C=O et C=N, pointées respectivement à 1675 et 1645  $cm^{-1}$  sur le spectre IR du ligand libre  $HL_E$ . Sur les spectres IR des complexes de zinc, de nickel et de cobalt, ces bandes de liaison C=O sont repérées pour respectivement à 1591 ; 1601 et 1597  $cm^{-1}$  et celles C=N à respectivement 1566 ; 1504 et 1565  $cm^{-1}$ . Ce glissement des bandes de vibration  $\nu(C=O)$  et  $\nu(C=N)$  vers les basses fréquences montre que l'atome d'oxygène du carbonyle et l'atome d'azote de la fonction imine participent à la complexation [123].

La bande large repérée à 3369 et à 3399  $cm^{-1}$  sur les spectres IR des complexes de nickel et de cobalt respectivement sont attribuables à la somme des bandes de vibration  $\nu(N-H)$  de la fonction amide et  $\nu(H-O)$  de molécules d'eau [131]. La présence de molécules d'eau libres sur

le spectre du complexe de nickel (II) peut être confirmée non seulement par l'observation des bandes de vibration  $\nu(\text{H-O})$ , mais aussi par celle de déformation  $\delta(\text{O-H})$  pointées à  $1504 \text{ cm}^{-1}$  [104].

Les spectres des complexes de zinc(II) et de cobalt (II) présentent deux bandes caractéristiques de la vibration symétrique et celle antisymétrique d'un acétate non coordiné. Celles du complexe de zinc sont pointées respectivement à  $1497$  et  $1415 \text{ cm}^{-1}$  tandis que celles du complexe de cobalt sont repérées respectivement à  $1415$  et  $1379 \text{ cm}^{-1}$  [132].

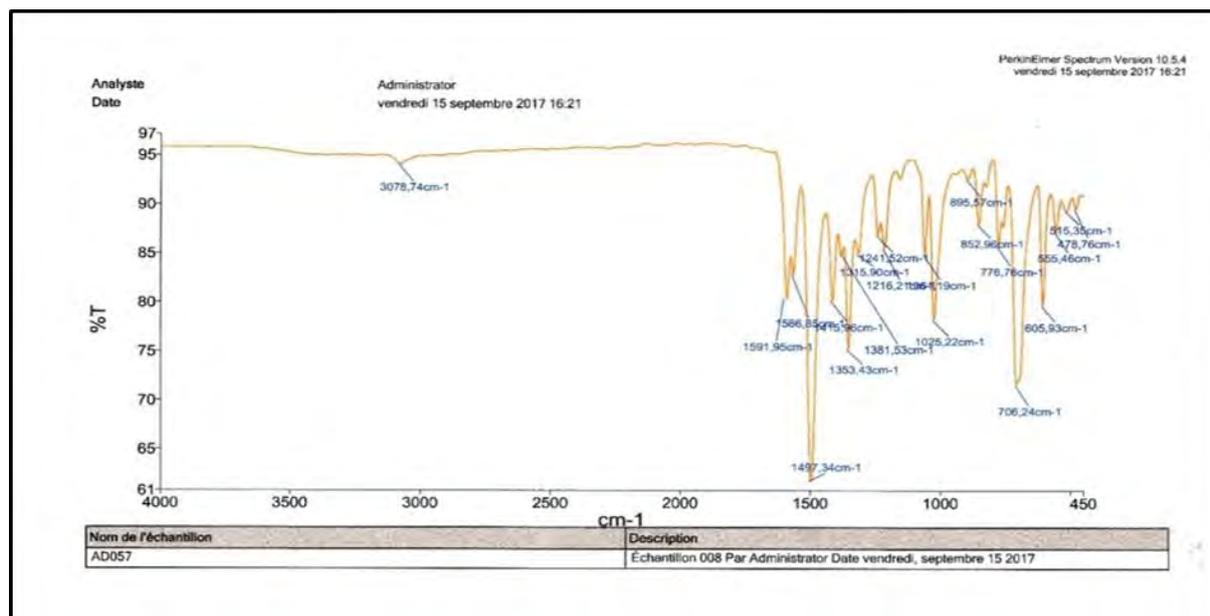


Figure 63 : Spectre infrarouge du complexe  $[\text{Zn}(\text{HLE})_2] \cdot 2(\text{OAc})$

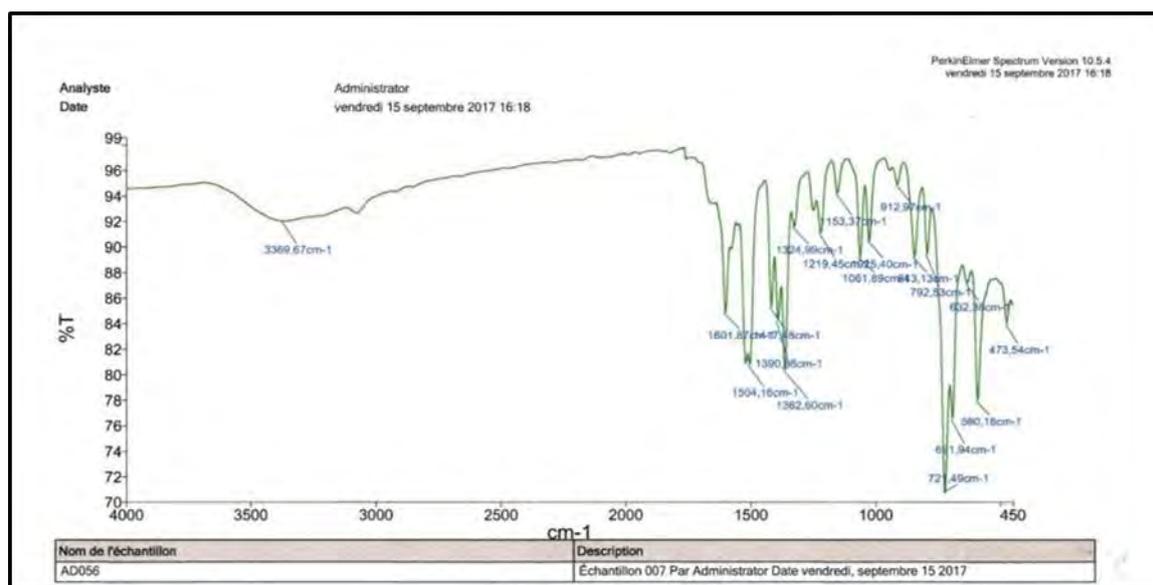


Figure 64 : Spectre infrarouge du complexe  $[\text{Ni}(\text{HLE})_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot (\text{H}_2\text{O})$

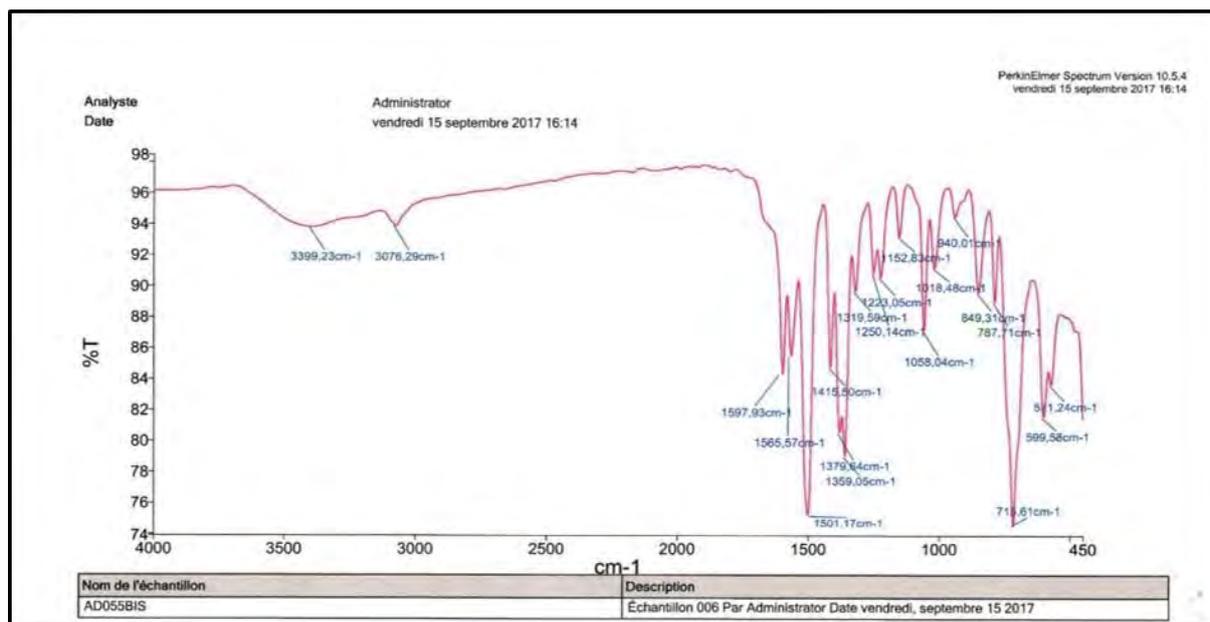


Figure 65 : Spectre infrarouge du complexe  $[Co(HL_E)_2] \cdot 2(OAc)$

Tableau 44 : Données IR du ligand  $HL_E$  et de ses complexes E1; E2 et E3

Composés	$\nu(N-H)$	$\nu(H-O)$	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$	$\nu(OAc)$ libre
$HL_E$	3200	-	1675	1645	-
$[Zn(HL_E)_2] \cdot 2(OAc)$ (E1)	3078	-	1591	1566	1497 ; 1415
$[Ni(HL_E)_2] \cdot 2Cl \cdot (H_2O)$ (E2)	3369	3369 ; 1504	1601	1504	-
$[Co(HL_E)_2] \cdot 2(OAc)$ (E3)	3399	-	1597	1565	1415 ; 1379

### III.2.5.2. Étude conductimétrique des complexes E1; E2 et E3

Les données de la mesure conductimétrique des complexes sont consignées dans le **tableau 45**.

Les mesures de conductivité molaire des complexes de zinc (II), de nickel (II) et de cobalt (II) ont été effectuées dans une solution millimolaire de DMF fraîchement préparée. Deux séries de mesures à intervalle de quinze jours ont été réalisées pour suivre la stabilité et le type d'électrolyte des complexes en solution. Les valeurs pour les complexes de zinc, de nickel et de cobalt, mesurées sur les solutions fraîchement préparées, sont respectivement de 95; 165 et  $170 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ . Ces valeurs sont en accord avec des électrolytes de type 2/1 [105]. Les valeurs des mesures faites quinze jours après, n'ont pratiquement pas évoluées. Cette information est un indicateur de la stabilité des complexes dans une solution de DMF.

**Tableau 45: Les valeurs des mesures conductimétriques des complexes E1; E2 et E3**

Composés	Solution Fraiche			Quinze jours après		
	T (°C)	$\Lambda$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	Elec	T (°C)	$\Lambda$	Elec
[Zn(HL <sub>E</sub> ) <sub>2</sub> ].2(OAc) (E1)	32	95	2/1	29	97	2/1
[Ni(HL <sub>E</sub> ) <sub>2</sub> ].2Cl.(H <sub>2</sub> O) (E2)	33	165	2/1	30	170	2/1
[Co(HL <sub>E</sub> ) <sub>2</sub> ].2(OAc) (E3)	35	170	2/1	35	171	2/1

### III.2.5.3. Études magnétique et par UV-visible des complexes E1; E2 et E3

Les données de l'UV-visible prises dans le DMF et les valeurs des moments magnétiques effectifs à température ambiante des complexes sont consignées dans le **tableau 46**.

Les spectres UV-visible des complexes de zinc, de nickel et de cobalt, sont représentés aux **figures 66, 67 et 68**. Ceux des complexes de zinc et de cobalt présentent une bande d'absorption électronique pointée respectivement à 271 et à 276 nm. Cette bande est attribuée à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Les maxima qui apparaissent dans la région [314 – 354] nm sont caractéristiques de bandes de transition  $n \rightarrow \pi^*$ . Les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$  sont dues à la présence des groupements aromatiques (pyridine et thiophène), le carbonyle et à la fonction imine du ligand [123]. La bande de transition pointée à 365 nm sur le spectre du complexe de cobalt, celle repérée à 367 nm sur le spectre de nickel et celle observée à 373 sur le spectre du complexe de zinc sont assignées au transfert de charge électronique du ligand au métal (TCLM) [123].

La valeur du moment magnétique du complexe de cobalt est de 2,5  $\mu\text{B}$  tandis que celle du nickel est diamagnétique. Le complexe de cobalt dont la valeur du moment magnétique est comprise entre 2,2  $\mu\text{B}$  et 2,9  $\mu\text{B}$  est conforme avec une configuration  $d^7$  spin faible ( $t_2g^6e_g^1$ ) ayant un seul électron apparié. Ces données suggèrent que le complexe de nickel diamagnétique et le complexe de cobalt présentent des géométries planes carrées [133].

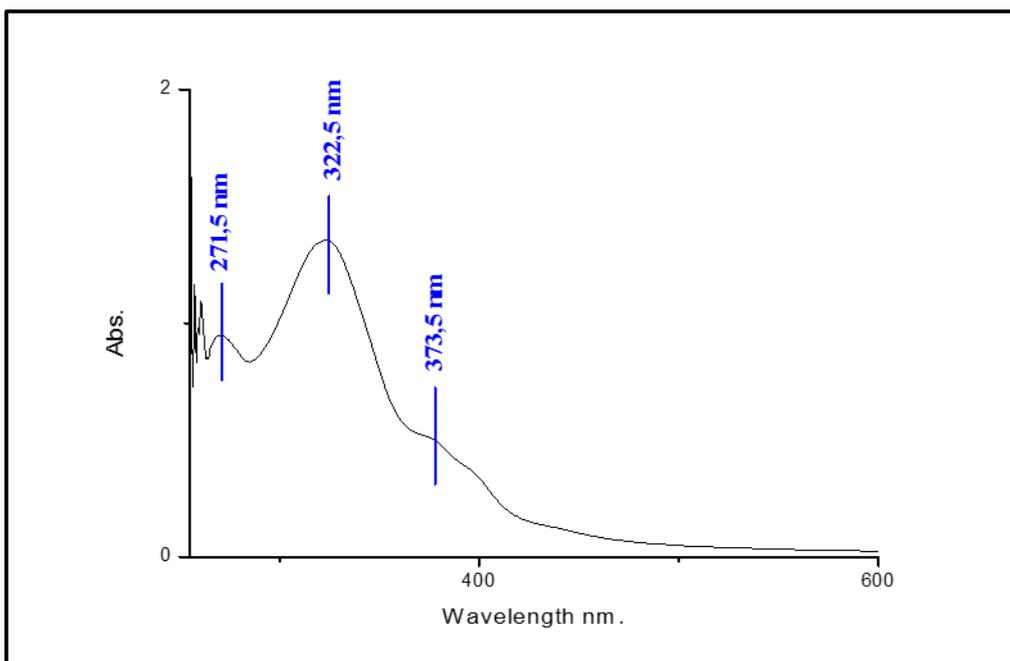


Figure 66: Spectre du complexe  $[Zn(HL_E).(OAc)_2]$

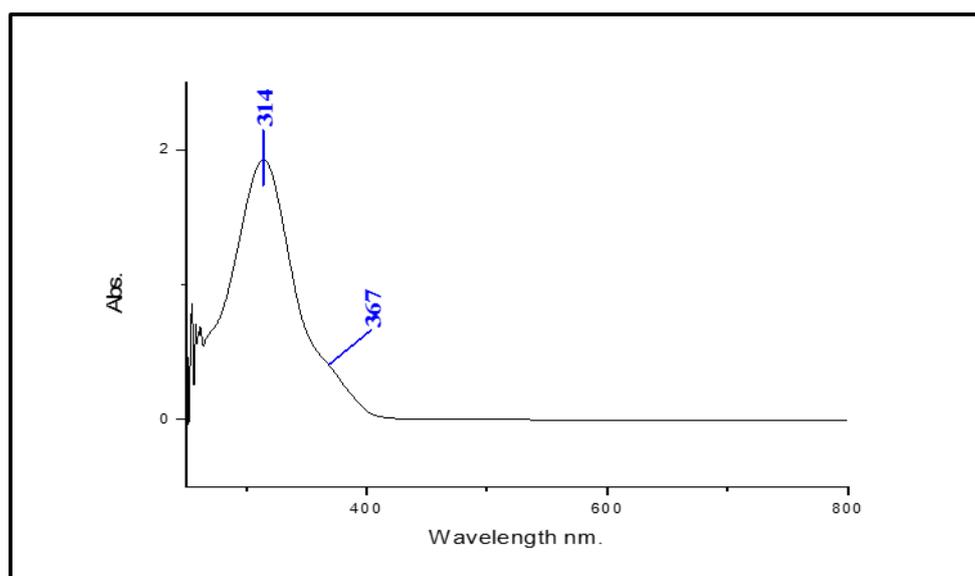


Figure 67: Spectre UV-vis du complexe  $Ni(HL_E).2Cl$

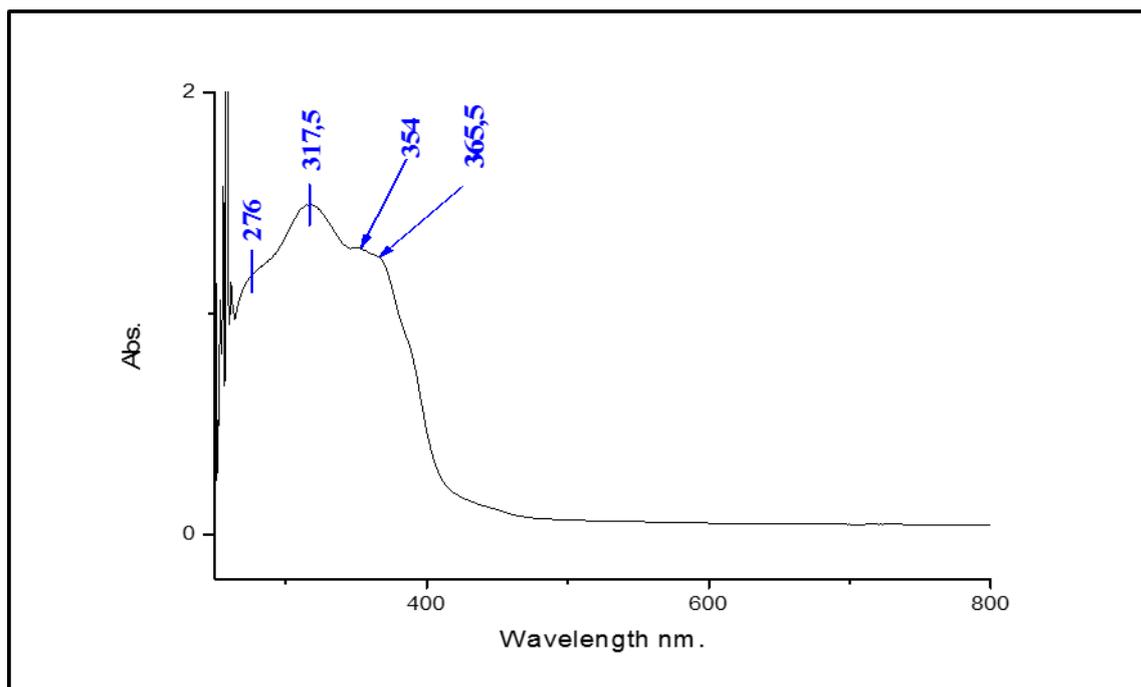


Figure 68: Spectre UV-vis du complexe  $[\text{Co}(\text{HL}_E).(\text{OAc})_2]$

Tableau 46: Données UV-visible et le moment magnétique à température ambiante des complexes E1; E2 et E3

Composés	UV-visible (nm)	Attributions	Moment magnétique ( $\mu\text{B}$ )
$[\text{Zn}(\text{HL}_E)_2] \cdot 2(\text{OAc})$ (E1)	271	$\pi \rightarrow \pi^*$	diamagnétique
	322	$n \rightarrow \pi^*$	
	373	TCLM	
$[\text{Ni}(\text{HL}_E)_2] \cdot 2\text{Cl} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (E2)	314	$n \rightarrow \pi^*$	diamagnétique
	367	TCLM	
$[\text{Co}(\text{HL}_E)_2] \cdot 2(\text{OAc})$ (E3)	276	$\pi \rightarrow \pi^*$	2,5
	317 ; 354	$n \rightarrow \pi^*$	
	365	TCLM	

### III.2.5.4. Structures proposées pour les complexes de zinc (E1); de nickel (E2) et de cobalt (E3)

L'interprétation des données des spectroscopies (IR et UV-visible), conductimétriques et magnétiques a permis de conclure:

- Le ligand bidentate se lie au métal via l'atome d'oxygène du carbonyle et l'atome d'azote de la fonction imine.
- Les acétates et les chlorures ne sont pas coordonnés.
- Tous les complexes sont des électrolytes de type 2/1.
- La molécule d'eau n'est pas coordonnée.
- Tous les complexes sont tétracoordinés. (schéma 25) et (schéma 26)

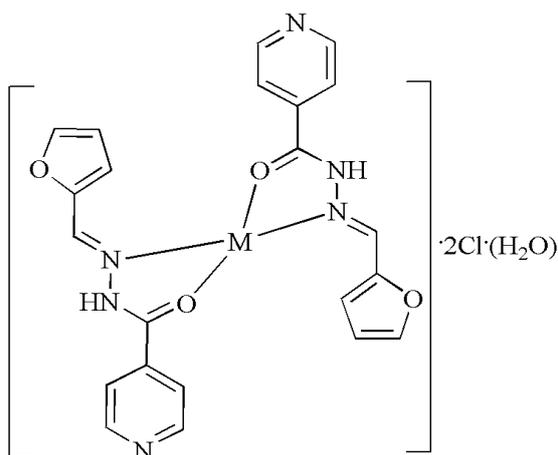
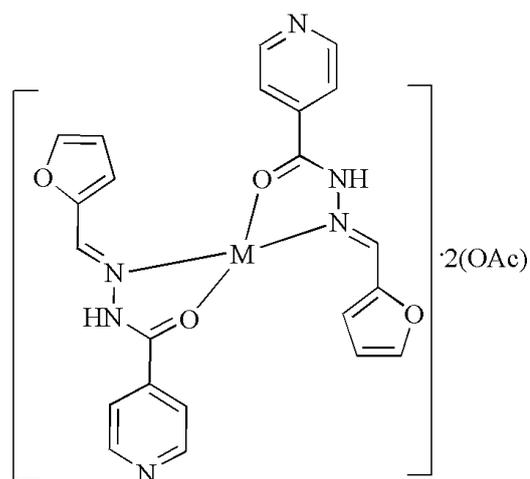


schéma 25: Structure de [Ni(HL<sub>E</sub>)<sub>2</sub>]·2Cl·(H<sub>2</sub>O)



M = Co ou Zn

Schéma 26: structure de [M(HL<sub>E</sub>)<sub>2</sub>]·2(OAc)

### III.2.6. Étude du complexe de nickel (II) [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O)

La structure du complexe de nickel (II) [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O) est représentée dans le schéma 27.

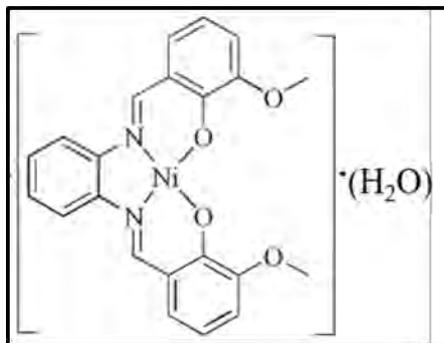


Schéma 27 : Structure du complexe de nickel (II) [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O)

#### III.2.6.1. Étude par spectroscopie IR

Les spectres IR de (H<sub>2</sub>L) et du complexe de nickel (II) [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O) sont représentés respectivement aux figures 69 et 70. Les principales bandes des spectres IR des complexes sont consignées dans le tableau 47.

La bande forte pointée à 1615 cm<sup>-1</sup> sur le spectre IR du ligand libre H<sub>2</sub>L est assignée à la vibration  $\nu(\text{C}=\text{N})$  iminique. Elle pointe à 1605 cm<sup>-1</sup> sur le spectre IR du complexe [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O). Ce déplacement vers les basses fréquences montre que l'atome d'azote de la fonction imine participe à la complexation [134].

