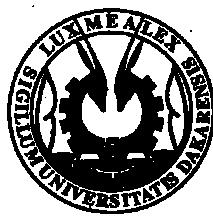


UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR (UCAD)



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

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Département de chimie

Laboratoire de Chimie de Coordination Organique

THESE DE DOCTORAT

Spécialité: Chimie Moléculaire Option : Inorganique

Présentée par :

Daniel TINGUIANO

Titre :



**Complexes de métaux de transition à partir
de nouveaux ligands quinazolinones et de
bases de Schiff.**

Soutenue le 29 juin 2013 devant le jury :

Président : **M. Abdou Salam SALL** Professeur Titulaire Université de Dakar (UCAD)

Rapporteurs : **M. Mamadou SIDIBE** Professeur Titulaire Université de Dakar (UCAD)

M. Ousmane DIOUF Maître de Conférences Université de Dakar (UCAD)

Examinateurs : **M. Samba Yandé DIENG** Maître de Conférences Université de Dakar (UCAD)

M. Aliou Hamady BARRY Maître de Conférences Université de Nouakchott

Directeur de Thèse : **M. Mohamed Lamine GAYE** Professeur Titulaire Université de Dakar (UCAD)

NOTE AUX LECTEURS

Ce document a été numérisé et mis en ligne par la Bibliothèque Centrale de l'Université Cheikh Anta DIOP de DAKAR



Bibliothèque Centrale UCAD

Site Web: www.bu.ucad.sn

Mail: bu@ucad.edu.sn

Tél: +221 33 824 69 81

BP 2006, Dakar Fann - Sénégal

Sommaire

<u>DEDICACE</u>	ix
<u>REMERCIEMENTS</u>	ix
<u>LISTE DES ABREVIATIONS</u>	xii
<u>A. INTRODUCTION</u>	1
<u>B. PARTIE EXPERIMENTALE</u>	5
<u>B.I. PREPARATION DES LIGANDS</u>	6
<u>B.I.1. Synthèse du ligand 2-(pyridin-2-yl)-N-(pyridin-2ylméthylène)éthanamine ou L¹</u>	6
<u>B.I.2. Synthèse du composé 2-aminobenzohydrazide</u>	7
<u>B.I.3. Synthèse du ligand 3-(2-hydroxybenzylidèneamino)-2-(2-hydroxyphényle)-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one ou H₃L²</u>	8
<u>B.I.4. Synthèse du ligand 2-(pyridin-2-yl)-3-(pyridin-2-ylméthylèneamino)-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one ou HL³</u>	9
<u>B.I.5. Synthèse du ligand amino-N'(1-(pyridin-2-yl)ethylidène)benzohydrazide ou H₃L⁴</u>	10
<u>B.II. SYNTHESE DES COMPLEXES</u>	11
<u>B.II.1. Synthèse des complexes avec le ligand L¹</u>	11
<u>B.II.2. Synthèse des complexes avec le ligand H₃L²</u>	11
<u>B.II.3. Synthèse des complexes avec le ligand HL³</u>	12
<u>B.II.4. Synthèse des complexes avec le ligand H₃L⁴</u>	12
<u>C. RESULTATS ET DISCUSSIONS</u>	14
<u>C.I. ETUDE DES LIGANDS</u>	14
<u>C.I.1. Etude du ligand 2-(pyridin-2-yl)-N-(pyridin-2ylméthylène) éthanamine (L¹)</u>	14
<u>C.I.1.1. Etude par spectroscopie infrarouge</u>	14
<u>C.I.1.2. Etude par spectroscopie RMN</u>	15
<u>C.I.2. Etude du ligand 3-(2-hydroxybenzylidèneamino)-2-(2-hydroxyphényle)-2,3-dihydroquinazolin-(1H)-one (H₃L²)</u>	17
<u>C.I.2.1. Etude par spectroscopie infrarouge</u>	17
<u>C.I.2.2. Etude par spectroscopie RMN ¹H du ligand H₃L²</u>	18
<u>C.I.2.3. Etude cristallographique du ligand H₃L²</u>	19
<u>C.I.3. Etude du ligand 2-(pyridin-2-yl)-3-(pyridin-2-ylméthylénamino)-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one (HL³)</u>	24
<u>C.I.3.1. Etude par spectroscopie infrarouge</u>	25
<u>C.I.3.2. Etude par spectroscopie RMN</u>	26
<u>C.I.3.3. Etude cristallographique du ligand HL³</u>	27

<u>C.I.4. Etude du ligand amino-N'(1-(pyridin-2-yl)ethylidène)benzohydrazide.....</u>	32
<u>C.I.4.1. Etude par spectroscopie infrarouge</u>	32
<u>C.I.4.2. Etude par spectroscopie RMN.....</u>	33
<u>C.II. ETUDE DES COMPLEXES</u>	36
<u>C.II.1. Etude des complexes dérivant du ligand L¹</u>	36
<u>C.II.1.1. Eude par spectroscopie infrarouge</u>	36
<u>C.II.1.2. Etude par spectroscopie UV-visible.....</u>	37
<u>C.II.1.3. Etude cristallographique du complexe [Cu(L¹)(SO₄)(H₂O)]·4H₂O.....</u>	37
<u>C.II.1.4. Etude du complexe [Mn(L¹)(Cl)₂]·H₂O.....</u>	44
<u>C.II.2. Etude des complexes dérivant du ligand H₃L².....</u>	49
<u>C.II.2.1. Etude par spectroscopie infrarouge</u>	49
<u>C.II.2.2. Etude par spectroscopie UV-visible.....</u>	54
<u>C.II.2.3. Etude magnétique.....</u>	56
<u>C.II.2.4. Etude conductimétrique</u>	57
<u>C.II.2.5. Structures des complexes</u>	58
<u>C.II.3. Etude des complexes dérivant du ligand HL³</u>	61
<u>C.II.3.1. Etude par spectroscopie infrarouge</u>	61
<u>C.II.3.2. Etude par spectroscopie UV-visible.....</u>	64
<u>C.II.3.3. Etude magnétique.....</u>	65
<u>C.II.3.4. Etude conductimétrique</u>	66
<u>C.II.3.5. Structures des complexes</u>	67
<u>C.II.3.6. Etude cristallographique du complexe [Zn(HL³)(Cl)₂]</u>	70
<u>C.II.4. Etude des complexes dérivant du ligand H₃L⁴</u>	75
<u>C.II.4.1. Etude par spectroscopie infrarouge</u>	75
<u>C.II.4.2. Etude par spectroscopie UV-visible des complexes</u>	79
<u>C.II.4.3. Etude magnétique.....</u>	83
<u>C.II.4.4. Etude conductimétrique</u>	84
<u>C.II.4.5. Structures des complexes</u>	85
<u>C.II.4.6. Etude cristallographique du complexe [Cu₂(H₂L⁴)₂(Cl)₂]·C₃H₆O·H₂O</u>	89
<u>C.II.4.7. Etude cristallographique du complexe [Mn(H₂L⁴)₂]</u>	93
<u>C.II.4.8. Etude cristallographique du complexe [Ni(H₂L⁴)₂]·H₂O·DMF</u>	98
<u>C.II.4.9. Etude cristallographique du complexe {[Cu₂(NO₃)(H₃L⁴)₂]·3NO_{3n}</u>	104
<u>D. CONCLUSION</u>	113
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	115

Liste récapitulative des figures

<u>Figure 1 : Quinazoline et dérivés.....</u>	4
<u>Figure 2 : Spectre infrarouge du ligand L^1</u>	14
<u>Figure 3: Spectre RMN 1H du ligand L^1 dans le chloroforme.</u>	15
<u>Figure 4: Spectre RMN ^{13}C du ligand L^1.....</u>	16
<u>Figure 5: Spectre infrarouge du ligand H_3L^2</u>	17
<u>Figure 6 : Spectre RMN 1H du ligand H_3L^2 dans le DMSO.</u>	19
<u>Figure 7 : Structure cristalline du ligand H_3L^2.</u>	20
<u>Figure 8 : Liaisons hydrogènes intermoléculaires de types D—H...O de huit unités asymétriques du ligand H_3L^2.</u>	21
<u>Figure 9 : Spectre infrarouge du ligand HL^3</u>	25
<u>Figure 10 : Spectre RMN 1H du ligand HL^3 dans le DMSO.</u>	26
<u>Figure 11 : Structure cristalline du ligand HL^3.</u>	28
<u>Figure 12 : ORTEP simplifié du ligand HL^3.</u>	28
<u>Figure 13: Liaisons hydrogènes intermoléculaires de types D—H...O de quatre unités asymétriques.</u>	29
<u>Figure 14: Spectre IR du ligand H_3L^4</u>	32
<u>Figure 15 : Spectre RMN 1H du ligand H_3L^4 dans le chloroforme.</u>	33
<u>Figure 16 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_3L^4 dans le chloroforme</u>	34
<u>Figure 17: Spectre DEPT 135° du ligand H_3L^4</u>	35
<u>Figure 18 : Spectre IR du complexe $[Cu(L^1)(SO_4)(H_2O)]\cdot 4H_2O$.....</u>	36
<u>Figure 19 : Spectre UV-visible du complexe $[Cu(L^1)(SO_4)(H_2O)]\cdot 4H_2O$</u>	37
<u>Figure 20 : La géométrie octaédrique du complexe de $[Cu(L^1)(SO_4)(H_2O)]\cdot 4H_2O$</u>	39
<u>Figure 21: Structure cristalline du complexe $[Cu(L^1)(SO_4)(H_2O)]\cdot 4H_2O$</u>	40
<u>Figure 22 : Liaisons hydrogènes intermoléculaires de types D—H...O de six unités asymétriques du complexe $[Cu(L^1)(SO_4)(H_2O)]\cdot 4H_2O$</u>	40
<u>Figure 23: La maille cristalline du complexe $[Cu(L^1)(SO_4)(H_2O)]\cdot 4H_2O$</u>	41
<u>Figure 24 : Structure cristalline du complexe $[Mn(L^1)_2(Cl)_2]\cdot H_2O$</u>	45
<u>Figure 25 : Liaisons hydrogènes intra. et intermoléculaires de type D—H...O de deux unités asymétriques.....</u>	45
<u>Figure 26 : Spectre IR du complexe $[Cu_2(H_2L^2)_2(Cl)_2]$.....</u>	49
<u>Figure 27 : Spectre IR du complexe $[Mn(H_2L^2)_2]$</u>	50
<u>Figure 28: Spectre IR du complexe $[Co(H_2L^2)(Cl)]$.....</u>	50
<u>Figure 29 : Spectre IR du complexe $[Cu_2(H_2L^2)_2(NO_3)]\cdot NO_3$</u>	51
<u>Figure 30: Spectre IR du complexe $[Fe(H_2L^2)_2]\cdot Cl$</u>	51
<u>Figure 31 : Spectre IR du complexe $[Co_2(H_2L^2)_2(NO_3)]\cdot NO_3\cdot H_2O$</u>	52
<u>Figure 32: Spectre UV-visible du complexe $[Fe(H_2L^2)_2]\cdot Cl$</u>	54
<u>Figure 33: Spectre UV-visible du complexe $[Ni(H_2L^2)_2]$</u>	54
<u>Figure 34: Spectre UV-visible du complexe $[Cu_2(H_2L^2)_2(NO_3)]\cdot NO_3$.....</u>	55
<u>Figure 35 : Spectre IR du complexe $[Mn(HL^3)_2]\cdot 2Cl$.....</u>	61
<u>Figure 36 : Spectre IR du complexe $[Fe(HL^3)(Cl)_2]\cdot Cl$</u>	62
<u>Figure 37 : Spectre IR du complexe $[Zn(HL^3)(Cl)_2]$.....</u>	62

<u>Figure 38: Spectre IR du complexe $[Cu(HL^3)(NO_3)] \cdot NO_3 \cdot H_2O$</u>	63
<u>Figure 39 : Spectre UV-visible du complexe $[Cu(HL^3)(NO_3)] \cdot NO_3 \cdot H_2O$</u>	65
<u>Figure 40 : Structure cristalline du complexe $[Zn(HL^3)(Cl)_2]$</u>	71
<u>Figure 41 : Liaisons hydrogènes intermoléculaires de types C—H···Cl et C—H···O de quatre unités asymétriques du complexe $[Zn(HL^3)(Cl)_2]$</u>	71
<u>Figure 42 : La maille cristalline du complexe $[Zn(HL^3)(Cl)_2]$ stabilisée par les liaisons hydrogènes.</u>	72
<u>Figure 43 : Spectre IR du complexe $[Mn(H_2L^4)_2] \cdot H_2O$</u>	75
<u>Figure 44: Spectre IR du complexe $[Co(H_2L^4)_2] \cdot H_2O$</u>	75
<u>Figure 45 : Spectre IR du complexe $[Fe(H_2L^4)_2] \cdot Cl$</u>	76
<u>Figure 46 : Spectre IR du complexe $[Ni(H_2L^4)_2] \cdot H_2O \cdot DMF$</u>	76
<u>Figure 47: Spectre IR du complexe $[Co(H_2L^4)(NO_3)(H_2O)] \cdot NO_3$</u>	76
<u>Figure 48: Spectre IR du complexe $\{[Cu_2(NO_3)(H_3L^4)_2] \cdot 3NO_3\}_n$</u>	77
<u>Figure 49: Spectre UV-visible du complexe $[Cu_2(H_2L^4)_2(Cl)_2] \cdot C_3H_6O \cdot H_2O$</u>	79
<u>Figure 50: Spectre UV-visible du complexe $[Co(H_2L^4)_2] \cdot H_2O$</u>	79
<u>Figure 51: Spectre UV-visible du complexe $[Fe(H_2L^4)_2] \cdot Cl$</u>	80
<u>Figure 52: Spectre UV-visible du complexe $[Ni(H_2L^4)_2] \cdot H_2O \cdot DMF$</u>	80
<u>Figure 53 : Spectre UV-visible du complexe $[Cu_2(H_2L^4)_2(OAc)_2]$</u>	80
<u>Figure 54: Spectre UV-visible du complexe $[Co^{III}(H_2L^4)(NO_3)(H_2O)] \cdot NO_3$</u>	81
<u>Figure 55 : Spectre UV-visible du complexe $\{[Cu_2(NO_3)(H_3L^4)_2] \cdot 3NO_3\}_n$</u>	81
<u>Figure 56 : Structure cristalline du complexe $[Cu_2(H_2L^4)_2(Cl)_2] \cdot C_3H_6O \cdot H_2O$</u>	91
<u>Figure 57 : Liaisons hydrogènes intra. et intermoléculaires de types D—H···O de deux unités asymétriques du complexe $[Cu_2(H_2L^4)_2(Cl)_2] \cdot C_3H_6O \cdot H_2O$</u>	91
<u>Figure 58: Structure cristalline du complexe $[Mn(H_2L^4)_2]$</u>	95
<u>Figure 59: Liaisons hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires de types D—H···O de deux unités asymétriques du complexe $[Mn(H_2L^4)_2]$</u>	95
<u>Figure 60 : La maille cristalline du complexe $[Mn(H_2L^4)_2]$ stabilisée par les liaisons hydrogènes....</u>	96
<u>Figure 61 : Structure cristalline du complexe $[Ni(H_2L^4)_2] \cdot H_2O \cdot DMF$</u>	100
<u>Figure 62 : Liaisons hydrogènes intra. et intermoléculaires de types D—H···O de deux unités asymétriques du complexe $[Ni(H_2L^4)_2] \cdot H_2O \cdot DMF$</u>	100
<u>Figure 63 : La maille cristalline du complexe $[Ni(H_2L^4)_2] \cdot H_2O \cdot DMF$ stabilisée par les liaisons hydrogènes.</u>	101
<u>Figure 64: Structure cristalline du complexe polymère $\{[Cu_2(NO_3)(H_3L^4)_2] \cdot 3NO_3\}_n$</u>	106
<u>Figure 65 : Structure cristalline du complexe polymère $\{[Cu_2(NO_3)(H_3L^4)_2] \cdot 3NO_3\}_n$</u>	107
<u>Figure 66: Liaisons hydrogènes intramoléculaires de type D—H···O du complexe $\{[Cu_2(NO_3)(H_3L^4)_2] \cdot 3NO_3\}_n$</u>	107
<u>Figure 67 : Liaisons hydrogènes intermoléculaires de type D—H···O du complexe $\{[Cu_2(NO_3)(H_3L^4)_2] \cdot 3NO_3\}_n$</u>	108
<u>Figure 68 : La maille cristalline du complexe polymère $\{[Cu_2(NO_3)(H_3L^4)_2] \cdot 3NO_3\}_n$ stabilisée par les liaisons hydrogènes.</u>	108

Liste récapitulative des tableaux

<u>Tableau 1 : Produits chimiques utilisés au cours de la recherche et leurs origines</u>	5
<u>Tableau 2: Température de fusion, couleur et rendement des complexes du ligand L¹</u>	11
<u>Tableau 3 : Température de fusion, couleur et rendement des complexes du ligand H₃L².....</u>	11
<u>Tableau 4 : Température de fusion, couleur et rendement des complexes du ligand HL³.....</u>	12
<u>Tableau 5 : Température de fusion, couleur et rendement des complexes du ligand H₃L⁴.....</u>	13
<u>Tableau 6 : Attribution des signaux du spectre de RMN ¹H du ligand L¹</u>	16
<u>Tableau 7 : Attribution des signaux du spectre de RMN ¹³C du ligand L¹</u>	17
<u>Tableau 8 : Attribution des signaux du spectre de RMN ¹H du ligand H₃L².....</u>	18
<u>Tableau 9 : Données cristallographiques du ligand H₃L²</u>	21
<u>Tableau 10 : Quelques longueurs de liaisons en (Å) et angles en (°) du ligand H₃L²</u>	22
<u>Tableau 11 : Attribution des signaux du spectre de RMN ¹H du ligand HL³</u>	27
<u>Tableau 12 : Données cristallographiques du ligand HL³</u>	29
<u>Tableau 13 : Quelques longueurs de liaisons entre atomes du ligand en (Å).....</u>	30
<u>Tableau 14 : Quelques angles de liaisons en (°)</u>	30
<u>Tableau 15: Attribution des signaux du spectre de RMN ¹H du ligand HL³</u>	34
<u>Tableau 16 : Attribution des signaux du spectre de RMN ¹³C du ligand H₃L⁴.....</u>	35
<u>Tableau 17 : Données cristallographiques du complexe [Cu(L¹)(SO₄)(H₂O)]·4H₂O</u>	41
<u>Tableau 18 : Longueurs en (Å) et angles en (°) des liaisons du complexe [Cu(L¹)(SO₄)(H₂O)]·4H₂O</u>	42
<u>Tableau 19 : Données cristallographiques du complexe de [Mn(L¹)(Cl)₂]·H₂O</u>	46
<u>Tableau 20 : Longueurs de liaisons en (Å) et angles interatomique en (°) du complexe [Mn(L¹)(Cl)₂]·H₂O</u>	47
<u>Tableau 21: Données IR (cm⁻¹) des complexes relevant du ligand H₃L²</u>	52
<u>Tableau 22 : Données magnétiques des complexes du ligand H₃L²</u>	56
<u>Tableau 23 : Résultats des mesures conductimétriques des complexes du ligand H₃L²</u>	57
<u>Tableau 24 : Données IR (cm⁻¹) des complexes dérivant du ligand HL³</u>	64
<u>Tableau 25: Données magnétiques des complexes du ligand HL³</u>	65
<u>Tableau 26: Résultats des mesures conductimétriques des complexes du ligand HL³</u>	66
<u>Tableau 27: Données cristallographiques du complexe [Zn(HL³)(Cl)₂].</u>	72
<u>Tableau 28: Quelques longueurs de liaisons en (Å) et angles en (°) pour le complexe [Zn(HL³)(Cl)₂] ..</u>	73
<u>Tableau 29: Données IR (cm⁻¹) des complexes du ligand H₃L⁴</u>	78
<u>Tableau 30 : Données IR (cm⁻¹) des complexes à base d'ions nitrates du ligand H₃L⁴.</u>	79
<u>Tableau 31 : Données UV-visibles à l'état solide des complexes du ligand H₃L⁴</u>	82
<u>Tableau 32 : Données magnétiques des complexes du ligand H₃L⁴</u>	83
<u>Tableau 33: Résultats des mesures conductimétriques des complexes du ligand H₃L⁴</u>	84
<u>Tableau 34 : Données cristallographiques du complexe [Cu₂(H₂L⁴)₂(Cl)₂]·C₃H₆O·H₂O</u>	91
<u>Tableau 35 : Quelques longueurs de liaisons sélectionnées en (Å) et angles en (°) du complexe [Cu₂(H₂L⁴)₂(Cl)₂]·C₃H₆O·H₂O.....</u>	92
<u>Tableau 36: Données cristallographiques du complexe [Mn(H₂L⁴)₂]</u>	96
<u>Tableau 37 : Quelques longueurs de liaisons en (Å) et angles en (°) du complexe [Mn(HL⁴)₂]</u>	97
<u>Tableau 38: Données cristallographiques du complexe [Ni(H₂L⁴)₂]·H₂O·DMF</u>	101

<u>Tableau 39 : Quelques longueurs de liaisons en (Å) et angles en (°) du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}]$</u>	102
<u>Tableau 40 : Données cristallographiques du complexe $\{\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_3\text{L}^4)_2\} \cdot 3\text{NO}_3$</u>	109
<u>Tableau 41 : Quelques longueurs de liaisons sélectionnées en (Å) et angles en (°) du complexe $\{\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_3\text{L}^4)_2\} \cdot 3\text{NO}_3$</u>	109

Liste récapitulative des schémas

<u>Schéma 1: Structure du ligand L¹</u>	14
<u>Schéma 2: Structure du ligand H₃L²</u>	17
<u>Schéma 3: Structure du ligand HL³</u>	24
<u>Schéma 4 : Structure du ligand H₃L⁴</u>	32
<u>Schéma 5 : Structure proposée pour le complexe [Cu₂(H₂L²)₂(Cl)₂]</u>	58
<u>Schéma 6 : Structure proposée pour les complexes [M(H₂L²)₂] (M= Mn, Ni)</u>	59
<u>Schéma 7 : Structure proposée du complexe [Co(H₂L²)Cl]</u>	59
<u>Schéma 8 : Structure proposée pour le complexe [Fe(H₂L²)₂]·Cl</u>	60
<u>Schéma 9 : Structure proposée pour le complexe [Co₂(H₂L²)₂(NO₃)]₂·NO₃·H₂O</u>	60
<u>Schéma 10: Structure proposée pour le complexe [Cu₂(H₂L²)₂(NO₃)]₂·NO₃</u>	61
<u>Schéma 11 : Structure proposée du complexe [Cu₂(HL³)₂(Cl)₂]₂·2Cl</u>	68
<u>Schéma 12 : Structure proposée du complexe [Cu(HL³)(NO₃)]₂·NO₃·H₂O</u>	68
<u>Schéma 13 : Structure proposée du complexe [Mn(HL³)₂]₂·2Cl</u>	68
<u>Schéma 14 : Structure proposée du complexe [Co(HL³)(Cl)]·Cl</u>	69
<u>Schéma 15: Structure proposée du complexe [Fe(HL³)(Cl)₂]₂·Cl</u>	69
<u>Schéma 16: Structure du complexe [Zn(HL³)(Cl)₂]₂</u>	69
<u>Schéma 17 : Structures proposées des complexes [M(H₂L⁴)₂]_n·H₂O, (M = Mn et Co; n=0 et pour M=Ni, n=1)</u>	86
<u>Schéma 18 : Structure proposée du complexe [Zn(H₂L⁴)₂]_n</u>	87
<u>Schéma 19 : Structure du complexe [Cu₂(Cl)₂(H₂L⁴)₂]_n</u>	87
<u>Schéma 20 : Structure proposée du complexe [Fe(H₂L⁴)₂]_n·Cl</u>	87
<u>Schéma 21: Structure proposée du complexe [Co^{III}(H₂L⁴)(NO₃)(H₂O)]_n·NO₃</u>	88
<u>Schéma 22 : Structure proposée du complexe [Cu₂(H₂L⁴)₂(OAc)₂]_n</u>	88
<u>Schéma 23 : Structure du complexe polymère {[Cu₂(NO₃)(H₃L⁴)₂]_n·3NO₃}</u>	89

DEDICACE

Je dédie ce travail :

- ❖ **A feu mon père Fara Gbamoye TINGUIANO pour m'avoir scolarisé,**
- ❖ **A mon grand frère Jules Wottio TINGUIANO qui a eu la lourde charge de m'élever et de s'occuper de mes études,**
- ❖ **A mon épouse Kondia DIAWARA pour m'avoir soutenu et encouragé à suivre cette formation,**
- ❖ **A son excellence Georges Gandhi Faraguet TOUNKARA ancien Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique qui, sans son soutien inestimable, je n'aurai pas pu commencer cette formation,**
- ❖ **A toute ma famille pour son soutien inestimable,**
- ❖ **A mes frères et amis Prosper Saa KAMANO et Alexis Tamba KOUNDOUNO pour leur soutien moral inestimable,**
- ❖ **A mes collègues professeurs de l'université guinéenne pour lesquels le perfectionnement reste à ce jour un rêve.**

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été entièrement réalisé au Laboratoire de Chimie de Coordination Organique du Département de Chimie de l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar, sous la direction du professeur Mohamed Lamine GAYE. Je tiens tout d'abord à le remercier pour m'avoir accueilli dans son équipe de chercheurs avec beaucoup de bienveillance. Je le remercie pour sa grande disponibilité et pour m'avoir accordé sa

confiance en m'ayant permis de travailler avec une grande liberté dans le cadre de cette recherche que nous avons menée ensemble. Au-delà de tout ce qu'il m'a apporté en chimie, je lui suis aussi très reconnaissant sur le plan humain. A cette occasion, je lui exprime toute ma gratitude et toute ma reconnaissance pour m'avoir permis de vivre pleinement ma passion de chercheur et prie Dieu pour qu'il lui accorde longue vie. Amen

Je remercie vivement Monsieur Abdou Salam SALL, ancien Recteur et Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de l'université Cheikh Anta DIOP de Dakar pour avoir accepté avec beaucoup de plaisir de présider le jury de soutenance de cette thèse malgré ses occupations.

Je remercie également Messieurs Mamadou SIDIBE et Ousmane DIOUF respectivement Professeur Titulaire et Maître de Conférences à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar, pour avoir bien voulu accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs

Je remercie très sincèrement Monsieur Samba DIENG, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar et Monsieur Aliou Hamady BARRY Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de l'Université de Nouakchott pour leur collaboration, leur souci de voir réussir ce travail et pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je remercie vivement la Direction Générale de l'Institut Supérieur des Sciences de l'Education de Guinée (ISSEG) Lambanyi, pour avoir accepté de financer cette formation.

Je remercie toute l'équipe du laboratoire de chimie de coordination organique : Ousmane DIOUF, Mayoro DIOP, Moussa DIENG, Farba TAMBOURA, Ibrahima El Hadj THIAM, Massène SENE, Alioune FALL, Madina Diallo Bâ, Adama SY, Oumar SY pour leur amitié, leur fraternité et leur franche collaboration.

Je remercie également tous mes collègues doctorants de l'équipe: Pape Aly GAYE, Mouhamadou Moustapha SOW (mes premiers guides), Cheikh Hamidou KANE, Alioune DIOUF, Abdoulaye DRAME, Djibril DIOUF, Modou LO, Djibril LO et Madame Fama FALL. Grâce à vous tous, le laboratoire est devenu pour moi un lieu de partage et de convivialité. Les souvenirs des bons moments passés ensemble resteront gravés dans ma mémoire. Soyez assuré de mon amitié et de ma sympathie éternelles.

Je remercie vivement une fois de plus El Hadji Ibrahima THIAM “Mon Sous Boss“, Mouhamadou Moustapha SOW et Alioune FALL pour leur grande disponibilité, leur esprit d’équipe et leur intervention efficace en faveur de l’analyse à temps de mes échantillons.

J’exprime ma parfaite reconnaissance à Monsieur Pascal RETAILLEAU du Service de Cristallochimie de l’Université de Paris 11 qui a effectué la diffraction au rayon-X de la plupart de nos structures cristallines pour sa grande disponibilité.

Je saisir cette occasion qui m’est offerte pour remercier également tous les travailleurs de la Faculté des Sciences et Techniques de l’UCAD: Enseignants, Responsables administratifs, Secrétaires, techniciens et ouvriers qui ont tous contribué à faciliter mon travail par leur aide et leur sympathie.

Je remercie Madame Habsatou TALL du laboratoire d’analyse et de traitement des eaux usées de l’IFAN pour son accueil et l’aide précieuse qu’elle m’a apporté au cours de ce travail.

Je n’oublie pas d’associer à mes remerciements, la famille d’El Hadj Mbaye N’DIAYE basée à la Gueule Tapée quartier ancien de Dakar, qui a su rendre mon séjour très agréable à travers son accueil et son hospitalité permanente.

LISTE DES ABREVIATIONS

IR : infrarouge

UV : ultraviolet

RMN : résonance magnétique nucléaire

Ar : Aromatique

ν : Vibration de valence (stretching)

δ : Déplacement chimique

s : singulet

d : doublet

t : triplet

m : multiplet

P. F. : point de fusion

M : masse molaire (g/mol)

OAc : acétate

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

EtOH : Ethanol

MeOH : Méthanol

T : Température

DMF : Diméthylformamide

A. INTRODUCTION

L'histoire de la chimie de coordination débute dans la période 1885-1910, avec les travaux d'Alfred Werner (prix Nobel de chimie 1913). Avant la contribution de ce savant, ce domaine de la chimie n'avait pas pu être décrit de façon satisfaisante parce que renfermant à l'époque une difficulté conceptuelle [1-6]. Werner s'est distingué parmi ses contemporains pour avoir réussi à jeter les bases d'une nouvelle spécialité de la chimie. La chimie biomimétique moderne s'est développée avec la découverte des composés métallobiomolécules [7] qui sont des composés.