La bande observée à 1268 cm<sup>-1</sup> sur le spectre IR du ligand est attribuée à la vibration  $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{ph}}$ . Elle apparaît à 1243 cm<sup>-1</sup> sur le spectre IR du complexe [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O). L'absence sur le spectre du complexe de la bande de vibration observée à 3200 cm<sup>-1</sup> sur le spectre du ligand libre et le déplacement vers les basses fréquences de la bande de vibration  $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{ph}}$  indique une déprotonation du groupement phénolique suivie de l'implication de l'atome d'oxygène phénolate à la coordination de l'ion métallique [135]. Le spectre IR du complexe [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O) présente aussi deux bandes pointées l'une à 3373 et l'autre à 1581 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes sont caractéristiques des vibrations  $\nu(\text{O}-\text{H})$  et  $\delta(\text{O}-\text{H})$  de la molécule d'eau libre [136].

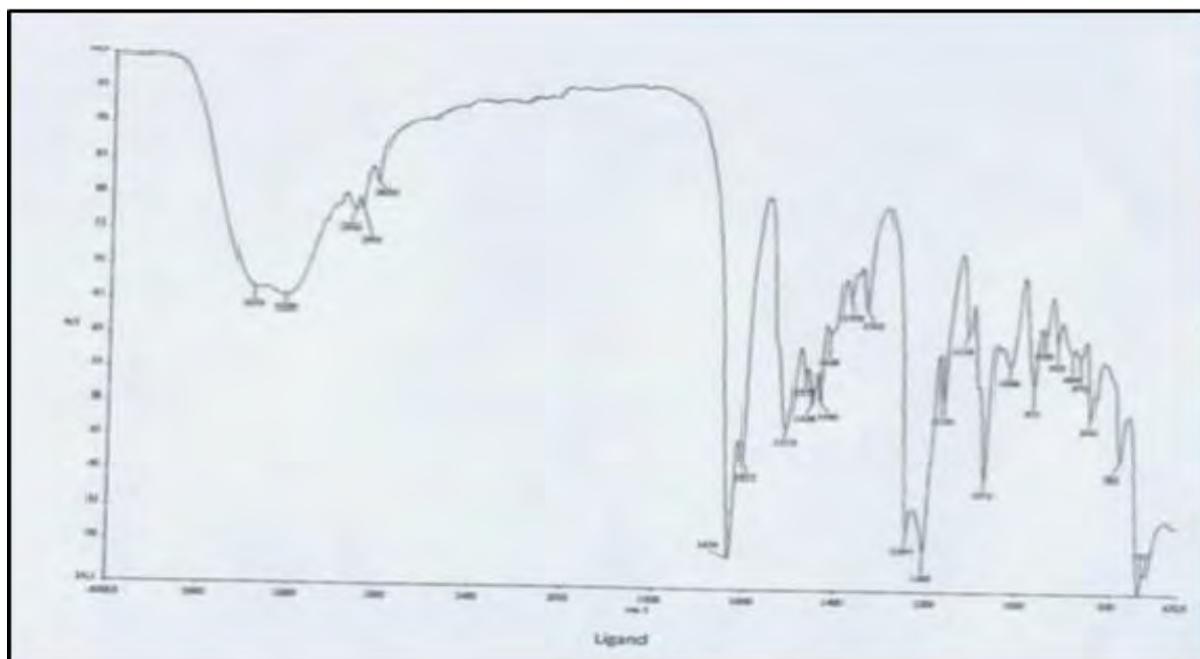


Figure 69 : Spectre infrarouge du ligand H<sub>2</sub>L

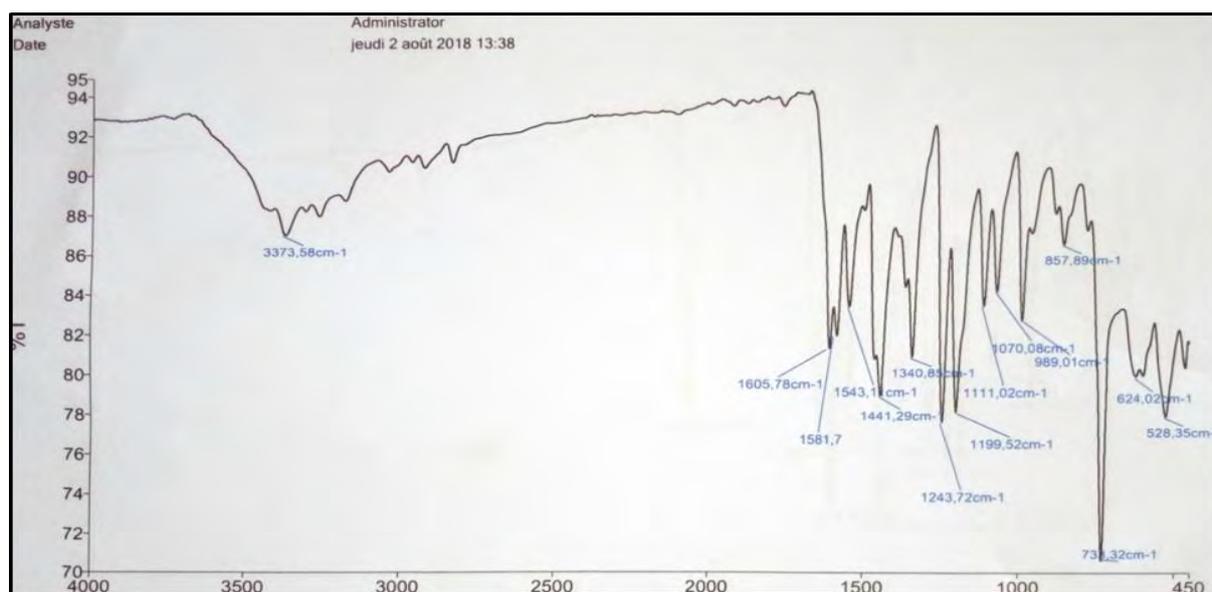


Figure 70 : Spectre IR du complexe [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O)

Tableau 47 : Données des spectres IR du ligand H<sub>2</sub>L et du complexe [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O)

Complexes	$\nu(\text{H-O})_{\text{eau}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu(\text{O-H}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu(\text{C=N}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu(\text{C-O})_{\text{ph}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
H <sub>2</sub> L	-	3200	1615	1268
[Ni(L)]·(H <sub>2</sub> O)	3373	-	1605	1243

### III.2.6.2. Études magnétique, conductimétrique et par spectroscopie UV-vis du complexe $[\text{Ni}(\text{L})]\cdot(\text{H}_2\text{O})$

La valeur du moment magnétique du complexe  $[\text{Ni}(\text{L})]\cdot(\text{H}_2\text{O})$  est nulle (diamagnétique). De plus le pont o-phénylènediamine rend le ligand plan et hautement conjugué favorisant ainsi un environnement plan carré autour de l'ion Ni (II) [137].

La valeur de conductivité molaire de la solution fraîchement préparée du complexe de nickel est de  $10 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette valeur très faible suggère un électrolyte neutre [105].

Le spectre UV-vis du complexe présente en plus des bandes dues au ligand, un maximum à 511 nm référée à une bande de transfert de charge du ligand vers le métal. Les données spectroscopiques (IR et UV-visible), du magnétisme et de la conductivité molaire sont en accord avec celles obtenues par la DRX.

### III.2.6.3. Étude cristallographique du complexe $[\text{Ni}(\text{L})]\cdot(\text{H}_2\text{O})$

Les données cristallographiques, consignées dans le **tableau 48**, montrent que ce composé cristallise dans le système monoclinique avec un groupe d'espace  $P2_1/n$ . L'unité asymétrique de ce complexe mononucléaire de  $[\text{Ni}(\text{L})]\cdot(\text{H}_2\text{O})$  est composée d'un ion métallique  $\text{Ni}^{2+}$ , d'une molécule du ligand et d'une molécule d'eau. Dans cette unité asymétrique, l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  est tétracoordiné par deux atomes d'azote des fonctions imines et deux atomes d'oxygène des groupements phénolates du ligand. On remarque aussi la présence d'une molécule d'eau de cristallisation (**figure 71**).

Les distances interatomiques Ni-O sont de 1,841 (2) Å et 1,8455 (13) Å alors que celles des liaisons Ni-N valent respectivement 1,853 (2) Å et 1,854 (2) Å (**tableau 49**). Ces valeurs sont proches de celles mentionnées par Jayamani et coll. [138] dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{L}^5)_2]\cdot 2\text{Cl}$  [nickel (II) de l'acide 3- (diméthylamino) -1-propylamine à base de ligands de base de Schiff ] où l'ion nickel (II) présente une géométrie similaire. Les longueurs de liaisons Ni-O et Ni-N valent respectivement 1,830 Å et 1,897 Å). Ces longueurs de liaisons sont également comparables à celles trouvées par Mautner et al. [139] dans un complexe  $[\text{Ni}(\text{LOEt-phda})]\cdot(\text{H}_2\text{O})$  où les longueurs interatomiques sont :  $[\text{Ni1-O} = 1,8411 (13) \text{ Å}$  et  $1,8442 (12) \text{ Å}$  ;  $\text{Ni1-N} = 1,8550 (15) \text{ Å}$  et  $1,8624 (14) \text{ Å}$ ].

Les angles de liaisons autour de  $\text{Ni}^{2+}$  varient dans l'intervalle  $[84 -175]^\circ$ . L'angle O-Ni-O est de  $84,14 (6)^\circ$ , l'angle N-Ni-N est de  $86,11 (7)^\circ$  tandis que les angles O-Ni-N sont comprises entre  $94,88 (7)^\circ$  et  $174,52 (6)^\circ$  (**tableau 50**). Pour élucider la géométrie autour de l'ion nickel (II), on fait appel à l'indice de distorsion ou le paramètre de tétragonalité ( $\tau_4$ ) [119] définit par

la relation suivante  $\tau_4 = [360^\circ - (\alpha + \beta)]/141^\circ$ , où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les deux plus grands angles formés par les atomes donneurs et le centre métallique. Une valeur de  $\tau_4 = 1$  suggère une géométrie tétraédrique parfaite alors que  $\tau_4 = 0$  conduit à un plan carré parfait.

Dans cette étude, la valeur de  $\tau_4$  égale à 0,093 indique un ion nickel (II) dans une géométrie plane carrée légèrement déformée [119]. De plus la somme des angles autour du Ni (II) vaut  $360,72^\circ$  et les valeurs des angles autour de l'ion nickel (II) s'approchent légèrement de l'angle de valence ( $90^\circ$ ). Ces informations associées à la valeur de  $\tau_4$  trouvée confirment la géométrie plane carrée légèrement déformée autour du nickel.

**Tableau 48 : Données du cristal ainsi que les paramètres d'affinement du complexe [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O)**

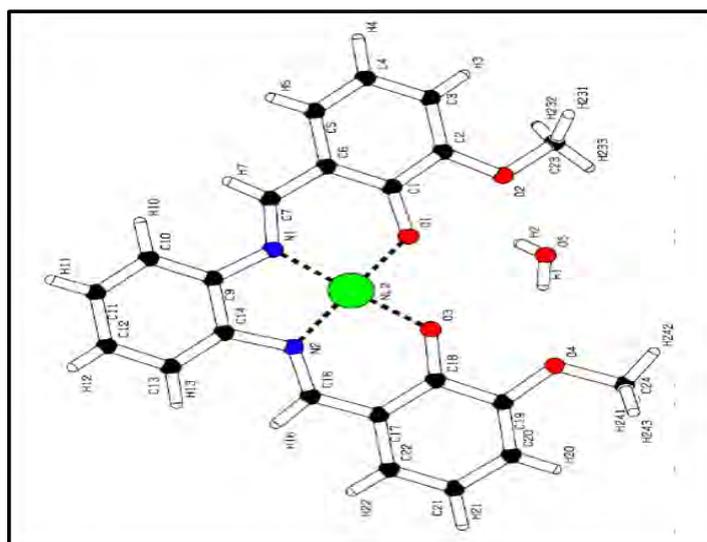
Formule moléculaire	[Ni(L)]·(H <sub>2</sub> O)
Masse molaire	112,78
Température (K)	173 (2)
Dimension du cristal (mm <sup>3</sup> )	0,10 x 0,10 x 0,10
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, P21/n
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	8,798(5) ; 19,221(5) ; 11,586(5)
$\beta$ (°)	98,773(5)
<i>Z</i>	4
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> ), densité calculée (Mg. m <sup>-3</sup> )	0,71069 ; 0,387
F(000)	234
Angle 2 $\theta$ max (°)	30,04
Indices <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-12 < <i>h</i> < 12, 0 < <i>k</i> < 27, 0 < <i>l</i> < 16
Réflexions Indépendantes (Rint)	4089
Données obs /nombres de paramètres	5664/ 351
Indices Finaux R [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1= 0,0366, w <i>R</i> 2= 0,0868
Indices R (pour toutes les données), GOF	<i>R</i> 1= 0,0603 ; w <i>R</i> 2= 0,0954 ; 0,950

**Tableau 49: Longueurs de liaisons sélectionnées dans le complexe [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O)**

Ni-O3	1,841(2)	O4-C19	1,374(2)
Ni-O1	1,8455(13)	O4-C24	1,425(2)
Ni-N2	1,853(2)	O5-H1	0,79(3)
Ni-N1	1,854(2)	O5-H2	0,77(4)
O1-C1	1,306(2)	N2-C16	1,312(2)
O1-Ni	1,8455(13)	N2-C14	1,426(2)
O2-C2	1,367(2)	N1-C7	1,305(2)
O2-C23	1,429(3)	N1-C9	1,429(2)
O3-C18	1,305(2)	C7-N1	1,305(2)
O3-Ni	1,841(2)	C18-O3	1,305(2)

**Tableau 50 : Angles de liaisons sélectionnées dans le complexe [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O)**

O3-Ni-O1	84,14(6)	N2-Ni-N1	86,11(7)
O3-Ni-N2	94,88(7)	C1-O1-Ni	126,80(12)
O1-Ni-N2	172,39(6)	C18-O3-Ni	127,00(12)
O3-Ni-N1	174,52(6)	C16-N2-Ni	125,65(14)
O1-Ni-N1	95,59(6)	C14-N2-Ni	113,22(12)



**Figure 71: Représentation ORTEP de la structure du complexe [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O)**

### III.2.7. Étude du complexe mixte Ni/K dérivant du métalloligand de nickel (II) [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O)

#### III.2.7.1. Étude par spectroscopie infrarouge du complexe mixte Ni/K

Le spectre IR du complexe hétéronucléaire est représenté à la **figure 72**. Les principales bandes des spectres infrarouges des complexes sont consignées dans le **tableau 51**.

Une comparaison des spectres IR du complexe [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O) et du complexe hétéronucléaire (Ni/K) a permis de mettre en exergue l'apparition de nouvelles bandes vers 2053 et 736 cm<sup>-1</sup>, mais aussi l'abaissement de la vibration ν(O-Me) sur le spectre du complexe hétérotrinucléaire. Ces constatations prouvent que les atomes d'oxygène des groupements méthoxy prennent part à la complexation. Les bandes pointées vers 2053 et 736 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques respectivement des vibrations ν(C≡N) et ν(S-C) d'un groupement thiocyanate non coordonné [137].

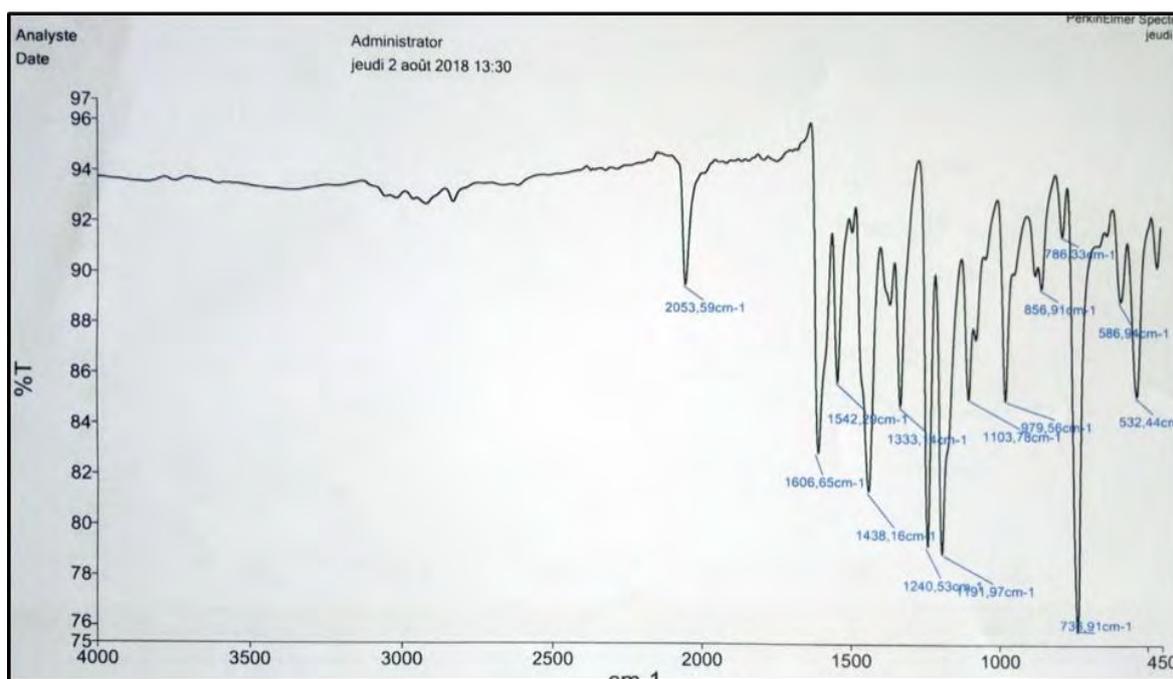


Figure 72: Spectre IR du complexe mixte [Ni(L)K(L)Ni]·(SCN)

Tableau 51: Les données IR du complexe [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O) et du complexe mixte Ni/K

Complexes	ν(H-O)	ν(C≡N)	ν(C-O)	ν(OMe)	ν(SCN)
[Ni(L)]·(H <sub>2</sub> O)	3400	1610	1242	1215	-
[Ni(L)K(L)Ni]·(SCN)	-	1606	1240	1191	2053-736

### III.2.7.2. Études par conductimétrie, magnétisme et UV-visible du complexe mixte Ni/K

La mesure conductimétrique du complexe mixte a été effectuée dans une solution millimolaire de DMF fraîchement préparée et après quinze jours de conservation.

La conductivité molaire de la solution fraîche du complexe mixte vaut  $60 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ . Cette valeur est conforme à celle d'un électrolyte de type 1/1. Elle prouve aussi la présence d'un thiocyanate libre [105]. Après quinze jours de conservation, cette valeur de conductivité molaire n'a quasiment pas évolué. Par conséquent, le complexe mixte de nickel est stable dans une solution de DMF.

Le complexe mixte de nickel est diamagnétique donc les ions nickel (II) obéissent à des arrangements plan carré. Ce constat est confirmé par la structure du complexe hétérotrinucléaire  $[\text{Ni}(\text{L})\text{K}(\text{L})\text{Ni}] \cdot (\text{SCN})$  obtenue par la DRX.

### III.2.7.3. Étude cristallographique du complexe $[\text{Ni}(\text{L})\text{K}(\text{L})\text{Ni}] \cdot (\text{SCN})$

Le complexe formulé comme  $[\text{Ni}(\text{L})\text{K}(\text{L})\text{Ni}] \cdot (\text{SCN})$  cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1/c$ . La structure de ce complexe est illustrée à la **figure 73**. Les données cristallographiques sont consignées dans le **tableau 52**.

Dans le complexe, les ions nickel (II) sont logés dans un compartiment  $[\text{N}_2\text{O}_2]$  établi à partir de deux atomes d'azote des fonctions azométhine et deux atomes d'oxygène de deux groupements phénolates du ligand. L'ion  $\text{K}^+$  est pris en sandwich par deux compartiments  $[\text{O}_2\text{O}'_2]$  construits à partir de quatre atomes d'oxygène provenant de deux groupements phénolates et méthoxy. Les trois centres métalliques (Ni1, Ni2 et K1) sont interconnectés par deux oxygènes phénolatotes.

Les ions nickel (II) sont tétracoordinés alors que l'ion K (I) est octacoordiné. L'ion thiocyanate assure l'électroneutralité du complexe hétérotrinucléaire.

Les ions nickel (II) présentent des arrangements plans carrés. Les angles transoïdes (N-Ni-O) des atomes de nickel valent  $175,1 (3)$  et  $178,9 (4)^\circ$  pour Ni1 et  $175,8 (3)$  et  $178,3 (4)^\circ$  pour Ni2. Les valeurs des angles cissoïdes pour les atomes de Ni sont dans la région  $83,4 (3) - 96,7 (4)^\circ$  (**tableau 53**).

Pour mettre en évidence la géométrie autour de chaque ion nickel (II) tétracoordiné, on calcule l'indice de distorsion ou le paramètre de tétragonalité ( $\tau_4$ ) [119] définit par la relation

suivante  $\tau_4 = [360^\circ - (\alpha + \beta)]/141^\circ$ , où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les deux plus grands angles formés par les atomes donneurs et le centre métallique. Une valeur de  $\tau_4 = 1$  suggère une géométrie tétraédrique parfaite alors que  $\tau_4 = 0$  conduit à un plan carré parfait. Dans cette étude, les valeurs des indices de tétragonalité valent respectivement  $\tau_4(\text{Ni1}) = 0,043$  et  $\tau_4(\text{Ni2}) = 0,042$ . Ces valeurs associées à la somme des angles autour de chaque ion nickel (II) qui vaut  $360,1^\circ$ , confirment une géométrie plane carrée légèrement déformée autour de chaque ion nickel (II).

L'ion potassium (I) est logé dans une case (O8) établit par deux métalloligand qui agissent en bischélation via leurs atomes d'oxygène phénolate et méthoxy. Le polyèdre autour de cet ion est mieux décrit comme un antiprisme.

Dans ce complexe, les distances interatomiques Ni-O sont dans l'intervalle 1,832 (8) - 1,854 (7) Å. Ces distances sont proches de celles indiquées par Iskander et coll [140] dans un complexe similaire. Les distances interatomiques Ni-N sont comprises entre 1,844 (9) et 1,868 (9) Å et sont proches de celles rapportées par Revenco et coll [141].

Les distances interatomiques K-O<sub>phénolate</sub> comprises entre 2,673 (7) et 2,725 (7) Å, sont plus longues que celles de K-O<sub>méthoxy</sub> qui se situent dans la région 2,596 (7) - 2,654 (7) Å (**tableau 54**). Ces distances sont plus faibles que celle indiquées par Mousavi et coll [142] dans un complexe hétérotrinucléaire Ni/K où les distances K-O<sub>phénolate</sub> valent 2,934 (7) et 2,741 (5) Å et celles de K-O<sub>méthoxy</sub> sont égales à 3,189 (7) et 2,886 (4) Å.

Les distances Ni1-K1 et Ni2-K1 valent respectivement 3,759 (3) et à 3,788 (3) Å et sont plus longues que celles rencontrées dans les complexes hétéronucléaires Ni/K [143]. Les cations nickel (II) et potassium (I) sont disposés dans l'ordre suivant: Ni-K-Ni. La valeur de l'angle formé entre ces trois atomes [Ni-K-Ni = 162,44 (9) °] montre que ces atomes ne sont pas alignés.

Les unités moléculaires du complexe forment des couches en zigzag parallèles au plan ab (**figure 74**). Dans la chaîne en zigzag, les thiocyanates situés dans l'espace intercouche, relient les couches via des liaisons hydrogène faibles de type C-H...N et C-H...S. Elles conduisent à un réseau tridimensionnel (**tableau 55**).

**Tableau 52 : Données cristallographiques et paramètres d'affinement du complexe mixte [Ni(L)K(L)Ni]·(SCN)**

Formule moléculaire	[Ni(L)]K[Ni(L)]·(SCN)
Masse molaire (g/mol)	963,37
Système cristallin, groupe d'espace	monoclinique ; P2 <sub>1</sub> /c
a ; b ; c (Å)	11,5891 (13) ; 17,307 (2) ; 19,781 (2)
β (°)	92,368 (10)
V (Å <sup>3</sup> )	3964,2 (8)
D <sub>cal</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	1,694
Dimension du cristal (mm <sup>3</sup> )	0,28 × 0,27 × 0,18
Couleur du cristal	Rouge foncée
Mo Kα (Å)	0,71073
μ (mm <sup>-1</sup> )	1,17
Temperature T (K)	293
θ <sub>min</sub> , θ <sub>max</sub>	2,569 ; 25,350
h k l	-10, 13 ; -14, 20 ; -23; 23
Reflections mesurées, indépendantes	14247 ; 7230
Reflections avec [I>2σ(I)] ; R <sub>1</sub> (F) [I > 2σ(I)]	4563 ; 0,106
Nombres de paramètres	563
GOF ; wR <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> ) ; R <sub>int</sub>	1,09 ; 0,305 ; 0,064
Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	0,99 ; -1,00

**Tableau 53 : Angles de liaisons (°) sélectionnés dans le complexe mixte [Ni(L)K(L)Ni]·(SCN)**

O3—Ni1—N1	175,1 (3)	O2—K1—O3	54,5 (2)
O3—Ni1—O2	83,8 (3)	O2—K1—O6	144,8 (2)
N1—Ni1—O2	95,4 (3)	O7—K1—O6	53,6 (2)
O3—Ni1—N2	96,7 (4)	O6—Ni2—O7	83,4 (3)
N1—Ni1—N2	84,2 (4)	O6—Ni2—N4	175,8 (3)
O2—Ni1—N2	178,9 (4)	O7—Ni2—N4	95,0 (4)
O8—K1—O5	167,2 (3)	O6—Ni2—N3	95,1 (4)
O1—K1—O4	171,3 (3)	O7—Ni2—N3	178,3 (4)
O4—K1—O7	110,4 (3)	N4—Ni2—N3	86,6 (5)

**Tableau 54 : Distances (Å) sélectionnées dans le complexe mixte [Ni(L)K(L)Ni]·(SCN)**

Ni1—O3	1,832 (8)	K1—O4	2,654 (9)
Ni1—N1	1,853 (8)	K1—O1	2,596 (7)
Ni1—O2	1,854 (7)	K1—O2	2,673 (7)
Ni1—O3	1,832 (8)	K1—O3	2,707 (8)
Ni1—N2	1,866 (9)	K1—O4	2,654 (9)
Ni2—N3	1,868 (9)	K1—O5	2,630 (8)
Ni2—N4	1,844 (9)	K1—O6	2,725 (7)
Ni2—O6	1,839 (7)	K1—O7	2,706 (7)
Ni2—O7	1,842 (7)	K1—O8	2,604 (8)
C1—O1	1,443 (11)	S1—C45	1,63 (2)

**Tableau 55 : Liaisons hydrogène dans le complexe mixte [Ni(L)K(L)Ni]·(SCN)**

C13—H13...N5 <sup>i</sup>	0,93	2,58	3,50 (2)	169,1
C22—H22A...S1 <sup>ii</sup>	0,96	3,03	3,978 (15)	169,7
C23—H23A...S1 <sup>iii</sup>	0,96	2,99	3,936 (15)	170,5

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

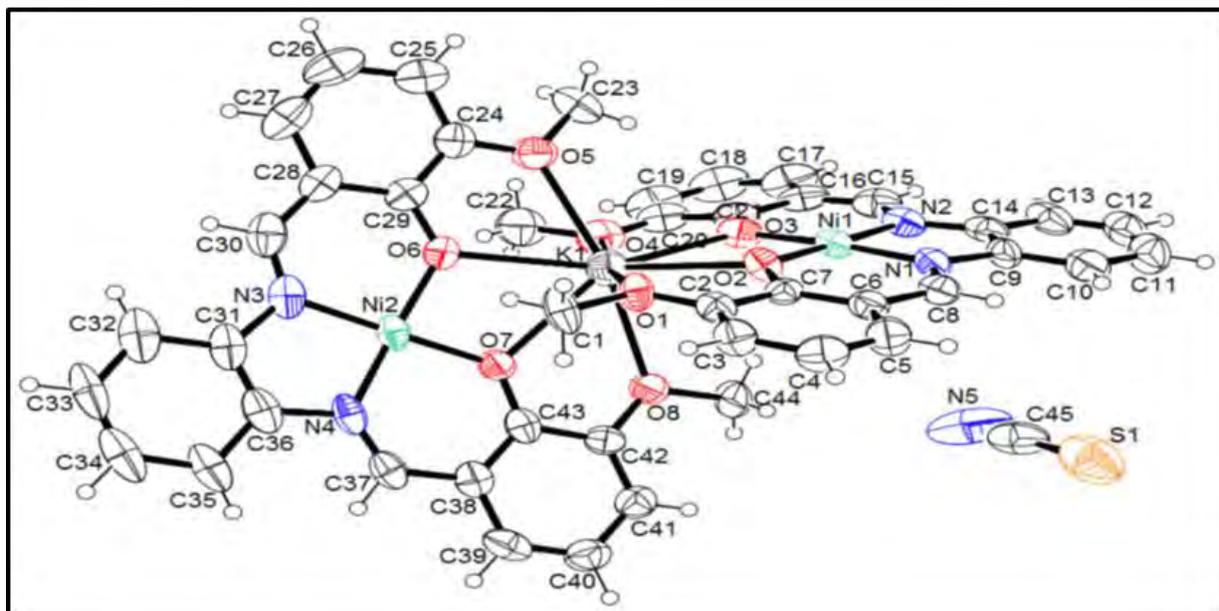


Figure 73 : Représentation ORTEP de la structure de  $[\text{Ni}(\text{L})\text{K}(\text{L})\text{Ni}] \cdot (\text{SCN})$

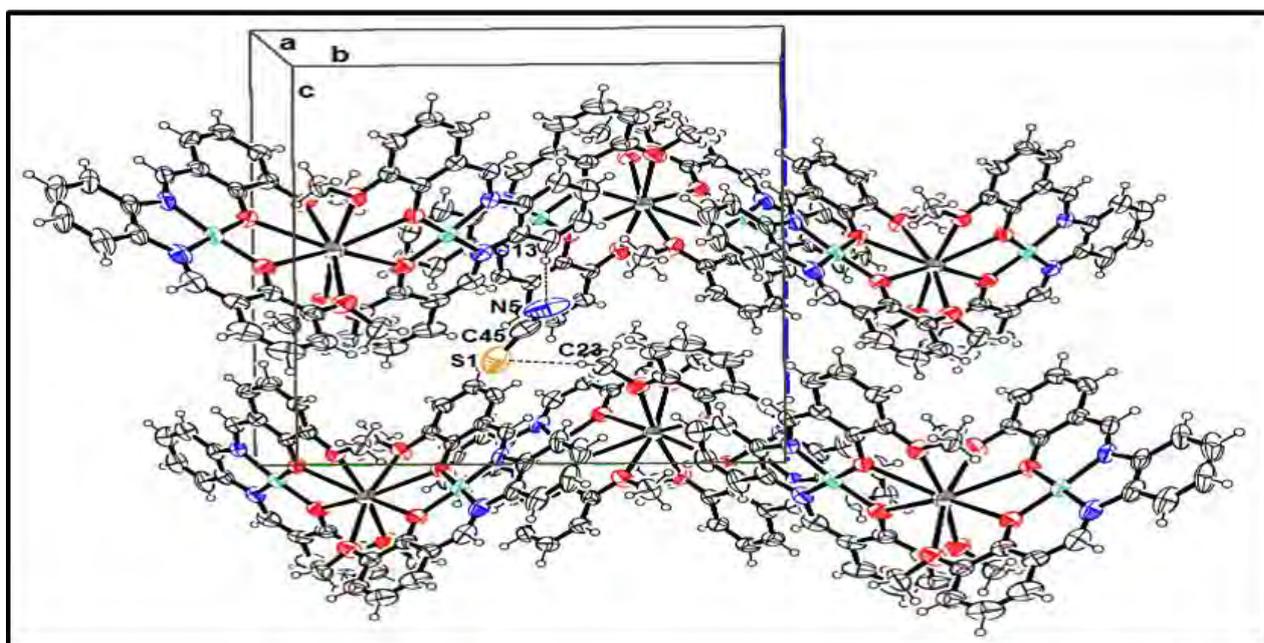


Figure 74 : Représentation ORTEP de la maille cristalline de  $[\text{Ni}(\text{L})\text{K}(\text{L})\text{Ni}] \cdot (\text{SCN})$

# **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**

#### IV. CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Au cours de ce travail de thèse, nous avons mis l'accent sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux ligands organiques polydentates contenant des atomes donneurs (O et N) ainsi que leurs complexes avec des métaux de transition. Ainsi plusieurs méthodes physico-chimiques usuelles ont été utilisées pour caractériser les ligands obtenus à savoir la mesure du point de fusion, les mesures spectroscopiques (IR, RMN) et l'analyse élémentaire.

À partir de ces ligands, nous avons préparé des complexes avec les sels de métaux de la première série de transition tels que le manganèse (II), le cobalt (II), le nickel (II), le cuivre (II), et le zinc (II). En plus de ces méthodes citées, nous avons utilisé la spectroscopie UV-visible, les mesures de susceptibilité magnétique à température ambiante et les mesures de conductivité molaire pour déterminer la nature et la géométrie des complexes ensuite proposer une structure pour chaque complexe. Certaines de ces structures ont été élucidées par la diffraction des rayons X (DRX). La DRX a permis de confirmer l'implication des atomes d'azote de la fonction imine, des atomes d'oxygène cétoniques, énoliques, phénoliques et des groupements acétyle dans la coordination des ions métalliques.

Dans cette thèse, cinq séries de complexes de métaux de transition impliquant les ligands HL<sub>A</sub>, HL<sub>B</sub>, HL<sub>C</sub>, HL<sub>D</sub> et HL<sub>E</sub> ainsi qu'un complexe hétéropolynucléaire 3d/K ont été préparés.

Les première et deuxième séries comptent chacune deux complexes intégrant respectivement les bases de Schiff HL<sub>A</sub> et HL<sub>B</sub>. Chaque série a donné deux structures cristallines dont les géométries sont totalement différentes. Ces structures ont montré la nature tridentate des ligands HL<sub>A</sub> et HL<sub>B</sub>.

La troisième série obtenue avec le ligand HL<sub>C</sub> compte quatre (4) complexes. Ces complexes ont montré la versatilité du ligand HL<sub>C</sub> qui peut être bidentate ou tridentate. Cette information est mise en exergue par la structure cristalline du complexe de zinc sous forme de polymère. Cette structure affiche un atome d'azote du groupement pyridine, impliqué dans la complexation et reliant les monomères les uns des autres.

La quatrième série impliquant la base de Schiff HL<sub>D</sub> est constituée de trois (3) complexes. L'exploitation des données cristallographiques a montré aussi que ce ligand se lie de deux manières différentes. Il peut être tridentate comme le confirme la structure cristalline du complexe pentacoordiné de zinc ou bidentate comme indiqué dans les structures proposées pour les complexes de cuivre et de nickel.

La cinquième série préparée à partir du ligand HL<sub>E</sub> donne trois (3) complexes. Les différentes méthodes de caractérisation ont conclu que le ligand est bidentate et tous les complexes présentent une géométrie plane carrée.

Le complexe hétérotrinucléaire 3d/K, contenant deux ions de nickel (II), un ion potassium et deux bases de Schiff hexadentate est obtenu en utilisant un métalloligand de nickel. La méthode de préparation de ce complexe comporte deux étapes. La première consiste à isoler un complexe mononucléaire de nickel [Ni(L)]·(H<sub>2</sub>O), en faisant recours à la méthode «Template». La seconde étape permet, par la méthode directe, d'aboutir à un complexe hétéropolynucléaire.

La structure cristalline du complexe hétérotrinucléaire [Ni(L)K(L)Ni]·(SCN) a révélé que le ligand est hexadentate et les complexes contiennent trois centres métalliques dans un rapport 1:2. L'ion potassium est incorporé dans une chambre octacoordinée construite à partir de deux ligands qui agissent en bischélation tandis que chaque ion nickel (II) est piégé dans la chambre [N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] du ligand. L'ion thiocyanate assurant l'électroneutralité du complexe hétérotrinucléaire, favorise la stabilité et la cohésion du réseau cristallin via des liaisons hydrogène.

Cette thèse a permis de mettre en lumière la structure cristalline de huit (8) complexes. Leurs structures ainsi que leurs données cristallographiques sont exploitées de façon très détaillée.

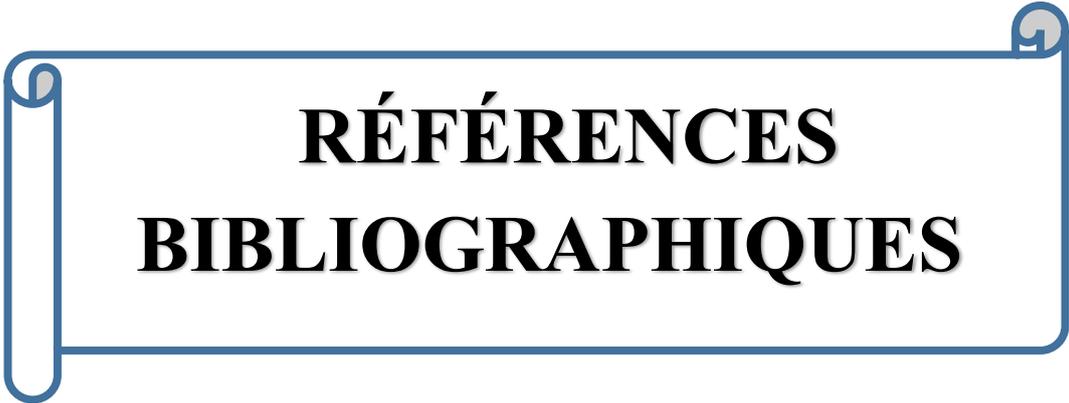
Ainsi, dans le cadre d'une étude ultérieure, nous comptons approfondir nos recherches dans la synthèse des complexes hétéronucléaires des métaux de transition et des lanthanides.

L'élaboration de ces types de complexes 3d/4f et 3d/alcalin suscite l'espoir d'obtenir de propriétés nouvelles. Ces complexes sont le siège d'interactions magnétiques entre les métaux 3d et 4f dont il est nécessaire de connaître les natures, les intensités et les mécanismes. La différence de comportement chimique entre les lanthanides et les métaux de transition fait que la synthèse de ces composés représente toujours, un challenge, pour le chimiste.

De plus, nous comptons effectuer des tests biologiques tels que l'activité antioxydante, antimicrobienne, antibactérienne et SOD sur les complexes de métaux de transition. Il est également prévu, en outre, de prendre des mesures de la fluorescence desdits complexes.

Aussi, il serait intéressant de chercher, à l'avenir, davantage de monocristaux par recristallisation et par d'autres méthodes de synthèse, pour confirmer les structures proposées. Pour les ligands azotés, les structures cristallines nous permettront évidemment d'élucider l'implication des atomes d'azote du groupement pyridine dans la coordination des ions métalliques.

Nous envisageons aussi l'étude des propriétés magnétiques à température variable pour les complexes polynucléaires. Cette étude nous permettra de déterminer la nature (anti ou ferromagnétique) de l'interaction entre deux ou plusieurs centres métalliques étant donné qu'il existe une étroite relation entre la structure et les propriétés magnétiques d'une molécule.

A decorative graphic of a scroll with a blue border and rounded corners, containing the title text.

# **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## V. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G.B. Kauffman, a stereochemical achievement of the first order: alfred werner's resolution of cobalt complexes, 85 years later, *Bull. Hist. Chem.*, (1997) 10.
- [2] F. Basolo, Absorption Spectra of Some Cobalt(III) Coördination Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950) 4393–4397.
- [3] K. Kustin, Bioinorganic Chemistry (Bertini, Ivano; Gray, Harry B; Lippard, Stephen J; Valentine, Joan Selverstone), *J. Chem. Educ.*, **72** (1995) A125.
- [4] Y. Zidane, Élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes à base de polymères conducteurs et de complexes de manganèse-bases de schiff, PhD Thesis, **2018**.
- [5] K. Alomar, Synthèse, caractérisation structurale de complexes de thiosemicarbazones, semicarbazones et oximes mono et bifonctionnelles d'aldéhydes thiophéniques avec des métaux de transition Etude de propriétés biologiques, phdthesis, Université d'Angers, **2012**.
- [6] H. Keypour, M. Shayesteh, A. Sharifi-Rad, S. Salehzadeh, H. Khavasi, L. Valencia, Synthesis and characterization of copper(II) and cobalt(II) complexes with two new potentially hexadentate Schiff base ligands X-ray crystal structure determination of one copper(II) complex, *Journal of Organometallic Chemistry*, **693** (2008) 3179–3187.
- [7] B.-M. Kukovec, Z. Popović, G. Pavlović, M. Rajić Linarić, Synthesis and structure of cobalt(II) complexes with hydroxyl derivatives of pyridinecarboxylic acids: Conformation analysis of ligands in the solid state, *Journal of Molecular Structure*, **882** (2008) 47–55.
- [8] S. Mameri, D. Specklin, R. Welter, Dinuclear manganese, iron, chromium, and cobalt complexes derived from aroylhydrazone ligands: Synthetic strategies, crystal structures, and magnetic properties, *Comptes Rendus Chimie*, **18** (2015) 1370–1384.
- [9] A. Lehleh, A. Beghidja, C. Beghidja, R. Welter, M. Kurmoo, Synthesis, structures and magnetic properties of dimeric copper and trimeric cobalt complexes supported by bridging cinnamate and chelating phenanthroline, *Comptes Rendus Chimie*, **18** (2015) 530–539.
- [10] R.E.H.M.B. Osório, A. Neves, T.P. Camargo, S.L. Mireski, A.J. Bortoluzzi, E.E. Castellano, W. Haase, Z. Tomkowicz, Synthesis, structure, magnetism, and hydrolase and catecholase activity of a new trinuclear copper(II) complex, *Inorganica Chimica Acta*, **435** (2015) 153–158.
- [11] F. D. Kebira, Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre, PhD Thesis, **2013**.

- [12] W.G. Jackson, J.A. McKeon, S. Cortez, Alfred Werner's Inorganic Counterparts of Racemic and Mesomeric Tartaric Acid: A Milestone Revisited, *Inorg. Chem.*, **43** (2004) 6249–6254.
- [13] V. Kumar, M. Chawla, L. Cavallo, A.B. Wani, A. Manhas, S. Kaur, A. Poater, H. Chadar, N. Upadhyay, Complexation of trichlorosalicylic acid with alkaline and first row transition metals as a switch for their antibacterial activity, *Inorganica Chimica Acta*, **469** (2018) 379–386.
- [14] A.H. Manikshete, S.K. Sarsamkar, S.A. Deodware, V.N. Kamble, M.R. Asabe, Synthesis, characterization and antimicrobial activity of new cobalt (II), nickel (II) and copper (II) complexes with 2-(2-hydroxy-1, 2-diphenylethylideneamino) benzoic acid, *Inorganic Chemistry Communications*, **14** (2011) 618–621.
- [15] M. Orojloo, P. Zolgharnein, M. Solimannejad, S. Amani, Synthesis and characterization of cobalt (II), nickel (II), copper (II) and zinc (II) complexes derived from two Schiff base ligands: Spectroscopic, thermal, magnetic moment, electrochemical and antimicrobial studies, *Inorganica Chimica Acta*, **467** (2017) 227–237.
- [16] P. Martinez-Bulit, A. Garza-Ortíz, E. Mijangos, L. Barrón-Sosa, F. Sánchez-Bartéz, I. Gracia-Mora, A. Flores-Parra, R. Contreras, J. Reedijk, N. Barba-Behrens, 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** (2015) 1–7.
- [17] S.K. Lee, K.W. Tan, S.W. Ng, K.K. Ooi, K.P. Ang, M.A. Abdah, Zinc (II) complex with a cationic Schiff base ligand: Synthesis, characterization, and biological studies, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **121** (2014) 101–108.
- [18] R. Kumar, S. Chandra, P. Mishra, Spectroscopic and electrochemical investigation with coordination stabilities: Mononuclear manganese(II) complexes derived from different constituents macrocyclic ligands, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **68** (2007) 1250–1255.
- [19] R.N. Patel, Y. Singh, Y.P. Singh, R.J. Butcher, A. Kamal, I.P. Tripathi, Copper(II) and nickel(II) complexes with N'-[(Z)-phenyl(pyridin-2-yl)methylidene]acetohydrazide: Synthesis, crystal structures, DFT calculations and antioxidant effects, *Polyhedron*, **117** (2016) 20–34.
- [20] M. Diop, P. Aly-Gaye, F. Bouyagui-Tamboura, M. Gaye, P. Pérez-Lourido, L. Valencia, G. Castro, Trinuclear Complexes of Zinc(II) and Cobalt(II) with a Tridentate Schiff Base

Ligand Containing Phenolate and Pyridine Donor Groups: Trinuclear Zn<sup>II</sup> and Co<sup>II</sup> Complexes with a Tridentate Schiff Base Ligand, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, **640** (2014) 1392–1396.

[21] A. Koch, A. Phukan, O.B. Chanu, A. Kumar, R.A. Lal, Synthesis, characterization and electrochemical studies of heterometallic manganese(IV)–zinc(II) and manganese(IV)–copper(II) complexes derived from bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde)oxaloyldihydrazone, *Journal of Molecular Structure*, **1060** (2014) 119–130.

[22] A. Hazari, A. Das, P. Mahapatra, A. Ghosh, Mixed valence trinuclear cobalt (II/III) complexes: Synthesis, structural characterization and phenoxazinone synthase activity, *Polyhedron*, **134** (2017) 99–106.

[23] L.J. Boucher, Manganese Porphyrin Complexes II—Electronic Spectroscopy and Structure, in: S. Kirschner (Ed.), *Coordination Chemistry: Papers Presented in Honor of Professor John C. Bailar, Jr.*, Springer US, Boston, MA, **1969**: pp. 126–138.

[24] G.L. Eichhorn, Ligand Reactions with Minimolectules and Biological Macromolecules, in: S. Kirschner (Ed.), *Coordination Chemistry: Papers Presented in Honor of Professor John C. Bailar, Jr.*, Springer US, Boston, MA, **1969**: pp. 92–107.

[25] O. Iasco, Aimants moléculaires à base de clusters polymétalliques : synthèse, structures cristallines et étude des propriétés magnétiques, phdthesis, Université Claude Bernard - Lyon I, **2011**.

[26] Y. Ge, Y. Cui, Y. Huang, G. Wang, W. Liu, Y. Li, Y. Chen, A series of dinuclear lanthanide complexes derived from a hydroxyl-rich ligand: {Dy<sub>2</sub>} exhibiting single-molecule magnet behaviour, *Polyhedron*, **159** (2019) 64–71.

[27] K. Bhar, D. Sutradhar, S. Choubey, R. Ghosh, C.-H. Lin, J. Ribas, B.K. Ghosh, Hexa- and heptacoordinated manganese(II) dicyanamide complexes containing a tetradentate N-donor Schiff base: Syntheses, composition tailored architectures and magnetic properties, *Journal of Molecular Structure*, **1051** (2013) 107–114.

[28] L.W. Xue, X.W. Li, G.Q. Zhao, W.C. Yang, Synthesis, structures, and antimicrobial activity of nickel(II) and zinc(II) complexes with Schiff bases derived from 3-bromosalicylaldehyde, *Russ J Coord Chem*, **39** (2013) 872–876.

[29] J. Adhikary, P. Kundu, S. Dasgupta, S. Mukherjee, S. Chattopadhyay, G. Aullón, D. Das, Nickel(II) complexes having different configurations controlled by N,N,O-donor Schiff-base ligands in presence of isothiocyanate as co-ligand: Synthesis, structures, comparative biological activity and DFT study, *Polyhedron*, **101** (2015) 93–102.