La chimie de coordination étudie les espèces moléculaires appelées complexes résultant de la fixation par le ligand des cations métalliques. Les complexes mono et polynucléaires des métaux de transition ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche.

Elle est à l'origine de la chimie organométallique ainsi que de la chimie bio-organique et bio-inorganique. Les composés complexes interviennent par exemple dans la chlorophylle, permettant de convertir la lumière. On les retrouve dans l'hémoglobine, qui permet le transport du dioxygène dans le sang.

Les ligands sont souvent des molécules organiques possédant des atomes donneurs d'électrons au sens de Lewis. Ils sont mono ou polydentates s'ils disposent d'un ou de plusieurs sites de coordination pouvant se lier à un ou plusieurs cations métalliques ; on dit qu'ils sont mono ou polynucléants [7].

Une grande part de la recherche actuelle en chimie est centrée sur l'étude de la structure, des propriétés et des utilisations des composés complexes, à cause de leur importante intervention dans beaucoup de réactions biologiques [8, 9]. Ils sont utilisés en analyse [10-13] et en catalyse [14-15]. On les étudie également pour les utiliser dans les produits pharmaceutiques [16-26].

Les métaux de transition sont indispensables à la vie. Ils forment la partie active de beaucoup de molécules naturelles. Ils sont présents dans de nombreux enzymes comme la tyrosinase [27, 28] ; l'hémocyanine [29, 30] ; la laccase [31, 32]; le cérélaplasmine [33, 34] et l'oxyde d'ascorbat [35, 36].

Ils sont d'excellents acides de Lewis qui forment des liaisons covalentes de coordination avec des molécules ou des ions qui peuvent se comporter comme des bases de Lewis.

La vitamine B₁₂ et l'hémoglobine, par exemple sont toutes des composés de coordination; le premier est un complexe du cobalt alors que le deuxième, un complexe du fer. Il y a aussi la chlorophylle qui est une molécule analogue à celle de l'hémoglobine, où l'atome de fer est remplacé par un atome de magnésium ce qui lui confère sa couleur verte [37].

On remarque de même que les limules (animaux marins) à la différence des autres êtres vivants, possèdent un sang bleu, car le transporteur d'oxygène de leur sang est l'hémocyanine, un complexe de cuivre (II).

La vitamine B₁₂ fut découverte comme un facteur antipernicieux de l'anémie depuis plus de quatre décennies. Elle est intéressante de par son métabolisme dans la synthèse de l'ADN chez l'homme et chez l'animal [38]. La structure du complexe de cobalt a été caractérisée par la diffraction aux rayons-X [39, 40].

La nature chélataente du ligand de la corrine inclut des propriétés considérables dans le domaine de la chimie de coordination: les dérivés de la vitamine B₁₂ représentaient les seuls exemples de complexes de cobalt cinétiquement labiles. Les analyses de ce type de modèle par la chimie de coordination sont d'une utilité particulière [41].

Il y a environ 40 ans que le coenzyme de la vitamine B₁₂ l'adénosylcobalamine fut isolée pour la première fois à partir de sources naturelles par *Barker et Coll.*[42] et sa nature organométallique fut découverte par des analyses à la diffraction aux rayons-X [39, 40]. Les synthèses partielles du coenzyme méthylcobalamine et de plusieurs autres dérivés organométalliques de la vitamine B₁₂ ont été rapidement développées [43].

Comme on le constate, la chimie des complexes des métaux de transition aussi, a connu ses premières applications en biologie avec la découverte des métallo-biomolécules [44-47]. Les métallobiomolécules sont des composés biologiquement actifs tels que les enzymes et les protéines [48-59]. Le rôle de ces espèces multi-métalliques est bien connu en catalyse enzymatique et chimique. Elle a connu un développement spectaculaire avec des applications industrielles et technologiques [60-64]. L'étude des sites actifs des

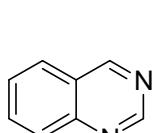
métalloproteines et la synthèse des composants moléculaires adaptés au traitement de l'information [65, 66] sont autant de domaines en voie d'exploitation.

Dans cette perspective de recherche, les ligands polydentates bioactifs pouvant contenir un ou plusieurs ions métalliques homo, hétéronucléaires ont été étudiés au sein de notre laboratoire et ont fait l'objet de plusieurs dizaines de publications parues dans des revues internationales.

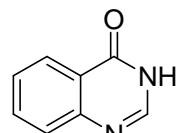
Une étude récente des ligands considérés comme étant des bases de Schiff contenant différents atomes donneurs (comme N,O,S..) montre une large activité biologique. Ils sont d'un intérêt particulier en raison de la variété des moyens par lesquels, ils peuvent se lier à des ions métalliques de transition. Il est connu que la combinaison de ces ions métalliques liés à ces ligands biologiquement actifs peut accroître leur activité [67-71].

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 [72], antifongiques [73-77], anti VIH [78], antiviraux et anticancéreux [79], antimicrobiennes [80-85] et antibactériennes [86].

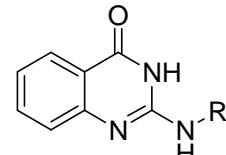
Une autre famille de composés biologiquement actifs, les 4(3H)-quinazolinones qui sont des hétérocycles appartenant à la famille des quinazolines feront aussi l'objet de notre recherche. Le squelette quinazoline (figure 1) composé de deux cycles accolés, une pyridine et un benzène, est retrouvé dans de nombreuses molécules biologiquement actives [87-103]. Depuis de nombreuses années, cette famille de molécules suscite l'intérêt des chimistes organiciens tant pour leurs propriétés physico-chimiques que pour leurs propriétés biologiques. Ainsi les 4(3H)-quinazolinones, auxquels nous nous intéressons plus particulièrement dans ce travail de recherche peuvent présenter des propriétés antitumorales (inhibiteurs de thymidylate synthase) [87, 88], antifongiques [89, 92], anti HIV [93, 94], des effets antihypertenseurs [95-99] anti-cancer [100, 101], anti-bactérien [102], ou des activités dopaminergiques [103].



Quinazoline



4(3H)-quinazolinone



2-alkylamino-4(3H)-quinazolinone

Figure 1 : Quinazoline et dérivés

En outre, les quinazoline -4 (3 H)-ones une fois substitués peuvent jouer un rôle central dans l'activité anti-inflammatoire [104]. Le chlorure d'amantadine de (1- chlorure d'adamantanamine, Symmetrel) a été le premier adamantane dérivé introduit dans la médecine comme une thérapie efficace [105-107] contre les virus de la grippe A asiatique. Parmi les divers substituants qui manifestent un intérêt croissant, il y a les Thiazolidinones qui sont réputés pour diverses activités biologiques, comme antimicrobiens [108], anti-inflammatoire [109], analgésique [110, 111], antibactérienne, antifongique [112-120], anticancéreux [121], ou anti-VIH [122]. Les Thiazolidine-4-ones également trouvé dans la nature, ainsi que l'acide actithiazique [(-)-2-(5-carboxypentyl) thiazolidine-4-one] isolé des souches de *Streptomyces* montrent une activité *in vitro* hautement spécifique contre *Mycobacterium tuberculosis* [123, 124].

Comme nous le constatons, il est prouvé à suffisance qu'il existe, un grand nombre d'articles et de brevets portant sur la synthèse et l'application des quinazolinones [125]. Une grande quantité d'activités de recherche a été menée pour synthétiser de nouveaux dérivés de quinazoline-4(3H)-ones ayant des activités biologiques différentes. Au regard de l'intérêt biologique accordé à cette famille de composés, nombreux sont des articles de chercheurs entre autres [126, 127] qui recommandent la synthèse et la caractérisation de nouveaux quinazoline-4(3 H)-ones.

L'objectif principal de ce travail est de synthétiser majoritairement des ligands dérivés des noyaux pyridines, quinazolinones et leurs complexes correspondant avec les métaux de transition et la détermination de certaines de leurs propriétés physiques.

Au cours de ce travail, nous utilisons une seule méthode pour synthétiser les complexes qui consiste à préparer d'abord les ligands. On fait ensuite réagir ces ligands obtenus avec les sels des métaux de transition dans des solvants appropriés.

Dans le cadre de ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé quatre nouveaux ligands. Ce sont :

- ✓ 2-(pyridin-2-yl)-N-(pyridin-2ylméthylène)éthanamine (L^1)
- ✓ 3-(2-hydroxybenzylidèneamino)-2-(2-hydroxyphenyl)-2,3-dihydroquinazolin-1H-one (H_3L^2)
- ✓ -2-(pyridin-2-yl)-3-(pyridin-2-ylméthylèneamino)-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one (HL^3).

✓ -amino-N'(1-(pyridin-2-yl)ethylidène)benzohydrazide (H_3L^4).

A partir de ces ligands, nous préparons des complexes mononucléaires, binucléaires et des polymères avec des métaux de transition.

Les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des composés synthétisés sont : la spectrométrie infrarouge, la Résonance Magnétique Nucléaire du 1H et ^{13}C , les mesures de susceptibilités magnétiques, l'UV-visible, la conductimétrie et la diffraction aux rayons X [128].

B. PARTIE EXPERIMENTALE

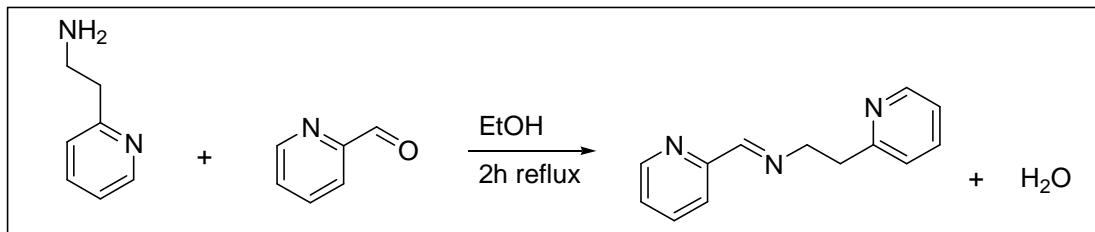
Tableau 1 : Produits chimiques utilisés au cours de la recherche et leurs origines

N°	Nom du produit	Origine
1	2-aminobenzoate méthyle	Aldrich
2	2-pyridincarboxaldéhyde	Aldrich
3	Hydrazine monohydraté	Aldrich
4	Méthanol	Aldrich
5	Salicylaldéhyde	Aldrich
6	Hydroxyde de lithium hydraté	Aldrich
7	2-(pyridin-2-yl)éthanamine	Aldrich
8	Diméthylformamide	Aldrich

9	2-aminobenzohydrazide	Aldrich
10	2-acétylpyridine	Aldrich
11	Chlorure de cuivre (II) dihydraté	RIEDEL
12	Sulfate de cuivre (II) pentahydraté	LABOSI
13	Nitrate de cuivre (II) trihydraté	PROLABO
14	Acétate de cuivre (II) monohydraté	PROLABO
15	Chlorure de manganèse tétrahydraté	PROLABO
16	Chlorure de cobalt hexahydraté	JANSSEN
17	Nitrate de cobalt hexahydraté	Aldrich
18	Chlorure de nickel hexahydraté	Aldrich
19	Chlorure de zinc anhydre	Aldrich
20	Chlorure de fer (III) anhydre	LABOS
21	Ethanol absolu	PROLABO
22	Ethanol 96%	PROLABO
23	Acide sulfurique	PROLABO
24	chloroforme	Aldrich

B.I. PREPARATION DES LIGANDS

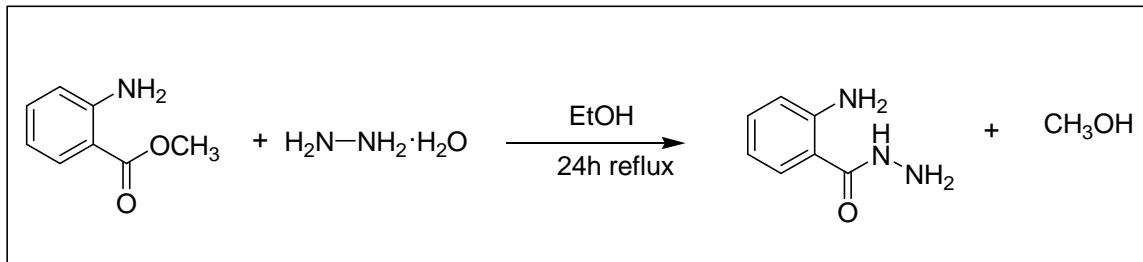
B.I.1. Synthèse du ligand 2-(pyridin-2-yl)-N-(pyridin-2ylméthylène)éthanamine ou L¹



Mode opératoire :

Mélanger dans un ballon contenant 30 mL d'éthanol absolu, 0,9162 g (7,499 mmol) du 2-pyridyn-2-yléthanamine et 0,8033 g (7,499 mmol) de 2-pyridinecarboxaldéhyde. Chauffer à reflux pendant deux heures puis faire évaporer l'éthanol à sec avec l'évaporateur rotatif. Le liquide de couleur rougeâtre obtenu représentant le ligand a pour rendement 94,73%.

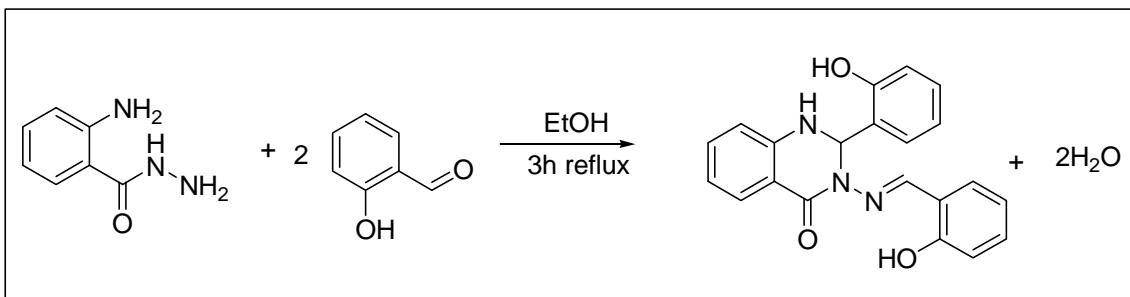
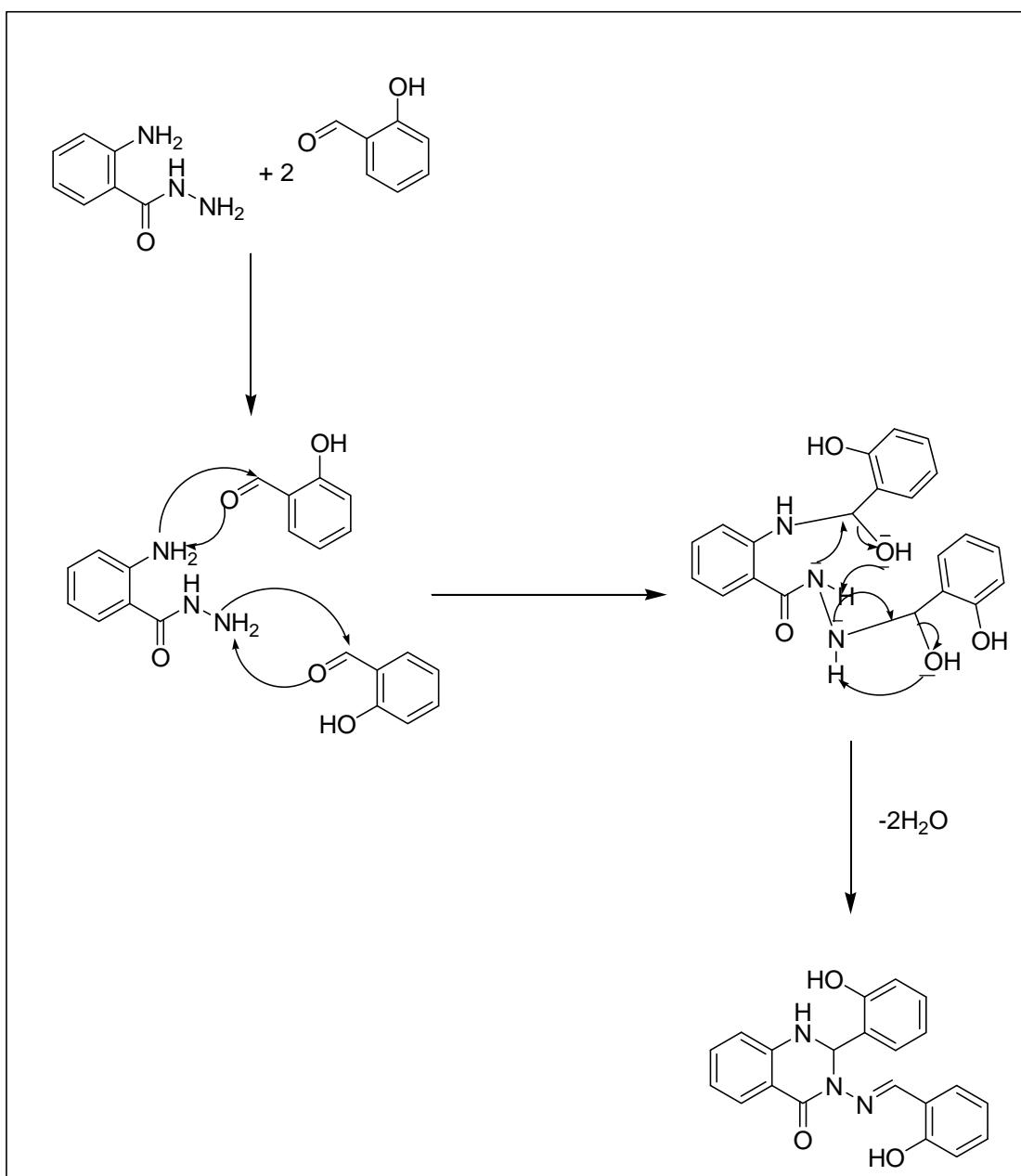
B.I.2. Synthèse du composé 2-aminobenzohydrazide



Mode opératoire

Mélanger dans un ballon de 500 mL contenant 30 mL d'éthanol, 3 g (20 mmol) de méthyl-2-aminobenzoate et 8 mL (en excès) de l'hydrazine monohydraté. Le mélange est incolore. Chauffer à reflux pendant 24 heures, le mélange prend une couleur jaune orange. Faire évaporer le solvant à sec avec l'évaporateur rotatif. Le liquide jaune obtenu est gardé au frais dans le réfrigérateur et a donné des cristaux blancs qui ont été récupérés par filtration et lavés à l'éthanol puis séchés à l'air libre. Le rendement est 79,22% et le point de fusion est de 120°C.

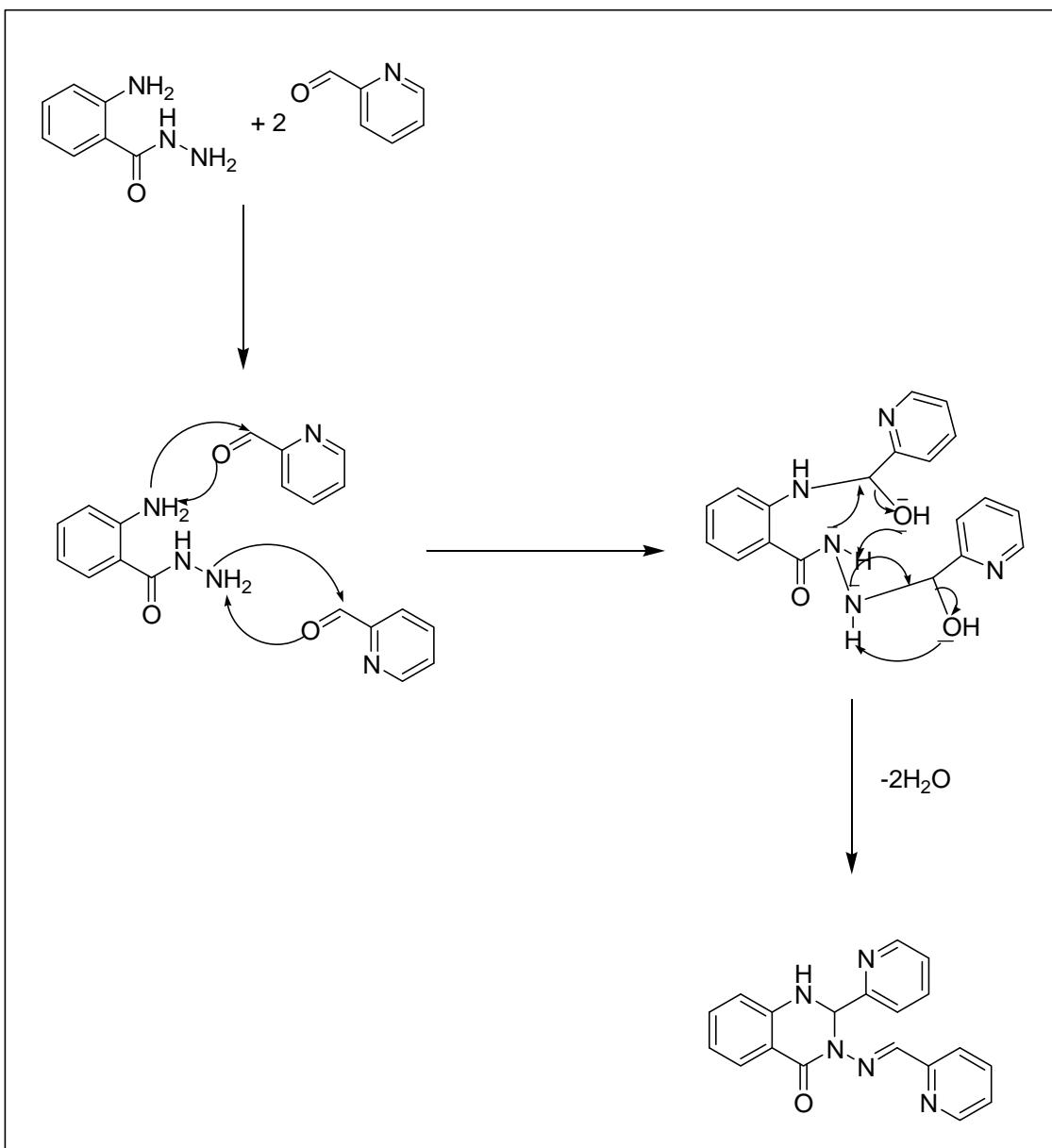
B.I.3. Synthèse du ligand 3-(2-hydroxybenzylidèneamino)-2-(2-hydroxyphenyl)-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one ou H₃L²

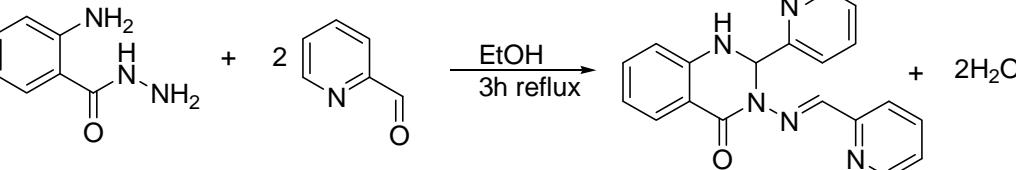


Mode opératoire

Dissoudre dans un ballon de 250 mL, 2 g (13,24 mmol) de 2-amino benzohydrazide dans 20 mL d'éthanol par agitation à chaud et introduire 3,23 g (26,48 mmol) de salicylaldehyde. Ce mélange est porté à reflux pendant 3 heures. Il se forme un précipité jaune qui est récupéré par filtration à froid et lavé avec l'éthanol puis séché à l'air libre. Le rendement est de 82,52% et sa température de fusion est 258°C.

B.I.4. Synthèse du ligand 2-(pyridin-2-yl)-3-(pyridin-2-ylméthylèneamino)-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one ou HL³

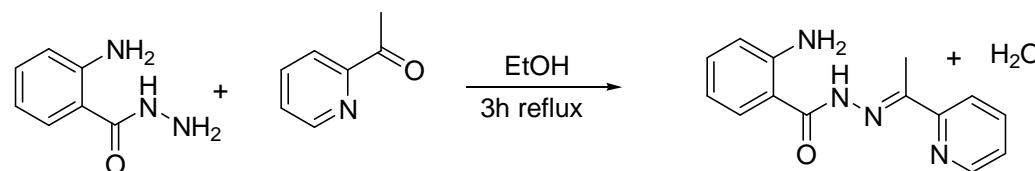




Mode opératoire

Introduire 1 g (6,62 mmol) du 2-aminobenzohydrazide dans un ballon de 250 mL contenant 20 mL d'éthanol et chauffer jusqu'à sa dissolution complète puis y introduire 1,42 g (13,24 mmol) de 2-pyridinecarboxaldehyde. Chauffer le mélange à reflux pendant 3 heures. On obtient une solution orange. Evaporer à sec le solvant avec l'évaporateur rotatif. On obtient un solide jaune qui est recristallisé dans l'éthanol et lavé avec ce solvant au cours de sa filtration. Il est séché à l'air libre. Son rendement est de 54,42% et son point de fusion est 220°C.

B.I.5. Synthèse du ligand amino-N'(1-(pyridin-2-yl)ethylidène)benzohydrazide ou H₃L⁴



Mode opératoire

Dans un ballon de 250 mL contenant préalablement 20 mL d'éthanol, introduire 1,51 g (10 mmol) de 2-amino benzohydrazide et chauffer jusqu'à la dissolution complète de toute la quantité. Introduire ensuite 2,42 g (20 mmol) du 2-acétylpyridine et porter ce mélange à reflux pendant 3 heures. Le mélange devient jaune. La solution est soumise à une évaporation lente. Deux jours après, il est apparu un solide jaune qui est lavé à l'éthanol puis à l'éther et séché à l'air libre. Son rendement est 53,52% et son point de fusion est de 170°C.

B.II. SYNTHESE DES COMPLEXES

B.II.1. Synthèse des complexes avec le ligand L¹

Mode opératoire général

Introduire 5 mL de concentration 0,103 mol/L (0,515 mmol) de ligand L¹ dans un ballon. Ajouter 0,515 mmol de sel de métal de transition préalablement dissous dans 5 mL d'éthanol. Le mélange est chauffé à reflux pendant deux heures au cours desquelles la couleur de la solution change. Il n'y a pas eu formation de précipité. La solution obtenue est filtrée et le filtrat laissé en évaporation lente. Au bout d'une semaine des monocristaux sont récupérés. Ils sont analysés par diffraction aux rayons X.

Tableau 2: Température de fusion, couleur et rendement des complexes du ligand L¹

Sel de métal de transition	Complexe	Couleur	Rendement (%)	PF(°C)
MnCl ₂ ·4H ₂ O	[Mn(L ¹)(Cl) ₂]·H ₂ O	Brune	59,22	>260
CuSO ₄ ·5H ₂ O	[Cu(L ¹)(SO ₄)(H ₂ O)]·4H ₂ O	Vert	71,13	>260

B.II.2. Synthèse des complexes avec le ligand H₃L²

Mode opératoire général

Dans un ballon contenant préalablement 10 mL d'éthanol, introduire 0,20 g (0,556 mmol) de H₃L². On ajoute 0,0699 g (1,668 mmol) d'hydroxyde de lithium. Ce mélange est chauffé sous agitation pendant 10 minutes. Il prend une couleur jaune. A cette solution on ajoute 0,556 mmol de sel de métal de transition. Il apparaît aussitôt un précipité. Ce mélange est porté à reflux pendant deux heures. Le précipité est récupéré par filtration à froid, lavé avec de l'éthanol puis avec de l'acétone et séché à l'air libre.

Tableau 3 : Température de fusion, couleur et rendement des complexes du ligand H₃L²

Sel de métal de transition	Complexe	Rendement (%)	Couleur	PF(°c)
CuCl ₂ ·2H ₂ O	[Cu ₂ (H ₂ L ²) ₂ (Cl) ₂]	39,98	Vert	>260
MnCl ₂ ·4H ₂ O	[Mn(H ₂ L ²) ₂]	95,30	Marron	>260

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{Cl})]$	70,61	Marron	258
FeCl_3	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^2)_2]\cdot\text{Cl}$	42,26	Rouille	>260
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^2)_2]$	45,65	Vert	>260
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)]\cdot\text{NO}_3$	51,06	Vert	>260
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)]\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	26,29	Marron	>260

B.II.3. Synthèse des complexes avec le ligand HL^3

Mode opératoire général

Dans un ballon contenant 10 mL d'éthanol, on introduit 0,20 g (0,607 mmol) du ligand HL^3 chauffé sous agitation. On ajoute ensuite 0,607 mmol de sel de métal de transition préalablement dissous dans 5 mL d'éthanol. Il apparaît un précipité. Le mélange est chauffé à reflux pendant deux heures. Le précipité est récupéré par filtration à froid puis lavé avec 5 mL d'éthanol avant d'être séché à l'air libre.

Tableau 4 : Température de fusion, couleur et rendement des complexes du ligand HL^3

Sel de métal de transition	Complexe	Rendement (%)	Couleur	PF(°c)
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}_2(\text{HL}^3)_2(\text{Cl})_2]\cdot 2\text{Cl}$	95,96	Rouge	>260
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Mn}(\text{HL}^3)_2]\cdot 2\text{Cl}$	87,69	Orange	>260
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{HL}^3)(\text{Cl})]\cdot\text{Cl}$	98,72	Vert	>260
FeCl_3	$[\text{Fe}(\text{HL}^3)(\text{Cl})_2]\cdot\text{Cl}$	34,93	Vert	>260
ZnCl_2	$[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{Cl})_2]$	97,74	Jaune	>260
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{HL}^3)(\text{NO}_3)]\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	55,63	Vert	>260

B.II.4. Synthèse des complexes avec le ligand H_3L^4

Mode opératoire général

On dissout dans un ballon contenant 10 mL d'éthanol, 0,20 g (0,562 mmol) de ligand H_3L^4 par agitation à chaud. On ajoute ensuite 0,562 mmol de sel métallique de transition préalablement dissous dans 5 mL d'éthanol. Il apparaît un précipité. Le mélange est porté à reflux pendant deux heures. Le précipité est récupéré par filtration à froid, lavé avec des quantités égales de 5 mL d'éthanol et d'acétone avant de le sécher à l'air libre.