- [30] A. Rambabu, M. Pradeep Kumar, S. Tejaswi, N. Vamsikrishna, Shivaraj, DNA interaction, antimicrobial studies of newly synthesized copper (II) complexes with 2-amino-6-(trifluoromethoxy)benzothiazole Schiff base ligands, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **165** (2016) 147–156.
- [31] N. Ribeiro, S. Roy, N. Butenko, I. Cavaco, T. Pinheiro, I. Alho, F. Marques, F. Avecilla, J. Costa Pessoa, I. Correia, New Cu(II) complexes with pyrazolyl derived Schiff base ligands: Synthesis and biological evaluation, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **174** (2017) 63–75.
- [32] E. Zangrando, M.T. Islam, M.A.-A.A.A. Islam, M.C. Sheikh, M.T.H. Tarafder, R. Miyatake, R. Zahan, M.A. Hossain, Synthesis, characterization and bio-activity of nickel(II) and copper(II) complexes of a bidentate NS Schiff base of S-benzyl dithiocarbamate, *Inorganica Chimica Acta*, **427** (2015) 278–284.
- [33] A. Bouchoucha, A. Terbouche, A. Bourouina, S. Djebbar, New complexes of manganese (II), nickel (II) and copper (II) with derived benzoxazole ligands: Synthesis, characterization, DFT, antimicrobial activity, acute and subacute toxicity, *Inorganica Chimica Acta*, **418** (2014) 187–197.
- [34] G.P. Cheng, L.W. Xue, C.X. Zhang, Zinc(II) and nickel(II) complexes derived from 2-bromo-6-[(2-Isopropylaminoethylimino)methyl]phenol: Synthesis, structures, and antimicrobial activity, *Russ J Coord Chem*, **40** (2014) 284–288.
- [35] A. Shulman, F.P. Dwyer, CHAPTER 9 - Metal Chelates in Biological Systems, in: F.P. Dwyer, D.P. Mellor (Eds.), *Chelating Agents and Metal Chelates*, Academic Press, **1964**: pp. 383–439.
- [36] G.B. Kauffman, The Discovery of Optically Active Coordination Compounds: A Milestone in Stereochemistry, *Isis*, **66** (1975) 38–62.
- [37] V.B. Kopylov, E.V. Sergeev, A new method for magnetic susceptibility measurements and the temperature dependence of the magnetic susceptibility of copper acetate and oxides, *Tech. Phys. Lett.*, **33** (2007) 670–673.
- [38] R.N. Egekenze, Y. Gultneh, R. Butcher, Mn(III) and Mn(II) complexes of tridentate Schiff base ligands; synthesis, characterization, structure, electrochemistry and catalytic activity, *Inorganica Chimica Acta*, **478** (2018) 232–242.
- [39] A. a. M. Aly, A.H. Osman, M.A. El-Mottaleb, G. a. H. Gouda, thermal stability and kinetic studies of cobalt (ii), nickel (ii), copper (ii), cadmium (ii) and mercury (ii) complexes derived from n-salicylidene schiff bases, *Journal of the Chilean Chemical Society*, **54** (2009) 349–353.

- [40] L. Luaces, M.R. Bermejo, J.A. Garcia-Vazquez, J. Romero, A. Sousa, R.G. Pritchard, C.A. McAuliffe, Y. Mugnier, Electrochemical synthesis of manganese(II) and (III) complexes derived from alicyclaldehyde and 2-(2-aminoethyl)pyridine, *Polyhedron*, **15** (1996) 3717–3724.
- [41] A. Jana, K. Das, S. Konar, A. Dhara, S. Biswas, S. Chatterjee, T.K. Mondal, Synthesis, crystal structures and theoretical studies of dinuclear Mn(II) and Ni(II) complexes of phenol-based “end-off” compartmental ligand, *Journal of Molecular Structure*, **1100** (2015) 318–327.
- [42] A. Koch, A. Kumar, A.K. De, A. Phukan, R.A. Lal, Synthesis, characterization and reactivity of trinuclear Cu(II) complexes derived from disalicylaldehyde malonoyldihydrazone, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **129** (2014) 103–113.
- [43] S. Majumder, S. Hazra, S. Dutta, P. Biswas, S. Mohanta, Syntheses, structures and electrochemistry of manganese(III) complexes derived from N,N'-o-phenylenebis(3-ethoxysalicylalimine): Efficient catalyst for styrene epoxidation, *Polyhedron*, **28** (2009) 2473–2479.
- [44] V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, M. Moghbel, Cytochrome P-450 dependent monooxygenases model system: rapid and efficient oxidation of primary aromatic amines to azo derivatives with sodium periodate catalyzed by manganese(III) Schiff base complexes, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **12** (2004) 4673–4677.
- [45] M. Hubrich, M. Peukert, W. Seichter, E. Weber, Complexes of 4- and 5-bromo derivatives of 2-(hydroxymethyl)pyridine with copper(II) and cobalt(II) salts Synthesis and X-ray crystal structures, *Polyhedron*, **29** (2010) 1854–1862.
- [46] A.M. Abu-Dief, I.M.A. Mohamed, A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases, *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, **4** (2015) 119–133.
- [47] S. Ray, S. Konar, A. Jana, K. Das, A. Dhara, S. Chatterjee, S.K. Kar, Syntheses, crystal structure, spectroscopic and photoluminescence studies of mononuclear copper(II), manganese(II), cadmium(II), and a 1D polymeric Cu(II) complexes with a pyrimidine derived Schiff base ligand, *Journal of Molecular Structure*, **1058** (2014) 213–220.
- [48] R. Biswas, C. Diaz, A. Ghosh, Three nickel(II) complexes derived from a tridentate NNO donor Schiff base ligand: Syntheses, crystal structures and magnetic properties, *Polyhedron*, **56** (2013) 172–179.

- [49] G. Davidson, Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds, Royal Society of Chemistry, **1993**.
- [50] J. Owen, Paramagnetic Resonance Measurements of Exchange Interactions, Journal of Applied Physics, **32 (1961)** S213–S217.
- [51] X.-S. Gao, C.-C. Ni, X.-M. Ren, Syntheses, crystal structures, photoluminescent and magnetic properties of complexes of zinc(II) and copper(II) with Schiff-base ligands derived from 2,6-diacetylpyridine, Polyhedron, **138 (2017)** 225–231.
- [52] M. Dieng, O. Diouf, M. Gaye, A.S. Sall, P. Pérez-Lourido, L. Valencia, A. Caneschi, L. Sorace, Polynuclear nickel(II) complexes with salicylaldehyde derivative ligands, Inorganica Chimica Acta, **394 (2013)** 741–746.
- [53] O. Diouf, D.G. Sall, M.L. Gaye, A.S. Sall, Synthèse et étude des propriétés spectroscopiques, magnétiques et électrochimiques des complexes de cuivre (II) et de nickel (II), Comptes Rendus Chimie, **10 (2007)** 473–481.
- [54] C. H. Kane, D. Tinguiano, F. B. Tamboura, I. E. Thiam, A. H. Barry, M. Gaye, P. Retailleau, Synthesis and characterization of novel M(II) (M = Mn(II), Ni(II), Cu(II) or Zn(II)) complexes with tridentate N<sub>2</sub>O-donor ligand (E)-2-amino-N'-[1-(pyridin-2-yl)-ethylidene]benzohydrazide, Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia, **30 (2016)** 101.
- [55] A. Sy, A.H. Barry, F. Ben Amor, A. Driss, M. Gaye, A.S. Sall, Bis(imidazole- $\kappa$ N<sub>3</sub>)bis-(nitrate- $\kappa$ O)zinc(II), Acta Cryst E, **65 (2009)** m1238–m1238.
- [56] R. RAWLS, Inorganic chemistry, Chem. Eng. News Archive, 59 (1981) 42–43.
- [57] J.L. van Wyk, S.F. Mapolie, A. Lennartson, M. Håkansson, S. Jagner, The catalytic oxidation of phenol in aqueous media using cobalt(II) complexes derived from N-(aryl) salicylaldehydes, Inorganica Chimica Acta, **361 (2008)** 2094–2100.
- [58] J. Stenger-Smith, I. Chakraborty, S. Carrington, P. Mascharak, Synthesis and structures of photoactive manganese–carbonyl complexes derived from 2-(pyridin-2-yl)-1,3-benzothiazole and 2-(quinolin-2-yl)-1,3-benzothiazole, Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry, **73 (2017)** 357–361.
- [59] D. Tinguiano, A. Sy, I.E. Thiam, M. Gaye, P. Retailleau, (S,E)-3-[(2-Hydroxy-benzyl-idene)amino]-2-(2-hydroxy-phen-yl)-2,3-dihydro-quinazolin-4(1H)-one, Acta Cryst E, **68 (2012)** o2374–o2375.
- [60] I.E. Thiam, P. Retailleau, A. Navaza, M. Gaye, {2-[(2-Acetyl-hydrazin-1-yl-idene)methyl- $\kappa$ N<sub>1</sub>O]-6-methoxy-phenolato- $\kappa$ O<sub>1</sub>}(nitrate- $\kappa$ O)copper(II) monohydrate, Acta Cryst E, **66 (2010)** m136.

- [61] S. Naiya, S. Biswas, M.G.B. Drew, A. Ghosh, Complexes of NiX<sub>2</sub> (X=Cl<sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) with a NNO donor Schiff base: Anion dependent structural variations and spectroscopic behaviour, *Polyhedron*, **34** (2012) 67–73.
- [62] M.M. Sow, O. Diouf, I.E. Thiam, M. Gaye, P. Retailleau, Bis(2-([2-(2-hydroxy-benzyl-amino)-ethyl]amino-methyl}phenolato-κ<sup>3</sup>N,N',O1)cobalt(III) nitrate monohydrate, *Acta Cryst E*, **68** (2012) m121–m122.
- [63] K.M. Vyas, R.G. Joshi, R.N. Jadeja, C. Ratna Prabha, V.K. Gupta, Synthesis, spectroscopic characterization and DNA nuclease activity of Cu(II) complexes derived from pyrazolone based NSO-donor Schiff base ligands, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **84** (2011) 256–268.
- [64] D. Tinguiano, I.E. Thiam, M. Dieng, M. Gaye, P. Retailleau, Dichlorido[2-(pyridin-2-yl)-N-(pyridin-2-yl-methyl-idene)ethanamine-κ<sup>3</sup>N,N',N'']manganese(II) monohydrate, *Acta Cryst E*, **68** (2012) m1250.
- [65] F. Arjmand, M. Aziz, Synthesis and characterization of dinuclear macrocyclic cobalt(II), copper(II) and zinc(II) complexes derived from 2,2,2',2'-S,S[bis(bis-N,N-2-thiobenzimidazoloxalato-1,2-ethane)]: DNA binding and cleavage studies, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **44** (2009) 834–844.
- [66] F. Bhabhor, synthesis, characterization and biological studies of metal chelates derived from 4-carboxaldehyde-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one and meta phenylene diamines, (2018).
- [67] E.I. Thiam, F. Tamboura, M. Gaye, A.S. Sall, A.H. Barry, Bis(2-benzamido-benzimidazolato-κ<sup>2</sup>N1,O)(N,N-dimethyl-formamide-κO)copper(II), *Acta Cryst E*, **64** (2008) m876.
- [68] P.A. Gaye, A. Sy, I.E. Thiam, M. Gaye, P. Retailleau, Bis(N,N'-dimethyl-ethylenediammonium) tris-(oxalato-κ<sup>2</sup>O1,O2)cobaltate(II) dihydrate: an ion-pair complex, *Acta Cryst E*, **67** (2011) m1269–m1269.
- [69] V.P. Litvinov, I.L. Sokol'skaya, Yu.P. Popov, Molecular complexes of chelates 2 Reaction of transition-metal N,N'-bis(salicylidene)-ethylenediamine chelates with p-chloranil, *Russ Chem Bull*, **29** (1980) 1257–1260.
- [70] H.H. Wei, J.F. Sheu, Mössbauer and magnetic studies on the spin states of mono- and binuclear iron(III) complexes with quinquedentate ligand methyl-substituted pyridine and bridged by pyrazine or bis(pyridine) compounds, *Hyperfine Interact*, **68** (1992) 257–260.
- [71] M. Dieng, I. Thiam, M. Gaye, A.S. Sall, A.H. Barry, Synthesis, Crystal Structures and Spectroscopic Properties of a Trinuclear [Cu<sub>3</sub>(HL)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) Complex

and a  $[\text{Mn}(\text{HL})(\text{CH}_3\text{COO})]_n$  Polymer With  $\text{H}_3\text{L} = \text{N,N}'\text{-(2-hydroxypropane-1,3-diyl)-bis-}$  (salicylaldehyde), *Acta Chim. Slov.*, **53** (2006) 417–423.

[72] R. Taherlo, M. Salehi, Synthesis, crystal structures, electrochemically studies and antibacterial properties of three new mono-nuclear and one very rare bi-nuclear cobalt(III) Schiff base complexes, *Inorganica Chimica Acta*, **418** (2014) 180–186.

[73] C.W. T, K.Y. P, W.J. T, Langevin Equation, The: With Applications In Physics, Chemistry And Electrical Engineering, World Scientific, **1996**.

[74] S.M. Kaczmarek, G. Leniec, H. Fuks, T. Skibiński, A. Pelczarska, P. Godlewska, J. Hanuza, I. Szczygieł, Magnetic Investigations of Microcrystalline  $\text{Na}_3\text{Ln}_{0.99-x}\text{Er}_{0.01}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2$  Orthophosphates Synthesized by Pechini Method (Ln=La, Gd), *World Journal of Applied Physics*, **2** (2017) 7.

[75] E. Universalis, JAMES CLERK MAXWELL, *Encyclopædia Universalis*. **6**. (1968)

[76] J.-P. Launay, M. Verdaguer, *Electrons in Molecules: From Basic Principles to Molecular Electronics*, OUP Oxford, **2013**.

[77] Bleaney Brebis, Bowers K. D., Anomalous paramagnetism of copper acetate, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, **214** (1952) 451–465.

[78] H. Strasdeit, *Bioinorganic Chemistry* Herausgegeben von I Bertini, H B Gray, S J Lippard und J S Valentine University Science Books, Mill Valley, CA (USA), 1994 611 S, geb 2895 £ – ISBN 0-935702-57-1, *Angewandte Chemie*, **107** (1995) 1019–1019.

[79] C.G. Holmberg, C.B. Laurell, Investigations in serum copper; nature of serum copper and its relation to the iron-binding protein in human serum, *Acta Chem Scand*, **1** (1947) 944–950.

[80] N.H. Al-Sha'alan, Antimicrobial Activity and Spectral, Magnetic and Thermal Studies of Some Transition Metal Complexes of a Schiff Base Hydrazone Containing a Quinoline Moiety, *Molecules*, **12** (2007) 1080–1091.

[81] F. Vella, *Principles of bioinorganic chemistry: By S J Lippard and J M Berg* pp 411 University Science Books, Mill Valley, California 1994 \$30 ISBN 0-935702-73-3 (paper), *Biochemical Education*, **23** (1995) 115–115.

[82] R.G. Garrett, Natural Sources of Metals to the Environment, Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, **6** (2000) 945–963.

[83] S.Y. Ebrahimipour, I. Sheikhshoae, A. Crochet, M. Khaleghi, K.M. Fromm, A new mixed-ligand copper (II) complex of (E)-N'-(2-hydroxybenzylidene) acetohydrazide:

Synthesis, characterization, NLO behavior, DFT calculation and biological activities, *Journal of Molecular Structure*, **1072** (2014) 267–276.

[84] S. Bharti, M. Choudhary, B. Mohan, S.P. Rawat, S.R. Sharma, K. Ahmad, Syntheses, characterization, superoxide dismutase, antimicrobial, crystal structure and molecular studies of copper (II) and nickel (II) complexes with 2-((E)-(2, 4-dibromophenylimino) methyl)-4-bromophenol as Schiff base ligand, *Journal of Molecular Structure*, **1149** (2017) 846–861.

[85] T.-J. Khoo, M.K. bin Break, K.A. Crouse, M.I.M. Tahir, A.M. Ali, A.R. Cowley, D.J. Watkin, M.T.H. Tarafder, Synthesis, characterization and biological activity of two Schiff base ligands and their nickel(II), copper(II), zinc(II) and cadmium(II) complexes derived from S-4-picolyldithiocarbamate and X-ray crystal structure of cadmium(II) complex derived from pyridine-2-carboxaldehyde, *Inorganica Chimica Acta*, **413** (2014) 68–76.

[86] H. Amiri Rudbari, M.R. Irvani, V. Moazam, B. Askari, M. Khorshidifard, N. Habibi, G. Bruno, Synthesis, characterization, X-ray crystal structures and antibacterial activities of Schiff base ligands derived from allylamine and their vanadium(IV), cobalt(III), nickel(II), copper(II), zinc(II) and palladium(II) complexes, *Journal of Molecular Structure*, **1125** (2016) 113–120.

[87] W.B. Tolman, A. Bino, S.J. Lippard, Self assembly and dioxygen reactivity of an asymmetric, triply bridged diiron(II) complex with imidazole ligands and an open coordination site, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 8522–8523.

[88] S. Bhattacharya, A. Jana, S. Mohanta, Syntheses, crystal structures and spectroscopy of di/tri/tetranuclear discrete and co-crystalline copper(II)–NiI/ZnII/CdII complexes derived from a compartmental ligand: Inconsistency in the shifting of the copper(II) d–d band, *Polyhedron*, **62** (2013) 234–242.

[89] A.G. Tennyson, S. Dhar, S.J. Lippard, Synthesis and Characterization of  $\{Ni(NO)\}^{10}$  and  $\{Co(NO)_2\}^{10}$  Complexes Supported by Thiolate Ligands, *Journal of the American Chemical Society*, **130** (2008) 15087–15098.

[90] R. Borthakur, A. Kumar, R.A. Lal, Synthesis and characterization of heterotrinnuclear bis( $\mu_2$ -chlorido)dicopper (II) mono zinc(II) complexes derived from succinoyldihydrazones, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **118** (2014) 94–101.

[91] I. Syiemlieh, A. Kumar, S.D. Kurbah, R.A. Lal, Synthesis, characterization and structure assessment of mononuclear and binuclear low-spin manganese(II) complexes

derived from oxaloyldihydrazones, 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine, *Journal of Molecular Structure*, **1166** (2018) 252–261.

[92] M. Salehi, M. Hasanzadeh, Characterization, crystal structures, electrochemical and antibacterial studies of four new binuclear cobalt(III) complexes derived from o-aminobenzyl alcohol, *Inorganica Chimica Acta*, **426** (2015) 6–14.

[93] Les applications industrielles des matières minières, *Les Echos*, (2006).

[94] Nd. Mbossé Gueye, D. Moussa, I. Thiam, A. Hamady Barry, M. Gaye, P. Retailleau, Crystal structure of bis(acetato- $\kappa^2 O, O'$ )diaqua[1-(pyridin-2-ylmethylidene- $\kappa N$ )-2-(pyridin-2-yl- $\kappa N$ )hydrazine- $\kappa N 1$ ]terbium(III) nitrate monohydrate, **2017**.

[95] M.N. Gueye, M. Dieng, I.E. Thiam, D. Lo, A.H. Barry, M. Gaye, P. Retailleau, Lanthanide(III) complexes with tridentate Schiff base ligand, antioxidant activity and x-ray crystal structures of the Nd(III) and Sm(III) complexes, *South African Journal of Chemistry*, **70** (2017) 8-15–15.

[96] M.N. Gueye, M. Dieng, D. Lo, I.E. Thiam, A.H. Barry, M. Gaye, A.S. Sall, P. Retailleau, Synthesis, physical studies and crystal structure determination of Y(III) and Er(III) complexes of 1-(pyridin-2-yl)-2-(pyridine-2-ylmethylene)hydrazine, *European Journal of Chemistry*, **8** (2017) 137–143.

[97] N.D.M. Gueye, D. Moussa, E.I. Thiam, A.H. Barry, M. Gaye, P. Retailleau, Crystal structure of bis-(acetato- $\kappa^2 O, O'$ )di-aqua-[1-(pyridin-2-yl-methyl-idene- $\kappa N$ )-2-(pyridin-2-yl- $\kappa N$ )hydrazine- $\kappa N 1$ ]terbium(III) nitrate monohydrate, *Acta Cryst E*, **73** (2017) 1121–1124.

[98] I. Warad, O. Bsharat, S. Tabti, A. Djedouani, M. Al-Nuri, N. Al-Zaqri, K. Kumara, N.K. Lokanath, S. Amereih, I.M. Abu-Reidah, Crystal interactions, computational, spectral and thermal analysis of (E)-N'-(thiophen-2-ylmethylene)isonicotinohydrazide as O-N-S-tridentate schiff base ligand, *Journal of Molecular Structure*, **1185** (2019) 290–299.

[99] N. Arshad, F. Perveen, A. Saeed, P.A. Channar, S.I. Farooqi, F.A. Larik, H. Ismail, B. Mirza, Spectroscopic, molecular docking and structural activity studies of (E)-N'-(substituted benzylidene/methylene) isonicotinohydrazide derivatives for DNA binding and their biological screening, *Journal of Molecular Structure*, **1139** (2017) 371–380.

[100] S. Syed Tajudeen, G. Kannappan, Synthetic, structural and pharmacological studies on some isonicotinohydrazide and benzohydrazide analogues, *Journal of Pharmacy Research*, **7** (2013) 534–539.

[101] D. Hegde, G.N. Naik, R.S. Vadavi, S.K. V., D.A. Barretto, K.B. Gudasi, Transition metal complexes of N'-(2-(hydroxyimino)propanoyl)isonicotinohydrazide: Synthesis,

characterization, DNA interaction and anticancer evaluation, *Inorganica Chimica Acta*, **461** (2017) 301–315.

[102] M. Sarr, M. Diop, I. Thiam, A. Hamady Barry, M. Gaye, P. Retailleau, Crystal structure of aquachlorido(nitrato- $\kappa^2$  O, O') [1-(pyridin-2-yl- $\kappa^1$  N)-2-(pyridin-2-ylmethylidene- $\kappa^1$  N)hydrazine- $\kappa^2$  N<sub>2</sub>]manganese(II), *Acta Cryst E*, **74** (2018) 450–453.

[103] D. Tinguiano, I.E. Thiam, M. Dieng, M. Gaye, P. Retailleau, Dichlorido[2-(pyridin-2-yl)-N-(pyridin-2-yl-methyl-idene)ethanamine- $\kappa^3$ N,N',N'']manganese(II) monohydrate, *Acta Cryst E*, **68** (2012) m1250.

[104] A. Diop, M. Sarr, M. Diop, I.E. Thiam, A.H. Barry, S. Coles, J. Orton, M. Gaye, Metal transition complexes of tridentate Schiff base ligands derived from 2-hydrazinopyridine: synthesis, spectroscopic characterization and X-ray structures, *Transit Met Chem*, **44** (2019) 415–423.

[105] W.J. Geary, The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds, *Coordination Chemistry Reviews*, **7** (1971) 81–122.

[106] S. Malik, S. Ghosh, L. Mitu, Complexes of some 3d-metals with a Schiff base derived from 5-acetamido-1,3,4-thiadiazole-2-sulphonamide and their biological activity, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **76** (2011) 1387–1394.

[107] K. Ha, Dichlorido(2,4,6-tri-2-pyridyl-1,3,5-triazine)manganese(II), *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, **66** (2010) m262.

[108] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 1349–1356.

[109] T. Konno, K. Tokuda, J. Sakurai, K. Okamoto, Five-Coordinate Geometry of Cadmium(II) with Octahedral Bidentate-S,S Complex-Ligand cis(S)-[Co(aet)<sub>2</sub>(en)]<sup>+</sup> (aet = 2-aminoethanethiolate): Synthesis, Crystal Structures and Interconversion of S-Bridged Co<sup>III</sup>Cd<sup>II</sup> Polynuclear Complexes, *BCSJ*, **73** (2000) 2767–2773.

[110] E.B. Coropceanu, L. Croitor, A.V. Siminel, M.S. Fonari, Preparation, structural characterization and luminescence studies of mono- and binuclear Zn(II) and Cd(II) acetates with pyridine-4-aldoxime and pyridine-4-amidoxime ligands, *Polyhedron*, **75** (2014) 73–80.