Tableau 5 : Température de fusion, couleur et rendement des complexes du ligand H_3L^4

Sel de métal de transition	Complexe	Rendement (%)	Couleur	PF($^{\circ}\text{C}$)
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$	91,91	Vert	>260
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	85,60	Jaune	>260
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	68,05	Vert	>260
FeCl_3	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^4)_2] \cdot \text{Cl}$	64,93	Rouille	>260
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$	22,06	Vert	>260
ZnCl_2	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^4)_2]$	98,03	Jaune	>260
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\{[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_3\text{L}^4)_2] \cdot 3\text{NO}_3\}_n$	75,53	Vert	>260
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{NO}_3$	39,69	Marron	>260
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{OAc})_2]$	61,00	Vert	>260

C. RESULTATS ET DISCUSSIONS

C.I. ETUDE DES LIGANDS

C.I.1. Etude du ligand 2-(pyridin-2-yl)-N-(pyridin-2-yl)méthylène éthanamine (L^1)

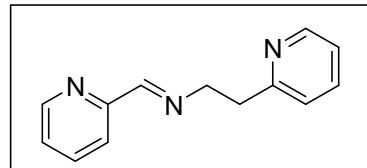


Schéma 1: Structure du ligand L^1

C.I.1.1. Etude par spectroscopie infrarouge

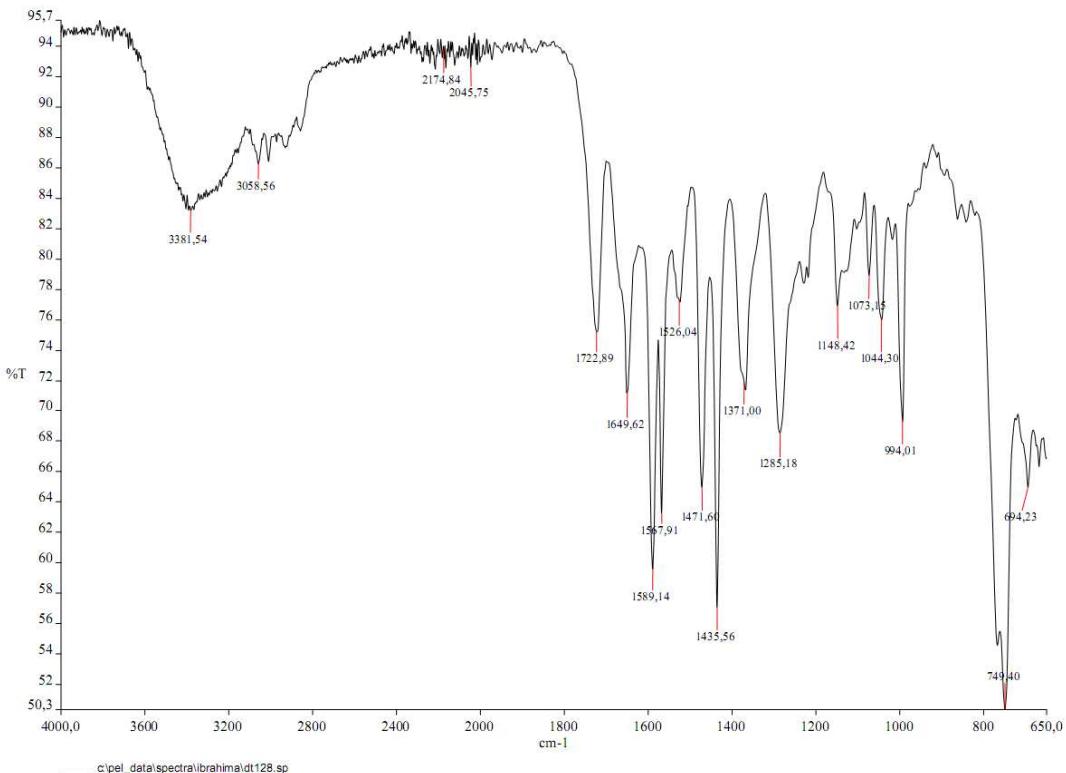


Figure 2 : Spectre infrarouge du ligand L^1

Le spectre IR du ligand L^1 représenté à la figure 2, met en évidence une absence de la bande $\nu(C=O)$, une apparition de la bande moyenne observée à 1649 cm^{-1} attribuée aux vibrations $\nu(C=N)$ du groupement imine [129, 130] et celles apparues dans la région $1589\text{-}1435\text{ cm}^{-1}$

sont dues aux vibrations $\nu(C=C)$ et $\nu(C=N)$ des cycles pyridines [131, 132]. Les absorptions pointées dans la région $1371\text{-}1285\text{ cm}^{-1}$ sont assignées aux vibrations $\nu(C-N)$ de l'imine et des cycles pyridines.

C.I.1.2. Etude par spectroscopie RMN

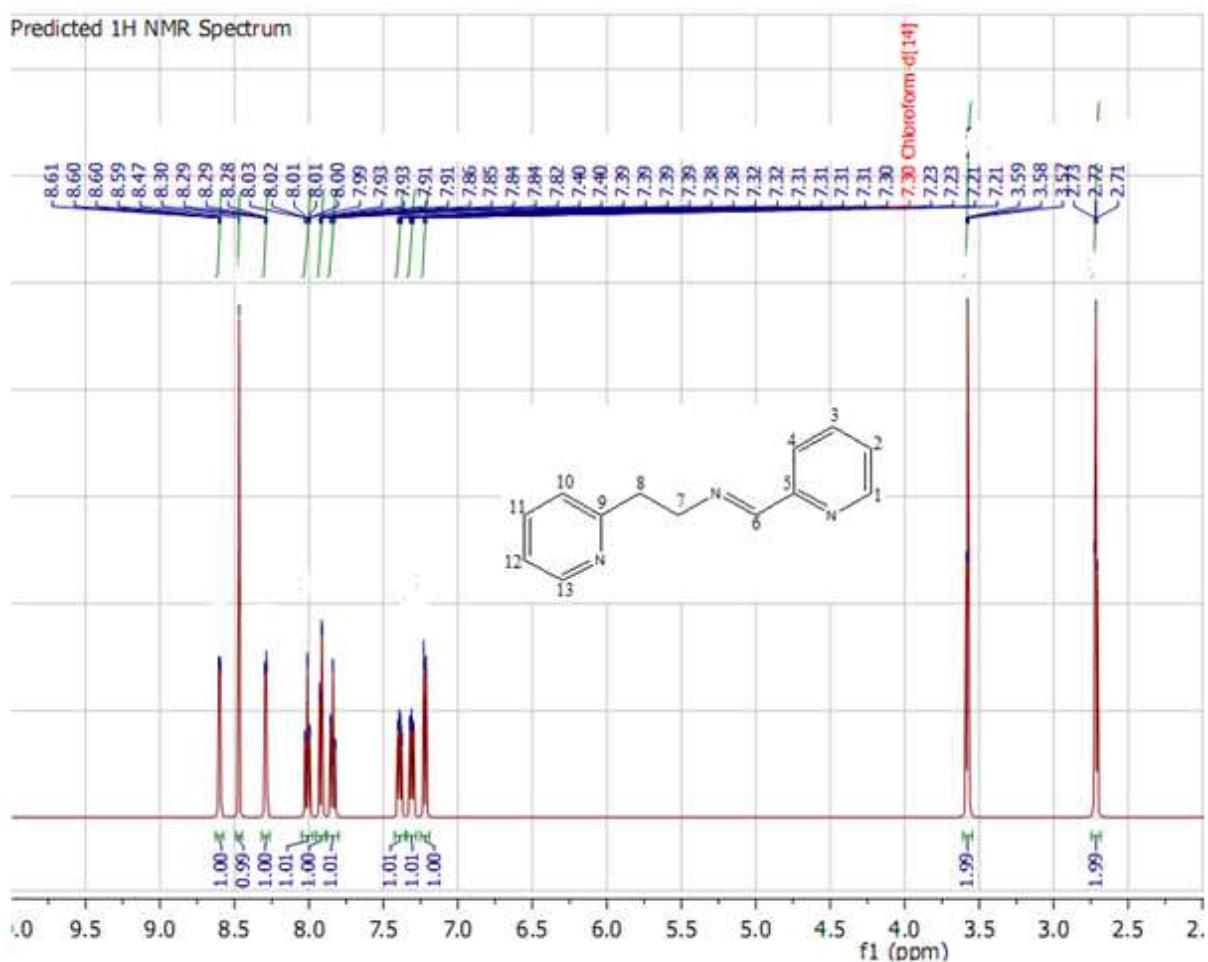


Figure 3: Spectre RMN ^1H du ligand L^1 dans le chloroforme.

Ce ligand L^1 est représenté sur le schéma 1. Son spectre RMN du proton ^1H enregistré dans le chloroforme et représenté à la figure 3, révèle deux signaux sous forme de triplet à 2,72 ppm et 3,58 ppm attribués respectivement aux protons des deux groupes $-\text{CH}_2-$ à savoir H8 et H7 respectivement. Les signaux qui apparaissent entre 7,21 et 8,60 ppm sont attribués aux huit protons des deux noyaux pyridines H10, H12, H2, H3, H4, H11, H13 et H1. Le signal à 8,47 ppm sous forme de singulet est attribué au proton H6.

Tableau 6 : Attribution des signaux du spectre de RMN ^1H du ligand L¹

$\delta^1\text{H}$ (ppm)	multiplicité	intégrale	attributions	J(H3)
2,67	t	2	CH2	4
3,64	t	2	CH2	4
7,21-8,61	m	8	CH pyridine	-
8,47	s	1	H6	-

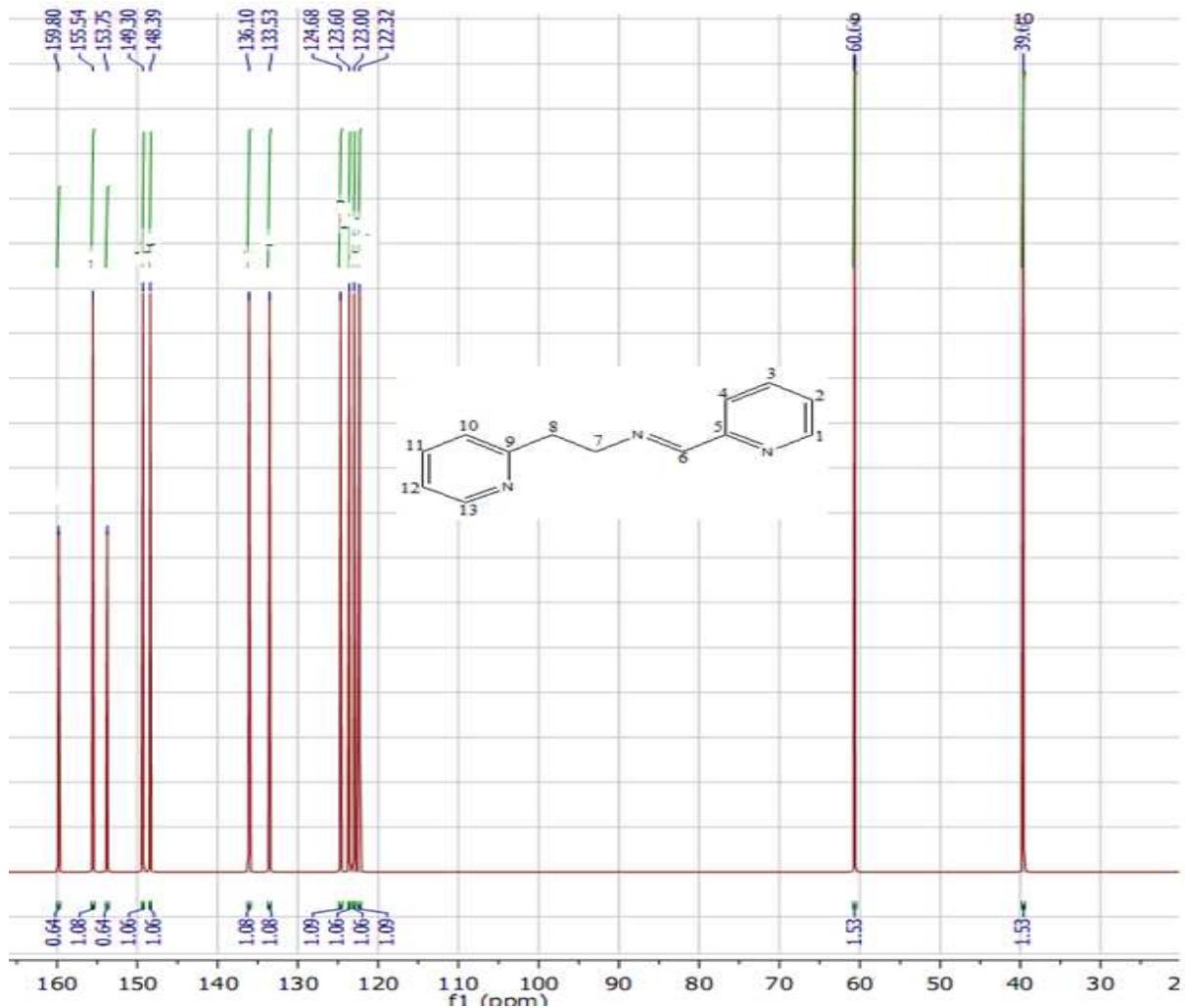


Figure 4: Spectre RMN ^{13}C du ligand L¹

Le spectre RMN du carbone ^{13}C du ligand L¹ représenté à la figure 4, révèle deux signaux observés à 39,6 et 60,6 ppm qui sont attribués respectivement aux atomes de carbone C8 et C7. Les signaux observés sur les déplacements chimiques 159,80 : 155,54 et 153,75

ppm sont attribués respectivement aux atomes de carbone C9, C6, et C5. Les autres huit signaux observés entre 149,30 à 122,32 ppm sont attribués aux huit atomes de carbone porteurs de protons des deux noyaux aromatiques.

Tableau 7 : Attribution des signaux du spectre de RMN ^{13}C du ligand L¹

$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	159,80	155,54	153,75	149,30-122,32	60,60	39,6
Attribution	C9	C6	C5	C Aromatique	C7	C8

C.I.2. Etude du ligand 3-(2-hydroxybenzylidèneamino)-2-(2-hydroxyphényle)-2,3-dihydroquinazolin-(1H)-one (H₃L²).

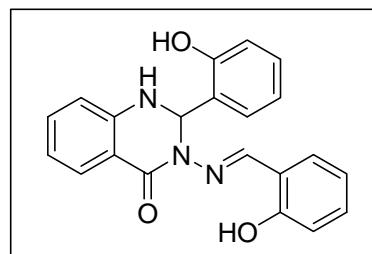


Schéma 2: Structure du ligand H₃L²

C.I.2.1. Etude par spectroscopie infrarouge

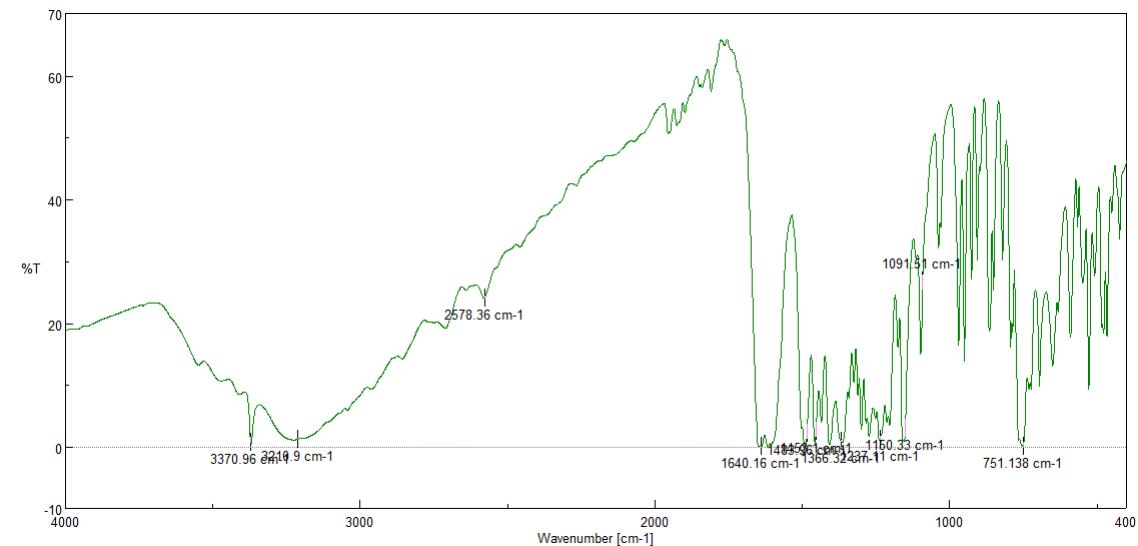


Figure 5: Spectre infrarouge du ligand H₃L²

Le spectre infrarouge du ligand H₃L² montre dans la zone des hautes fréquences deux bandes à 3210 cm^{-1} et 3370 cm^{-1} . Elles sont attribuées respectivement à $\nu(\text{N-H})$ et $\nu(\text{O-H})$

phénolique [133]. Nous observons deux bandes très intenses, l'une à 1640 cm^{-1} et l'autre à 1615 cm^{-1} qui sont respectivement attribuées aux vibrations $\nu(\text{C=O})$ et $\nu(\text{C=N})$. On constate que le spectre est dépourvu de bandes caractéristiques de $\nu(\text{NH}_2)$ et $\nu(\text{C=O})_{\text{aldéhyde}}$ qui sont respectivement attendues vers 3500 cm^{-1} et 1720 cm^{-1} . Ces absences et l'apparition de la bande attribuée à $\nu(\text{C=N})$ sont bien la preuve que la réaction de condensation entre les deux fonctions réactives a bien eu lieu. La présence de la bande intense à 751 cm^{-1} justifie la présence d'un noyau aromatique ortho-disubstitué.

C.I.2.2. Etude par spectroscopie RMN ^1H du ligand H_3L^2

La structure du ligand est représentée sur le schéma 2. Son spectre RMN du proton ^1H enregistré dans le DMSO et représenté à la figure 6, révèle des signaux sous forme de multiplets dans l'intervalle (6,68 et 7,79) ppm. Ils sont attribués aux protons des noyaux aromatiques. Les signaux à 8,44 et 9,01 ppm sous forme de singulet et intégrant un proton chacun, sont respectivement attribués au proton du carbone iminique et au proton de l'atome de carbone HC15. Le spectre révèle trois autres signaux sous forme de singulet à 10,20 ; 11,12 et 11,42 ppm intégrant chacun un proton qui sont respectivement attribués au groupe amine secondaire ($\text{HN}<$), et les deux autres protons aux deux groupes phénoliques ($\text{HO}-$) du ligand.

Tableau 8 : Attribution des signaux du spectre de RMN ^1H du ligand H_3L^2

$\delta^1\text{H}$ (ppm)	multiplicité	intégrale	Attribution
6,68-7,79	m	12	Ar- H
8,44	s	1	H-C=N
9,01	s	1	H-C15
10,20	s	1	HN<
11,12	s	1	HO-Ar
11,42	s	1	HO-Ar

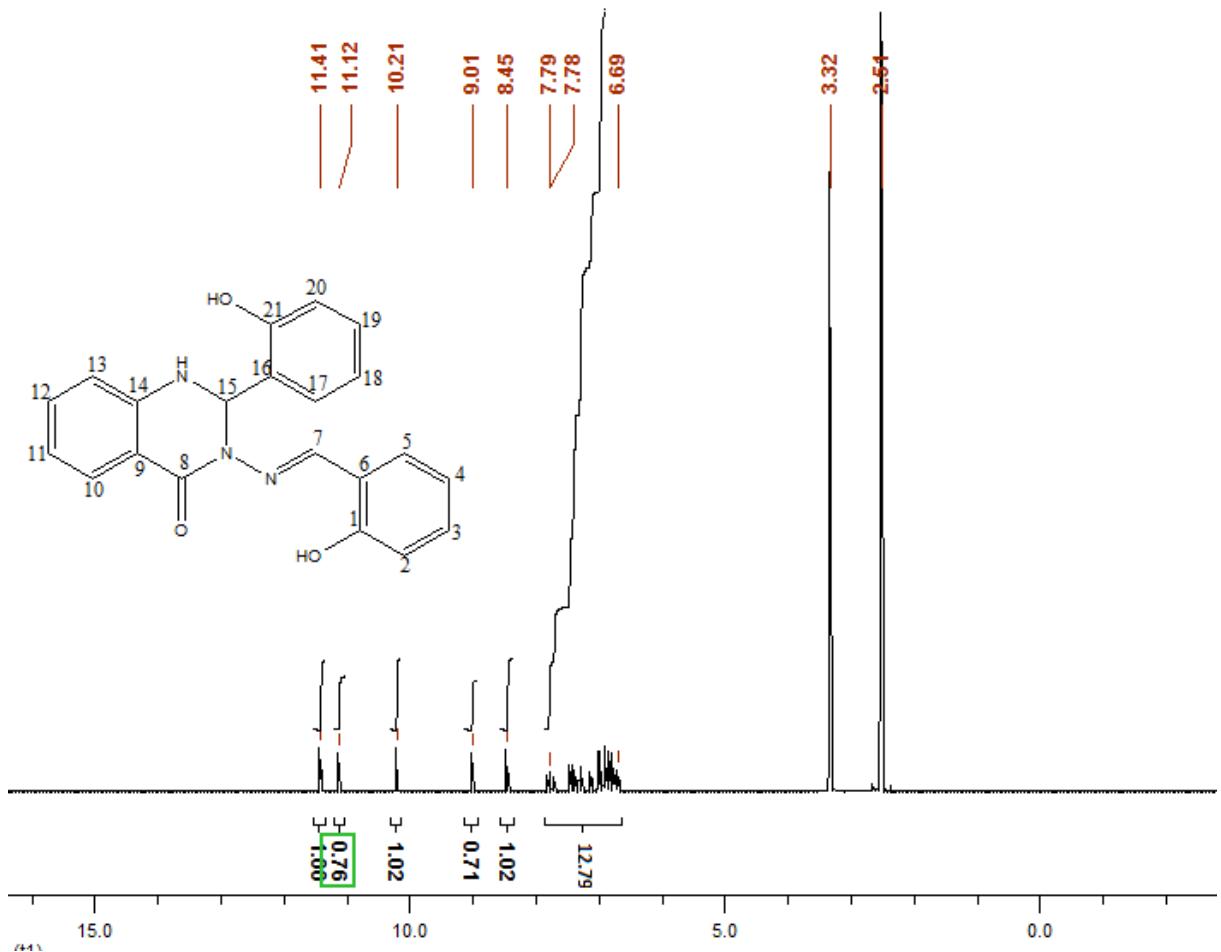


Figure 6 : Spectre RMN ^1H du ligand H_3L^2 dans le DMSO.

C.I.2.3. Etude cristallographique du ligand H_3L^2

La structure déterminée par diffraction aux rayons-X révèle que le composé cristallise dans le système orthorhombique avec comme groupe d'espace $\text{C}2\text{ 2}2_1$. Les paramètres de la maille sont $a= 10,246 (2)$ Å ; $b= 14,448 (4)$ Å ; $c= 23,688 (6)$ Å et $\alpha= \beta= \gamma= 90^\circ$. Les distances des liaisons $\text{C}8-\text{O}5= 1,230 (3)$ Å ; $\text{N}1-\text{C}7= 1,276 (4)$ Å, indiquent que ces liaisons sont doubles et permettent de conclure que le composé se présente bien sous sa forme cétonique. Les valeurs des distances des liaisons $\text{C}8-\text{N}2= 1,366 (3)$ Å ; $\text{C}15-\text{N}3= 1,454 (3)$ Å ; $\text{C}15-\text{N}2= 1,469 (3)$ Å et $\text{N}2-\text{N}1= 1,382 (3)$ Å du noyau quinazolinone prouvent bien que ces dernières sont simples mais aussi, elles sont comparables à celles observées par Hoonur *et coll.* [134]

Les angles de liaison autour du carbone C15 qui sont $\text{N}3-\text{C}15-\text{C}16= 113,47 (19)^\circ$, $\text{N}3-\text{C}15-\text{H}15= 107,8^\circ$; $\text{C}16-\text{C}15-\text{H}15= 107,8^\circ$; $\text{N}2-\text{C}15-\text{C}16= 113,0 (2)^\circ$; $\text{N}2-\text{C}15-$

$H15=107,8^\circ$; $N3-C15-N2=106,83$ (19°) révèlent que toutes ces valeurs d'angles sont proches de la valeur de l'angle observée autour d'un carbone tétraédrique d'hybridation sp^3 de valeur $109^\circ 28$ min.

Quant à la valeur de l'angle de liaison autour de l'atome d'azote $N1$; $C7-N1-N2=121,3$ (2°), elle est au voisinage de la valeur idéale 120° . Elle indique que cet atome $N1$ est trigonal d'hybridation sp^2 . En plus la structure cristalline de ce ligand (figure 7), confirme la formation d'un noyau quinazolinone.

On observe des liaisons hydrogènes de type $O-H\cdots O$ et $N-H\cdots O$. La structure cristalline est stabilisée par ces liaisons hydrogènes intermoléculaires et intramoléculaires. Les atomes d'hydrogène des groupes amines forment des liaisons intramoléculaires avec les atomes d'oxygène phénolique et les atomes d'hydrogène de l'autre groupement phénol forment des liaisons hydrogènes intermoléculaires avec l'atome d'oxygène du groupe carbonyle. Il en résulte un réseau tridimensionnel (figure 8).

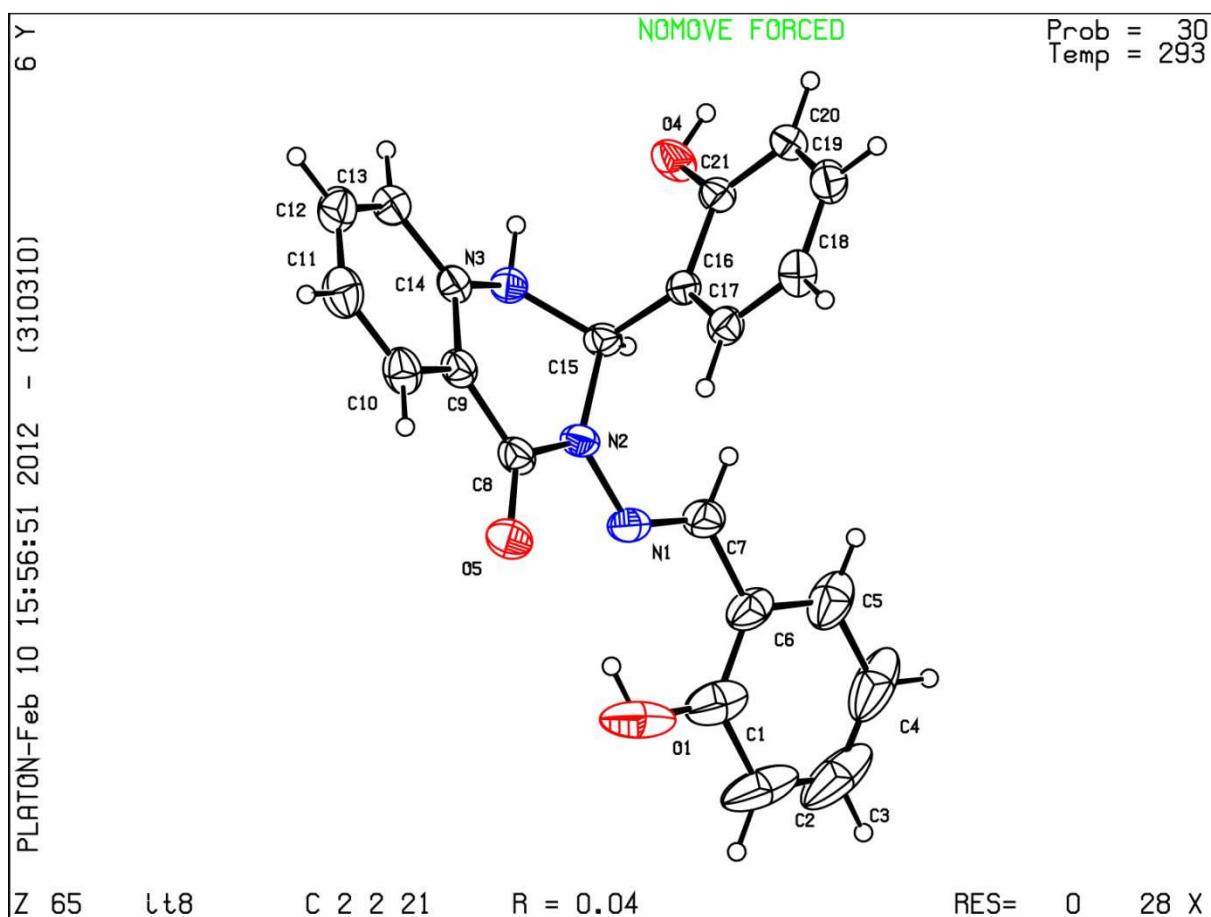


Figure 7 : Structure cristalline du ligand H_3L^2 .

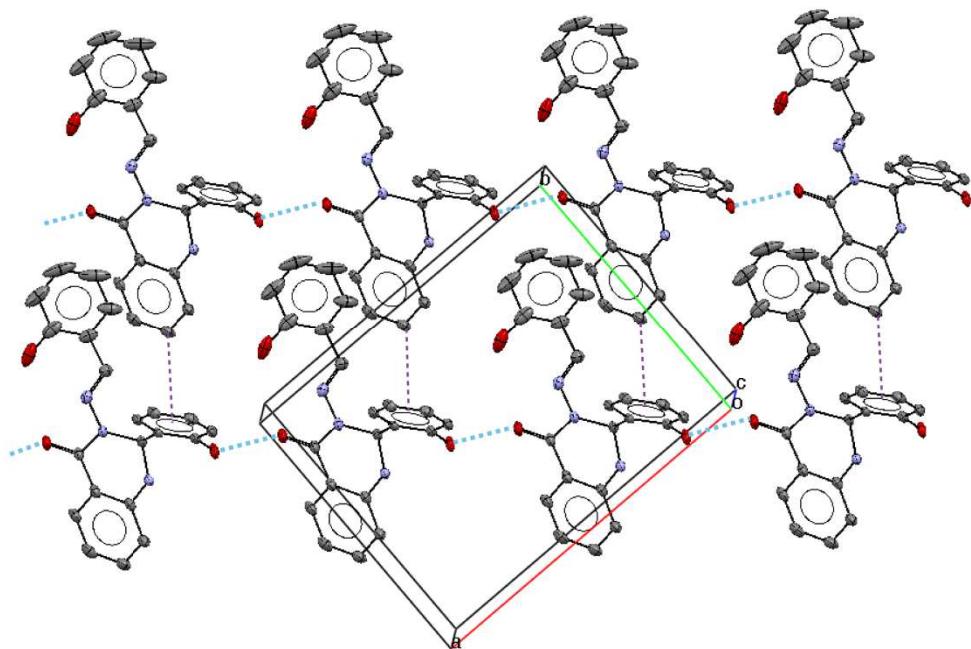


Figure 8 : Liaisons hydrogènes intermoléculaires de types $D—H\cdots O$ de huit unités asymétriques du ligand H_3L^2 .

Tableau 9 : Données cristallographiques du ligand H_3L^2

Formule empirique	$C_{21} H_{17} N_3 O_3$
Couleur	Jaune
Masse molaire (g/mol)	359,38
Température (K)	293 (2)
Dimensions du cristal (mm)	0,58 x 0,45 x 0,39
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	C 2 2 21
a (\AA)	10,246 (2)
b (\AA)	14,448 (4)
c (\AA)	23,688 (6)
V (\AA^3)	3506,6 (15)
Longueur d'onde (\AA)	0,71070
Z	8

Densité calculée (Mg m^{-3})	1,361
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0,093
F(000)	1504
Indices h, k, l	12= h =12, -17= k =17, -25= l =28
Nombre de réflexions collectées	14457
Réflexions Indépendantes (R_{int})	1803 [$R(\text{int}) = 0,0466$]
Données/contraintes/paramètres	1799 / 12 / 250
Indices Finaux R [$ I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0377$, $wR_2 = 0,0876$
Indices R (pour toutes les données)	$R_1 = 0,0490$, $wR_2 = 0,0935$
GOF	1,102

Tableau 10 : Quelques longueurs de liaisons en (Å) et angles en (°) du ligand H_3L^2

O1-C1	1,373 (6)	N2-C8	1,366 (3)
O1-H1	0,8200	N1-N2	1,382 (3)
O4-C21	1,369 (3)	N2-C15	1,469 (3)
O5-C8	1,230 (3)	N4-C14	1,389 (3)
N3-C15	1,454 (3)	N1-C7	1,276 (4)
C1-C6	1,365 (6)	C1-C2	1,402 (6)
C2-C3	1,362 (9)	C3-C4	1,357 (9)
C4-C5	1,387 (6)	C5-C6	1,393 (6)
C6-C7	1,453 (4)	C8-C9	1,463 (4)
C9-C10	1,397 (4)	C9-C14	1,400 (4)
C10-C11	1,364 (4)	C11-C12	1,382 (5)
C12-C13	1,384 (4)	C13-C14	1,389 (4)
C15-C16	1,518 (3)	C16-C17	1,384 (3)
C16-C21	1,400 (3)	C17-C18	1,383 (3)
C18-C19	1,378 (4)	C19-C20	1,381 (4)
C20-C21	1,374 (4)		
C1-O1-H1	109,5	C21-O4-H4	109,5
C8-N2-N1	115,2 (2)	C8-N2-C15	121,8 (2)
N1-N2-C15	116,0 (2)	C14-N3-H(3N)	112,8 (18)

C15-N3-H(3N)	112,9 (18)	C7-N1-N2	121,3 (2)
C6-C1-O1	122,5 (4)	C6-C1-C2	121,7 (6)
O1-C1-C2	115,8 (5)	C3-C2-C1	118,8 (6)
C4-C3-C2	121,0 (5)	C1-C6-C5	117,8 (4)
C1-C6-C7	123,4 (4)	C5-C6-C7	118,8 (4)
N1-C7-C6	119,6 (3)	O5-C8-C9	123,9 (2)
N2-C8-C9	115,3 (2)	C10-C9-C14	119,4 (3)
C11-C10-H10	119,7	C9-C10-H10	119,7
C10-C11-C12	119,9 (3)	C13-C12-H12	119,5
C11-C12-H12	119,5	C12-C13-C14	119,5 (3)
N3-C14-C13	122,3 (2)	N3-C14-C9	118,0 (2)
C13-C14-C9	119,6 (2)	N3-C15-N2	106,83 (19)
N3-C15-C16	113,47 (19)	N2-C15-C16	113,0 (2)
N3-C15-H15	107,8	N2-C15-H15	107,8
C16-C15-H15	107,8	C17-C16-C21	118,1 (2)
C17-C16-C15	124,4 (2)	C21-C16-C15	117,5 (2)
C18-C17-C16	121,3 (3)	C18-C17-H17	119,3
C16-C17-H17	119,3	C19-C18-C17	119,5 (3)
C18-C19-H19	119,9	C19-C18-C17	119,5 (3)
C18-C19-H19	119,9	C20-C19-H19	119,9
O4-C21-C20	123,3 (2)	O4-C21-C16	116,0 (2)

Angles de torsion

C8-N2-N1-C7	-165,9 (2)	C15-N2-N1-C7	6,9 (4)
C6-C1-C2-C3	-0,9 (6)	O1-C1-C2-C3	178,2 (4)
C1-C2-C3-C4	3,6 (7)	C2-C3-C4-C5	-4,0 (8)
C3-C4-C5-C6	1,6 (6)	O1-C1-C6-C5	179,6 (3)
C2-C1-C6-C5	-1,3 (5)	O1-C1-C6-C7	-2,1 (5)
C2-C6-C6-C7	176,9 (3)	C4-C5-C6-C2	1,0 (5)
C4-C5-C6-C7	-177,4 (3)	N2-N1-C7-C6	-176,6 (2)
C1-C6-C7-N1	1,1 (5)	C5-C6-C7-N1	179,3 (3)
N1-N2-C8-O5	3,1 (4)	C15-N2-C8-O5	-169,8 (2)
N1-N2-C8-C9	-175,5 (2)	O5-C8-C9-C10	11,7 (4)
N2-C8-C9-C10	-171,3 (2)	O5-C8-C9-C14	-165,0 (3)

C14-C9-C10-C11	-0,1 (4)	N2-C8-C9-C14	13,5 (4)
C8-C9-C10-C11	-175,4 (3)	C9-C10-C11-C12	1,1 (5)
C10-C11-C12-C13	-0,5 (5)	C11-C12-C13-C14	-1,2 (5)
C15-N3-C14-C13	150,6 (3)	C15-N3-C14-C9	-33,0 (3)
C12-C13-C14-C9	2,1 (4)	C12-C13-C14-N3	178,4 (3)
C10-C9-C14-N3	-177,0 (2)	C10-C9-C14-C13	-1,5 (4)
C8-C9-C14-N3	-2,7 (4)	C14-N3-C15-N2	53,3 (3)
C8-C9-C14-C13	173,8 (3)	C14-N3-C15-C16	-71,9 (3)
C8-N2-C15-N3	-43,3 (3)	N1-N2-C15-N3	144,4 (2)
C8-N2-C15-C16	82,2 (3)	N1-N2-C15-C16	-90,1 (3)
N3-C15-C16-C17	116,2 (3)	N2-C15-C16-C17	-5,6 (3)
N3-C15-C16-C21	-63,9 (3)	N2-C15-C16-C21	174,3 (2)
C21-C16-C17-C18	1,1 (4)	C15-C16-C17-C18	-178,9 (3)
C16-C17-C18-C19	-0,2 (4)	C17-C19-C19-C20	-0,4 (4)
C18-C19-C20-C21	0,2 (4)	C19-C20-C21-O4	179,5 (2)
C19-C20-C21-C16	0,7 (4)	C17-C16-C21-O4	179,8 (2)
C15-C16-C21-O4	-0,2 (3)	C17-C16-C21-C20	-1,4 (4)
C15-C16-C21-C20	178,7 (2)		

C.I.3. Etude du ligand 2-(pyridin-2-yl)-3-(pyridin-2-ylméthylenamino)-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one (HL^3)

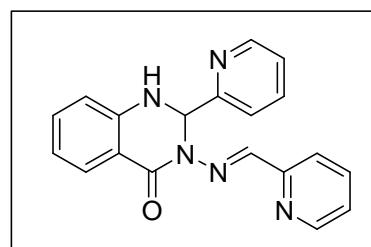


Schéma 3: Structure du ligand HL^3

C.I.3.1. Etude par spectroscopie infrarouge

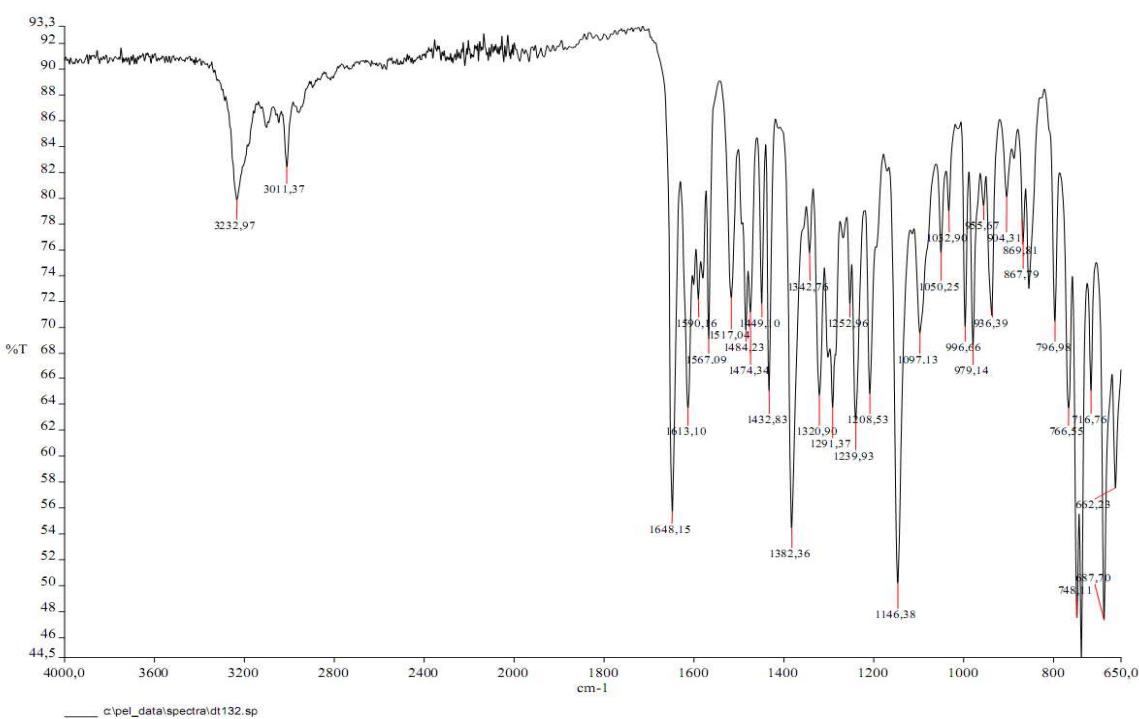


Figure 9 : Spectre infrarouge du ligand HL^3 .

Le spectre infrarouge du ligand HL^3 (figure 7) présente dans la zone des hautes fréquences une large bande d'absorption d'intensité moyenne à 3232 cm^{-1} . Cette bande est attribuée à la vibration $\nu(\text{N-H})$ amine secondaire. La bande à 1648 cm^{-1} est attribuée à la vibration $\nu(\text{C=O})$ [135]. Les bandes qui sont pointées à 1613 , 1590 et 1567 cm^{-1} sont affectées respectivement aux vibrations de valence des liaisons $\nu(\text{C=N})$, $\nu(\text{C=N})$ des noyaux pyridines et $\nu(\text{C=C})$ du noyau aromatique [136]. La présence de la bande forte à 748 cm^{-1} justifie la présence d'un noyau aromatique ortho-disubstitué.

C.I.3.2. Etude par spectroscopie RMN

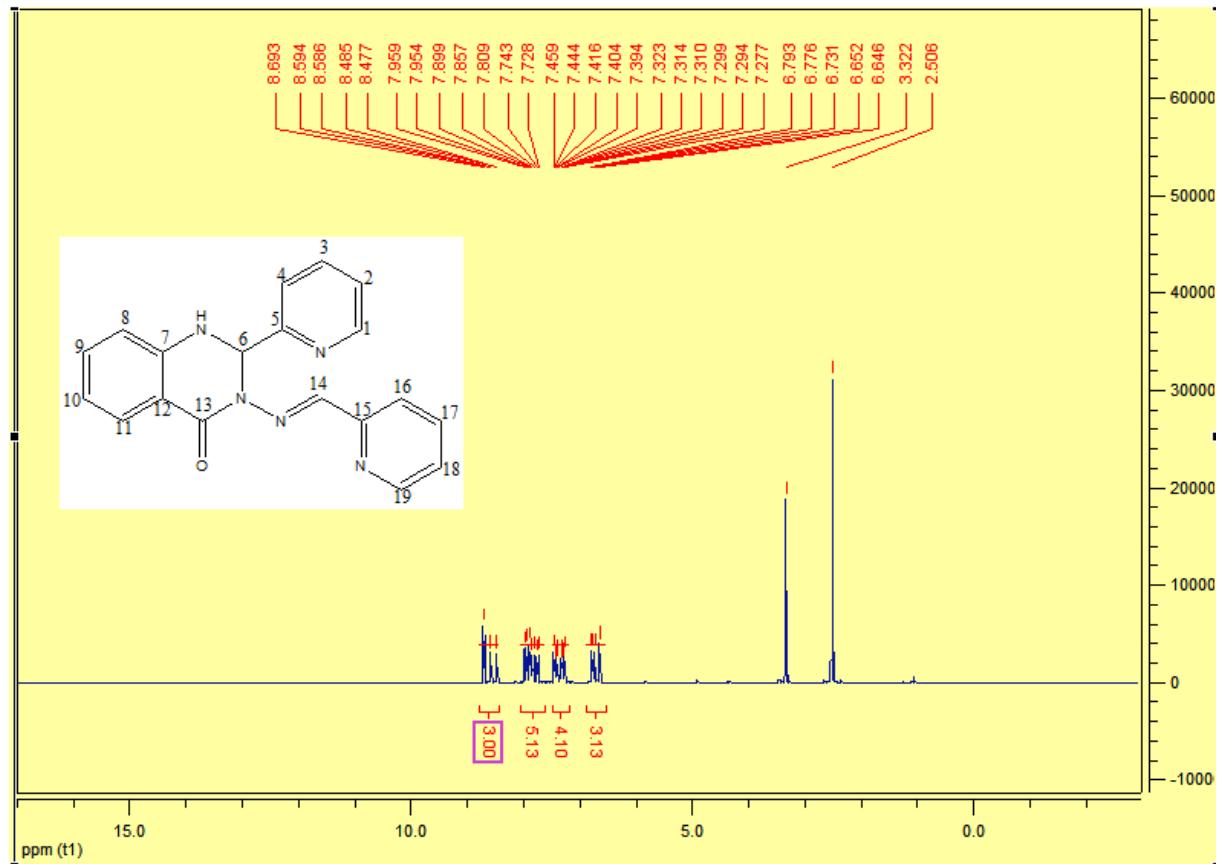


Tableau 11 : Attribution des signaux du spectre de RMN ^1H du ligand HL^3

$\delta^1\text{H}$ (ppm)	multiplicité	intégrale	Attribution
6,64-7,95	m	12	CH-Ar
8,47-8,69	m	3	HC6, NH, HC imine

C.I.3.3. Etude cristallographique du ligand HL^3

La détermination de la structure du ligand HL^3 aux rayons-X révèle que le composé cristallise dans le système cristallin triclinique avec comme groupe d'espace P1 comme en atteste les paramètres de la maille: $a = 7,9009 \text{ \AA}$, $b = 12,4570 (17) \text{ \AA}$, $c = 16,325 (2) \text{ \AA}$; pour les angles on a : $\alpha = 86,538 (7)^\circ$; $\beta = 85,573 (7)^\circ$; $\gamma = 89,822 (6)^\circ$.

Les distances des liaisons C27-O2 [1,21 \AA], C25-N9 [1,249 \AA] indiquent que ces liaisons sont doubles. La valeur des longueurs de liaisons N5-C13 [1,46 \AA], N3-C13 [1,459 \AA], N9-N3 [1,409 \AA], N3-C27 [1,365 \AA], C10-C27 [1,491 \AA], montrent qu'elles sont des liaisons simples. Ces valeurs montrent que le composé n'a pas subit d'énolisation. La longueur de la liaison C3-N8 du noyau pyridine est de [1,315 \AA] ce qui est intermédiaire entre une liaison double C=N non aromatique et une liaison simple C-N.

Les données cristallographiques liées à l'affinement de la structure du cristal sont collectées dans les tableaux 12, 13, 14 et sur les figures 11, 12. Les valeurs des angles de liaison autour du carbone C13 qui sont notamment N5-C13-H13=109,5° ; C3-C13-H13=109,6° ; N3-C13-C3=110,3 (11)°; N5-C13-N3=107,4 (11) traduisent qu'elles sont proches de la valeur de l'angle d'un carbone tétraédrique d'hybridation sp^3 équivalente à 109,5°. Par contre les valeurs des angles de liaison autour des atomes d'azote N1, N8 et N9, par exemples C21-N1-C21=117,5 (15)°, C25-N9-N3=122,0 (16)° et C3-N8-C4=116,1 (11)°, confirment qu'elles sont toutes proches de la valeur de l'angle de l'azote trigonal d'hybridation sp^2 .

Il est évident que la structure cristalline de ce ligand HL^3 (figure 11) confirme bien la formation d'un noyau quinazolinone.

On note l'existence des liaisons hydrogènes intermoléculaires du type N-H....N qui impliquent le groupe NH du noyau quinazolinone où l'azote est le donneur d'électrons

et l'azote de la pyridine l'accepteur. Ces liaisons développent et stabilisent la structure cristalline (figure 13).

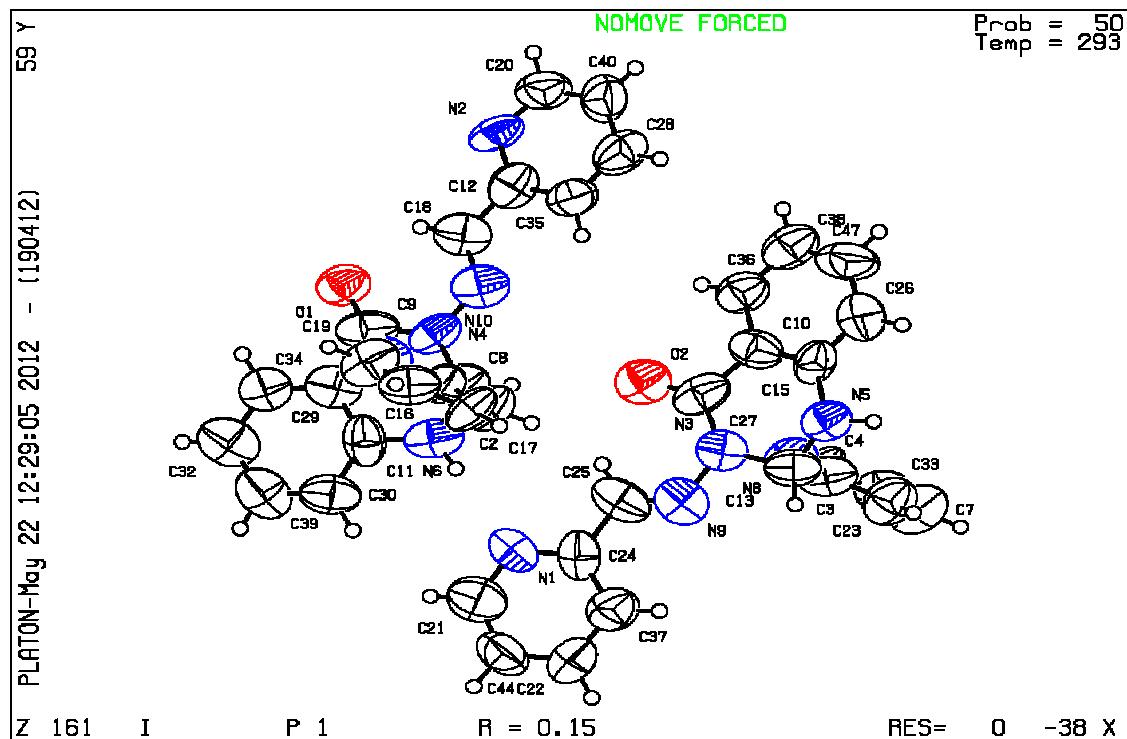


Figure 11 : Structure cristalline du ligand HL^3 .

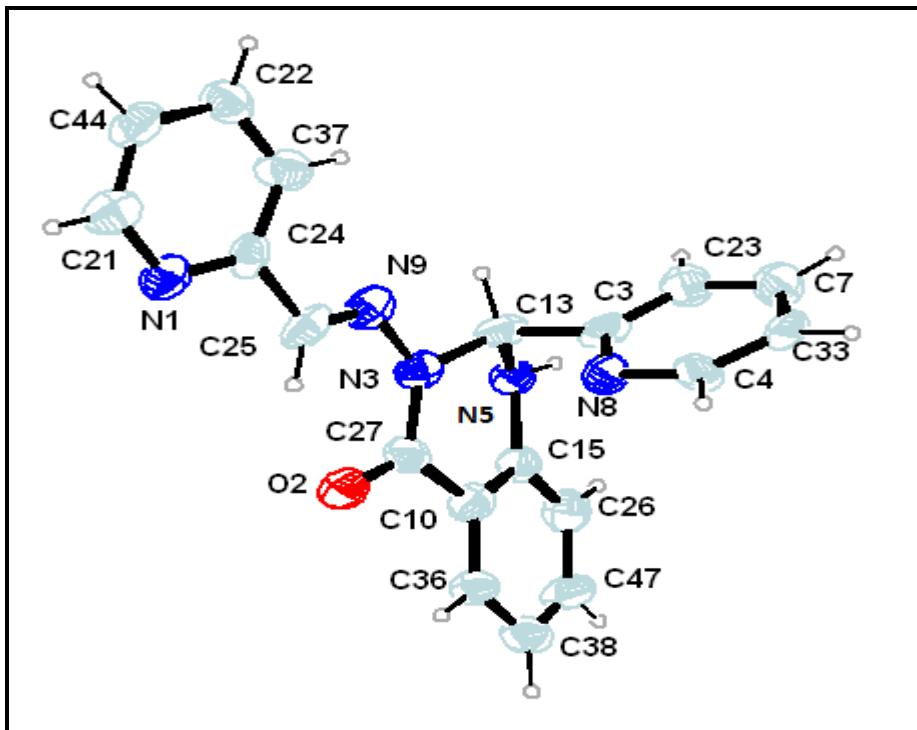


Figure 12 : Structure cristalline ORTEP simplifié du ligand HL^3 .

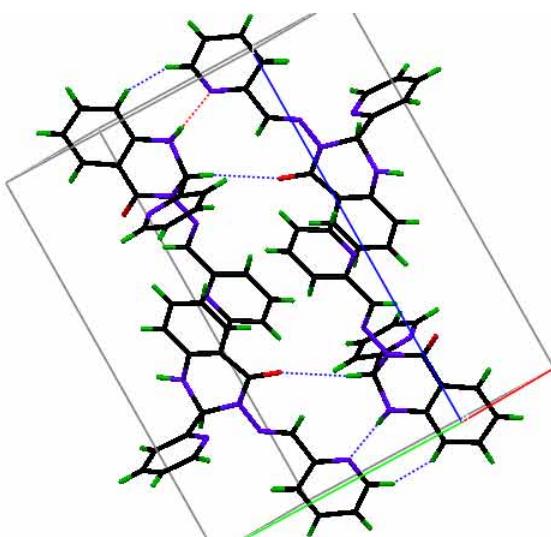


Figure 13: Liaisons hydrogènes intermoléculaires de types D—H...O de quatre unités asymétriques.

Tableau 12 : Données cristallographiques du ligand HL^3

Formule empirique	$\text{C}_{19} \text{H}_{15} \text{N}_5 \text{O}$
Couleur	Jaune
Masse molaire (g/mol)	329,36
Température (K)	293 (2)
Dimensions du cristal (mm)	0,10 x 0,10 x 0,10
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P1
a (\AA)	7,9009 (12)
b (\AA)	12,4570 (17)
c (\AA)	16,325 (2)
$\alpha(^{\circ})$	86,538 (7)
$\beta(^{\circ})$	85,573 (7)
$\gamma(^{\circ})$	89 ,822 (6)
$V (\text{\AA}^3)$	1599,0 (4)
Longueur d'onde (\AA)	0,71073
Z	4

Densité calculée (Mg m^{-3})	1,368
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0,090
F(000)	688
Indices h, k, l	-9 <= h <= 9, -10 <= k <= 14, -19 <= l <= 19
Nombre de réflexions collectées	10690
Réflexions Indépendantes (R_{int})	4587
Données/contraintes/paramètres	4587 / 2 / 453
Indices Finaux R [$ I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,1541, wR_2 = 0,3154$
Indices R (pour toutes les données)	$R_1 = 0,2907, wR_2 = 0,3678$
GOF	0,770

Tableau 13 : Quelques longueurs de liaisons entre atomes du ligand en (\AA)

O2-C27	1,210 (14)	C7-C33	1,334 (13)
N1-C24	1,312 (13)	C7-C23	1,372 (13)
N1-C21	1,325 (13)	C10-C15	1,340 (14)
N3-C27	1,365 (15)	C10-C36	1,386 (15)
N3-N9	1,409 (12)	C10-C27	1,491 (18)
N3-C13	1,459 (12)	C15-C26	1,384 (14)
N5-C15	1,434 (12)	C21-C44	1,347 (14)
N5-C13	1,460 (11)	C22-C44	1,389 (14)
N8-C3	1,315 (12)	C22-C37	1,410 (14)
C38-C47	1,347 (15)	C24-C37	1,403 (14)
C3-C23	1,372 (13)	C24-C25	1,508 (15)
C3-C13	1,565 (14)	C26-C47	1,355 (14)
C4-C33	1,334 (13)	C36-C38	1,408 (14)

Tableau 14 : Quelques angles de liaisons en ($^{\circ}$)

C24-N1-C21	117,5 (15)	C3-N8-C4	116,1 (11)
C27-N3-N9	126,0 (14)	C25-N9-N3	122,0 (16)
C27-N3-N9	126,0 (14)	N8-C3-C23	123,7 (12)

C27-N3-C13	123,8 (13)	N8-C3-C13	116,2 (14)
N9-N3-C13	108,8 (12)	C23-C3-C13	120,0 (13)
C15-N5-C13	116,0 (10)	N8-C4-C33	123,2 (10)
C15-N5-H5N	105,9	C33-C4-H4	118,4
C13-N5-H5N	127,2	C33-C7-C23	119,1 (14)
C15-C10-C36	120,8 (15)	C15-C10-C27	121,4 (16)
C36-C10-C27	117,7 (17)	N5-C13-N3	107,4 (11)
N5-C13-C3	110,4 (10)	N3-C13-C3	110,3 (11)
N5-C13-H13	109,5	N3-C13-H13	109,5
C3-C13-H13	109,6	C10-C15-C26	118,9 (14)
C10-C15-N5	119,0 (15)	C26-C15-N5	122,1 (15)
N1-C21-C44	124,4 (16)	N1-C21-H21	117,8
C44-C21-H21	117,8	C44-C22-C37	118,3 (15)
C44-C22-H22	120,7	C37-C22-H22	121,0
C3-C23-C7	118,5 (13)	C3-C23-H23	120,7
C7-C23-H23	120,8	N1-C24-C37	124,2 (15)
N1-C24-C25	117,9 (16)	C37-C24-C25	117,8 (16)
N9-C25-C24	120,1 (18)	N9-C25-H25	119,9
C24-C25-H25	120,0	C47-C26-C15	120,1 (15)
C47-C26-H26	120,1	C15-C26-H26	119,9
O2-C27-N3	123,0 (19)	O2-C27-C10	123,0 (17)
N3-C27-C10	113,9 (15)	C7-C33-C4	119,3 (11)
C7-C33-H33	120,3	C4-C33-H33	120,4
C10-C36-C38	120,6 (14)	C10-C36-H36	119,8
C38-C36-H36	119,7	C22-C37-C24	116,4 (15)
C22-C37-H37	121,7	C21-C44-C22	119,0 (16)
C21-C44-H44	120,3	C22-C44-H44	120,6
C26-C47-C38	123,3 (16)	C26-C47-H47	118,5
C38-C47-H47	118,2		

C.I.4. Etude du ligand amino-N'(1-(pyridin-2-yl)ethylidène)benzohydrazide.