[111] M. del Carmen Fernández-Fernández, R. Bastida, A. Macías, P. Pérez-Lourido, L. Valencia, Zn(II) complexes with pyridine derived N<sub>6</sub> and N<sub>8</sub> donor azamacrocyclic ligands, *Polyhedron*, **26** (2007) 5317–5323.

- [112] M. Sarr, M. Diop, E.I. Thiam, A.H. Barry, M. Gaye, P. Retailleau, Crystal structure of aqua-chlorido-(nitrate- $\kappa^2O,O'$ )[1-(pyridin-2-yl- $\kappa N$ )-2-(pyridin-2-yl-methyl-idene- $\kappa N$ )hydrazine- $\kappa N_2$ ]manganese(II), *Acta Cryst E*, **74** (2018) 450–453.
- [113] R. Golbedaghi, R. Fausto, S. Salehzadeh, M. Tofani, S. Safaraabadi, Macrocyclic mononuclear Ni(II) and macroacyclic tetranuclear Cu(II) complexes: Dimerization of binuclear Cu(II) complexes with help of perchlorate anions, *Inorganica Chimica Acta*, **480** (2018) 27–32.
- [114] F. Chioma, A.C. Ekennia, C.U. Ibeji, S.N. Okafor, D.C. Onwudiwe, A.A. Osowole, O.T. Ujam, Synthesis, characterization, antimicrobial activity and DFT studies of 2-(pyrimidin-2-ylamino)naphthalene-1,4-dione and its Mn(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes, *Journal of Molecular Structure*, **1163** (2018) 455–464.
- [115] S.G. Patra, M.G.B. Drew, D. Datta, Homoleptic copper(II) complexes of an osazone Reversal of the coordination ability of hexafluorophosphate and perchlorate anions, *Inorganica Chimica Acta*, **467** (2017) 244–250.
- [116] H.F. Abd El-Halim, G.G. Mohamed, E.A.M. Khalil, Synthesis, spectral, thermal and biological studies of mixed ligand complexes with newly prepared Schiff base and 1,10-phenanthroline ligands, *Journal of Molecular Structure*, **1146** (2017) 153–163.
- [117] N.D.M. Gueye, D. Moussa, E.I. Thiam, A.H. Barry, M. Gaye, P. Retailleau, Crystal structure of bis-(acetato- $\kappa^2O,O'$ )di-aqua-[1-(pyridin-2-yl-methyl-idene- $\kappa N$ )-2-(pyridin-2-yl- $\kappa N$ )hydrazine- $\kappa N_1$ ]terbium(III) nitrate monohydrate, *Acta Cryst E*, **73** (2017) 1121–1124.
- [118] G.C. Giri, S. Haldar, A.K. Ghosh, P. Chowdhury, L. Carrella, U. Ghosh, M. Bera, New cyclic tetranuclear copper(II) complexes containing quadrilateral cores: Synthesis, structure, spectroscopy and their interactions with DNA in aqueous solution, *Journal of Molecular Structure*, **1142** (2017) 175–184.
- [119] Y.P. Singh, R.N. Patel, Y. Singh, D. Choquesillo-Lazarte, R.J. Butcher, Classical hydrogen bonding and stacking of chelate rings in new copper(II) complexes, *Dalton Trans.*, **46** (2017) 2803–2820.
- [120] M.M. Sow, O. Diouf, M. Gaye, A.S. Sall, P. Pérez-Lourido, L. Valencia-Matarranz, G. Castro, A. Caneschi, L. Sorace, 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** (2013) 171–175.

- [121] M.M. Sow, O. Diouf, I.E. Thiam, M. Gaye, P. Retailleau, Bis(2-[[2-(2-hydroxy-benzyl-amino)-ethyl]amino-methyl]phenolato- $\kappa^3N,N',O$ )cobalt(III) nitrate monohydrate, *Acta Cryst E*, **68** (2012) m121–m122.
- [122] C. Ndoye, W. Diallo, O. Diouf, A.H. Barry, M. Gaye, R. Gautier, Crystal structure of ( $\mu$ -trans-1,2-bis-[2-[(2-oxido-phen-yl)methyl-ylene]hydrazin-1-yl-ylene]ethane-1,2-diolato- $\kappa^3O,O',N$ )bis-[di-tert-butyl-tin(IV)], *Acta Crystallogr Sect E Crystallographic Communications*, **74** (2018) 799–802.
- [123] O.A. El-Gammal, G.M. Abu El-Reash, S.E. Ghazy, A.H. Radwan, Synthesis, characterization, molecular modeling and antioxidant activity of (1E,5E)-1,5-bis(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)carbonohydrazide (H2APC) and its zinc(II), cadmium(II) and mercury(II) complexes, *Journal of Molecular Structure*, **1020** (2012) 6–15.
- [124] M. Diop, P. Aly-Gaye, F. Bouyagui-Tamboura, M. Gaye, P. Pérez-Lourido, L. Valencia, G. Castro, Trinuclear Complexes of Zinc(II) and Cobalt(II) with a Tridentate Schiff Base Ligand Containing Phenolate and Pyridine Donor Groups, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, **640** (2014) 1392–1396.
- [125] H. El Hamdani, M. El Amane, B. Ba Mohammed, K. Yamni, Synthesis, structural, spectral, and anticancer activity by computational molecular docking studies of the complexes  $[M(II)(Th)_2(H_2O)_4]$   $M(II) = Cd(II), Ni(II), Mn(II)$  and  $Cu(II)$ ; Th: Theophyllinate, *Journal of Molecular Structure*, **1181** (2019) 627–635.
- [126] A. Sy, M. Dieng, I.E. Thiam, M. Gaye, P. Retailleau, Dichlorido{N'-[phen-yl(pyridin-2-yl- $\kappa^N$ )methyl-ylene]isonicotinohydrazide- $\kappa^2N',O$ }zinc, *Acta Cryst E*, **69** (2013) m108.
- [127] C.H. Kane, D. Tinguiano, F.B. Tamboura, I.E. Thiam, A.H. Barry, M. Gaye, P. Retailleau, Synthesis and characterization of novel M(II) ( $M = Mn(II), Ni(II), Cu(II)$  or  $Zn(II)$ ) complexes with tridentate  $N_2,O$ -donor ligand (E)-2-amino-N'-[1-(pyridin-2-yl)-ethylidene]benzohydrazide, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, **30** (2016) 101–110.
- [128] T. Seck, M. Diop, D. Diouf, O. Diouf, A. Barry, M. Gaye, Synthesis, spectroscopic studies and crystal structure determination of a tetranuclear  $Zn(II)$   $[2 \times 2]$  square grid structure of 1,5-bis(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)carbonohydrazide, *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, **11** (2018) 06–14.
- [129] S. Mamour, D. Mayoro, T. Elhadj Ibrahima, G. Mohamed, B. Aliou Hamady, J. Ellena, {1-[1-(2-Hydroxy-phen-yl)ethyl-ylene]-2-(pyridin-2-yl- $\kappa^N$ )hydrazine- $\kappa^2N',O$ } {1-[1-(2-oxidophen-yl)ethyl-ylene]-2-(pyridin-2-yl- $\kappa^N$ )hydrazine- $\kappa^2N',O$ }nickelate(II) nitrate hemihydrate, *Acta Cryst Sect E Communications*, **74** (2018) 642–645.

- [130] A.A.R. Despaigne, J.G.D. Silva, A.C.M. do Carmo, O.E. Piro, E.E. Castellano, H. Beraldo, Structural studies on zinc(II) complexes with 2-benzoylpyridine-derived hydrazones, *Inorganica Chimica Acta*, **362** (2009) 2117–2122.
- [131] S.S. Konstantinović, B.C. Radovanović, Ž. Cakić, V. Vasić, Synthesis and characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with 3-salicylidenehydrazono-2-indolinone, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **68** (2003) 641–647.
- [132] P.S. Koroteev, A.B. Ilyukhin, N.N. Efimov, E.V. Belova, A.V. Gavrikov, V.M. Novotortsev, Mononuclear and binuclear lanthanide acetates with chelating and bridging triethanolamine ligands, *Polyhedron*, **154** (2018) 54–64.
- [133] A.D. Liehr, W. Moffitt, Rydberg Spectrum of Benzene, *J. Chem. Phys.*, **25** (1956) 1074–1074.
- [134] X. Liu, J.-R. Hamon, Recent developments in penta-, hexa- and heptadentate Schiff base ligands and their metal complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, **389** (2019) 94–118.
- [135] S. Jone Kirubavathy, S. Chitra, Structural, theoretical investigations and biological evaluation of Cu(II), Ni(II) and Co(II) complexes of mercapto-pyrimidine schiff bases, *Journal of Molecular Structure*, **1147** (2017) 797–809.
- [136] A.A. Osowole, G.A. Kolawole, O.E. Fagade, Synthesis, Physicochemical, and Biological Properties of Nickel(II), Copper(II), and Zinc(II) Complexes of an Unsymmetrical Tetradentate Schiff Base and Their Adducts, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, **35** (2005) 829–836.
- [137] M. Diop, M. Sarr, A. Diop, I.E. Thiam, A.H. Barry, M. Gaye, N. Alvarez, Nickel (II)-complex ligand as host for Potassium ion guest Spectroscopic characterization and X-ray structure determination, *Journal de chimie appliquée de l'IOSR (IOSR)-JAC*, **12** (2019) 18–24.
- [138] A. Jayamani, S. Nagasubramanian, V. Thamilarasan, S.O. Ojwach, G. Gopu, N. Sengottuvelan, In-situ nickel(II) complexes of 3-(dimethylamino)-1-propylamine based Schiff base ligands: Structural, electrochemical, biomolecular interaction and antimicrobial properties, *Inorganica Chimica Acta*, **482** (2018) 791–799.
- [139] F.A. Mautner, R.C. Fischer, M. Spell, A.R. Acevedo, D.H. Tran, S.S. Massoud, Metal(II) Complexes of Compartmental Polynuclear Schiff Bases Containing Phenolate and Alkoxy Groups, *Crystals*, **6** (2016) 91.

- [140] M.F. Iskander, T.E. Khalil, S. Foro, Synthesis, characterization and X-ray crystal structures of nickel(II) and copper(II) complexes derived from salicylaldehyde cyanoacetylhydrazone An unexpected ligand transformation, *Inorganica Chimica Acta*, **453** (2016) 633–646.
- [141] M.D. Revenco, O.V. Palamarciuc, P.N. Bourosh, J. Lipkowski, M. Gdaniec, Y.A. Simonov, R. Clérac, New template reactions of salicylaldehyde S-methyl-isothiosemicarbazone with 2-formylpyridine promoted by Ni(II) or Cu(II) metal ions, *Inorganica Chimica Acta*, **368** (2011) 157–164.
- [142] M. Mousavi, V. Béreau, J.-P. Costes, C. Duhayon, J.-P. Sutter, Oligomeric and polymeric organizations of potassium salts with compartmental Schiff-base complexes as ligands, *Cryst.Eng.Comm*, **13** (2011) 5908–5914.
- [143] V.B. Arion, V.C. Kravtsov, J.I. Gradinaru, Y.A. Simonov, N.V. Gerbeleu, J. Lipkowski, J.-P. Wignacourt, H. Vezin, O. Mentré, Potassium-controlled synthesis of heterotopic macrocycles based on isothiosemicarbazide, *Inorganica Chimica Acta*, **328** (2002) 123–133.



# **ANNEXES**

## Nickel (II)-complex ligand as host for Potassium ion guest. Spectroscopic characterization and X-ray structure determination

Mayoro DIOP<sup>a1</sup>, Mamou SARR<sup>a</sup>, Amar DIOP<sup>a</sup>, Ibrahima Elhadj THIAM<sup>a</sup>,  
Aliou Hamady BARRY<sup>b</sup>, Mohamed GAYE<sup>a</sup>, Natalia Alvarez<sup>c</sup> and  
Javier Ellena<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, University Cheikh Anta Diop, Dakar, Sénégal

<sup>b</sup>Department of Chemistry, University Nouakchott, Nouakchott, Mauritanie

<sup>c</sup>Facultad de Química, General Flores 2124, Udelar, Montevideo, 11800, Uruguay

<sup>d</sup>Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, 13.560-970, São Carlos, SP, Brazil

Corresponding Author : Mayoro DIOP

**Abstract:** The title complex,  $\{[Ni(hab)]K[(hab)Ni]\} \cdot SCN$  (**H<sub>2</sub>hab** is bis(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)-1,2-diaminobenzene) crystallizes in the Monoclinic space group  $P2_1/c$  with unit cell dimensions  $a = 11.5891$  (13) Å,  $b = 17.307$  (2) Å,  $c = 19.781$  (2) Å,  $\beta = 92.368$  (10)°,  $V = 3964.2$  (8) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 0.106$  and  $wR_2 = 0.305$ . The Ni<sup>II</sup> cation is in a N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inner and has a distorted square-planar coordination environment. The Ni<sup>II</sup> cation is linked by two imino nitrogen atoms and two bridged phenolate oxygen atoms. The potassium cation is octacoordinated in O<sub>8</sub> donor site and linked by four bridged phenolate oxygen atoms and four methoxy oxygen atoms. In the crystal, the  $\{[Ni(hab)]K[(hab)Ni]\}^+$  cations form layers parallel to the *ab* plane. The SCN<sup>-</sup> anions are located in the interlayer space and connect the layers via C—H...N and C—H...S hydrogen bonds, forming three dimensional network.

Date of Submission: 07-01-2019

Date of acceptance: 22-01-2019

### I. Introduction

In the past decades a numerous heteronuclear coordination compounds derived from ligand having two compartments of different sizes have been reported [1-4]. These types of compounds can be synthesized after isolating the mononuclear complex in which the metal ion occupies the smaller cage. The reactions of these mononuclear species with metallic centers of different natures can lead compounds with very varied structures [5-8]. The control of the experimental conditions during the synthesis reactions made it possible to construct structures with interesting physico-chemical properties [9, 10]. Both polynuclears and co-crystals were obtained with salen type ligands [11-13]. Complexes with Na<sup>+</sup> ions are widely studied because of their implications for molecular recognition of biological systems [14-16]. The study of the structures of these complexes shows that the Na<sup>+</sup> ion systematically occupies the open site while the transition metal is in the closed N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> site of smaller size [17-20]. The H<sub>2</sub>hab (bis (2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)-1,2-diaminobenzene) Schiff base obtained by condensation of 3-methoxysalicylaldehyde and o-phenylenediamine allows to generate several types of 3d/4f and 3d/Na heteronuclear complexes in which the 3d metal invariably occupies the N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> site [17], [21-24]. It is in this context that we report the synthesis of a complex Ni<sup>2+</sup>/K<sup>+</sup> formulated as follows  $\{[Ni(hab)]K[Ni(hab)]\} \cdot NCS$ . The compound is obtained by initially isolating the mononuclear nickel (II) complex before reacting the latter with potassium thiocyanate to obtain a heterotrinnuclear complex.

### II. Experimental section

#### 2.1. Starting materials and Instrumentations

Commercially available 1,2-diaminobenzene, 3-methoxysalicylaldehyde, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and KSCN were purchased from Aldrich and used without further purification. The analyses for carbon, hydrogen and nitrogen were carried out using a LECO CHNS-932 instrument. The IR spectra were recorded as KBr discs on a Perkin Elmer Spectrum Two spectrophotometer (4000–400 cm<sup>-1</sup>). UV–VIS spectra were recorded in methanol solution concentration of 10<sup>-3</sup> M at 25°C and wavelength was reported in nm using a Perkin Elmer Lambda 365 UV/VIS

<sup>1</sup> Corresponding author : mayorodiop2000@yahoo.fr

spectrophotometer. 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 cell. Room temperature magnetic susceptibility of the powdered sample was measured using a Johnson Matthey scientific magnetic susceptibility balance (calibrant  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ ).

## 2.2. Synthesis of the metal-ligand complex

The complex  $[(\text{NiL})\cdot(\text{H}_2\text{O})]$  was prepared according to the experimental process described in the literature with slight modification. To a solution of o-vanillin (0.7602 g, 5 mmol) in 10 mL of ethanol was added 5 mL aqueous solution of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.2 M and 10 mL of an ethanolic solution of  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.1185g, 5 mmol). The mixture is refluxed for 30 mn and a solution of 1,2-diaminobenzene (0.250 g, 2.5 mmol) in 10 mL of ethanol was added. The resulting mixture was refluxed for 120 min. On cooling a brown precipitate which appears was filtered off, washed with  $3\times 10$  mL of ether and dried in air yielding an orange compound formulated as  $[(\text{NiL})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ . Yield: 80%. M.p.: 245 °C. FT-IR (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3373 (OH) (br, water), 1606 (C=N) 1586 (C=C), 1543 (C=C), 1441 (C=C), 1439, 1340, 1243, 1111, 733. UV-visible ( $\lambda$ , nm): 511. Anal. calcd. for  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{NiN}_2\text{O}_5$ : C, 58.58; H, 4.47; N, 6.21. Found: C, 55.49; H, 4.39; N, 6.18 %.  $\Lambda_M$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ): 10.

## 2.3. Synthesis of the trinuclear complex

The filtrate of a mixture of KSCN (0.0972 g, 1 mmol) in 20 mL of absolute ethanol was added to a DMF solution (5 mL) of the  $[(\text{NiL})\cdot\text{H}_2\text{O}]$  (0.4511 g, 2 mmol). The resulting solution was heated under reflux for 2 hours. After cooling the solution was filtered and the filtrate was kept at 298 K. After two weeks crystals suitable for X-ray diffraction were collected and formulated as  $\{[(\text{NiL})_2\text{K}]\cdot(\text{SCN})\}$ . Yield: 85%. FT-IR (KBr,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )): 2053 (S=C=N), 1606 (C=N), 1584 (C=C), 1545 (C=C), 1463 (C=C), 1440, 1238, 1191, 731. Anal. calcd. for  $\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{Ni}_2\text{KN}_5\text{O}_8\text{S}$ . : C, 56.10; H, 3.77; N, 7.27; S, 3.33 %. Found: C, 56.07; H, 3.73; N, 7.22; S, 3.30 %.  $\Lambda_M$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ): 128.

## 2.4. X-ray data collection, structure determination and refinement

Diffraction: Rigaku AFC12 goniometer equipped with an enhanced sensitivity (HG) Saturn724+ detector mounted at the window of an FR-E+ SuperBright Mo- $K\alpha$  rotating anode generator ( $\lambda = 0.71075$  Å) with VHF Varimax optics (100  $\mu\text{m}$  focus). Cell determination, data collection, data reduction, cell refinement and absorption correction: *CrysAlisPro* 1.171.39.34b. [25]. Gaussian absorption correction was applied. Structure solution and refinement were performed using *SHELXT* [26] and *SHELXL-2014/7* [27]. All hydrogen atoms were added in calculated positions and refined in riding mode on the parent atom. Molecular graphics were generated using *ORTEP-3* [28].

**Table-1.** Crystallographic data and refinement parameters for the complex.

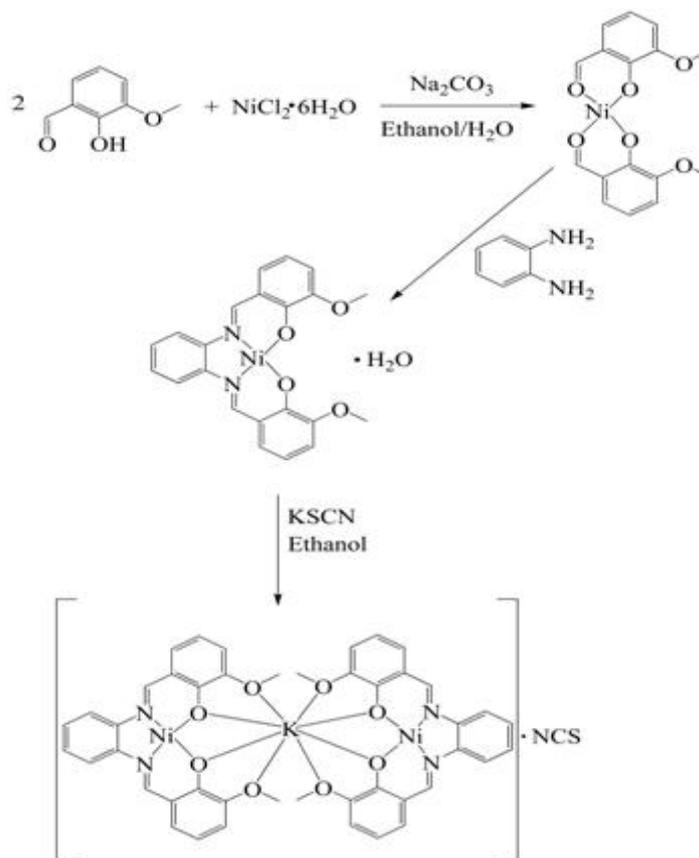
Formula of refinement	$\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{KN}_4\text{Ni}_2\text{O}_8\cdot\text{CNS}$
Molecular weight (g/mol)	963.37
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
<i>a</i> (Å)	11.5891 (13)
<i>b</i> (Å)	17.307 (2)
<i>c</i> (Å)	19.781 (2)
$\beta$ (°)	92.368 (10)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3964.2 (8)
<i>Z</i>	4
<i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )	1.694
Crystal size (mm)	0.28 × 0.27 × 0.18
Crystal color	metallic dark red
Crystal habit	block
Mo <i>K</i> $\alpha$ (Å)	0.71073
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.17
<i>T</i> (K)	293
$\theta_{\text{min}}$ , $\theta_{\text{max}}$	2.569, 25.350
<i>hkl</i> ranges	-10, 13 ; -14, 20 ; -23; 23
Measured reflections	14247
Independent reflections	7230
Reflections with $[I > 2\sigma(I)]$	4563
No. of parameters	563
<i>R<sub>int</sub></i>	0.064
<i>R<sub>i</sub></i> (F) [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.106
<i>wR<sub>2</sub></i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.305

Goodness-of-fit	1.09
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e $\text{\AA}^{-3}$ )	0.99, -1.00

### III. Result and discussion

#### 3.1. General Studies

The aim of the present work was to study the coordination of nickel(II)-ligand to potassium cations in order to synthesize a trinuclear complex. The condensation of 3-methoxysalicylaldehyde with 1,2-diaminobenzene in the presence of  $\text{Ni}^{\text{II}}$  afforded a metal-ligand which can act as a chelating ligand with the cation  $\text{K}^{\text{I}}$ , to produce a trinuclear complex (Scheme 1). Accordingly, the dimethylformamide solution of metal-ligand was treated with KSCN solution in absolute ethanol in 2:1 molar ratio. The resulting solution was refluxed during two hours before filtered-off and left under slow evaporation. Crystals suitable for X-ray diffraction were isolated after two weeks. The elemental analysis results are in good agreement with the calculated values for the metal-ligand and the trinuclear complex which are non-hygroscopic and stable in air. Both metal-ligand and trinuclear complexes are diamagnetic. The metal ligand molar conductivity  $\Lambda$  is  $5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  indicating a non-electrolytic nature in DMF solution, while the trinuclear complex gives  $128 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  in accordance with a 1:1 electrolyte in DMF [29]. The infrared spectra of the metal-ligand exhibits a band at  $1606 \text{ cm}^{-1}$  characteristic of C=N chromophore coordinated to the metal center through the azomethine atom. Additional bands attributable to C=C of the aromatic rings are also pointed. On comparison the spectra of the trinuclear complex exhibits additional band at  $2053 \text{ cm}^{-1}$  which is attributable to the S=C=N uncoordinated moiety [30]. Both bands characteristic of C=C and C=N remain unchanged. The UV-Vis spectrum of both nickel(II)-ligand and the trinuclear compounds are recorded in methanol solution in the range of 200–1000 nm. The two spectra are comparable and show one absorption band attributable to the  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition of the aromatic rings in the range 280–295 nm and an additional band in the range 310–330 nm which can be attributed to the  $n \rightarrow \pi^*$  transitions of the C=N chromophore. The high intensity bands due to LMCT appeared near 450 nm and the band at 511 nm are consistent with the observed d-d transitions of a diamagnetic square planar nickel(II) center complex [31].