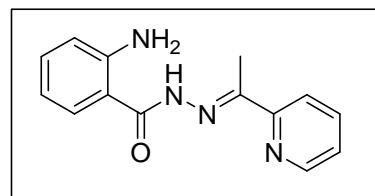


Schéma 4 : Structure du ligand H_3L^4

C.I.4.1. Etude par spectroscopie infrarouge

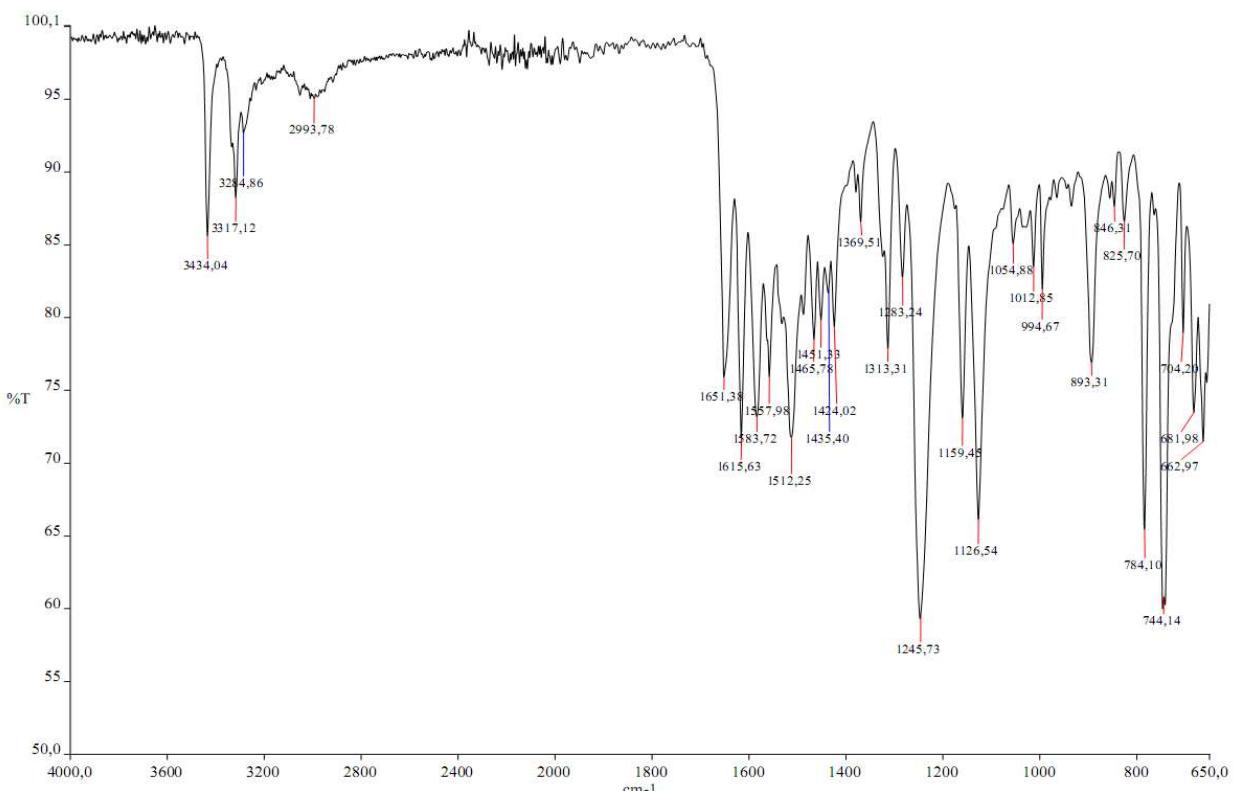


Figure 14: Spectre IR du ligand H_3L^4

Le spectre infrarouge (figure 14) montre dans la zone des hautes fréquences, deux bandes faibles à 3434 cm^{-1} et 3204 cm^{-1} qui sont attribuées respectivement aux vibrations $\nu(\text{NH}_2)$ de l'amine primaire et $\nu(\text{N}-\text{H})$ de l'amide. Nous observons de même une bande moyenne à 1651 cm^{-1} attribuée à la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$. La bande moyenne à 1615 cm^{-1} est attribuée à la vibration $\nu(\text{C}=\text{N})$ [137] montrant que la réaction de condensation a eu lieu. La bande large à 2993 cm^{-1} est assignée à la vibration $\nu(\text{C}-\text{H})$ aliphatique [138]. Les

bandes moyennes comprises entre 1615 à 1424 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations ν(C=C) du noyau aromatique. Celle à 1583 cm⁻¹ est attribuée à la vibration ν(C=N) du noyau pyridine. La bande intense à 744 cm⁻¹ justifie également la présence d'un noyau aromatique ortho-disubstitué au sein de la molécule du ligand.

C.I.4.2. Etude par spectroscopie RMN

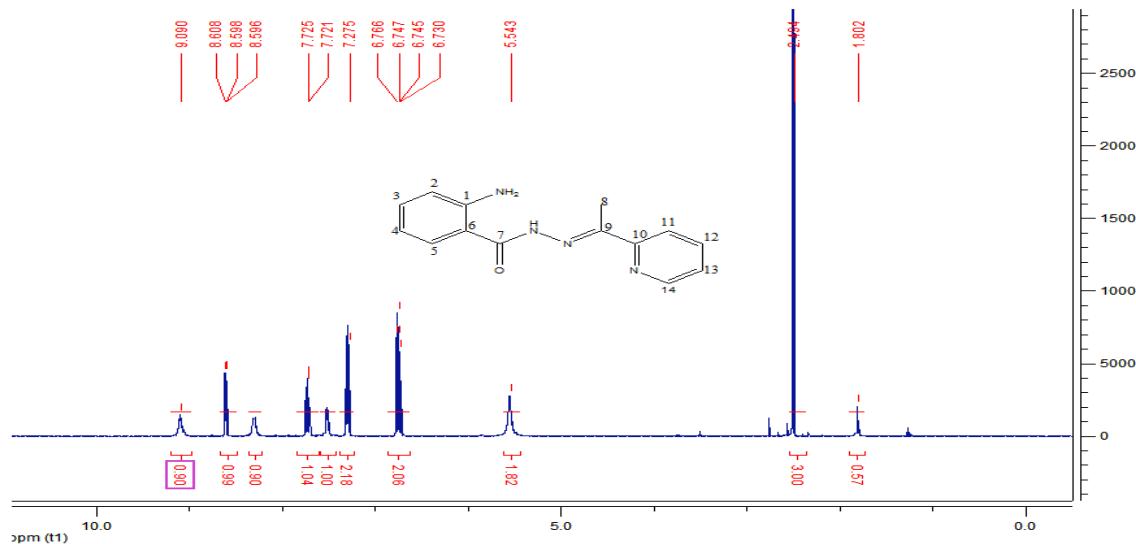


Figure 15 : Spectre RMN ¹H du ligand H₃L⁴ dans le chloroforme.

L'analyse du spectre RMN ¹H enregistré dans le chloroforme révèle la présence d'un signal sous la forme d'un singulet pour trois protons apparu à 2,40 ppm attribué aux trois protons du radical méthyle H8 [139]. Le singulet apparu à 5,54 ppm intégrant deux protons est assigné aux protons amine (s, 2H NH₂). Les signaux des quatre protons H2, H3, H4 et H5 du noyau aromatique apparaissent sous forme de multiplet dans la région 6,73-7,27 ppm [140]. Ceux localisés dans la région de 7,77-8,60 ppm sous forme de multiplet intégrant quatre protons, sont attribués aux protons du noyau pyridine H11, H12, H13 et H14. Enfin le dernier signal apparu sous forme de singulet à 9,09 ppm intégrant un proton est attribué au proton du >NH hydrazide.

Tableau 15: Attribution des signaux du spectre de RMN ^1H du ligand HL^3

$\delta^1\text{H}$ (ppm)	multiplicité	Intégrale	attribution
2,40	S	3	CH3
5,54	S	2	Ar-NH2
6,73-7,27	M	4	>CH aromatique
7,77-8,60	M	4	>CH pyridine
9,09	S	1	>NH hydrazide

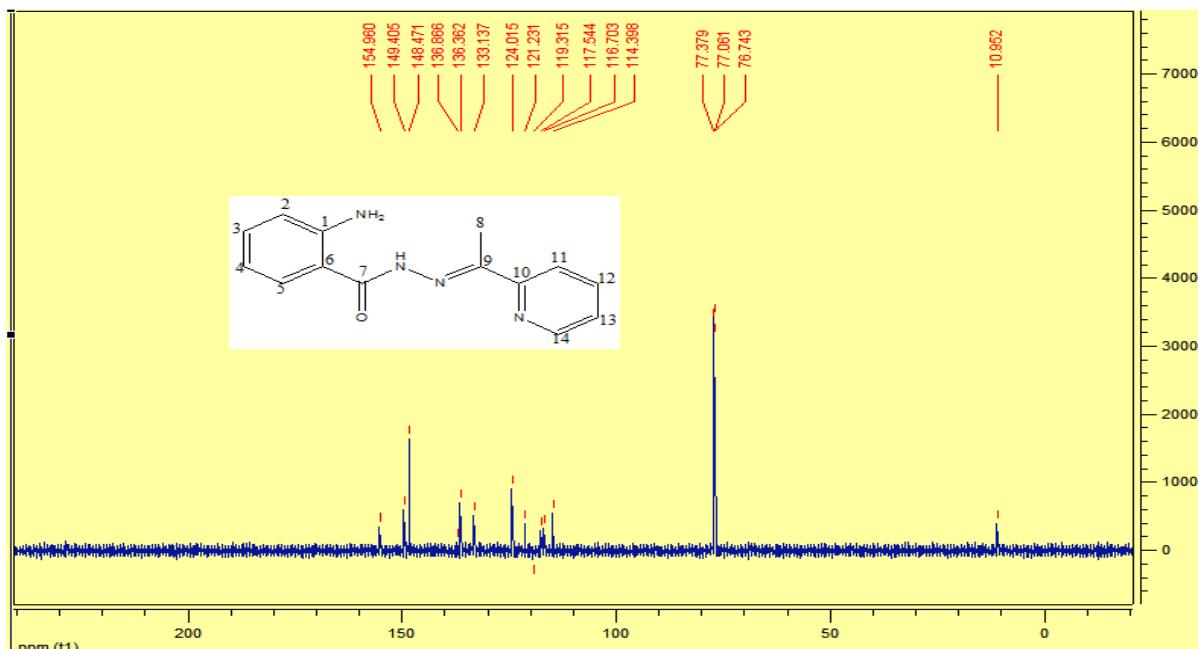


Figure 16 : Spectre RMN ^{13}C du ligand H_3L^4 dans le chloroforme

Le spectre RMN ^{13}C du ligand H_3L^4 enregistré dans le chloroforme (figure 16), révèle un signal observé à 10,98 ppm qui est attribué à l'atome de carbone C8 du groupement méthyle. Les signaux enregistrés à 154,98, 149,40, 136,86, 119,91 et 114,39 ppm sont attribués respectivement aux atomes de carbone C7, C9, C10, C1 et C6. Ce sont des atomes de carbones quaternaires. Ceci est confirmé par le spectre DEPT 135° (figure 17) qui traduit la disparition de ces cinq signaux et l'apparition dans l'intervalle 148,68 à 116,70 ppm, des atomes de carbone du ligand porteurs d'un atome d'hydrogène appartenant aux deux noyaux aromatiques.

Tableau 16 : Attribution des signaux du spectre de RMN ^{13}C du ligand H_3L^4 .

$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	154,98	149,40	136,86	119,31	114,39	10,95
Attribution	C7	C9	C10	C1	C6	C8

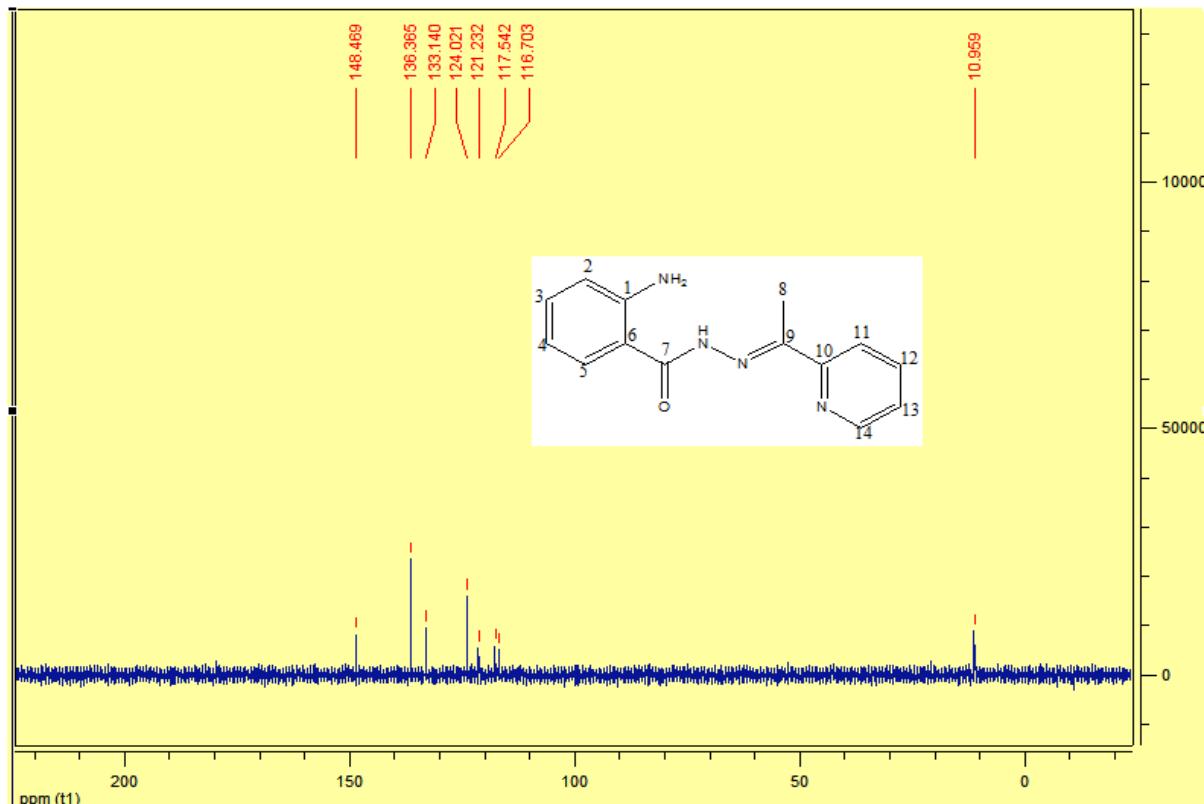


Figure 17: Spectre DEPT 135° du ligand H_3L^4

C.II. ETUDE DES COMPLEXES

C.II.1. Etude des complexes dérivant du ligand L¹

C.II.1.1. Etude par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe $[Cu(L^1)(SO_4)(H_2O)] \cdot 4H_2O$ (figure 16), révèle une bande moins intense dans les basses fréquences qui sort à 611 cm^{-1} . Une deuxième bande qui se présente sous forme de bande d'épaulement de faible intensité sort à 985 cm^{-1} et une troisième bande très intense qui sort à la fréquence de 1109 cm^{-1} . Toutes ces trois bandes caractérisent un groupement sulfate bidentate chélatant servant de pont entre les ions métalliques qui se trouvent dans un environnement octaédrique [141, 142].

On observe également sur le spectre, l'apparition d'une bande large à 3445 cm^{-1} que l'on attribue à la vibration de valence des molécules d'eau libres [143]. Le spectre présente également une bande moyenne à 1598 cm^{-1} attribuée à la vibration des liaisons imines ($C=N$). La fréquence de vibration de valence des liaisons $C=C$ des deux noyaux pyridines est pointée à 1435 cm^{-1} .

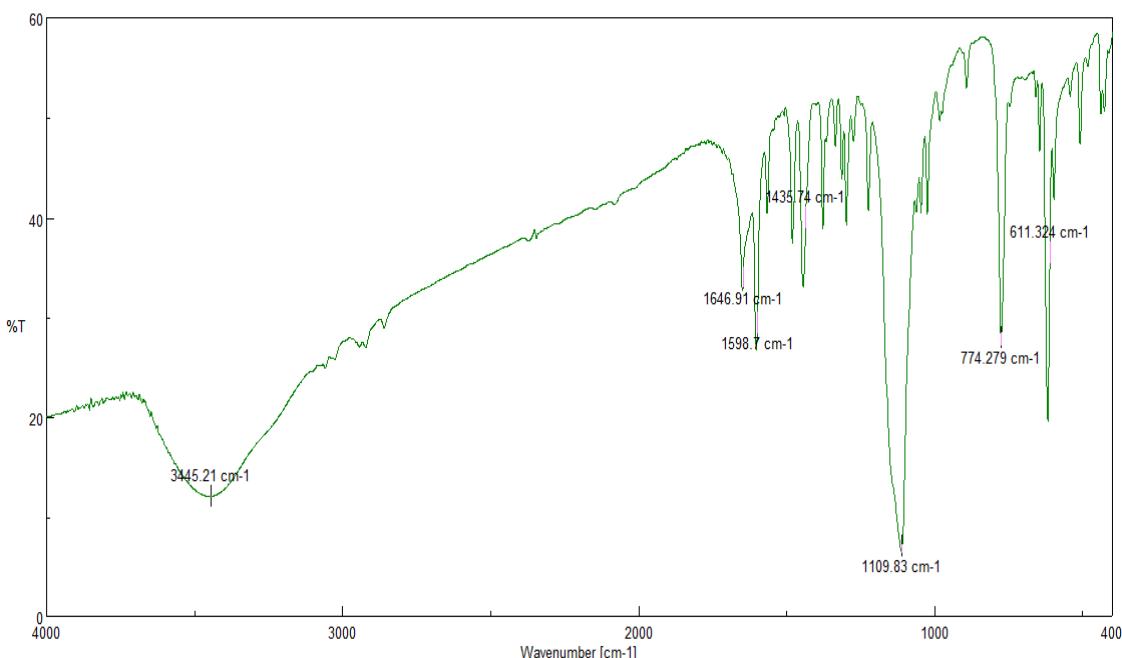


Figure 18 : Spectre IR du complexe $[Cu(L^1)(SO_4)(H_2O)] \cdot 4H_2O$.

C.II.1.2. Etude par spectroscopie UV-visible

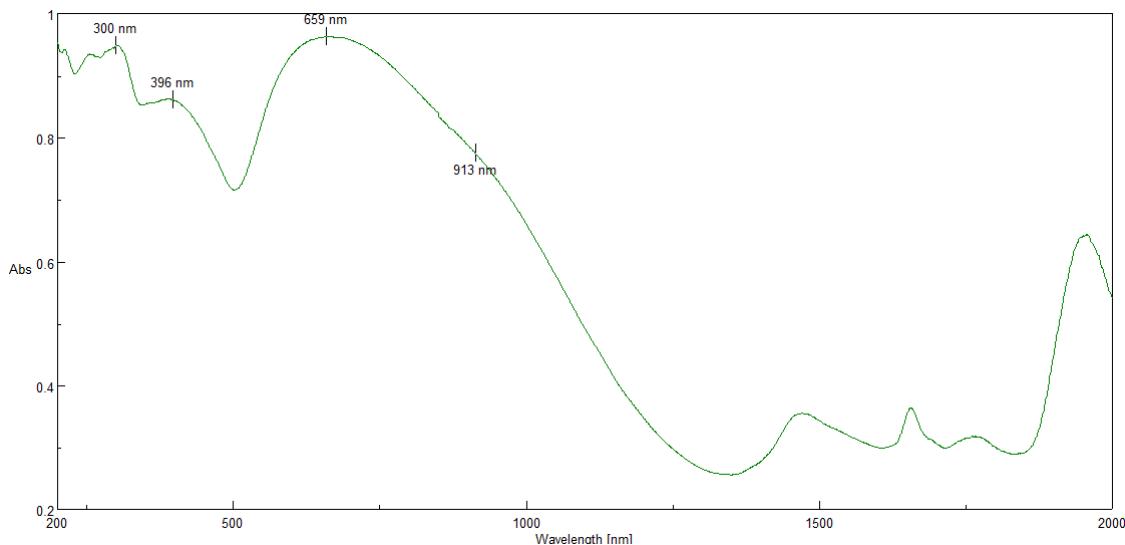


Figure 19 : Spectre UV-visible du complexe $[Cu(L^1)(SO_4)(H_2O)] \cdot 4H_2O$

Le spectre UV de ce complexe enregistré à l'état solide laisse voir des absorptions électroniques de type $\pi \rightarrow \pi^*$ dans l'intervalle de longueurs d'onde de 300-396 nm qui sont attribuées aux transferts de charges électroniques à l'intérieur du ligand. On note une autre transition additionnelle de type d-d observée à 659 nm qui indique que l'ion cuivre (II) est dans un environnement octaédrique [144].

C.II.1.3. Etude cristallographique du complexe $[Cu(L^1)(SO_4)(H_2O)] \cdot 4H_2O$

Les études cristallographiques démontrent que le complexe cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/c$. La maille est caractérisée par les paramètres qui sont : $a = 10,7315 \text{ \AA}$, $b = 23,605 \text{ \AA}$, $c = 7,6478 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 96,523^\circ$ (tableau 17). L'unité asymétrique cristallographique du complexe est composée d'une molécule de ligand, d'un groupement sulfate bidentate, d'une molécule d'eau coordinée, d'un ion Cuivre (II) métallique et de quatre molécules d'eau libres.

La géométrie du complexe est bipyramide à base carrée légèrement déformée comme l'attestent les valeurs des angles autour de l'ion métallique cuivre (II) : $N1-Cu-N3=80,77$ (13) $^\circ$; $N3-Cu-N2=93,65$ (13) $^\circ$; $N2-Cu-O1=93,10$ (2) $^\circ$ et $O1-Cu-N1=91,87$ (11) $^\circ$. Un atome d'oxygène du groupement sulfate et les trois atomes d'azote provenant du ligand forment la base carrée de la bipyramide (figure 20). Les atomes d'oxygène dont un du

groupe sulfate et d'eau coordinée occupent les positions axiales. Les distances interatomiques des atomes axiaux Cu-O(5w) et Cu-O3 sont respectivement 2,230 Å et 2,75 Å. Les distances interatomiques des atomes du plan équatorial varient entre 1,963 et 2,030 Å. Ce constat montre que le complexe a subi une distorsion due à l'effet Jahn Teller liée à la différence de remplissage des orbitales e_g et t_{2g} . Il y a une levée de dégénérescence de ces orbitales qui se traduit du point de vue géométrique par une différence des longueurs de liaisons métal-ligand dans le plan et en trans donnant ainsi une bipyramide à base carrée déformée [145].

Le complexe est un mononucléaire de cuivre (II) qui se compose d'une molécule d'eau coordinée à l'ion central, de quatre autres non coordinées, d'un groupe sulfate chélatant bidentate et d'une molécule de ligand base de Schiff tridentate. L'ion Cuivre (II) affiche une géométrie octaédrique où l'atome de cuivre est coordonné à trois atomes d'azote (N1, N2 et N3) du ligand, deux atomes d'oxygène (O1 et O3) provenant du groupe sulfate et un atome d'oxygène (O5) provenant de la molécule d'eau coordinée. Les longueurs de liaisons entre les atomes d'azote et l'ion métallique varient entre 1,965 (3) Å pour Cu-N3 et 2,030 (3) Å pour Cu-N1, Cu-O5W=2,230 (3) Å. Ces valeurs sont comparables aux longueurs de liaison obtenues pour un complexe de cuivre similaire par *Jia et coll.*(2009) [146] où la longueur de liaison Cu-O1W=1,978 (5) Å est légèrement plus forte.

On observe des liaisons hydrogènes de types O—H----O. Elles mettent en jeu les atomes d'oxygène des molécules d'eau libres ou liées qui agissent comme donneurs et les atomes d'oxygène des groupes sulfates qui agissent comme accepteurs.

Comme nous le constatons à la figure 22, une unité asymétrique du complexe $[Cu(SO_4)(H_2O)(L^1)] \cdot 4H_2O$ est reliée avec les autres par des liaisons hydrogènes de type O—H----O dont les atomes d'hydrogène sont issus des molécules d'eau libres et de la molécule d'eau coordinée. Les atomes d'oxygène proviennent à la fois des groupes sulfates et des molécules d'eau libres ou coordinées. Les différents atomes d'hydrogène sont tous connectés aux atomes d'oxygène du groupe sulfate de manière que quatre atomes d'hydrogène de deux molécules d'eau libres se connectent à deux unités asymétriques de complexe par le biais des quatre atomes d'oxygène libres des deux groupes sulfates. Quant aux deux atomes d'hydrogène de l'eau coordinée à l'ion métallique, ils se lient séparément chacun à un atome d'oxygène lié et non à l'ion métallique de deux groupes sulfates de deux unités de complexes. Ces dernières ainsi créées servent de ponts de liaison entre toutes les unités

asymétriques des complexes formés et contribuent ainsi à la stabilisation et à l'entassement du cristal (figure 23).

Le groupe sulfate du complexe adopte une géométrie tétraédrique légèrement déformée en raison du fait que deux de ses atomes d'oxygène sont coordinés au centre métallique cuivre (II). La longueur de liaison Cu-O3=2,75 (2) Å est plus longue que celle Cu-O1 qui mesure 1,963(2) Å. Les longueurs des liaisons autour de l'atome de soufre qui sont S-O4=1,45(3) Å, S-O3=1,459 (3) Å, S-O2=1,462 (3) Å et S-O1=1,517 (2) Å ont toutes une caractéristique de liaison simple. Les valeurs des angles de liaison autour de l'atome du soufre sont : O4-S-O3=111,19 (16)° ; O4-S-O1=108,81 (15)° ; O3-S-O1=107,35 (14)° ; O2-S-O1=107,05 (15)°. Toutes ces valeurs sont proches de la valeur d'un angle tétraédrique régulier qui est égal à 109,5°.