Scheme 1. Synthetic scheme for metal-ligand and the heterotrinnuclear complex preparation

**Table-2:** Selected bonds lengths (Å).

Ni1—O3	1.832 (8)	K1—O4	2.654 (9)
Ni1—N1	1.853 (8)	K1—O1	2.596 (7)
Ni1—O2	1.854 (7)	K1—O2	2.673 (7)
Ni1—O3	1.832 (8)	K1—O3	2.707 (8)
Ni1—N2	1.866 (9)	K1—O4	2.654 (9)
Ni2—N3	1.868 (9)	K1—O5	2.630 (8)
Ni2—N4	1.844 (9)	K1—O6	2.725 (7)
Ni2—O6	1.839 (7)	K1—O7	2.706 (7)
Ni2—O7	1.842 (7)	K1—O8	2.604 (8)
C1—O1	1.443 (11)	S1—C45	1.63 (2)
O3—Ni1—N1	175.1 (3)	O2—K1—O3	54.5 (2)
O3—Ni1—O2	83.8 (3)	O2—K1—O6	144.8 (2)
N1—Ni1—O2	95.4 (3)	O7—K1—O6	53.6 (2)
O3—Ni1—N2	96.7 (4)	O6—Ni2—O7	83.4 (3)
N1—Ni1—N2	84.2 (4)	O6—Ni2—N4	175.8 (3)
O2—Ni1—N2	178.9 (4)	O7—Ni2—N4	95.0 (4)
O8—K1—O5	167.2 (3)	O6—Ni2—N3	95.1 (4)
O1—K1—O4	171.3 (3)	O7—Ni2—N3	178.3 (4)
O4—K1—O7	110.4 (3)	N4—Ni2—N3	86.6 (5)

**Table 3:** Hydrogen bonds

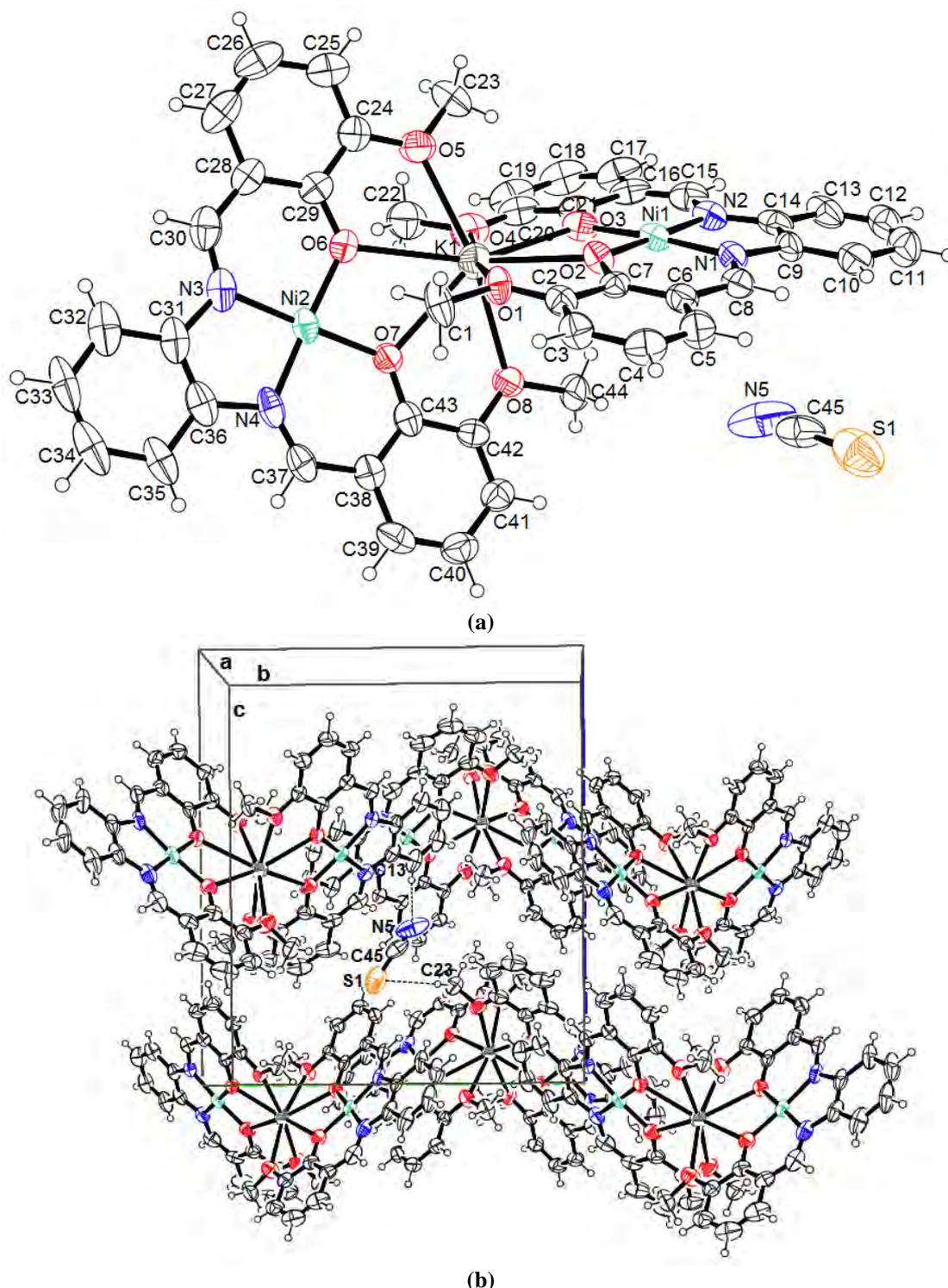
C13—H13...N5 <sup>i</sup>	0.93	2.58	3.50 (2)	169.1
C22—H22A...S1 <sup>ii</sup>	0.96	3.03	3.978 (15)	169.7
C23—H23A...S1 <sup>iii</sup>	0.96	2.99	3.936 (15)	170.5

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

### 3.2. Crystal structure of the complex $\{[\text{Ni}(\text{hab})]\text{K}[\text{Ni}(\text{hab})]\cdot\text{SCN}\}$

The complex formulated as  $\{[\text{Ni}(\text{hab})]\text{K}[\text{Ni}(\text{hab})]\cdot\text{SCN}\}$  (**H<sub>2</sub>hab** is bis(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)-1,2-diaminobenzene) crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$ . Details for the structure solution and refinement are summarized in Table 1. The selected bond distances and angles are listed in Tables 2. The structure is shown in Fig. 1a. In the complex each of the two nickel(II) ions occupies the  $\text{N}(\text{imino})_2\text{O}(\text{phenoxo})_2$  compartment of on  $[\text{hab}]^{2-}$  moiety, while the potassium(I) ions is coordinated by the two open  $\text{O}(\text{phenoxo})_2\text{O}(\text{methoxy})_2$  compartment of the two  $[\text{hab}]^{2-}$  moieties. In the title complex,  $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{KN}_4\text{Ni}_2\text{O}_8\cdot\text{SCN}$ , each Ni atom located in  $\text{N}_2\text{O}_2$  inner is tetracoordinated. The Ni<sup>II</sup> cations are in a slightly distorted square planar geometry with all *transoid* N—Ni—O angles being 175.1 (3)° and 178.9 (4)° for Ni1 and 175.8 (3)° and 178.3 (4)° for Ni2. The values of the *cisoid* angles for the two Ni atoms are in the range [83.4 (3)–96.7 (4) °]. The values of the angle sum around each Ni is 360.1° proving the slight distortion of the environment around the Ni atoms. The Ni1—O2 and Ni1—O3 distances of 1.854 (7) Å and 1.832 (8) Å and Ni2—O6 and Ni2—O7 distances of 1.839 (7) Å and 1.842 (7) Å are comparable and are longer than those found in a similar complex [32]. The Ni—N distances in the complex which fall in the range [1.844 (9)–1.868 (9) Å] are comparable to Ni—N distances found in a reported complex [33]. The potassium cation has an O<sub>8</sub> donor set made up by four  $\mu_2$ -bridging phenolate oxygen atoms and four methoxy oxygen atoms from the ligand molecules acting in unidentate fashion and forming a distorted polyhedron. The K<sup>+</sup> cation share four phenolate oxygen atoms with Ni atoms.

The cations Ni<sup>II</sup> and K<sup>I</sup> are arranged in the following sequence: Ni—K—Ni. The metal atoms are found at non-linear positions [Ni—K—Ni, 162.44 (9)°] as shown in Fig. 1a. The Ni—K distances of 3.759 (3) Å and 3.788 (3) Å distances are found to be longer than those found in heteronuclear Ni/K complexes [34, 35]. The molecules complex form a zigzag layers parallel to the *ab*-plane Fig. 1b. Within the zigzag chain, the cations SCN<sup>-</sup> which are located in the interlayer space, connect the layers via weak hydrogen bond of types C—H...N and C—H...S resulting in three dimensional network.



**Figure 1:** ORTEP plot (30% probability ellipsoids) showing the molecule structure of the heterotrinnuclear complex (a) and the hydrogen bonds (b) in the complex.

#### IV. Conclusion

The Schiff base which is widely used to prepare dinuclear complexes is also capable of giving polynuclear structures. The main characteristic in the case of the use of a transition metal and an element of the block seems to be the systematic occupation of the  $N_2O_2$  site by the transition metal. All examples to our knowledge give this type of behavior. Using this ligand, we have isolated and determined the X-ray diffraction structure a hetero-tri-nuclear Ni-K-Ni complex. As expected, the  $Ni^{II}$  ion occupies the  $N_2O_2$  site while the  $K^I$  cation occupies the  $O_8$  site. The three dimensional network is formed with zigzag layers parallel to the *ab*-plane. The  $SCN^-$  anion is located in the interlayer and connect layers via weak hydrogen bond.

## V. Supplementary material

CCDC 1861725 contains the supplementary crystallographic data for the reported complex. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44)-1223-336-033; e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk). or [www: http:// www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk)).

## References

- [1]. M. Minelli, W. Hart-Cooper, J.G. Sinnwell, D.T. Blumberg, I.A. Guzei, L.C. Spencer, J.P.S. Vázquez, A.S. Peralta, M.S. Torres, Synthesis, structure, and characterization of molybdenum(VI) imido complexes with N-salicylidene-2-aminothiophenol, *Polyhedron*, 146, 2018, 26–34.
- [2]. A.K. Maji, A. Chatterjee, S. Khan, B.K. Ghosh, R. Ghosh, Synthesis, crystal structure, catecholase and phenoxazinone synthase activities of a mononuclear cobalt(III) complex containing in situ formed tridentate N-donor Schiff base, *J. Mol. Struct.* 1146, 2017, 821–827.
- [3]. G.-M. Yu, L. Zhao, Y.-N. Guo, G.-F. Xu, L.-F. Zou, J. Tang, Y.-H. Li, Synthesis, structures and magnetic properties of di- and tetranuclear manganese complexes derived from a 3-methoxysalicylaldehyde benzoylhydrazide ligand, *J. Mol. Struct.*, 982, 2010, 139–144.
- [4]. A. Bhattacharyya, S. Sen, K. Harms, S. Chattopadhyay, Formation of three photoluminescent zinc(II) complexes with Zn2O2 cores: Examples of bi-dentate bonding modes of potentially tri- and tetra-dentate Schiff bases, *Polyhedron*, 88, 2015, 156–163.
- [5]. N. Hari, A. Jana, S. Mohanta, Syntheses, crystal structures and ESI-MS of mononuclear–dinuclear, trinuclear and dinuclear based one-dimensional copper(II)–s block metal ion complexes derived from a 3-ethoxysalicylaldehyde–diamine ligand, *Inorg. Chim. Acta*, 467, 2017, 11–20.
- [6]. P. Chakraborty S. Mohanta, Mononuclear and heterometallic dinuclear, trinuclear and dimer-of-dinuclear complexes derived from single- and double-compartment Schiff base ligands having a less utilized diamine, *Polyhedron*, 87, 2015, 98–108.
- [7]. H.-R. Wen, S.-J. Liu, X.-R. Xie, J. Bao, C.-M. Liu, J.-L. Chen, A family of nickel–lanthanide heterometallic dinuclear complexes derived from a chiral Schiff-base ligand exhibiting single-molecule magnet behaviors, *Inorg. Chim. Acta*, 435, 2015, 274–282.
- [8]. P. A. Vigato, S. Tamburini, The challenge of cyclic and acyclic schiff bases and related derivatives, *Coord. Chem. Rev.*, 248, 2004, 1717–2128.
- [9]. S. Roy, M.G.B. Drew, S. Chattopadhyay, Synthesis and characterization of three hetero-dinuclear complexes with Cu<sub>2</sub>M cores (M = Na, Hg): Exploration of their phenoxazinone synthase mimicking activity, *Polyhedron*, 150, 2018, 28–34.
- [10]. S. Majumder, M. Fleck, C.R. Lucas, S. Mohanta, A new tetraiminodiphenol macrocyclic ligand and its two dicopper(II) complexes: Syntheses, crystal structures, electrochemistry and magnetochemistry, *J. Mol. Struct.*, 1020, 2012, 127–133.
- [11]. W. Wang, R. Li, X. Hua, R. Zhang, Methanol electrooxidation on glassy carbon electrode modified with bimetallic Ni(II)Co(II)salen complexes encapsulated in mesoporous zeolite A, *Electrochim. Acta*, 163, 2015, 48–56.
- [12]. A.M. Atria, Y. Moreno, E. Spodine, M.T. Garland, R. Baggio, A discrete dinuclear Cu(II)–Gd(III) complex derived from a Schiff base ligand, [CuGd(ems)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O]Cu(ems) (ems: N,N'-ethylene-bis-5-methoxy salicylaldimine), *Inorg. Chim. Acta*, 335, 2002, 1–6.
- [13]. [M.G. Quintero-Télez, J.L. Alcántara-Flores, S. Bernès, M.L.A. Carrasco, M.M.M. Otero, Y. Reyes-Ortega, Synthesis, spectroscopic and structural characterization of bis[N,N'-3-azapentane-1,5-diyl-bis(salicylideneiminato)]-dicobalt(III), *Inorg. Chem. Commun.*, 70, 2016, 41–46.
- [14]. [J. Lü, F. Li, D.-Q. Yuan, and R. Cao, –Assembly of two novel three-dimensional networks driven by Alkali metals with an irreversible structural conversion,” *Polyhedron*, vol. 26, no. 13, pp. 2979–2986, 2007.
- [15]. [P. Mukherjee, M.G.B. Drew, A. Figuerola, A. Ghosh, Incorporation of a sodium ion guest in the host of copper(II)-Schiff-base complexes: Structural characterization and magnetic study, *Polyhedron*, 27, 2008, 3343–3350.
- [16]. F. Derguini, K. Nakanishi, J. Buck, U. Hämmerling, F. Grün, Spectroscopic Studies of Anhydroretinol, an Endogenous Mammalian and Insect retro-Retinoid, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 33, 1994, 1837–1839.
- [17]. [M. Das, S. Chatterjee, S. Chattopadhyay, Unique example of a trigonal dodecahedral Na<sup>+</sup> in a compartmental Schiff base N,N'-(1,2-Phenylene)-bis(3-methoxysalicylideneimine), *Inorg. Chem. Commun.*, 14, 2011, 1337–1340.
- [18]. P. Bhowmik, S. Chatterjee, S. Chattopadhyay, Heterometallic inorganic–organic frameworks of sodium–nickel(vanen): Cation–π interaction, trigonal dodecahedral Na<sup>+</sup> and unprecedented heptadentate coordination mode of vanen<sup>2-</sup>, *Polyhedron*, 63, 2013, 214–221.
- [19]. P. Bhowmik, K. Harms, S. Chattopadhyay, Formation of polynuclear copper(II)–sodium(I) heterometallic complexes derived from salen-type Schiff bases, *Polyhedron*, 49, 2013, 113–120.
- [20]. P.P. Chakraborty, D. Biswas, S. García-Granda, A.D. Jana, S. Saha, Sodium ion assisted molecular self-assembly in a class of Schiff-base copper(II) complexes, *Polyhedron*, 35, 2012, 108–115.
- [21]. M. Sarr, M. Diop, I.E. Thiam, M. Gaye, A.H. Barry, N. Alvarez, J. Ellena, Co-crystal structure of a dinuclear (Zn–Y) and a trinuclear (Zn–Y–Zn) complexes derived from a Schiff base ligand, *Eur. J. Chem.*, 9, 2018, 67–73.
- [22]. F. Yang, G.-M. Li, P. Chen, P.-F. Yan, G.-F. Hou, μ-Acetato-diacetato{μ-6,6'-dimethoxy-2,2'-[o-phenylenebis(nitrilomethanylylidene)] diphenolato}gadolinium(III)zinc, *Acta Crystallogr.*, E67, 2011, m1185.
- [23]. Y. Bao, G.-M. Li, F. Yang, P.-F. Yan, P. Chen, {μ-6,6'-Dimethoxy-2,2'-[cyclohexane-1,2-diylbis(nitrilomethylidyne)]diphenolato}methanol-μ-nitrato-dinitratocopper(II)europium(III), *Acta Crystallogr.*, E66, 2010, m1379.
- [24]. F.Z.C. Fellah, J.-P. Costes, C. Duhayon, J.-C. Daran, J.-P. Tuchagues, Mononuclear Cu and dinuclear Cu–Ln complexes of benzimidazole based ligands including N and O donors: Syntheses, characterization, X-ray molecular structures and magnetic properties, *Polyhedron*, 29, 2010, 2111–2119.
- [25]. *CrysAlisPro 1.171.39.34b. Rigaku Oxford Diffraction*, 2017.
- [26]. G.M. Sheldrick, SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallogr.*, A71, 2015, 3–8.
- [27]. G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with it SHELXL, *Acta Crystallogr.*, C71, 2015, 3–8.
- [28]. L.J. Farrugia, ORTEP-3 for Windows - a version of it ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI), *J. Appl. Crystallogr.*, 30, 1997, 565.
- [29]. W.J. Geary, The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds, *Coord. Chem. Rev.*, 7, 1971, 81–122.
- [30]. J.G. Małecki A. Maroń, Molecular and spectroscopic properties of chloride and thiocyanate hydridecarbonyl ruthenium(II) complexes with pyridine derivative ligands, *Polyhedron*, 30, 2011, 1225–1232.

- [31]. M. Amirasr, K.J. Schenk, S. Meghdadi, M. Morshedi, Synthesis, characterization and X-ray crystal structures of [Ni(Me-sal)2dpt] and [Ni(Me-sal)dpt]Cl, *Polyhedron*, 25, 2006, 671–677.
- [32]. M.F. Iskander, T.E. Khalil, S. Foro, Synthesis, characterization and X-ray crystal structures of nickel(II) and copper(II) complexes derived from salicylaldehyde cyanoacetylhydrazone. An unexpected ligand transformation, *Inorg. Chim. Acta*, 453, 2016, 633–646.
- [33]. M.D. Revenco, O. V. Palamarcuic, P.N. Bourosh, J. Lipkowski, M. Gdaniec, Y.A. Simonov, R. Clérac, New template reactions of salicylaldehyde S-methyl-isothiosemicarbazone with 2-formylpyridine promoted by Ni(II) or Cu(II) metal ions, *Inorganica Chimica Acta*, 368, 2011, 157–164.
- [34]. V.B. Arion, V.Ch. Kravtsov, J.I. Gradinaru, Y.A. Simonov, N.V. Gerbeleu, J. Lipkowski, J.-P. Wignacourt, H. Vezin, O. Mentré, Potassium-controlled synthesis of heterotopic macrocycles based on isothiosemicarbazide, *Inorg. Chim. Acta*, 328, 2002, 123–133.
- [35]. R. Biswas, M.G.B. Drew, A. Ghosh, Synthesis and crystal structure of a novel octa-aqua bridged star-shaped Ni<sub>4</sub>K complex, *Inorg. Chem. Commun.*, 24, 2012, 1–3.

IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC) is UGC approved Journal with Sl. No. 4031, Journal no. 44190.

Mayoro DIOP" Nickel(II)-complex ligand as host for Potassium ion guest. Spectroscopic characterization and X-ray structure determination." IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC) 12.1 (2019): 18-24.



# Metal transition complexes of tridentate Schiff base ligands derived from 2-hydrazinopyridine: synthesis, spectroscopic characterization and X-ray structures

Amar Diop<sup>1</sup> · Mamou Sarr<sup>1</sup> · Mayoro Diop<sup>1</sup> · Ibrahima Elhadj Thiam<sup>1</sup> · Aliou Hamady Barry<sup>2</sup> · Simon Coles<sup>3</sup> · James Orton<sup>3</sup> · Mohamed Gaye<sup>1</sup>

Received: 24 January 2019 / Accepted: 15 March 2019  
© Springer Nature Switzerland AG 2019

## Abstract

Mononuclear complexes of 1-(pyridin-2-ylmethylidene)-2-(pyridin-2-yl)hydrazine (HL<sup>1</sup>) and 1-(pyridin-2-yl)-2-(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)hydrazine (HL<sup>2</sup>), [Mn(HL<sup>1</sup>)(Cl<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)] (**1**), [Zn(HL<sup>1</sup>)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (**2**), [Mn(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**3**) and [Cu(HL<sup>2</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (**4**) were synthesized and characterized by physicochemical and spectroscopic methods and X-ray structure determination. The mononuclear compounds **1**, **2** and **4** contain one ligand molecule per metal atom while the manganese (II) atom in compound **3** is coordinated to two ligand molecules. Both ligands coordinated to the transition metal center in a tridentate fashion through two N<sub>pyridyl</sub> atoms and one N<sub>imino</sub> atom. The chloride and acetate anions coordinate in monodentate manner, respectively, in complex **1** and in complex **2**. In complex **3**, the perchlorate groups remain uncoordinated. In complex **4**, the nitrate anions act in unidentate fashion. The molar conductance value indicates that the complexes obtained from HL<sup>1</sup> are non-electrolytes while those obtained from HL<sup>2</sup> are 2:1 electrolytes in DMF solutions. The X-ray structures reveal octahedral geometry for complexes **1**, **3**, **4** and trigonal bipyramidal environment for **2**.

## Introduction

Although largely explored, the coordination chemistry of metal transition remains very interesting owing to the variability of the structures [1–3] and the possibility of applications in industries [4–6] of the complexes synthesized in this kind of chemistry. According to the metal center used, several degrees of oxidation, [7, 8] different coordination numbers and original geometries that are not always easily predicted can be observed. The involvement of transition metal ions in various important biological processes [9–11] increases the interest of chemists in coordination chemistry. The examples provided by nature encourage

scientists to increase their interest in biomimetic processes. The involvement of transition metal centers in biological processes depends on several parameters such as the degree of oxidation [12] and the number of coordinations in the complex [13]. Schiff bases in the presence of carboxylate, perchlorate or nitrate anions can react with transition metal ions to generate a wide range of coordination types with widely varying architectures [14, 15]. Polydentate ligands containing both hard donor sites and soft donor sites are designed to provide special topological structures [16, 17]. For this, both the synthesis of the ligand and that of the complex must be controlled [18, 19]. In this context, the Schiff bases 1-(pyridin-2-ylmethylidene)-2-(pyridin-2-yl)hydrazine (HL<sup>1</sup>) [20, 21] which provide three soft-donating N atoms from two pyridine rings and one imino nitrogen atom were used together with metal transition salts to yield metal transition complexes in which acetate and nitrate anions can act with hard oxygen-binding sites. The synthetic procedures adopted are essential for yielding complexes with peculiar structure. The two organic molecules HL<sup>1</sup> and HL<sup>2</sup> (1-(pyridin-2-yl)-2-(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)hydrazine) can adopt two configuration types of *E* and *Z* [22]. In the *E* configuration, the ligand offers a terpyridine-like coordination environment [23, 24] in which the relative position

✉ Mohamed Gaye  
mlgayeastou@yahoo.fr

<sup>1</sup> Department of Chemistry, University Cheikh Anta Diop, BP 5192, Dakar, Fann, Senegal

<sup>2</sup> Department of Chemistry, University de Nouakchott, Nouakchott, Mauritanie

<sup>3</sup> UK National Crystallography Service, School of Chemistry, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Southampton, Southampton SO17 1BJ, UK

of the nitrogen atoms allows for the formation of stable five-membered metallo-cycles after the coordination of the three soft nitrogen binding sites to the same metal atom. The ligand HL<sup>1</sup> was used in our previous attempts to prepare new mono- and binuclear complexes. We used a one-pot synthesis method for the synthesis of dinuclear lanthanide complexes [25–27] and a heptacoordinated Mn(II) complex [28]. Continuing our study in coordination chemistry of the behavior of this ligand and its homolog in which the acidic proton is substituted by a methyl group (HL<sup>2</sup>), mononuclear complexes of manganese, copper and zinc are prepared and characterized by spectroscopic methods and X-ray diffraction analysis.

## Experimental section

### Starting materials and instrumentations

Commercially available 2-pyridinecarbaldehyde, 2-acetylpyridine, 2-hydrazinopyridine and metals transition salts were purchased from Aldrich and used without further purification. The analyses for carbon, hydrogen and nitrogen were carried out using a LECO CHNS-932 instrument. The IR spectra were recorded on a Perkin Elmer Spectrum Two spectrophotometer (4000–400 cm<sup>-1</sup>). UV–Vis spectra were recorded in methanol solution concentration of 10<sup>-3</sup> M at 25 °C, and wavelength was reported in nm using a Perkin Elmer Lambda 365 UV/Vis spectrophotometer. The molar conductance of 10<sup>-3</sup> M solution of the metal complex in DMF was measured at 25 °C using a WTW LF-330 conductivity meter with a WTW conductivity cell. Room-temperature magnetic susceptibility of the powdered sample was measured using a Johnson Matthey scientific magnetic susceptibility balance (calibrant Hg[Co(SCN)<sub>4</sub>]).

### Synthesis of ligands

**HL<sup>1</sup>** The Schiff base ligand 1-(pyridin-2-yl)-2-(pyridin-2-ylmethylene)hydrazine (HL<sup>1</sup>) was synthesized as follows: 2-Hydrazinopyridine (1.0913 g, 10 mmol) in 20 mL of ethanol was added to a solution of 2-pyridinecarbaldehyde (1.0711 g, 10 mmol) dissolved in 25 mL of methanol. The resulting mixture was stirred under reflux during 30 min. After cooling, the solution was completed to 100 mL with ethanol and stored in the refrigerator. Ten milliliters of this solution was evaporated to dryness, and the NMR spectrum of the resulting liquid was recorded.  $\delta_{\text{H}}$  (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 11.2 (1H, s, H–N–N); 8.5 (1H, d, J 4.7 Hz, H–Py); 8.1 (1H, s, H–C=N); 6.8–8.5 (8H, mult, H–Py).  $\delta_{\text{C}}$  (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 106.5 (C<sub>Ar</sub>), 115.5 (C<sub>Ar</sub>), 118.8 (C<sub>Ar</sub>), 122.9 (C<sub>Ar</sub>), 136.4 (C<sub>Ar</sub>), 138.0 (C<sub>Ar</sub>), 139.2 (C=N), 147.8 (C<sub>Ar</sub>), 149.2 (C<sub>Ar</sub>), 154.3 (C<sub>Ar</sub>), 156.7 (C<sub>Ar</sub>). UV–Vis ( $\lambda$ , nm) ( $\epsilon$ ,

M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) 290 (1.1), 310 (1.0), 330 (2.9), 360 (1.1). IR (cm<sup>-1</sup> in DMSO): 3204, 1635, 1600, 1571, 1293, 765.

**HL<sup>2</sup>** The same procedure used for the synthesis of HL<sup>1</sup> was repeated for the synthesis of HL<sup>2</sup>; 2-acetylpyridine was used instead of 2-pyridinecarbaldehyde. On cooling, a yellow powder was afforded (80%). Melting point: 54 °C.  $\delta_{\text{H}}$  (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 11.2 (1H, s, H–N–N); 6.6–8.8 (8H, mult, H–Py); 1.1 (3H, s, CH<sub>3</sub>–C=N).  $\delta_{\text{C}}$  (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 13.8 (CH<sub>3</sub>); 109.5 (C<sub>Ar</sub>), 113.5 (C<sub>Ar</sub>), 124.0 (C<sub>Ar</sub>), 126.3 (C<sub>Ar</sub>), 136.1 (C<sub>Ar</sub>), 138.5 (C<sub>Ar</sub>), 145.2 (C=N), 148.4 (C<sub>Ar</sub>), 149.1 (C<sub>Ar</sub>), 153.9 (C<sub>Ar</sub>), 155.9 (C<sub>Ar</sub>). UV–Vis ( $\lambda$ , nm) ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) 294 (1.0), 312 (1.1), 332 (2.9), 358 (1.0). IR (cm<sup>-1</sup>): 3230, 3230, 1651, 1600, 1569, 1287, 768.

### Synthesis of complexes (1–4)

To a solution of 1 mmol of the desired ligand (HL<sup>1</sup> or HL<sup>2</sup>) in 10 mL of ethanol was added a solution of 1 mmol of the MX<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O (M<sup>2+</sup> = Mn<sup>2+</sup> and X = Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, n = 4; M<sup>2+</sup> = Cu<sup>2+</sup> and X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, n = 3; M<sup>2+</sup> = Zn<sup>2+</sup> and X = CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, n = 2). The mixture was stirred under reflux for 60 min, and the resulting solution was filtered off and the filtrate was kept at 298 K. Upon keeping ethanol solutions for 3 days, colored crystals suitable for X-ray diffraction were afforded.

**Complex 1** [Mn(HL<sup>1</sup>)(Cl<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)]. Green crystals yield: 75%. Anal. calc. for C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>MnN<sub>4</sub>O: C, 38.6; H, 3.5; N, 16.1%. Found: C, 38.6; H, 3.5; N, 16.4%.

**Complex 2** [Zn(HL<sup>1</sup>)(OAc)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. Yellow crystals yield: 60%. Anal. calc. for C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Zn: C, 41.3; H, 5.1; N, 12.9%. Found: C, 41.4; H, 5.0; N, 12.8%.

**Complex 3** [Mn(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Orange crystals yield: 80%. Anal. calc. for C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>MnN<sub>8</sub>O<sub>8</sub>: C, 42.5; H, 3.6; N, 16.5%. Found: C, 42.6; H, 3.4; N, 16.4%.

**Complex 4** [Cu(HL<sup>2</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O)]. Green crystals yield: 45%. Anal. calc. for C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>CuN<sub>6</sub>O<sub>7</sub>: C, 34.5; H, 3.4; N, 20.1%. Found: C, 34.4; H, 3.5; N, 20.0%.

### X-ray crystallography

Diffraction: Rigaku AFC12 goniometer equipped with an enhanced sensitivity (HG) Saturn724 + detector is mounted at the window of an FR-E + Superbright Mo-K $\alpha$  rotating anode generator ( $\lambda$  = 0.71075 Å) with VHF Varimax optics (100  $\mu$ m focus). Powder X-ray diffraction was carried out using a Bruker D2 Phaser with a LYNXEYE detector and Cu-K $\alpha$  radiation (1.5405 Å). Cell determination, data collection, data reduction, cell refinement and absorption correction: CrysAlisPro 1.171.39.34b. [29]. Gaussian absorption correction was applied. Structure solution and refinement were performed using SHELXT [30] and SHELXL-2014/7 [31]. All hydrogen atoms were added in calculated positions and refined in riding mode on the parent atom. Molecular

graphics were generated using ORTEP-3 [32]. The crystal and refinement data are summarized in Table 1. Crystallographic data for the structures reported in this paper have been deposited within the Cambridge Crystallographic Data Centre with the CCDC numbers: 1889247-1889250. The data can be obtained free of charge on application to the CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44(0)1223-336033 or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

## Results and discussions

### General studies

The intention of the reported work was to study the coordination chemistry of ligands isolated from condensation of 2-hydrazinopyridine and 2-formylpyridine (HL<sup>1</sup>) or 2-acetylpyridine (HL<sup>2</sup>) which can act as strong chelating ligand, to produce complexes with transition metal ions (Scheme 1). Accordingly, the ethanolic solution of organic ligand was treated with transition metal salts in 1:1 molar ratio. The resulting solution was filtered off and left under

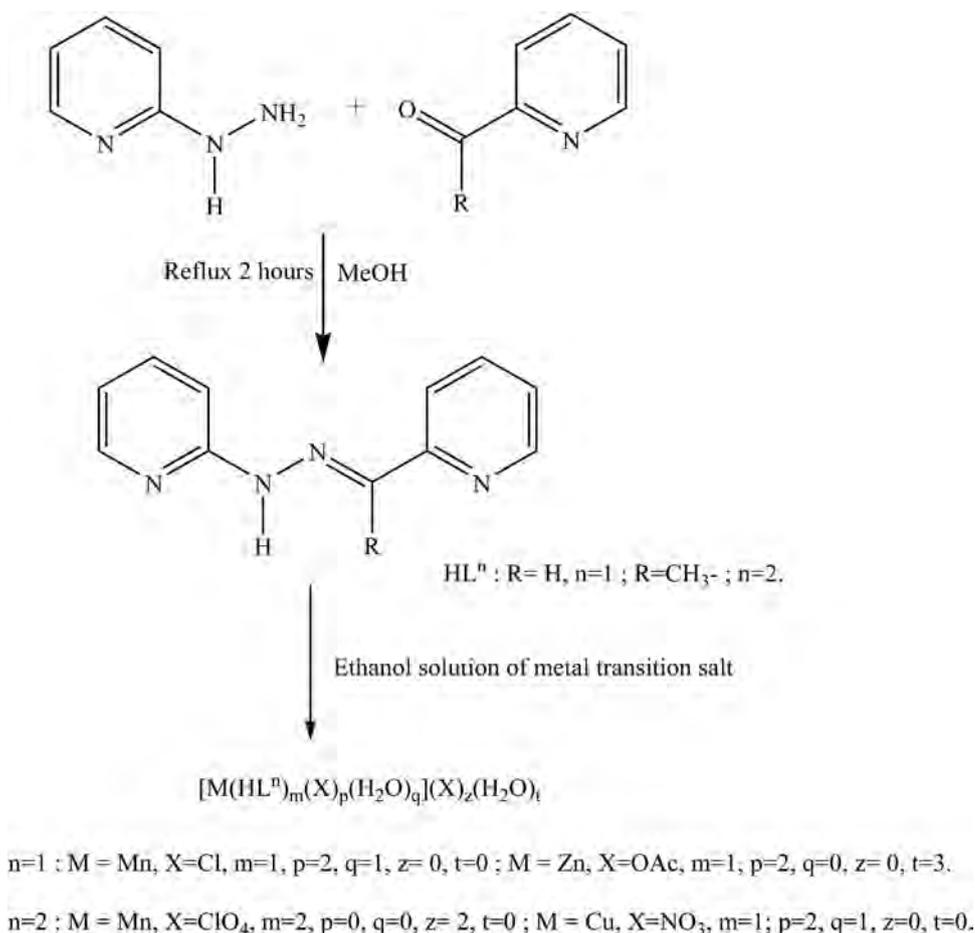
slow evaporation for yielding crystals suitable for X-ray diffraction.

The elemental analysis results are in good agreement with the calculated values for the four synthesized mononuclear complexes which are non-hygroscopic and stable in air. The electrolytic nature of the complexes was measured in DMF at 10<sup>-3</sup> M. The molar conductivities  $\Lambda$  of the complexes of HL<sup>1</sup> are 26  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  for manganese (II) complex (1) and 5  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  for zinc (II) complex (2), indicating that they are non-electrolytic in DMF solutions, while the values of complexes of HL<sup>2</sup> are 190  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  for manganese (II) complex (3) and 180  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  for copper (II) complex (4) which are 2:1 electrolytes in DMF solutions [33]. The copper complex probably dissociates in DMF solution. The values of the magnetic moment at room temperature for the three diamagnetic complexes are indicative of the presence of one metal atom per molecule. In fact, for manganese (II) complexes, the magnetic moment values of 5.69  $\mu_B$  and 5.54  $\mu_B$  for complex (1) and complex (3), respectively, are in accordance with the presence of one manganese (II) atom per molecule [34]. For complex (4)

**Table 1** Crystallographic data and refinement parameters for complexes 1–4

Compound	1	2	3	4
Chemical formula	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> MnN <sub>4</sub> O	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Zn	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> MnN <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>7</sub>
Formula weight	342.09	435.73	678.35	417.83
Crystal system	Orthorhombic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>Pbca</i>	<i>P</i> -1	<i>Cc</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> (Å)	11.3134(2)	7.6585(2)	12.1531(2)	9.1235(1)
<i>b</i> (Å)	13.4826(2)	9.9819(2)	12.2039(2)	13.5827(1)
<i>c</i> (Å)	18.1982(2)	12.6480(2)	19.1297(4)	13.5991(2)
$\alpha$ (°)	90	79.4320(10)	90	90
$\beta$ (°)	90	83.103(2)	90.705(2)	106.121(1)
$\gamma$ (°)	90	86.327(2)	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2776.05(7)	942.74(3)	2837.01(9)	1618.96(3)
<i>Z</i>	8	2	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.637	1.535	1.588	1.714
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.33	1.35	0.72	1.40
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
<i>hkl range</i>	–14, 12; –15, 17; –23, 23	–9, 9; –12, 12; –16, 16	–15, 15; –15, 15; –24, 24	–11, 11; –17, 17; –15, 17
No. measured refl.	16,552	15,746	31,604	18,302
No. independent refl.	3177	4241	6476	3669
Reflections with [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	2926	4162	6315	3548
No. of parameters	178	267	547	246
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.035	0.028	0.025	0.032
<i>R</i> <sub>1</sub> (F) [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.029	0.024	0.057	0.025
<i>wR</i> <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> )	0.071	0.062	0.159	0.069
Goodness-of-fit	1.05	1.07	1.07	1.05
$\Delta\rho_{\text{min,max}}$ (e Å <sup>3</sup> )	0.45, –0.32	0.40, –0.32	0.85, –0.76	0.57, –0.42

**Scheme 1** Synthetic scheme for ligands and complexes preparation



of copper (II), the magnetic moment value of  $1.66 \mu_B$  is in the range expected for a mononuclear copper (II) complex [35]. The infrared spectra of the various synthesized compounds were used to determine the different coordination modes of organic ligands and transition metal anions. In all infrared spectra of the complexes, a strong shift to low frequencies of the bands attributed to  $\nu_{C=N}$  of the free ligands is observed. Indeed, for  $HL^1$ , the frequency which was located at  $1635 \text{ cm}^{-1}$  has strongly shifted to  $1605 \text{ cm}^{-1}$  for complex **1**. In the infrared spectrum of complex **(2)**, a strong and broad band centered at  $1586 \text{ cm}^{-1}$  which has obscured the band attributable to  $C=N$  is observed. In the case of ligand  $HL^2$ , the band centered at  $1652 \text{ cm}^{-1}$  is shifted to  $1614 \text{ cm}^{-1}$  and  $1619 \text{ cm}^{-1}$ , respectively, for complexes **(3)** and **(4)**. In the IR spectrum of complex **1**, additional bands at  $3223 \text{ cm}^{-1}$  and  $907 \text{ cm}^{-1}$  are noted which indicate the presence of coordinated water molecules. For compound **2**, other characteristic bands at  $3370$ ,  $1586$  and  $1388 \text{ cm}^{-1}$ , respectively, attributable to free water molecule, asymmetric vibration and symmetrical vibration of  $CH_3COO^-$  acetate group are observed. In 1980, Deacon and Phillips [36] established criteria on the basis of  $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$  for assignment of

chelation modes of carboxylate ions:  $\Delta\nu$  for monodentate bonding increases compared to the free anion;  $\Delta\nu$  decreases for bidentate chelating; and  $\Delta\nu$  remains similar to the free anion for bidentate bridging. In 1985 [37], they restated these modes of coordination and it seems that only the unidentate criterion is valid:  $\nu_{as}(CO_2)$  higher and  $\nu_s(CO_2)$  lower. In the case of complex **(2)**, the values of  $\nu_{as}(CO_2)=1587 \text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_s(CO_2)=1388 \text{ cm}^{-1}$  indicate the presence of a monodentate coordinated acetate [38]. In the case of complex **(3)**, the additional bands at  $1070$  and  $619 \text{ cm}^{-1}$  clearly reveal non-coordinated perchlorate anion playing the role of counterion [39]. In the spectrum of the copper complex **(4)**, bands attributable to coordinated and uncoordinated nitrate groups are observed. The sharp and intense band at  $1394 \text{ cm}^{-1}$  is attributed to the ionic nitrate group while the two bands at  $1245$  and  $1061 \text{ cm}^{-1}$  are assigned to  $\nu_5$  and  $\nu_2$ , respectively. The difference  $\Delta\nu = \nu_5 - \nu_2$  is a criterion for evaluating the coordination mode of the nitrate group. The  $\Delta\nu$  value increases from monodentate mode to bidentate mode. In the case of this copper complex, the value  $\Delta\nu = 184 \text{ cm}^{-1}$  indicates the presence of unidentate nitrate group in complex **(4)** [40]. The UV-Vis spectra of both compounds are recorded

in methanol solution in the range of 200–1000 nm. The UV–Vis spectra of the ligands HL<sup>2</sup> and HL<sup>1</sup> show one absorption band attributable to the  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition of the pyridine rings in the range 280–295 nm. Additional band in the range 310–330 nm which can be attributed to the  $n \rightarrow \pi^*$  transitions of the C=N chromophore is also observed. For complexes (1), (2) and (4), high intensity bands due to LMCT appeared in the range 300–450 nm. The spectrum of the copper (II) complex (4) shows one absorption band at 546 nm which may be due to  $dxz$ ,  $dyz \rightarrow dx^2 - y^2$  transition. This transition band is indicative of copper (II) atom with distorted square pyramidal geometry as reported in the literature [41].

## Crystal structure descriptions

Suitable single crystals for X-ray diffraction of complexes 1, 2, 3 and 4 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 complex are gathered in Table 3. Figures 1, 2, 3 and 4 display the asymmetric unit of all compounds with main atom numbering.

Compound 1 crystallizes in the orthorhombic system with the space group Pbc<sub>a</sub>. An ORTEP view of the structure is shown in Fig. 1. In the asymmetric unit, there is a single

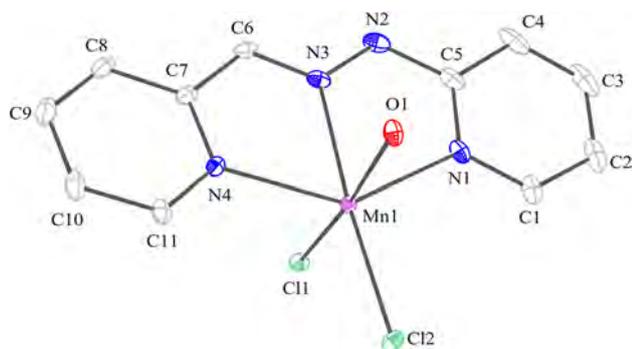
**Table 2** Selected bond distances [Å] and angles [deg] for complexes 1, 2, 3 and 4

1		2		3		4	
C11–Mn1	2.5294(5)	Zn1–N1	2.1639(12)	Mn1–N3	2.222(5)	Cu1–N3	1.9513(11)
C12–Mn1	2.4132(5)	Zn1–N3	2.1276(12)	Mn1–N24A	2.217(16)	Cu1–O41	1.9583(10)
Mn1–O1	2.2356(14)	Zn1–N4	2.1931(12)	Mn1–N21	2.266(13)	Cu1–N1	2.0042(11)
Mn1–N1	2.2461(16)	Zn1–O21	1.9714(10)	Mn1–N21A	2.305(15)	Cu1–N4	2.0096(12)
Mn1–N3	2.2501(15)	Zn1–O31	1.9684(10)	Mn1–N1	2.223(5)	Cu1–O21	2.2721(10)
Mn1–N4	2.2781(14)			Mn1–N4	2.222(4)	Cu1–O31	2.6225(11)
N1–Mn1–N4	141.22(6)	O31–Zn1–N3	120.74(5)	Mn1–N23	2.308(13)	N3–Cu1–N1	79.97(5)
O1–Mn1–C12	92.91(4)	O21–Zn1–N3	122.96(4)	Mn1–N23A	2.189(15)	N3–Cu1–O41	165.50(5)
N1–Mn1–C12	105.28(5)	O31–Zn1–N1	99.17(5)	Mn1–N24	2.180(15)	O21–Cu1–O31	168.96(4)
N3–Mn1–C12	175.70(4)	O21–Zn1–N1	101.11(4)	N3–Mn1–N21	103.4(3)	O41–Cu1–O21	93.78(4)
N4–Mn1–C12	112.49(4)	N3–Zn1–N1	74.27(5)	N24–Mn1–N4	99.9(3)	O41–Cu1–N4	101.56(5)
O1–Mn1–C11	174.06(4)	O31–Zn1–N4	91.53(4)	N21–Mn1–N4	93.6(6)	N1–Cu1–N4	159.13(5)
N1–Mn1–C11	92.64(4)	O21–Zn1–N4	101.85(4)	N4–Mn1–N1	142.56(15)	N3–Cu1–O21	100.01(4)
N4–Mn1–C11	93.79(4)	N3–Zn1–N4	73.50(4)	N3–Mn1–N23	176.1(4)	O41–Cu1–N1	96.66(4)
C12–Mn1–C11	93.028(17)	N1–Zn1–N4	147.08(5)	N1–Mn1–N23	109.8(4)	N4–Cu1–N3	79.86(5)

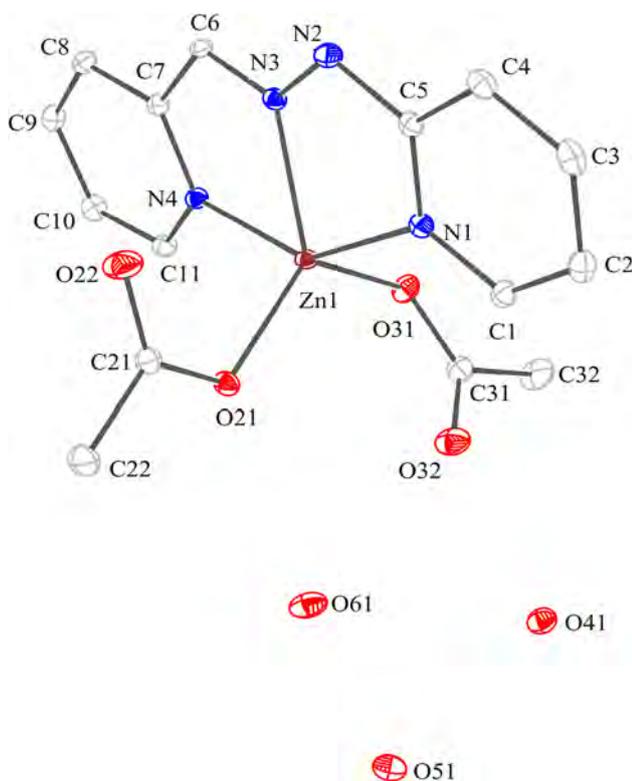
**Table 3** Intermolecular and intramolecular contacts in 1, 2 and 4 (values in Å and deg)

Complex	D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
1	O1–H1A...C11 <sup>i</sup>	0.77(3)	2.35(3)	3.1206(15)	176(2)
	O1–H1B...C12 <sup>ii</sup>	0.77(3)	2.34(3)	3.1068(15)	178(3)
2	C6–H6...O31 <sup>iii</sup>	0.95	2.36	2.9607(17)	120.9
	N2–H2A...O22 <sup>iv</sup>	0.959(18)	1.896(18)	2.8496(18)	172.4(16)
	O61–H61A...O21	0.77(3)	2.19(3)	2.9106(16)	156(2)
	O61–H61B...O51	0.83(3)	2.08(3)	2.8636(18)	156(2)
	O41–H41A...O32	0.86(2)	1.87(2)	2.7266(17)	175(2)
	O41–H41B...O51	0.85(2)	1.96(2)	2.8089(18)	174(2)
	O51–H51A...O61 <sup>v</sup>	0.82(2)	1.95(2)	2.7453(17)	166(2)
4	O51–H51B...O41 <sup>vi</sup>	0.84(2)	1.93(2)	2.7490(17)	165(2)
	N2–H2A...O31 <sup>vii</sup>	0.86(3)	1.95(3)	2.7990(16)	168(2)
	O41–H41A...O32	0.76(2)	1.99(2)	2.7409(16)	171(2)
	O41–H41B...O22 <sup>viii</sup>	0.85(2)	1.87(2)	2.7155(14)	171(2)