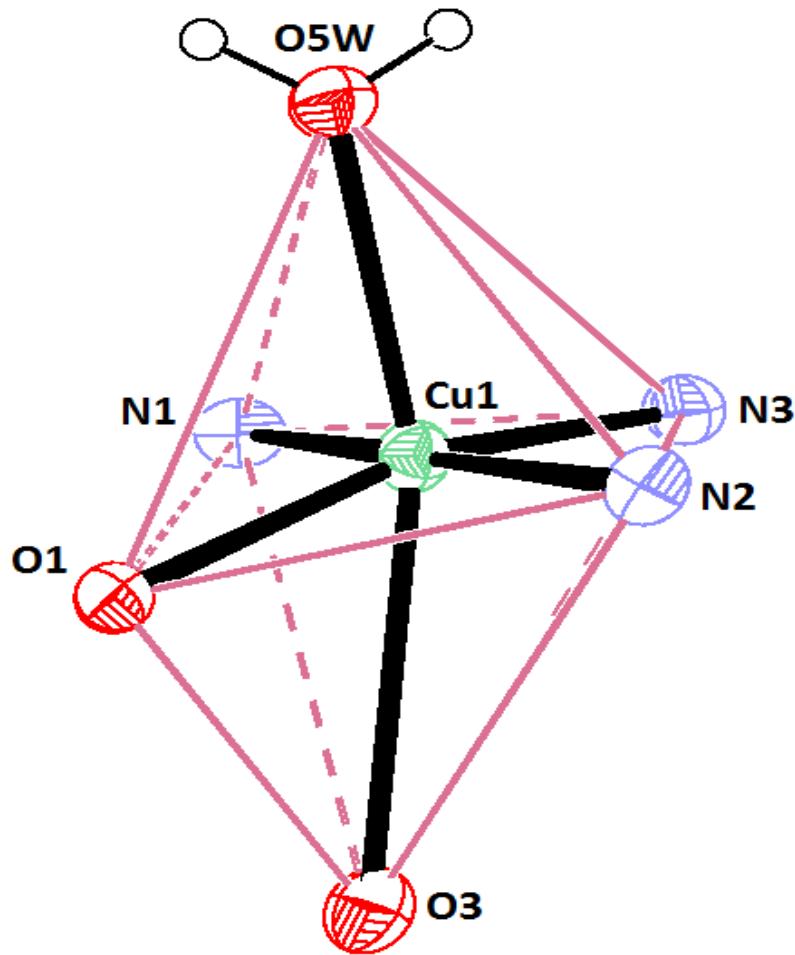


Figure 20 : Polyèdre autour de l'ion cuivre (II) du complexe $[Cu(L^1)(SO_4)(H_2O)] \cdot 4H_2O$

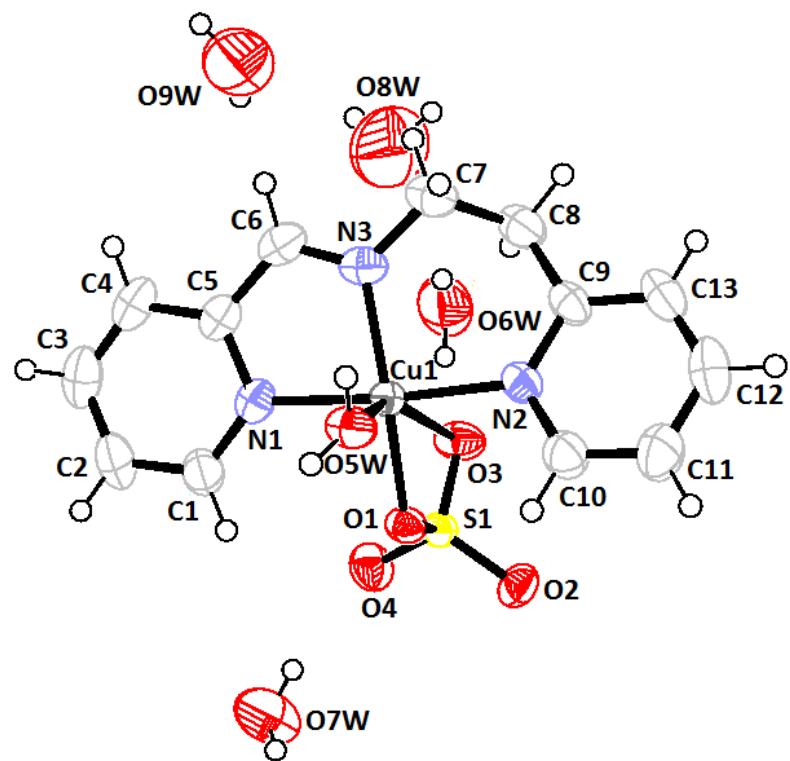


Figure 21: Structure cristalline du complexe $[Cu(L^1)(SO_4)(H_2O)] \cdot 4H_2O$

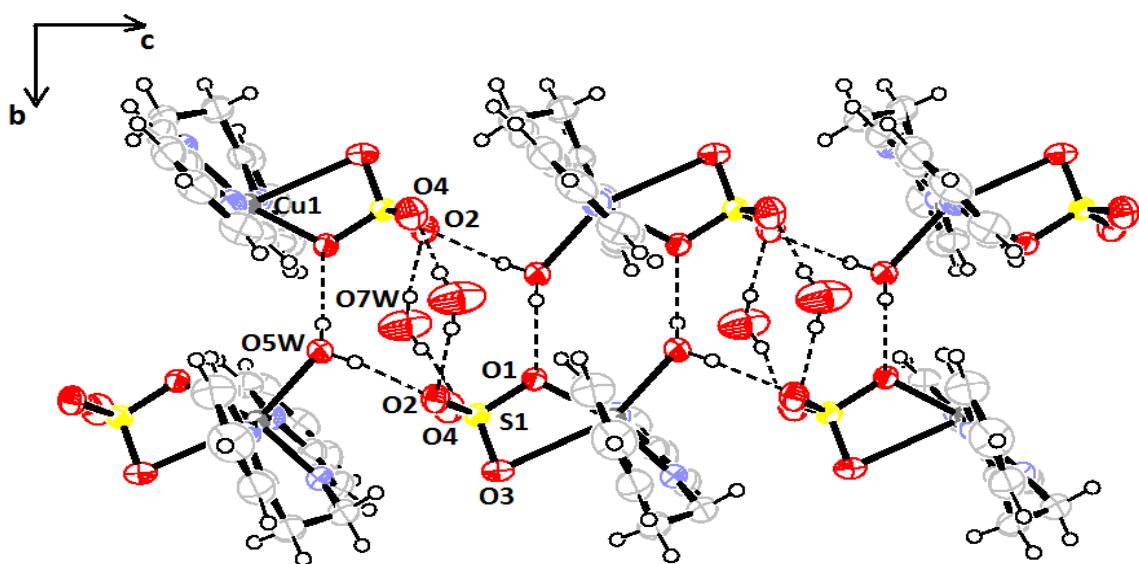


Figure 22 : Liaisons hydrogènes intermoléculaires de types $D-H\cdots O$ de six unités asymétriques du complexe $[Cu(L^1)(SO_4)(H_2O)] \cdot 4H_2O$

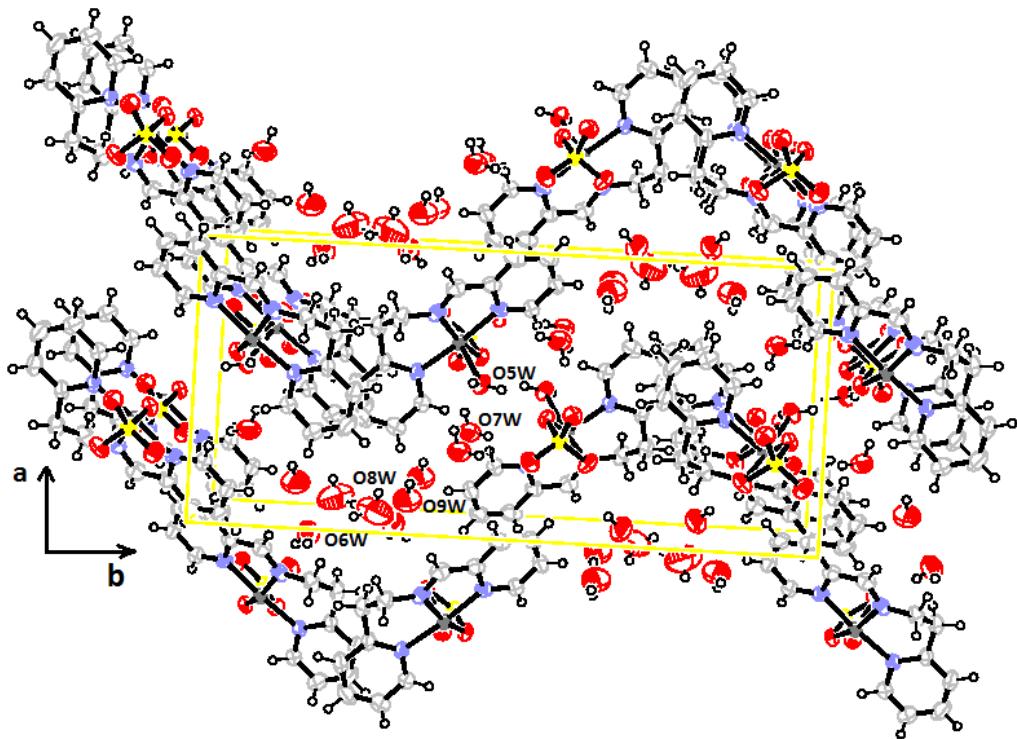


Figure 23: La maille cristalline du complexe $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tableau 17 : Données cristallographiques du complexe $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Formule empirique	$\text{C}_{13} \text{H}_{15} \text{Cu N}_3 \text{O}_5 \text{S} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Couleur	vert
Masse molaire (g/mol)	460,94
Température (K)	293 (2)
Dimensions du cristal (mm)	0,10 x 0,07 x 0,05
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c
a (Å)	10,7315 (17)
b (Å)	23,605 (4)
c (Å)	7,6478 (12)
$\beta(^{\circ})$	96,523 (3)

V (Å ³)	1924,8 (5)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Z	4
Densité calculée (Mg m ⁻³)	1,591
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,294
F(000)	956
Indices h, k, l	-12<=h<=12, -28<=k<=28, -8<=l<=9
Nombre de réflexions collectées	14560 / 3403
Réflexions Indépendantes (R _{int})	[R(int) = 0,0390]
Données /contraintes/paramètres	3403 / 17 / 274
Indices Finaux R [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0371, wR2 = 0,0884
Indices R (pour toutes les données)	R1 = 0,0587, wR2 = 0,1032
GOF	1,043

**Tableau 18 : Longueurs en (Å) et angles en (°) des liaisons du complexe
[Cu(L¹)(SO₄)(H₂O)]·4H₂O**

Cu-O1	1,963 (2)	N1-C1	1,335 (5)
Cu-N3	1,965 (3)	N1-C5	1,349 (5)
Cu-N2	2,017 (3)	N2-C10	1,336 (5)
Cu-N1	2,030 (3)	N2-C9	1,354 (4)
Cu-O(5w)	2,230 (3)	O(5w)-H(5wA)	0,796 (9)
S-O4	1,450 (3)	O(5w)-H(5wB)	0,793 (9)
S-O3	1,459 (3)	O(6W)-H(6WA)	0,844 (19)
S-O2	1,462 (3)	O(6W)-H(6WB)	0,822 (17)
S-O1	1,517 (3)	O(7W)-H(7WA)	0,81 (2)
C1-C2	1,390 (5)	O(7W)-H(7WB)	0,817 (19)
C2-C3	1,364 (6)	O(8W)-H(8WA)	0,828 (19)
C3-C4	1,370 (6)	O(8W)-H(8WB)	0,84 (2)
C4-C5	1,383 (5)	O(9W)-H(9WA)	0,840 (19)
C5-C6	1,453 (6)	O(9W)-H(9WB)	0,843 (18)
C7-C8	1,508 (6)	C11-C12	1,374 (7)

C8-C9	1,494 (6)	C10-C11	1,379 (6)
C9-C13	1,384 (5)	C12-C13	1,378 (7)
O1-Cu-N3	161,62 (12)	O4-S-O3	111,05 (17)
O1-Cu-N2	93,10 (11)	O4-S-O2	111,23 (16)
N3-Cu-N2	93,65 (13)	O3-S-O2	111,19 (16)
O1-Cu-N1	91,87 (11)	O4-S-O1	108,81 (15)
N3-Cu-N1	80,77 (13)	O3-S-O1	107,35 (14)
N2-Cu-N1	174,28 (12)	O2-S-O1	107,05 (15)
O1-Cu-O(5w)	98,24 (10)	C1-N1-C5	118,4 (3)
N3-Cu-O(5w)	98,95 (11)	C1-N1-Cu	129,0 (3)
N2-Cu-O(5w)	89,05 (11)	C5-N1-Cu	112,7 (2)
N1-Cu-O(5w)	93,05 (11)	C10-N2-C9	118,7 (3)
C10-N2-Cu	117,2 (2)	C9-N2-Cu	124,6 (3)
C6-N3-C7	121,0 (3)	C6-N3-Cu	115,4 (3)
C7-N3-Cu	123,6 (3)	S-O1-Cu	113,77 (13)
Cu-O(5w)-H(5wA)	110 (3)	Cu-O(5W)-H(5WB)	127 (3)
H(5WA)-O(5W)-H(5WB)	109 (5)	H(6WA)-O(6W)-H(6WB)	85 (6)
H(7WA)-O(7W)-H(7WB)	112 (3)	H(8WA)-O(8W)-H(8WB)	122 (10)
H(9WA)-O(9W)-H(9WB)	130 (9)	N1-C1-C2	121,3 (4)
N1-C1-H1	119,3	C2-C1-H1	119,3
C3-C2-C1	120,0 (4)	C3-C2-H2	120
C1-C2-H2	120	C2-C3-C4	119,0 (4)
C2-C3-H3	120,5	C4-C3-H3	120,5
N1-C5-C4	122,3 (4)	N1-C5-C6	113,7 (3)
C4-C5-C6	124,0 (4)	N3-C6-C5	117,5 (4)
N3-C6-H6	121,2	C5-C6-H6	121,2
N3-C7-C8	109,8 (3)	N3-C7-H(7A)	109,7
C9-C8-C7	114,8 (3)	C9-C8-H(8A)	108,6
N2-C9-C13	120,8 (4)	C7-C8-H(8B)	108,6
N2-C9-C8	118,4 (3)	C9-C8-H(8B)	108,6
C13-C9-C8	120,8 (4)	C7-C8-H(8B)	108,6
N2-C10-C11	123,1 (4)	H(8A)-C8-H(8B)	107,5
N2-C10-H10	118,4	C11-C10-H10	118,4

C12-C11-C10	118,2 (4)	C12-C11-H11	120,9
C11-C12-C13	110,4 (4)	C11-C12-H12	120,3
C13-C12-H12	120,3	C12-C13-C9	119,7 (4)
C12-C13-H13	120,1	C9-C13-H13	120,1

C.II.1.4. Etude du complexe $[\text{Mn}(\text{L}^1)(\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Les études cristallographiques montrent que ce complexe de manganèse cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace C2/c. Les paramètres de la maille sont : $a=19,173 \text{ \AA}$; $b=8,826 \text{ \AA}$; $c=18,088 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 94,009^\circ$. L'unité asymétrique est composée d'une molécule du ligand, de deux atomes de chlore, d'un ion métallique Mn(II) et d'une molécule d'eau libre. Les valeurs des angles autour de l'ion Mn (II) sont N2-Mn-N3=74,40°, N2-Mn-N1=86,14°, N3-Mn-Cl2=96,78° et N1-Mn-Cl2=99,75°. La somme des angles autour de Mn (II) est de 357,07°, ce qui suppose que le manganèse est dans une géométrie à base carrée légèrement déformée.

L'atome de manganèse est pentacoordiné avec trois atomes de la base de Schiff N1, N2, N3 et les deux atomes de Chlore tous donneurs de doublets électroniques. Les distances interatomiques Mn-N1, Mn-N2, Mn-N3, Mn-Cl2 et Mn-Cl1 sont respectivement 2,252 Å, 2,226 Å, 2,245 Å, 2,4348 Å et 2,4554 Å. Les trois atomes d'azote provenant du ligand et un atome de chlore Cl(2) forment la base carrée déformée. L'atome de chlore Cl(1) occupe la position axiale et la distance qui le lie au métal est la plus longue. Cet allongement de la liaison axiale et la compression des liaisons du plan équatorial permettent de déduire que le complexe a subi dans sa structure une distorsion due à l'effet Jahn Teller [147]. La liaison C8-N2 qui a une longueur de 1,288 Å est caractéristique d'une double liaison, alors que les liaisons C6-C7 et C9-C8 qui ont respectivement pour longueurs 1,495 Å et 1,481 Å sont des liaisons simples [148]. Il apparaît dans la structure cristalline de ce complexe une molécule d'eau qui contribue à stabiliser le cristal par la formation de liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires.

On observe des liaisons hydrogènes de types O—H----O et Cl—H----O (figure 25). La structure cristalline est stabilisée par des liaisons hydrogènes intermoléculaires qui se réalisent entre les atomes d'hydrogène des deux molécules d'eau libres de la structure cristalline et les atomes de chlore liés à l'ion métallique. Quant aux liaisons hydrogènes

intramoléculaires, elles ont lieu entre les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau et les atomes de chlore où l'atome d'oxygène de la molécule d'eau est le donneur d'électrons et les deux atomes de chlore les accepteurs. OW—H-----Cl (figure 25).

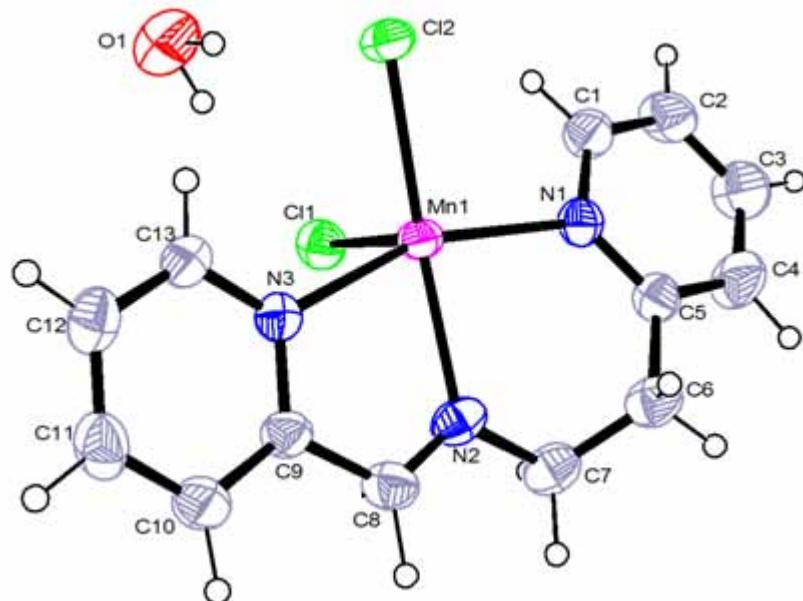


Figure 24 : Structure cristalline du complexe $[Mn(L^1)(Cl)_2] \cdot H_2O$

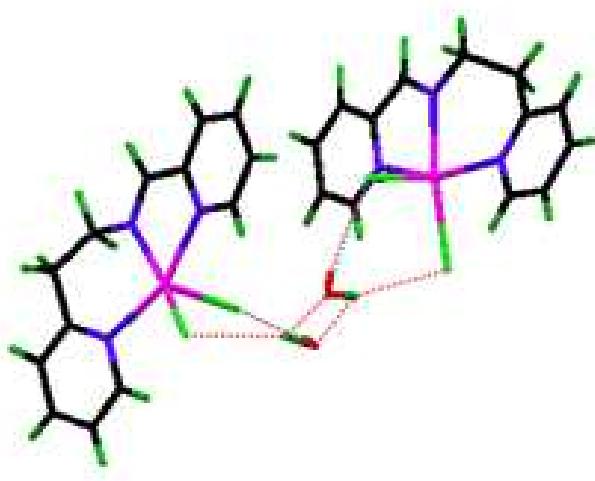


Figure 25 : Liaisons hydrogènes intra. et intermoléculaires de type D—H.....O de deux unités asymétriques.

Tableau 19 : Données cristallographiques du complexe de $[\text{Mn}(\text{L}^1)(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Formule empirique	$[\text{Mn}(\text{Cl})_2(\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Couleur	brune
Masse molaire (g/mol)	355,12
Température (K)	293 (2)
Dimensions du cristal (mm)	0,26 x 0,24 x 0,20
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	C 2/c
a (Å)	19,173 (3)
b (Å)	8,8260 (10)
c (Å)	18,088 (2)
$\beta(^{\circ})$	94,009 (2)
$V (\text{\AA}^3)$	3053,4 (7)
Longueur d'onde (Å)	0,71070
Z	8
Densité calculée (Mg m^{-3})	1,545
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	1,212
F(000)	1448
Indices h, k, l	-22= h \leq 20, -10= k \leq 10, -21= l \leq 20
Nombre de réflexions collectées	13865 / 2774
Réflexions Indépendantes (R_{int})	[$R(\text{int.}) = 0,0580$]
Données/contraintes/paramètres	3403 / 17 / 274
Indices Finaux R [$I > 2\sigma (I)$]	$R_1 = 0,0437$, $wR_2 = 0,0998$
Indices R (pour toutes les données)	$R_1 = 0,0692$, $wR_2 = 0,1126$
GOF	1,024

Tableau 20 : Longueurs de liaisons en (Å) et angles interatomique en (°) du complexe $[\text{Mn}(\text{L}^1)(\text{Cl}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Mn-N2	2,226 (3)	N1-C1	1,336 (5)
Mn-N3	2,245 (3)	N1-C5	1,341 (4)
Mn-N1	2,259 (3)	N2-C8	1,288 (5)
Mn-Cl2	2,4348 (10)	N2-C7	1,438 (4)
Mn-Cl1	2,4554 (11)	N3-C9	1,343 (4)
C1-C2	1,376 (5)	C2-C3	1,360 (6)
C4-C5	1,379 (5)	C3-C4	1,366 (6)
C4-C5	1,379 (5)	C5-C6	1,494 (5)
C6-C7	1,495 (5)	C8-C9	1,481 (5)
C9-C10	1,378 (5)	C10-C11	1,373 (5)
C11-C12	1,363 (5)	C12-C13	1,380 (5)
N2-Mn-N3	74,40 (11)	C1-N1-C5	118,7 (3)
N2-Mn-N1	86,14 (11)	C1-N1-Mn	115,0 (2)
N3-Mn-N1	159,28 (11)	C5-N1-Mn	126,0 (2)
N2-Mn-Cl2	161,52 (8)	C8-N2-C7	120,0 (3)
N3-Mn-Cl2	96,78 (7)	C8-N2-Mn	115,2 (2)
N1-Mn-Cl2	99,75 (8)	C7-N2-Mn	124,8 (3)
N2-Mn-Cl1	97,16 (8)	C13-N3-C9	118,0 (3)
N3-Mn-Cl1	95,69 (7)	C13-N3-Mn	127,0 (2)
N1-Mn-Cl1	93,70 (7)	C9-N3-Mn	115,0 (2)
Cl2-Mn-Cl1	99,89 (4)	N1-C1-C2	123,7 (4)
N1-C1-H1	118,2	C2-C1-H1	118,2
C3-C2-C1	117,4 (4)	C3-C2-H2	121,3
C1-C2-H2	121,3	C2-C3-C4	119,6 (4)
C2-C3-H3	120,2	C4-C3-H3	120,2
C3-C4-C5	120,7 (4)	C3-C4-H4	119,6
C5-C4-H4	119,6	N1-C5-C4	119,9 (4)
N1-C5-C6	119,8 (3)	C4-C5-C6	120,3 (3)

C5-C6-C7	117,2 (3)	C5-C6-H(6A)	108,0
C7-C6-H (6A)	108,0	C5-C6-H(6B)	108,0
C7-C6-H (6B)	108,0	H(6B)-C8-H(6B)	107,2
N2-C7-C6	110,8 (3)	N2-C7—H(7A)	109,5
C6-C7-H (7B)	109,5	H(7A)-C7-H(7B)	108,1
N2-C8-C9	120,0 (3)	N2-C8-H8	120,0
C9-C8-H8	120,0	N3-C9-C10	122,2 (3)
N3-C9-C8	115,4 (3)	C10-C9-C8	122,3 (3)
C11-C10-C9	118,9 (4)	C11-C10-H10	120,5
C9-C10-H10	120,5	C12-C11-C10	119,1 (4)
C12-C11-H11	120,5	C11-C11-H11	120,5
C11-C12-C13	119,1 (4)	C11-C12-H12	120,5
C13-C12-H12	120,5	N3-C13-C12	122,7 (3)
N3-C13-H13	118,6	C12-C13-H13	118,6

Angles de torsion

N2-Mn-N1-C1	-160,9 (3)	N3-Mn-N1-C1	179,2 (3)
Cl2-Mn-N1-C1	36,8 (2)	Cl1-Mn-N1-C1	-63,9 (2)
N2-Mn-N1-C5	12,3 (3)	N3-Mn-N1-C5	-7,6 (5)
Cl2-Mn-N1-C5	-150,0 (3)	Cl1-Mn-N1-C5	109,3 (3)
N3-Mn-N2-C8	0,7 (2)	N1-Mn-N2-C8	-172,1 (3)
Cl2-Mn-N2-C8	-62,6 (4)	C1-Mn-N2-C8	94,7 (2)
N2-Mn-N2-C7	178,0 (3)	N1-Mn-N2-C7	5,2 (3)
Cl2-Mn-N2-C7	114,7 (3)	Cl1-Mn-N2-C7	-88,0 (3)
N2-Mn-N3-C13	-178,1 (3)	N1-Mn-N3-C13	-157,4 (3)
Cl2-Mn-N3-C13	-14,7 (3)	Cl1-Mn-N3-C9	86,0 (3)
N2-Mn-N3-C9	-0,1 (2)	N1-Mn-N3-C9	20,5 (4)
Cl2-Mn-N3-C9	163,3 (2)	Cl1-Mn-N3-C9	-96,0 (2)
C5-N1-C1-C2	0,4 (6)	Mn-N1-C1-C2	174,1(3)
N1-C1-C2-C3	-0,6 (7)	C1-C2-C3-C4	0,7 (7)
C2-C3-C4-C5	-0,6 (8)	C1-N1-C5-C4	-0,2 (5)
Mn-N1-C5-C4	-173,2 (3)	C1-N1-C5-C6	-177,5 (3)
Mn-N1-C5-C6	9,5 (5)	C3-C4-C5-N1	0,3 (7)
C3-C4-C5-C6	177,6 (4)	N1-C5-C6-C7	-57,7 (4)

C4-C5-C6-C7	125,1 (4)	C8-N2-C7-C6	135,2 (4)
Mn-N2-C7-C6	-42,0 (4)	C5-C6-C7-N2	73,8 (4)
C7-N2-C8-C9	-178,7 (3)	Mn-N2-C8-C9	-1,2 (4)
C13-N3-C9-C10	0,0 (5)	Mn-N3-C9-C10	-178,2 (3)
C13-N3-C9-C8	177,8 (3)	Mn-N3-C9-C8	-0,4 (4)
N2-C8-C9-N3	1,1 (5)	N2-C8-C9-C10	178,9 (3)
N3-C9-C10-C11	0,3 (5)	C8-C9-C10-C11	-177,3 (3)
C9-C10-C11-C12	-0,6 (6)	C10-C11-C12-C13	0,5 (6)
C9-N3-C13-C12	-0,1 (5)	Mn-N3-C13-C12	177,9 (3)
C11-C12-C13-N3	-0,2 (6)		

C.II.2. Etude des complexes dérivant du ligand H_3L^2 .