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



**Fig. 1** ORTEP plot (30% probability ellipsoids) showing the molecule structure of the manganese (II) complex of HL<sup>1</sup>



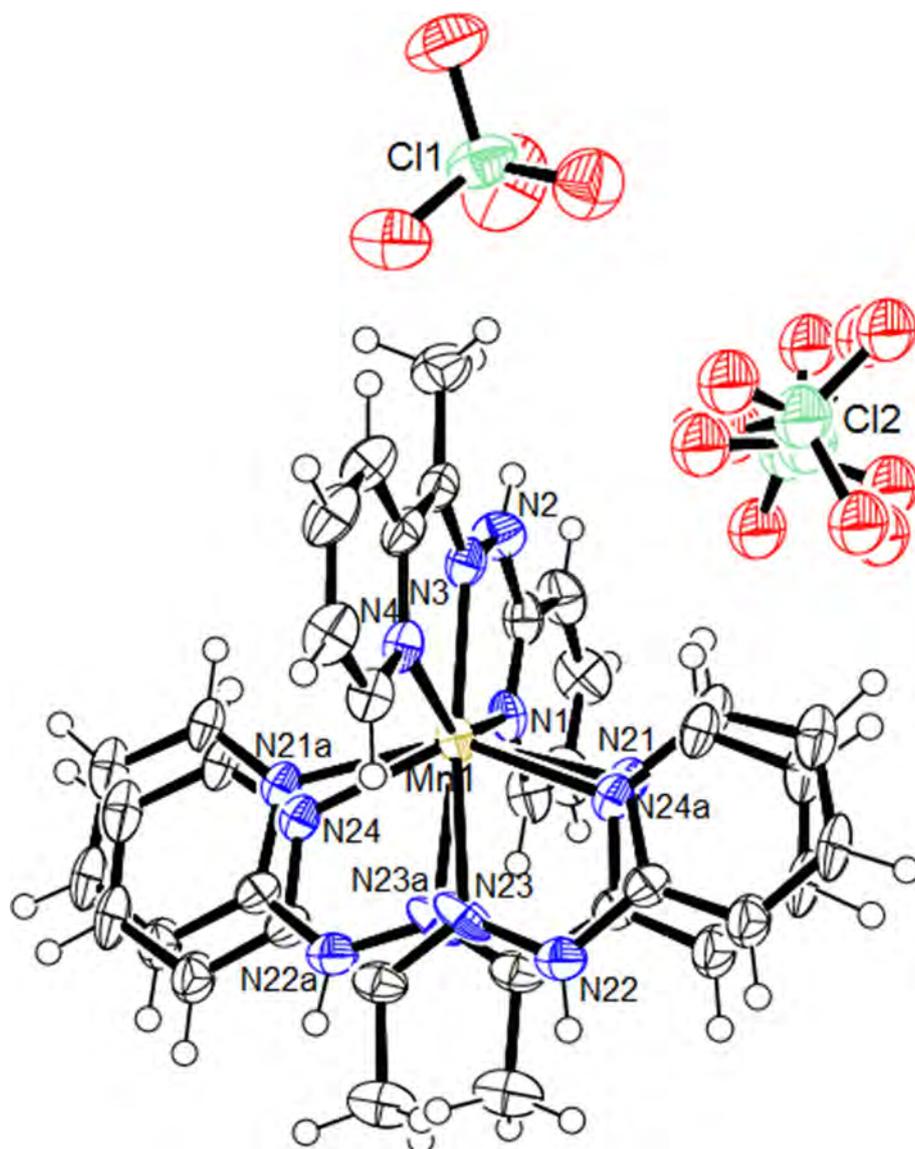
**Fig. 2** ORTEP plot (30% probability ellipsoids) showing the molecule structure of the zinc (II) complex of HL<sup>1</sup>

molecule of complex formed by a manganese (II) atom which is bound to one organic ligand HL<sup>1</sup>, one water molecule and two chloride anions. The ligand acts in tridentate fashion through one azomethine and two nitrogen atoms from pyridine rings. The manganese (II) atom is hexacoordinated, and the geometry around the manganese (II) center is best described as an octahedral polyhedron. The basal plane is occupied by O1, N3, C11 and Cl2 atoms, the apical positions being occupied by the two nitrogen atoms from the pyridine rings. The sum value of the angles in the basal

plan is 359.008° while the angle subtended by the atoms in apical position (N1–Mn–N4 = 141.22(6)°) is considerably different of the ideal value of 180°. The octahedral polyhedron is severely distorted. The distances Mn–N are in the range 2.2461(16)–2.2781(15) Å and are comparable with the values found for analogous complex dichlorido(2,4,6-tri-2-pyridyl-1,3,5-triazine)manganese(II) [42]. The Mn–Cl (Mn–Cl1 = 2.5294(5) and Mn–Cl2 = 2.4132(5) Å) are the longest distances while the shortest distance is Mn–O<sub>water</sub> with 2.2356(14) Å. In this compound, there are intermolecular hydrogen bonds involving, respectively, the OH of one of the coordinated water molecules as donors and the coordinated chloride atoms as acceptor (O2–H1A...Cl1 and O2–H1B...Cl2) (Table 3).

The X-ray structural determination of compound 2 derived from HL<sup>1</sup> reveals a mononuclear neutral zinc (II) complex which crystallizes in the triclinic system with the space group P-1. An ORTEP view of the compound formulated as [Zn(HL<sup>1</sup>)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> is shown in Fig. 2. The complex is built up as a mononuclear zinc (II), and the metal atom is linked to three nitrogen atoms from the organic ligand molecule and to two acetate groups which act in a monodentate fashion. The coordination geometry around the zinc (II) atom is best discussed with the trigonality index. In fact, the Addison index [43]  $\tau = (\beta - \alpha)/60$  where  $\beta$  and  $\alpha$  are the largest values of the bond angles around zinc (II) atom can be used to attribute the geometry of a penta-coordinated metal complex. When the geometry is a perfect square pyramidal  $\tau = 0$  and when  $\tau = 1$ , a perfect trigonal bipyramidal geometry is obtained. In the penta-coordinated environment of the zinc (II) atom in our complex, the  $\tau$  value of 0.352 is indicative of a distorted square pyramidal geometry around the metal center. However, when the modified index suggested by Konno et al. [44],  $\chi = (\beta + \gamma + \delta - 2\alpha)/180$  (which takes into account the other angles  $\beta$  and  $\alpha$  are the largest angles,  $\gamma$  and  $\delta$  are the other angles around the metal centers without the donor atoms defining  $\beta$ ) is used, the  $\chi$  value of 0.750 suggests that the geometry around the zinc (II) atom is a distorted trigonal bipyramid. The equatorial plan is occupied by N3, O21 and O31 with angle values in the close proximity of the ideal value of 120° (N3–Zn–O31 = 120.74(5)°, N3–Zn–O21 = 122.96(4)° and O21–Zn–O31 = 116.14(5)°). The value of the sum of the subtended angles is 359.84°. The apical positions are occupied by N1 and N4 with an angle N1–Zn–N4 = 147.08(5)° severely deviated from the ideal value of 180°. The oxygen atom of the acetate groups is strongly linked to the zinc (II) atom as shown by the short distance values of Zn1–O21 = 1.9714(10) Å and Zn–O31 = 1.9684(10) Å. These values are in accordance with those found for similar complexes in which the acetate group acts in unidentate fashion [45]. The distance Zn–N falls in the range 2.1276(12)–2.1931(12) Å

**Fig. 3** ORTEP plot (30% probability ellipsoids) showing the molecule structure of the manganese (II) complex of HL<sup>2</sup>

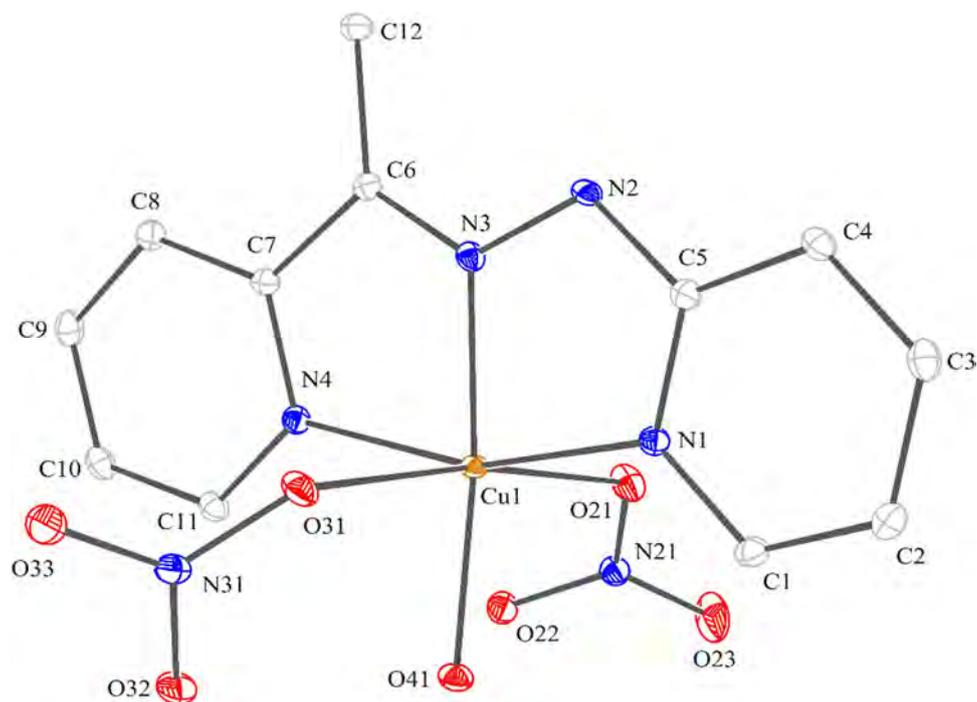


and is comparable with the values found for the complex  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-pyao})_2]$  (4-pyao = pyridine-4-aldoxime; 4-pyamo = pyridine-4-amidoxime [27]. In this compound, there are intermolecular hydrogen bonds involving, respectively, the NH of the hydrazino moiety of the ligand molecule and OH of one of the uncoordinated water molecules as donors and the oxygen atoms of the coordinated acetate group as acceptors (N2-H...O22 and O51-H...O32). Intramolecular hydrogen bonds involving uncoordinated water molecule are also observed (Table 3).

Compound **3** which is formulated as  $[\text{Mn}(\text{HL}^2)_2](\text{ClO}_4)_2$  crystallizes in the monoclinic crystal system with Cc space group. In the asymmetric unit, one discrete mononuclear complex is present with two perchlorate anions. Figure 3 depicts the perspective view of the complex. Selected bond lengths and angles are listed in Table 2. The coordination

polyhedron around the manganese atom is constructed by two neutral ligand molecules HL<sup>2</sup> which acts in tridentate fashion. The manganese (II) atom is coordinated to each of the two HL<sup>2</sup> ligands through three nitrogen donor atoms. The two nitrogen pyridine atoms and the azomethine atom are coordinated to the manganese (II) while the N-H atom of the hydrazino moiety remains uncoordinated. The basal plan is occupied by N1, N4, N21 and N24 while the apical positions are occupied by N3 and N23. The angles in the basal plan N1-Mn-N4 = 142.44(12), N21-Mn-N24 = 139.9(4)° and the angles between the apical atoms N3-Mn-N23 = 173.2(3)° are indicative of a severely distorted octahedral polyhedron around the manganese (II) atom center. This strong distortion can be explained by the formation of five-membered ring which deviates the angle N-Mn-N from 90° to 71°. One of the perchlorate anions

**Fig. 4** ORTEP plot (30% probability ellipsoids) showing the molecule structure of the copper (II) complex of HL<sup>2</sup>



(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) is disordered and was constrained to be tetrahedral with three sites having occupancies of 0.236(3), 0.221(3) and 0.543(2). Both atoms of one of the ligand molecules are disordered with two sites having occupancies of 0.419(4) and 0.581(4). The chain bridging the two pyridine rings in the ligand is disordered. The bond lengths in the bridging chain C–CH=N–NH–C are, respectively, 1.405(12) and 1.44(3) Å for C–C, 1.328(14) and 1.24(4) Å for C=N, 1.37(2) and 1.36(2) Å for N–N and 1.316(9) and 1.326(18) Å for N–C. These bonds are slightly longer than those observed for this ligand in other complexes [27]. This may be related to the disorder detected for this chain.

X-ray diffraction of the copper (II) complex **4** reveals that the compound crystallizes in the monoclinic system with space group of P2<sub>1</sub>/n. The selected bond lengths and angles are listed in Table 2. Figure 4 shows the asymmetric unit which is composed of one copper (II) atom linked in tridentate fashion to the organic ligand via one azomethine and two nitrogen atoms from pyridine rings, one coordinated water molecule and two coordinated nitrates acting as unidentate units. The metal center is hexacoordinated, and the copper (II) atom is in a distorted octahedral environment. The basal plane is occupied by N1, N3, N4 and O41 atoms, the apical positions being occupied by O21 and O31 from the monodentate nitrate ligands. The angles in the basal plane N1–Cu–N3 = 79.87(5)°, N3–Cu–N4 = 79.86(5)°, N4–Cu–O41 = 101.56(5)°, N1–Cu–O41 = 96.66(4)°, N3–Cu–O41 = 165.50(5)°, N1–Cu–N4 = 159.13(5)° and the angles between the apical atoms O21–Cu–O31 = 168.96(4)° are indicative of a severely distorted octahedral polyhedron

around the Cu atom center. The two apical Cu–ONO<sub>2</sub> distances are significantly different (Cu–O21 = 2.2721(10) Å and Cu–O31 = 2.6265(11) Å while the equatorial Cu–N and Cu–OH<sub>2</sub> distances are in the range [1.9513 Å–2.0096 Å]. The axial elongation is due to the Jahn–Teller distortion of the degenerated d<sup>9</sup> electronic ground state. The hard donor site O31–NO<sub>2</sub> is weakly coordinated to the soft copper (II) and can be easily dissociated as observed with the conductance measurement and the infrared spectroscopy. Intramolecular hydrogen bond involving the OH of the coordinated water molecule as donor and an oxygen atom of the coordinated nitrate group as acceptor (O41–H41A...O32) is observed. Intermolecular hydrogen bonds involving the NH of the hydrazine moiety of the ligand as donor and an oxygen atom of the coordinated nitrate group as acceptor (N2–H2A...O31) and the OH of the coordinated water molecule as donor and an oxygen atom of the nitrate group as acceptor (O41–H41B...O22) are also observed (Table 3).

## Conclusion

The mononuclear complexes of the ligand HL<sup>1</sup> and HL<sup>2</sup> derived from 2-hydrazinopyridine are synthesized and characterized. The complexes are characterized by elemental analysis, IR and UV–Vis spectroscopies, magnetic measurements, conductivity study and X-ray diffraction analysis. Both ligands coordinated to transition metal center in tridentate fashion to generate mononuclear complex in each case.

## Compliance with ethical standards

**Conflicts of interest** The authors declare no conflicts of interest regarding the publication of this paper.

## References

- Vigato PA, Tamburini S (2004) *Coord Chem Rev* 248:1717–2128
- Guricová M, Pižl M, Smékal Z, Nádherný L, Čejka J, Eigner V, Hoskovicová I (2018) *Inorg Chim Acta* 477:248–256
- Cao W, Liu Y, Zhang T, Jia J (2018) *Polyhedron* 147:62–68
- Zaltariov M-F, Cazacu M, Avadanei M, Shova S, Balan M, Vornicu N, Vlad A, Dobrov A, Varganici C-D (2015) *Polyhedron* 100:121–131
- Shabbir M, Akhter Z, Ashraf AR, Ismail H, Habib A, Mirza B (2017) *J Mol Struct* 1149:720–726
- Upadhyay KK, Kumar A, Upadhyay S, Mishra PC (2008) *J Mol Struct* 873:5–16
- Yahsi Y, Kara H (2014) *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 127:25–31
- Singh DP, Allam BK, Singh KN, Singh VP (2015) *J Mol Catal Chem* 398:158–163
- Valentová J, Varényi S, Herich P, Baran P, Bilková A, Kožíšek J, Habala L (2018) *Inorg Chim Acta* 480:16–26
- Iftikhar B, Javed K, Khan MSU, Akhter Z, Mirza B, Mckee V (2018) *J Mol Struct* 1155:337–348
- Mahmoud WH, Mahmoud NF, Mohamed GG (2017) *J Organomet Chem* 848:288–301
- Fouda MFR, Abd-Elzaher MM, Abdelsamaia RA, Labib AA (2007) *Appl Organomet Chem* 21:613–625
- Ceyhan G, Köse M, McKee V, Uruş S, Gölcü A, Tümer M (2012) *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 95:382–398
- Neary MC, Parkin G (2016) *Polyhedron* 116:189–196
- Golbedaghi R, Fausto R, Salehzadeh S, Tofani M, Safaraabadi S (2018) *Inorg Chim Acta* 480:27–32
- Abou-Hussein AAA, Linert W (2012) *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 95:596–609
- Egekenze RN, Gultneh Y, Butcher R (2018) *Inorg Chim Acta* 478:232–242
- Carmona-Vargas CC, Aristizábal SL, Belalcázar MI, D'Vries RF, Chaur MN (2019) *Inorg Chim Acta* 487:275–280
- Ly HN, Brook DJR, Oliverio O (2011) *Inorg Chim Acta* 378:115–120
- Lions F, Dance IG, Lewis J (1967) *J Chem Soc A Inorg Phys Theor*. <https://doi.org/10.1039/J19670000565>
- Vecchio-Sadus AM (1995) *Transit Met Chem* 20:38–45
- Chaur MN, Collado D, Lehn J-M (2011) *Chem Eur J* 17:248–258
- Kosobokov MD, Xue T, Vicic DA (2018) *Polyhedron* 155:366–369
- Dunn JG, Edwards DA (1971) *J Chem Soc A Inorg Phys Theor*. <https://doi.org/10.1039/J19710000988>
- Ndiaye-Gueye M, Dieng M, Thiam IE, Sow MM, Gueye-Sylla R, Barry AH, Gaye M, Retailleau P (2017) *Rev Roum Chim* 62:35–41
- Ndiaye-Gueye M, Dieng M, Thiam EI, Lo D, Barry AH, Gaye M, Retailleau P (2017) *South Afr J Chem* 70:8–15
- Gueye NDM, Moussa D, Thiam EI, Barry AH, Gaye M, Retailleau P (2017) *Acta Crystallogr E* 73:1121–1124
- Sarr M, Diop M, Thiam EI, Barry AH, Gaye M, Retailleau P (2018) *Acta Crystallogr E* 74:450–453
- CrysAlisPro 11713934b Rigaku Oxford diffraction 2017
- Sheldrick GM (2015) *Acta Crystallogr A* 71:3–8
- Sheldrick GM (2015) *Acta Crystallogr C* 71:3–8
- Farrugia LJ (1997) *J Appl Crystallogr* 30:565
- Geary WJ (1971) *Coord Chem Rev* 7:81–122
- Chioma F, Ekennia AC, Ibeji CU, Okafor SN, Onwudiwe DC, Osowole AA, Ujam OT (2018) *J Mol Struct* 1163:455–464
- Puchoňová M, Matejová S, Jorík V, Šalitrš I, Švorc L, Mazúr M, Moncol J, Valigura D (2018) *Polyhedron* 151:152–159
- Deacon GB (1980) *Phillips. Coord Chem Rev* 33:227–250
- Deacon GB, Huber F, Phillips RJ (1985) *Inorg Chim Acta* 104:41–45
- Sangeetha S, Murali M (2015) *Inorg Chem Commun* 59:46–49
- Pratihari JL, Mandal P, Brandão P, Mal D, Felix V (2018) *Inorg Chim Acta* 479:221–228
- Diouf O, Sall DG, Gaye ML, Sall AS (2007) *Comptes Rendus Chim* 10:473–481
- Sadhu MH, Kumar SB, Saini JK, Purani SS, Khanna TR (2017) *Inorg Chim Acta* 466:219–227
- Ha K (2010) *Acta Crystallogr E* 66:m262
- Addison AW, Rao TN, Reedijk J, van Rijn J, Verschoor GC (1984) *J Chem Soc Dalton Trans*. <https://doi.org/10.1039/DT9840001349>
- Konno T, Tokuda K, Sakurai J, Okamoto K (2000) *Bull Chem Soc Jpn* 73:2767–2773
- Coropceanu EB, Croitor L, Siminel AV, Fonari MS (2014) *Polyhedron* 75:73–80

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

# UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



## ÉCOLE DOCTORALE : PHYSIQUE, CHIMIE, SCIENCES DE LA TERRE, DE L'UNIVERS ET DE L'INGÉNIEUR FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES (FST)

### THÈSE DE DOCTORAT

**Spécialité :** Chimie Moléculaire      **Option :** Chimie Inorganique

**Nom et prénom(s) du candidat:** DIOP Amar

**Titre de la thèse :** Nouveaux complexes de coordination mononucléaires 3d et hétéronucléaire 3d/K : Synthèse, caractérisation et étude structurale

**Date et lieu de soutenance :** Mercredi 15 janvier 2020      Amphi 4 (FST)

### Membres du jury :

<b>Président :</b>	M. Cheikh Abdoul Khadir DIOP	Professeur	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar
<b>Rapporteurs :</b>	M. Aliou Hamady BARRY	Professeur	Université de Nouakchott de Mauritanie
	M. Farba Bouyagui TAMBOURA	Professeur Ass.	Université Alioune DIOP de Bambey
	M. Ibrahima Elhadji THIAM	Professeur Ass.	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar
<b>Examineurs :</b>	M. Ousmane DIOUF	Professeur	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar
	M. Adama SY	Maître de Conférences	Université Gaston Berger de Saint Louis
<b>Directeur de thèse :</b>	M. Mohamed Lamine GAYE	Professeur	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar

### Résumé :

Ce travail met l'accent sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux ligands organiques polydentates contenant des atomes donneurs (O et N) ainsi que leurs complexes avec des métaux de transition.

Cette thèse compte cinq séries, de complexes de métaux de transition impliquant les ligands  $HL_A$ ,  $HL_B$ ,  $HL_C$ ,  $HL_D$  et  $HL_E$  ainsi qu'un complexe hétéropolynucléaire Ni/K, associées à une base de Schiff hexadentate.

Les ligands tridentates  $HL_A$  et  $HL_B$  ont donné chacun deux complexes et les structures de ces composés sont élucidées par la DRX. L'exploitation des données de la DRX a permis de mettre en exergue les différentes géométries ainsi que la nature des interactions dans les réseaux cristallins.

La troisième série compte quatre (4) complexes associés à un versatile  $HL_C$  qui peut être bidentate ou tridentate. Sa nature tridentate est confirmée par la structure du polymère de zinc tandis que celle bidentate certifiée par les structures proposées.

La quatrième série impliquant la base de Schiff  $HL_D$  est constituée de trois (3) complexes. Les données cristallographiques ont montré que le ligand se lie de deux manières différentes : tridentate avec le complexe pentacoordiné de zinc ou bidentate avec les complexes de cuivre et de nickel. La cinquième série préparée à partir du ligand  $HL_E$  donne trois (3) complexes.

Le dernier complexe hétérotrinucléaire à centre métallique mixte Ni(II) – K(I) que nous avons obtenu à partir d'un ligand de type base de Schiff hexadentate présente une structure très originale. La DRX montre que le métalloligand agit en bischélation sur l'ion potassium à travers ses atomes d'oxygène ce qui induit un centre métallique octacoordiné.

Cette thèse a permis de mettre en lumière la structure cristalline de huit (8) complexes. Les structures ainsi que les données cristallographiques sont exploitées de façon très détaillée.

**Mots clés :** base de Schiff, DRX, complexe, mononucléaire, homonucléaire et hétéronucléaire.