C.II.2.1. Etude par spectroscopie infrarouge

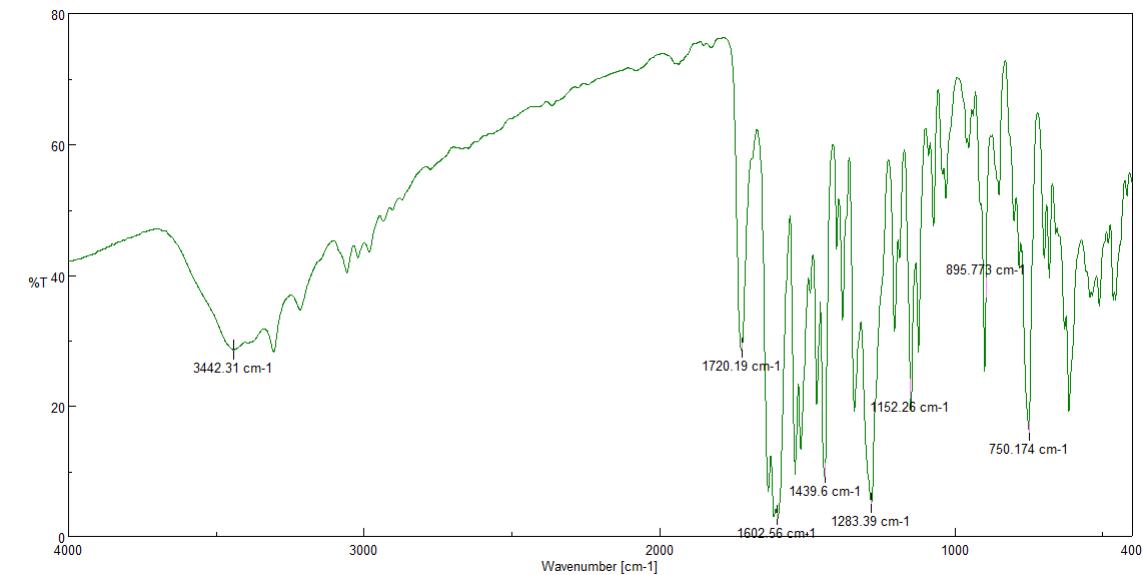


Figure 26 : Spectre IR du complexe $[Cu_2(H_2L^2)_2(Cl)_2]$

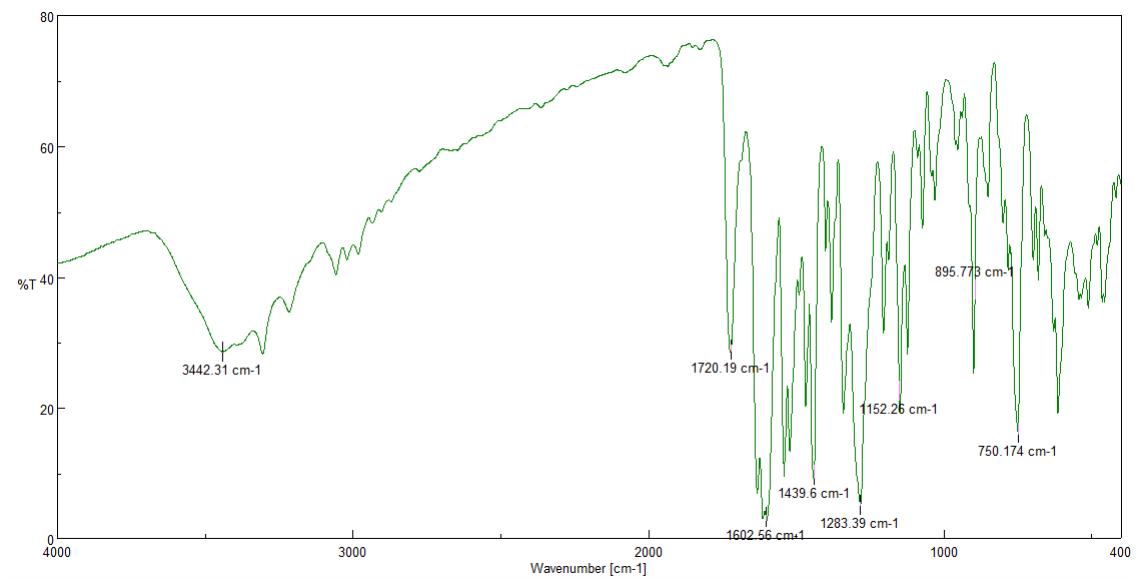


Figure 27 : Spectre IR du complexe $[Mn(H_2L)^2]$

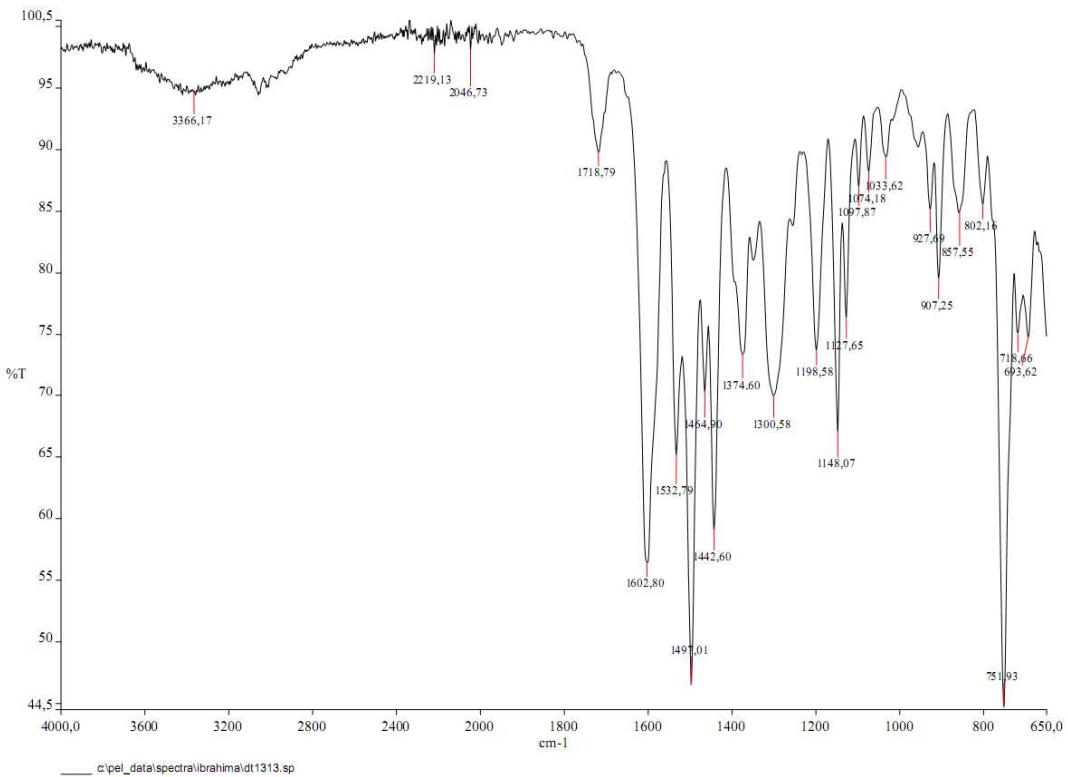


Figure 28: Spectre IR du complexe $[Co(H_2L)^2](Cl)$

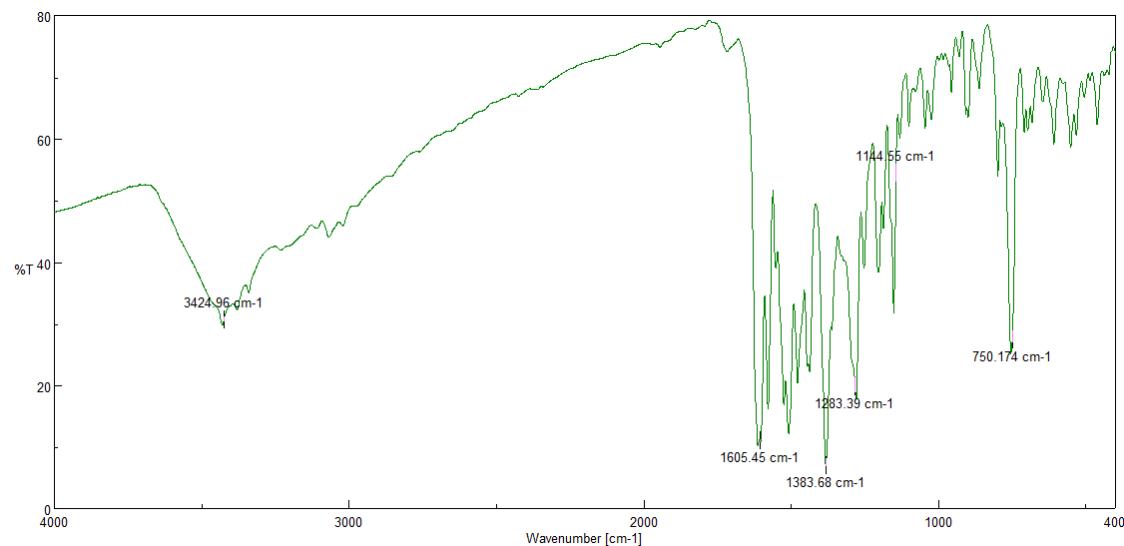


Figure 29 : Spectre IR du complexe $[Cu_2(H_2L^2)_2(NO_3)] \cdot NO_3$

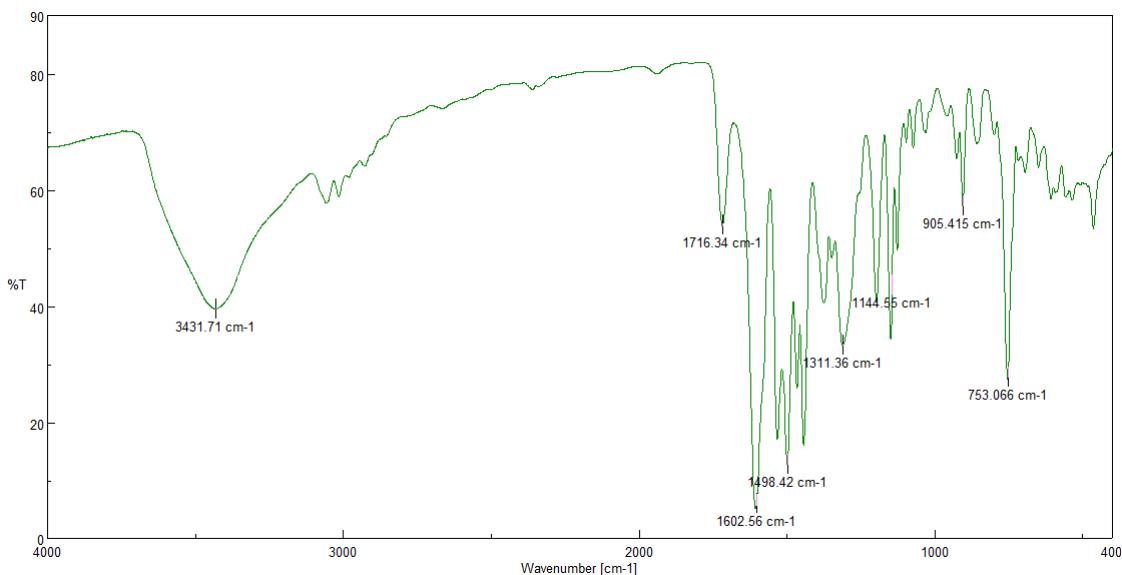


Figure 30: Spectre IR du complexe $[Fe(H_2L^2)_2] \cdot Cl$

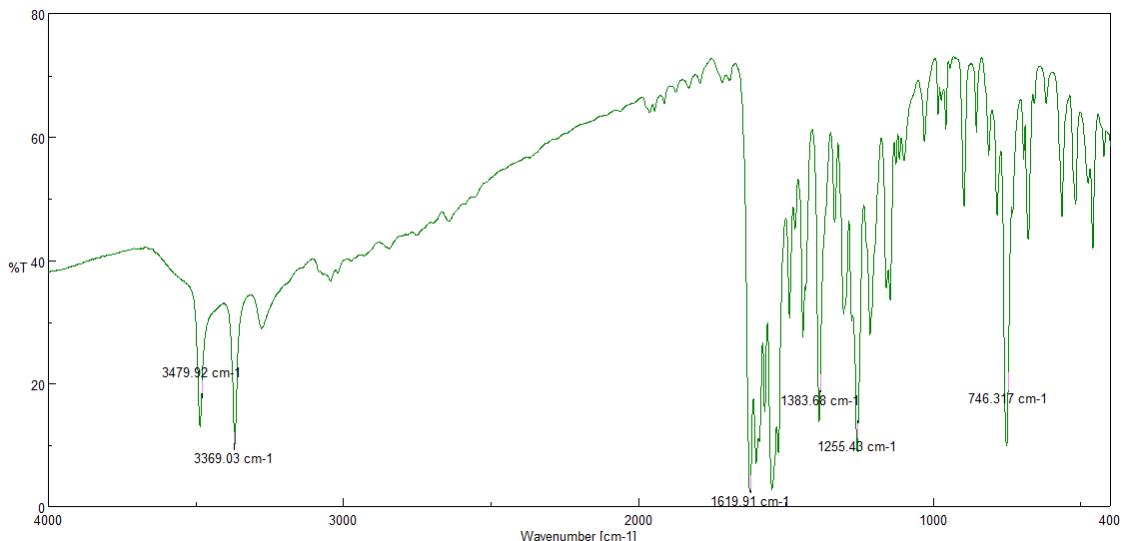


Figure 31 : Spectre IR du complexe $[Co_2(H_2L^2)_2(NO_3)] \cdot NO_3 \cdot H_2O$

Tableau 21: Données IR (cm^{-1}) des complexes relevant du ligand H_3L^2

Composés	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{NO}_3)$			
					$\nu 1$	$\nu 5$	$\nu 2$	$\nu 3$
Ligand	1640	1615	3210	3370	-	-	-	-
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{Cl})_2]$	1602	1552	3442	-	-	-	-	-
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^2)_2]$	1602	1544	3442	-	-	-	-	-
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{Cl})]$	1602	1602	3366	-	-	-	-	-
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^2)_2]\cdot\text{Cl}$	1602	1523	3431-	-	-	-	-	-
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)] \cdot \text{NO}_3$	1605	1575	3424	3376	1446	1283	1025	1383
$[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1619	1584	-	3369	1433	1255	1020	1383

Les spectres infrarouges des complexes synthétisés à partir de ce ligand H_3L^2 présentent des absorptions comprises entre 1602 à 1619 cm^{-1} (tableau 21). Ces absorptions sont attribuées à la vibration $\nu(\text{C=O})$ qui étaient pointées à 1640 cm^{-1} sur le spectre IR du ligand. Il est également intéressant de remarquer à partir des données du tableau 21, un déplacement vers les basses fréquences de la bande de vibration $\nu(\text{C=N})$ de tous les complexes synthétisés avec ce ligand de 1523 à 1584 cm^{-1} qui était repérée à 1615 cm^{-1} sur le spectre du ligand. On en déduit que l'abaissement de ces fréquences est lié à la

participation de l'atome d'azote imine et de l'oxygène du groupe carbonyle du ligand à la coordination du métal.

On observe également deux types de bandes aux environs de 3366-3452 cm⁻¹ et 3336-3424 cm⁻¹ attribuables respectivement à v(O-H) et v(NH) n'ayant pas participé aux réactions de complexation.

L'apparition d'une nouvelle bande fine sur le spectre du complexe [Co₂(H₂L²)₂(NO₃)].NO₃.H₂O qui a pour fréquence 3479 cm⁻¹ traduit la présence de la molécule d'eau libre [143].

Sur le même spectre IR du complexe [Co₂(H₂L²)₂(NO₃)].NO₃.H₂O, on observe les bandes intenses à 1433, 1255 et 1020 cm⁻¹ qui sont assignées respectivement aux vibrations v_{as}(NO₂)(v1), v_s(NO₂) (v5) et v (N=O) (v2) du groupement nitrate coordonné. La valeur de la magnitude qui est la différence entre les vibrations v1 et v5 ($\Delta v = v_1 - v_5$) est égale à 178 cm⁻¹. Cette valeur montre que le groupement nitrate coordonné à l'ion métallique est bidentate [149]. En plus la bande fine intense pointée sur ce spectre à 1383 cm⁻¹ est attribuée à la fréquence ν_3 du nitrate ionique.

Sur le spectre IR du complexe [Cu₂(H₂L²)₂(NO₃)].NO₃, il apparaît une bande fine très intense observée à 1383 cm⁻¹ qui est attribuée à la vibration ν_3 du nitrate ionique. Il apparaît également sur ce même spectre des bandes qui sont pointées à 1446, 1283 et 1025 cm⁻¹ qui sont caractéristiques de la présence d'un nitrate coordinant et sont respectivement assignées aux vibrations v_{as}(NO₂)(v1), v_s(NO₂) (v5) et v (N=O) (v2). La valeur de la différence entre les vibrations v1 et v5 ($\Delta v = v_1 - v_5$) est égale à 163 cm⁻¹. Cette valeur montre que le groupement nitrate coordonné à l'ion métallique Cu(II) est bidentate pontant [150].

De même, on repère sur un certain nombre de spectres de ces complexes, des bandes de vibration qui sont absentes sur le spectre IR du ligand qui a servi à leur synthèse. Ce sont 1720, 1719 et 1716 cm⁻¹, qui sont visibles respectivement sur les spectres IR des complexes [Cu(H₂L²)(Cl)], [Mn(H₂L²)₂], [Co(H₂L²)(Cl)] et [Fe(H₂L²)₂].Cl qui pourraient être attribuées à la vibration v(C=O) de l'acétone, solvant qui a servi à laver les poudres de ces complexes après leur synthèse.

C.II.2.2. Etude par spectroscopie UV-visible

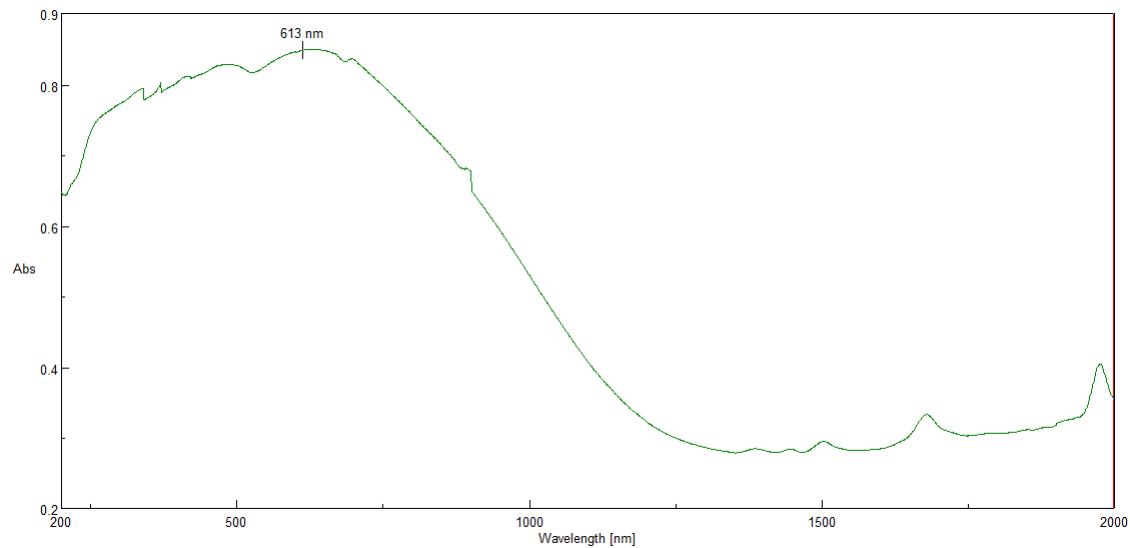


Figure 32: Spectre UV-visible du complexe $[Fe(H_2L^2)_2] \cdot Cl$

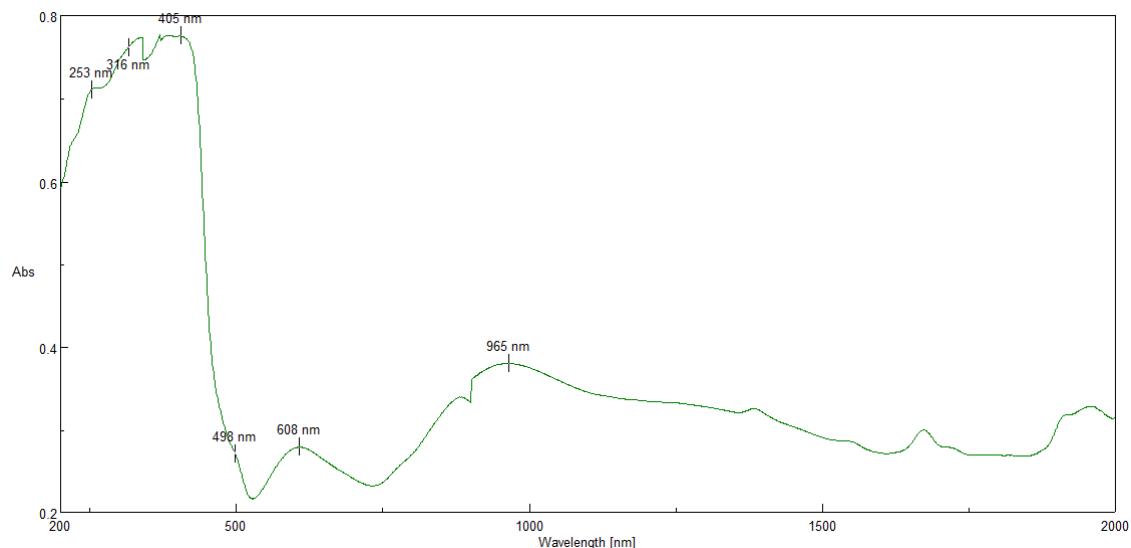


Figure 33: Spectre UV-visible du complexe $[Ni(H_2L^2)_2]$

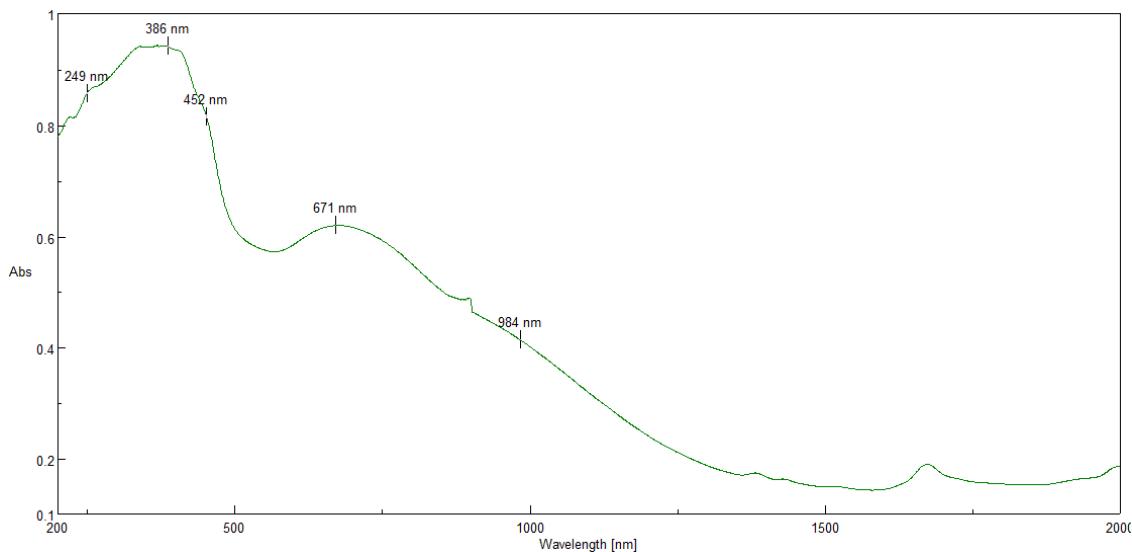


Figure 34: Spectre UV-visible du complexe $[Cu_2(H_2L^2)_2(NO_3)] \cdot NO_3$

Les spectres UV–visibles des complexes : $[Fe(H_2L^2)_2] \cdot Cl$, $[Ni(H_2L^2)_2]$ et $[Cu_2(H_2L^2)(NO_3)] \cdot NO_3$ représentés respectivement sur les figures 32, 33 et 34, enregistrés à l’état solide font voir des absorptions électroniques à l’intérieur du ligand de type $\pi \rightarrow \pi^*$ entre 200-229 nm.

Les transitions électroniques localisées dans l’intervalle (280-350) nm sont de type $n \rightarrow \pi^*$ et relèvent du domaine inter-ligand. Nous voyons également une région de bandes allant de 407 à environ 500 nm qui caractérisent le transfert de charge électronique du ligand au métal de transition concerné (TCLM). Nous remarquons aussi des maxima d’absorptions électroniques de type d-d attribués aux ions métalliques. A 613 nm pour le complexe de fer, 608, 885 et 965 nm pour le complexe de nickel et 671 nm pour le complexe de cuivre. Ces maxima d’absorption indiquent des géométries octaédriques pour le complexe de nickel (II) [151], la géométrie est pyramidale à base carrée pour le complexe de cuivre obtenu avec le nitrate de cuivre (II) [152-155] et octaédrique pour le complexe $[Fe(H_2L^2)_2] \cdot Cl$ obtenu avec le chlorure de fer (III) [156].

C.II.2.3. Etude magnétique

Tableau 22 : Données magnétiques des complexes du ligand H₃L²

Complexe	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$
[Cu ₂ (H ₂ L ²) ₂ (Cl) ₂]	1,944
[Mn(H ₂ L ²) ₂]	5,245
[Co(H ₂ L ²) ₂ (Cl)]	2,831
[Fe(H ₂ L ²) ₂]·Cl	4,795
[Ni(H ₂ L ²) ₂]	2,916
[Cu ₂ (H ₂ L ²) ₂ (NO ₃)]·NO ₃	2,44
[Co ₂ (H ₂ L ²) ₂ (NO ₃)]·NO ₃ ·H ₂ O	2,779

Les données magnétiques à température ambiante des complexes synthétisés à partir du ligand H₃L² sont regroupées dans le tableau 22. Les valeurs des moments magnétiques de ces composés comparées aux valeurs des ions métalliques libres correspondant, montrent que les complexes synthétisés [Mn(H₂L²)₂], [Fe(H₂L²)₂]·Cl et [Ni(H₂L²)₂] sont mononucléaires. Le complexe de cuivre dinucléaire [Cu₂(H₂L²)₂(Cl)₂] a une valeur de moment magnétique proche de 2 MB. Il a une géométrie plane carrée selon *karvembu et coll.* [157] autour de l'ion cuivre (II).

Pour le complexe de manganèse, la valeur du moment magnétique est de 5,245 μ_B . Cette valeur est comprise dans l'intervalle théorique de celles portées pour les complexes mononucléaires de manganèse à géométrie octaédrique (5,2-6,0 μ_B) [158]. Le complexe mononucléaire de cobalt dont la valeur du moment magnétique est égale 2,831 μ_B a une géométrie plane carrée conformément aux valeurs reportées dans la littérature (2,86-2,81 μ_B) [159]. La valeur du moment magnétique du complexe binucléaire de cobalt (2,779 μ_B) n'étant pas loin de cet intervalle, nous avons proposé une géométrie plane carrée. Le complexe de nickel présente un moment magnétique égal à 2,916 μ_B qui est contenu dans l'intervalle (2,9-3,4) μ_B réservé aux complexes de nickel à géométrie octaédrique selon *Reddy et coll.* [160]. Ce résultat révèle selon *Satapathy et coll.* [161], il ya une levée de dégénérescence de ces orbitales se traduisant du point de vue géométrie par une différence des longueurs des liaisons métal-ligand dans le plan et en trans qui donne ainsi un octaèdre

déformé. Ceci est confirmé par l'environnement du nickel (II) déduit à partir de son spectre UV-visible.

Les valeurs des moments magnétiques des complexes de cuivre $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{Cl})_2]$ et $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)] \cdot \text{NO}_3$ consignées dans le tableau 22 sont respectivement, 1,944 et 2,44 μ_B . On voit que ces valeurs sont supérieures à la valeur théorique de 1,73 μ_B pour un ion d⁹ de cuivre. Elles sont encore plus faibles que celles attendues pour un complexe dinucléaire de cuivre (II). Ces valeurs subnormales peuvent s'expliquer par une faible interaction antiferromagnétique, étant donné que cette situation peut se produire lorsque deux ions métalliques équivalents sont couplés via une interaction d'échange dans un complexe polynucléaire [162, 163].

C.II.2.4. Etude conductimétrique

Tableau 23 : Résultats des mesures conductimétriques des complexes du ligand H_3L^2

Complexe de :	Solution fraîche			15 jours après		
	T(°C)	$\Lambda(\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1})$	Electrolyte	T(°C)	$\Lambda(\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1})$	Elec.
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{Cl})_2]$	25	31	neutre	26	32	neutre
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^2)_2]$	25	24	neutre	26	27	Neutre
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{Cl})]$	25	24	Neutre	26	23	Neutre
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^2)_2]\cdot\text{Cl}$	25	72	1 : 1	26	93	1 : 1
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^2)_2]$	25	25	neutre	26	27	neutre
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)] \cdot \text{NO}_3$	25	67	1 : 1	26	71	1 : 1
$[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25	59	1 : 1	26	61	1 : 1

Le DMF a été le solvant utilisé pour la préparation des solutions millimolaires de complexes. Les valeurs des conductivités mesurées, sont consignées dans le tableau 23 et traduisent que les complexes des chlorures métalliques de cuivre, de manganèse, de cobalt et de nickel sont neutres selon *Geary* [164]. Les complexes des nitrates de cuivre, de cobalt et de chlorure de fer sont des électrolytes 1 : 1. Tous les complexes restent stables dans le DMF deux semaines plus tard.

C.II.2.5. Structures des complexes

Les études spectroscopiques, magnétiques et conductimétriques nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le ligand est tridentate, il est coordiné aux ions métalliques par l'intermédiaire de l'atome d'azote du groupe imine, l'atome d'oxygène du groupe carbonyle et l'atome d'oxygène de la fonction phénol.
- L'environnement autour des centres métalliques de cuivre est plan carré pour le complexe formé avec le chlorure de cuivre et pentacoordiné pour celui formé avec le nitrate de cuivre. La géométrie est octaédrique pour les complexes formés avec les chlorures de manganèse et de nickel. Les complexes de cobalt formés avec les sels de chlorure et de nitrate y compris celui de cuivre formé avec le sel de chlorure de cuivre obéissent à la géométrie plane carrée. Sur la base des informations ci-dessus et en l'absence de données cristallographiques, les structures de ces complexes sont représentées sur des schémas ci-dessous.

Les complexes obtenus avec les chlorures de cuivre et de cobalt ont un environnement plan carré. Celui qui dérive du chlorure de cuivre a pour structure proposée : $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{Cl})_2]$ et représentée sur le schéma 5.

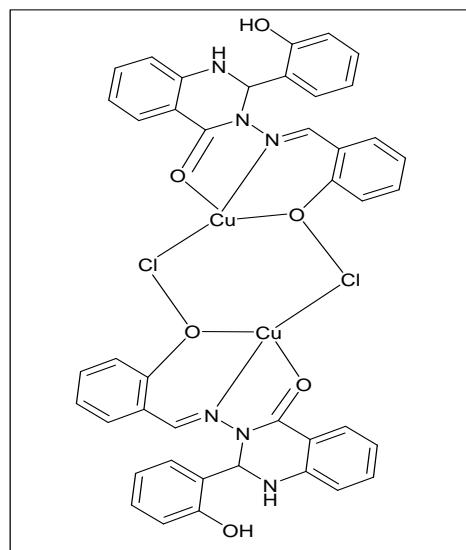


Schéma 5 : Structure proposée pour le complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{Cl})_2]$

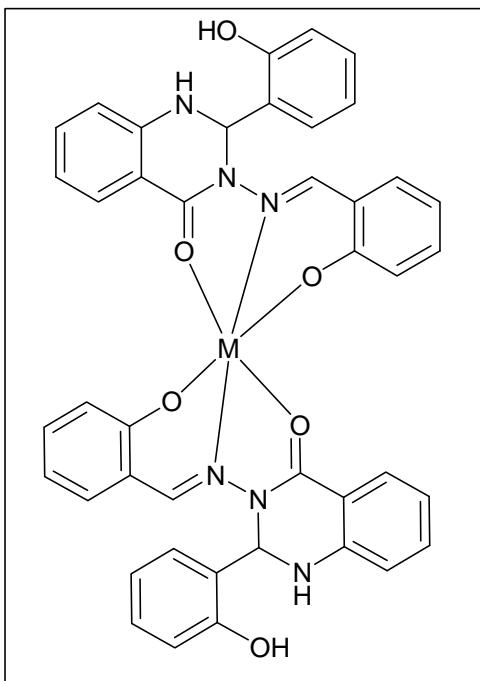


Schéma 6 : Structure proposée pour les complexes $[M(H_2L^2)_2]$ ($M= Mn, Ni$)

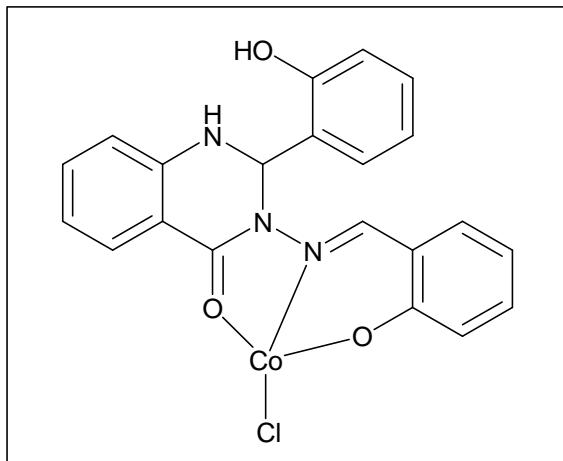


Schéma 7 : Structure proposée du complexe $[Co(H_2L^2)Cl]$

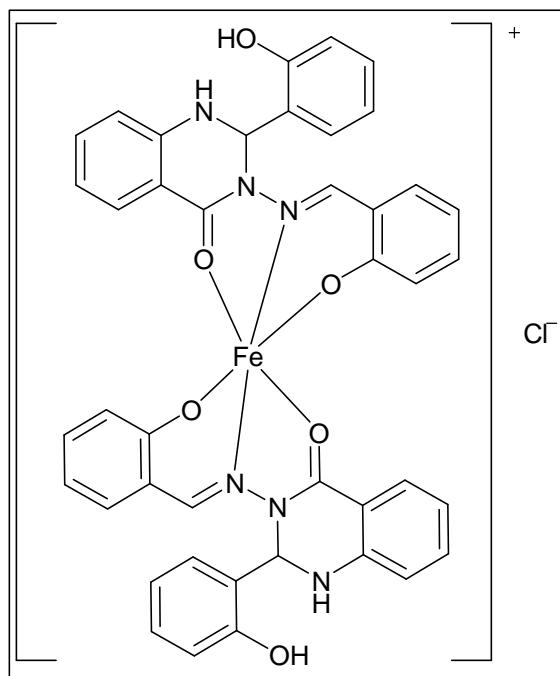


Schéma 8 : Structure proposée pour le complexe $[Fe(H_2L^2)_2]\cdot Cl$

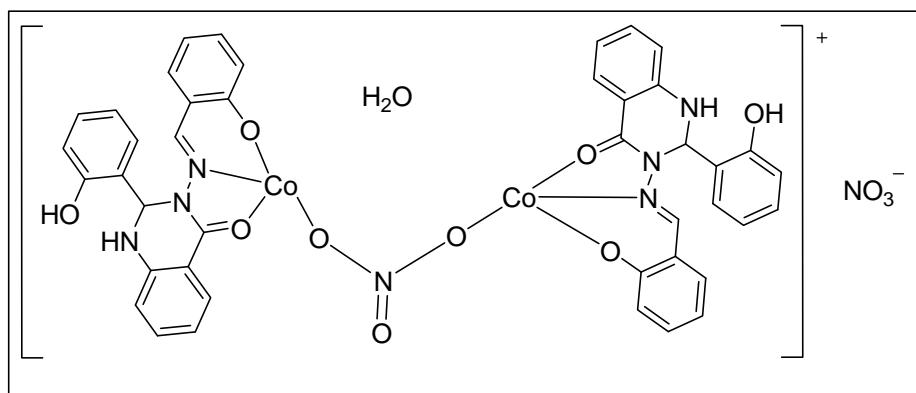


Schéma 9 : Structure proposée pour le complexe $[Co_2(H_2L^2)_2(NO_3)_2]\cdot NO_3\cdot H_2O$

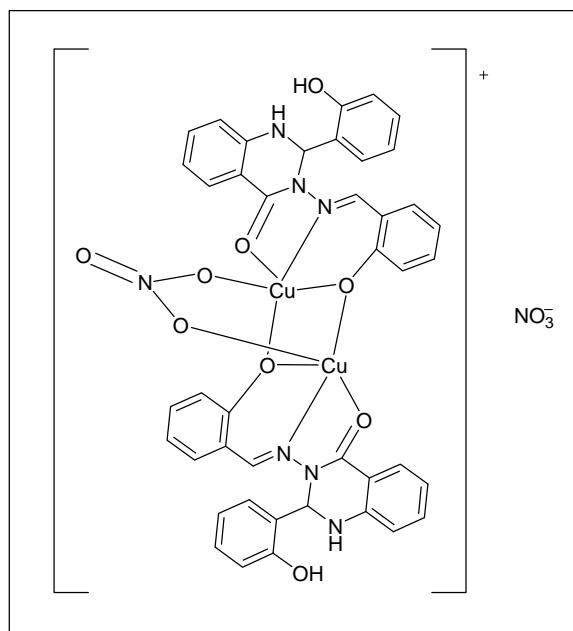


Schéma 10: Structure proposée pour le complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)] \cdot \text{NO}_3$

C.II.3. Etude des complexes dérivant du ligand HL^3

C.II.3.1. Etude par spectroscopie infrarouge

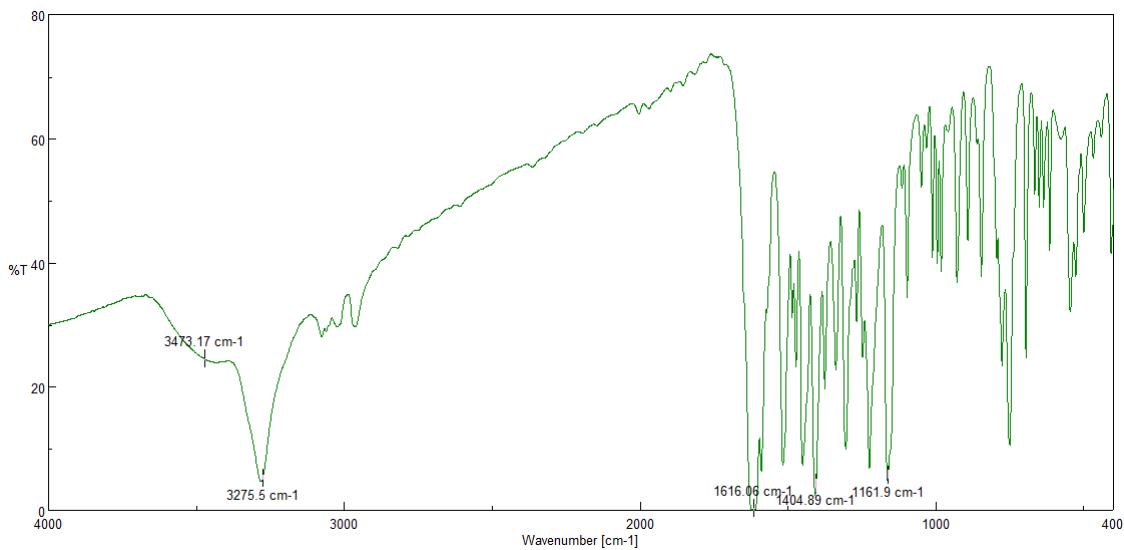


Figure 35 : Spectre IR du complexe $[\text{Mn}(\text{HL}^3)_2] \cdot 2\text{Cl}$

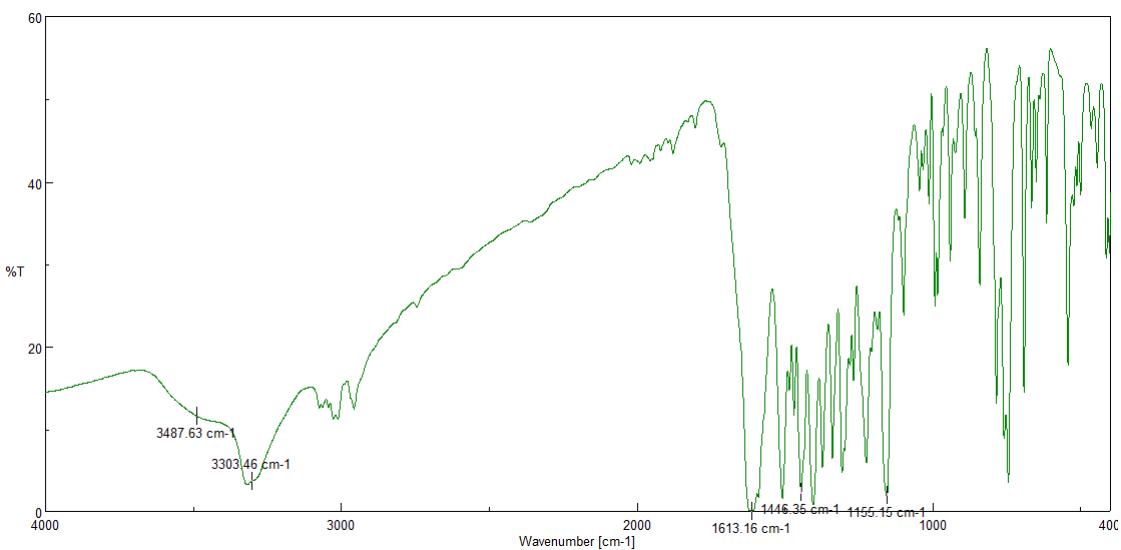


Figure 36 : Spectre IR du complexe $[Fe(HL^3)(Cl)_2] \cdot Cl$

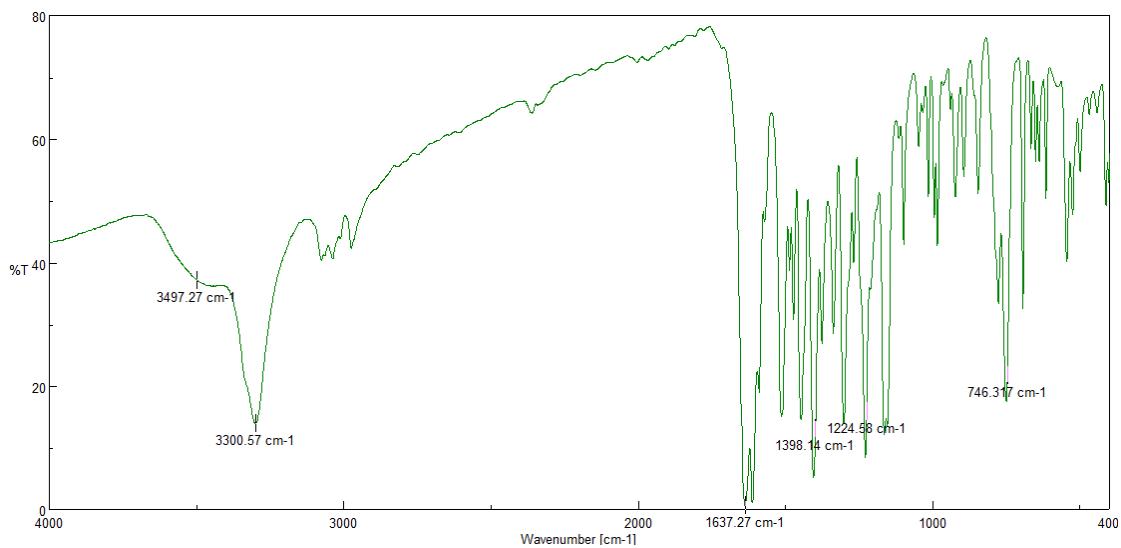


Figure 37 : Spectre IR du complexe $[Zn(HL^3)(Cl)_2]$

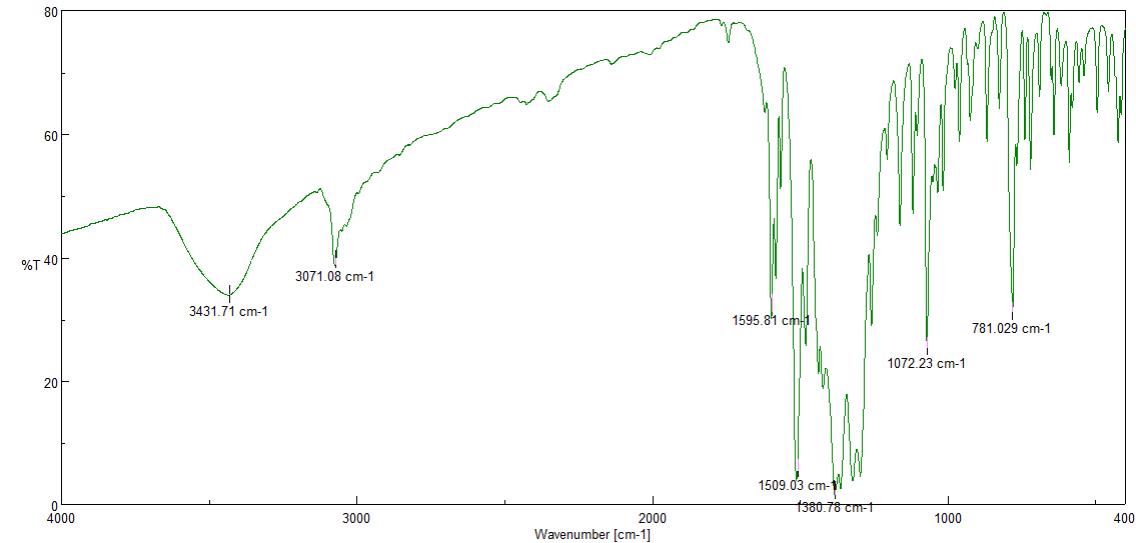


Figure 38: Spectre IR du complexe $[Cu(HL^3)(NO_3)] \cdot NO_3 \cdot H_2O$

Les spectres infrarouges des complexes du ligand HL^3 , présentent des bandes d'absorption intenses dans l'intervalle de $1613\text{-}1637\text{ cm}^{-1}$. Ces bandes sont attribuées à la vibration $\nu(C=O)$. On constate que ces fréquences sont des valeurs plus faibles par rapport à celle observée sur le spectre IR du ligand pointée à 1648 cm^{-1} et attribuée à la vibration $\nu(C=O)$.

Les bandes des complexes localisées dans l'intervalle de fréquences de vibration de 1580 à 1601 cm^{-1} sont attribuées à $\nu(C=N)$. Dans le spectre IR du ligand, cette bande de vibration est pointée à la fréquence 1613 cm^{-1} . Le glissement de ces bandes caractéristiques du ligand vers les basses fréquences observées sur les spectres IR des complexes est la preuve d'une implication de l'atome d'azote iminique et de l'atome d'oxygène du carbonyle dans les liaisons de coordination avec les ions métalliques. On remarque la présence d'une bande large d'intensité moyenne observée à 3431 cm^{-1} sur le complexe formé avec le nitrate de cuivre due à la vibration $\nu(O-H)$ de la molécule d'eau libre.

Il est évident de constater que l'azote du groupe amine secondaire du noyau quinazolinone ne participe pas à la coordination des ions métalliques. Ce constat se traduit par la lecture sur tous les spectres IR du ligand et des complexes des valeurs caractéristiques de sa vibration $\nu(NH)$ comprise entre 3071 à 3303 cm^{-1} .

Le spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{HL}^3)(\text{NO}_3)] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, fait apparaître en plus des bandes dues à la coordination des ions nitrates. Les bandes pointées à 1509 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} et 1072 cm^{-1} sont assignées respectivement aux vibrations $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ (ν_1), $\nu_s(\text{NO}_2)$ (ν_5) et $\nu(\text{N=O})$ (ν_2) du groupe nitrate coordonné. La valeur de la magnitude qui est la différence entre les vibrations ν_5 et ν_1 ($\Delta\nu = \nu_1 - \nu_5$) est égale à 219 cm^{-1} . Cette valeur montre que le groupement nitrate coordonné à l'ion est bidentate [165, 166].

La présence de la bande pointée à 1380 cm^{-1} est caractéristique d'un groupement nitrate ionique.

Par ailleurs, les spectres de tous les complexes montrent des bandes très caractéristiques dans la région de 600 à 500 cm^{-1} qui sont absentes dans le spectre du ligand libre. Ces bandes sont dues aux vibrations d'elongation des liaisons M-X (N, O, Cl).

Tableau 24 : Données IR (cm^{-1}) des complexes dérivant du ligand HL^3

composés	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu_3\text{NO}_3$
Ligand HL^3	1648	1613	3011	3232	-	-
$[\text{Mn}(\text{HL}^3)_2] \cdot 2\text{Cl}$	1616	1585	3030	3275	-	-
$[\text{Fe}(\text{HL}^3)(\text{Cl})_2] \cdot \text{Cl}$	1613	1598	3010	3303	-	-
$[\text{Cu}(\text{HL}^3)(\text{NO}_3)] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1595	1580	3071	3071	3431	1380
$[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{Cl})_2]$	1637	1601	3020	3300	-	-

C.II.3.2. Etude par spectroscopie UV-visible

Sur ce spectre, les bandes d'absorption électronique assez larges sont observées à 403 nm et 689 nm . Elles sont assignées respectivement aux transferts de charges du ligand vers le métal (TCLM) et aux transitions d-d des ions métalliques. La valeur de la transition d-d indique la présence d'un ion cuivre (II) à environnement pyramidal à base carrée. [167].

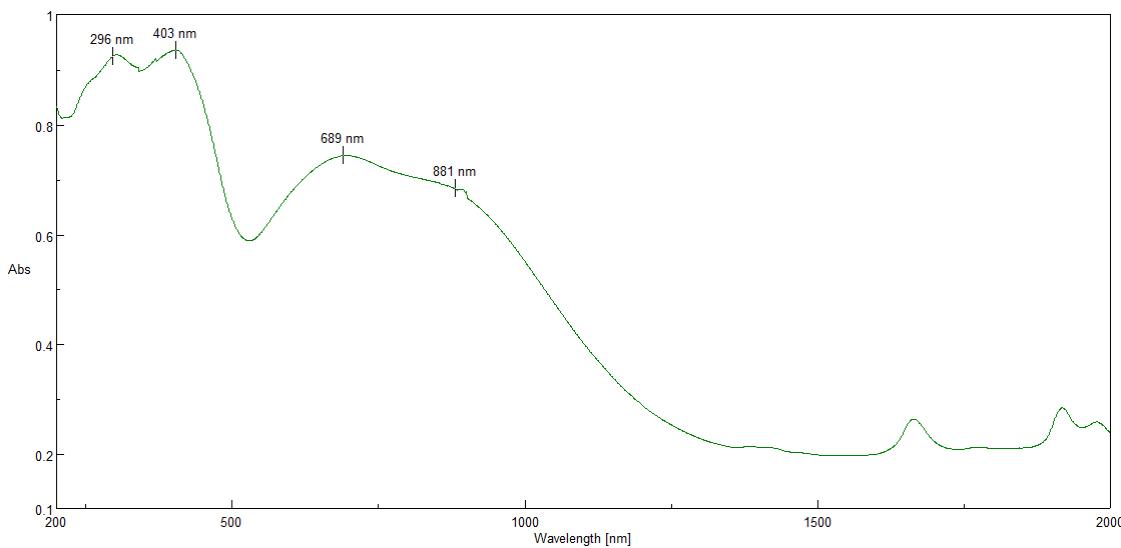


Figure 39 : Spectre UV-visible du complexe $[Cu(HL^3)(NO_3)] \cdot NO_3 \cdot H_2O$

C.II.3.3. Etude magnétique

Tableau 25: Données magnétiques des complexes du ligand HL^3

Complexe	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$
$[Cu_2(HL^3)_2(Cl)_2] \cdot 2Cl$	1,583
$[Mn(HL^3)_2] \cdot 2Cl$	5,207
$[Co(HL^3)] \cdot Cl$	4,16
$[Fe(HL^3)(Cl)_2] \cdot Cl$	4,464
$[Cu(HL^3)(NO_3)] \cdot NO_3 \cdot H_2O$	1,780

Les valeurs des moments magnétiques effectifs des complexes des différents métaux de transition sont regroupées dans ce tableau 25. Une comparaison avec les valeurs des moments magnétiques des ions libres correspondants, nous laissent déduire que tous les complexes synthétisés avec ce ligand HL^3 sont mononucléaires à l'exception de celui synthétisé avec le chlorure de cuivre dont le moment magnétique est inférieur à celui de son ion libre ($1,73 \mu_B$). Cette diminution est due [168, 169], à un couplage antiferromagnétique entre deux centres métalliques de cuivre entraînant une structure du complexe sous forme dimère. En effet dans ces composés dimériques ou polymériques les interactions Cu-Cu réduisent la valeur du

moment magnétique [170]. Ce résultat lui confère une géométrie pyramidale à base carrée [171].

Le complexe de manganèse a son moment magnétique compris entre (5,2-6,0) μ_B qui correspond à une géométrie octaédrique [172]. Quant au complexe de cobalt, il adopte une géométrie plane carrée car la valeur de son moment magnétique est comprise entre (4,1-4,8) μ_B [173].

Le moment magnétique déterminé pour le complexe de cuivre formé avec le nitrate de cuivre est 1,78 μ_B . Cette valeur est voisine de 1,73 μ_B valable pour un ion libre de cuivre (II). On déduit que ce complexe est mononucléaire et son ion cuivre (II) adopte une géométrie pyramidale à base carrée conformément à l'interprétation de la bande de transition d-d lue sur son spectre UV-visible.

C.II.3.4. Etude conductimétrique

Tableau 26: Résultats des mesures conductimétriques des complexes du ligand HL^3

Complexe de :	Solution fraîche			15 jours après		
	T($^\circ$ C)	$\Lambda(S.cm^2.mol^{-1})$	Elec.	T($^\circ$ C)	$\Lambda(S.cm^2.mol^{-1})$	Elec.
$[Cu_2(HL^3)_2(Cl)_2] \cdot 2Cl$	25	108	2 :1	26	203	2 :1
$[Mn(HL^3)_2] \cdot 2Cl$	25	117	2 :1	26	119	2:1
$[Co(HL^3)(Cl)] \cdot Cl$	25	69	1 :1	26	90	1 :1
$[Fe(HL^3)(Cl)_2] \cdot Cl$	25	79	1 :1	26	83	1 :1
$[Zn(HL^3)(Cl)_2]$	25	29	neutre	26	32	neutre
$[Cu(HL^3)(NO_3)] \cdot NO_3 \cdot H_2O$	25	88	1 :1	26	91	1:1

Les mesures de la conductivité réalisées dans le DMF tableau 26, indiquent des valeurs qui, selon *Geary* [164] sont celles des électrolytes de type 2 :1 pour les deux complexes $[Cu_2(HL^3)_2(Cl)_2] \cdot 2Cl$ et $[Mn(HL^3)_2] \cdot 2Cl$. 15 jours après, ces complexes restent des électrolytes de type 2 :1. Ces mesures confirment ainsi la présence des contre-anions Cl^- . Pour le complexe $[Zn(HL^3)(Cl)_2]$, la valeur de la conductivité se trouve dans l'intervalle 29-

$32 \text{ } \Lambda(\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1})$ et montre que ce complexe est neutre. Les valeurs de la conductivité des complexes $[\text{Co}(\text{HL}^3)(\text{Cl})]\cdot\text{Cl}$, $[\text{Fe}(\text{HL}^3)(\text{Cl})_2]\cdot\text{Cl}$ et $[\text{Cu}(\text{HL}^3)(\text{NO}_3)]\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ montrent que ce sont des électrolytes de type 1 :1. Ce résultat traduit que les ions chlorure et nitrate des complexes correspondant jouent le rôle de contre-anions ; ce que confirme les données spectroscopiques.

En conclusion il ressort de cette analyse que la majorité des complexes synthétisés demeurent très stables en solution dans le DMF, car leurs solutions fraîches ne subissent pas de modifications fondamentales au cours du temps.

C.II.3.5. Structures des complexes

L'ensemble des analyses spectroscopiques, conductimétriques, magnétiques permettent de tirer les conclusions suivantes :

- L'atome d'azote de la fonction imine du ligand participe à la coordination du métal,
- L'atome d'oxygène de la fonction amide du ligand prend part à la coordination du métal,
- Enfin l'atome d'azote du noyau pyridine du ligand prend également part à la complexation du métal.

En l'absence de données cristallographiques et sur la base des résultats spectroscopiques, conductimétriques, magnétiques et UV-visible obtenus, des structures similaires à celle du complexe de chlorure de zinc synthétisé, cristallisé et analysé par diffraction aux rayons X, ont été proposées pour tous les complexes synthétisés avec ce ligand HL^3 .

Les structures des complexes $[\text{Cu}_2(\text{HL}^3)_2(\text{Cl})_2]\cdot 2\text{Cl}$ et $[\text{Cu}(\text{HL}^3)(\text{NO}_3)]\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont représentées sur les schémas 11 et 12. L'environnement autour de l'ion métallique cuivre (II) est pentacoordiné.

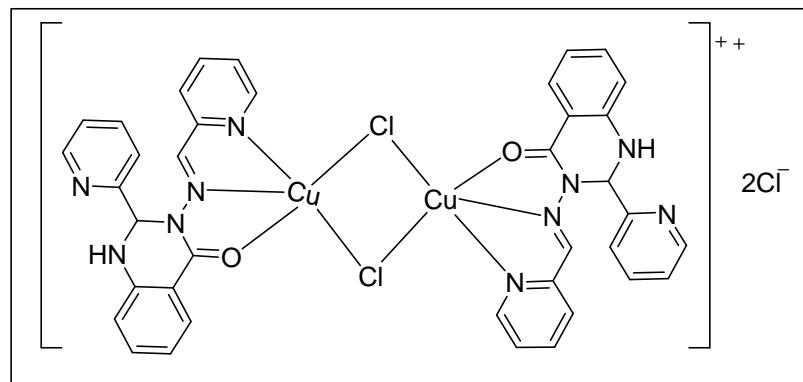


Schéma 11 : Structure proposée du complexe $[\text{Cu}_2(\text{HL}^3)_2(\text{Cl})_2] \cdot 2\text{Cl}^-$

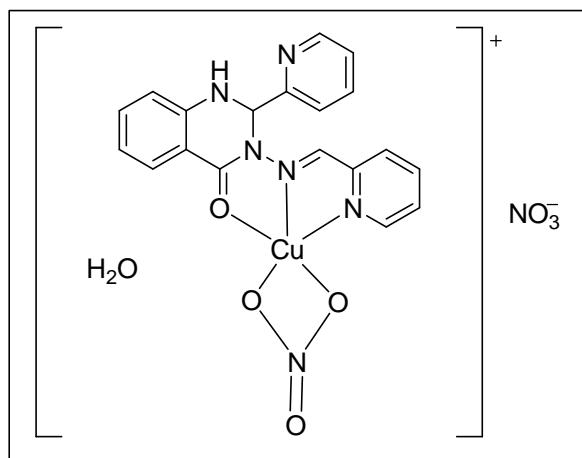


Schéma 12 : Structure proposée du complexe $[\text{Cu}(\text{HL}^3)(\text{NO}_3)] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La structure du complexe $[\text{Mn}(\text{HL}^3)_2] \cdot 2\text{Cl}$ obtenu avec le chlorure de manganèse est représentée sur le schéma 13, l'environnement autour du métal est octaédrique.

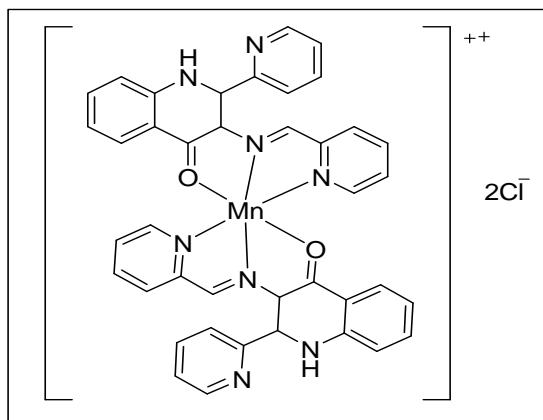


Schéma 13 : Structure proposée du complexe $[\text{Mn}(\text{HL}^3)_2] \cdot 2\text{Cl}^-$

La structure $[\text{Co}(\text{HL}^3)(\text{Cl})]\cdot\text{Cl}$ est représentée sur le schéma 14, l'environnement autour du métal est plan carré.

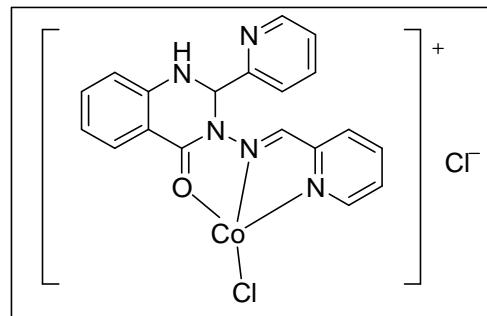


Schéma 14 : Structure proposée du complexe $[\text{Co}(\text{HL}^3)(\text{Cl})]\cdot\text{Cl}$

La structure de $[\text{Fe}(\text{HL}^3)(\text{Cl})_2]\cdot\text{Cl}$ est représentée sur le schéma 15, l'environnement autour du métal fer (III) est pentacoordiné.

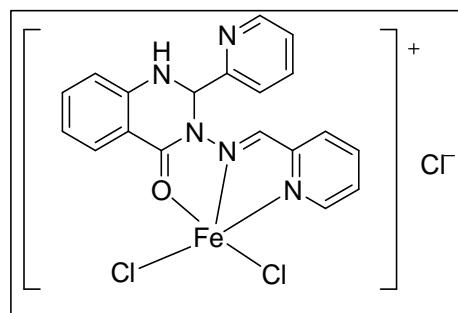


Schéma 15: Structure proposée du complexe $[\text{Fe}(\text{HL}^3)(\text{Cl})_2]\cdot\text{Cl}$

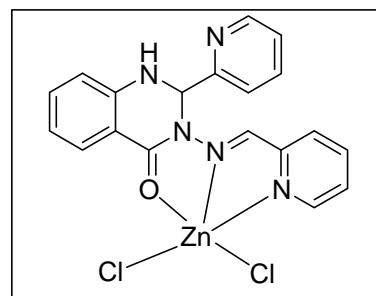


Schéma 16: Structure du complexe $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{Cl})_2]$

C.II.3.6. Etude cristallographique du complexe $[Zn(HL^3)(Cl)_2]$

Le complexe cristallise dans le système triclinique avec un groupe d'espace P1 (tableau 27). Les paramètres de la maille sont les suivantes : $a = 7,995 \text{ \AA}$; $b = 9,906 \text{ \AA}$; $c = 12,775 \text{ \AA}$. $\alpha = 78,04^\circ$, $\beta = 80,25^\circ$, $\gamma = 83,34^\circ$. L'unité asymétrique contient deux molécules ($Z=2$). L'étude de la structure cristalline de ce complexe montre qu'il est formé d'un ion de Zn(II), une molécule de ligand et de deux ions chlorures coordinés au métal.

L'atome de zinc est ainsi pentacoordiné avec deux atomes d'azote et d'oxygène provenant respectivement des groupes imine, pyridine et carbonyle du ligand. Les deux atomes d'azote, l'atome d'oxygène et l'atome de chlore Cl3 forment la base carrée de la géométrie pyramidale du complexe. L'atome Cl2 occupe la position axiale de la pyramide avec une liaison au métal qui est la plus longue (2,258 Å).

La géométrie de ce complexe est pyramide à base carrée déformée comme l'attestent les valeurs des angles équatoriaux autour du métal : O1-Zn-Cl3=99,57°; O1-Zn-N1=71,86° ; N1-Zn-N2=74,44° ; N2-Zn-Cl3=100,08°. Les distances des liaisons entre le Zn et les atomes qui forment la base carrée et qui proviennent du ligand sont : Zn-O1=2,2039 Å ; Zn-N2=2,168 Å ; Zn-N1=2,127 Å. Ces valeurs sont comparables à celles observées dans un complexe similaire synthétisé par *Reena et coll.* [174] qui sont Zn-N2=2,130 (3) Å, Zn-N1=2,154 (3) Å, Zn-O=2,243 (2) Å où on constate que l'atome d'oxygène du groupe carbonyle est faiblement lié à l'ion métallique.

Les distances interatomiques C13-N1=1,282 (3) Å et C8-O1=1,228 (3) Å sont caractéristiques d'une double liaison et celle C14-C13=1,469 (4) Å est caractéristique d'une liaison simple. Le noyau pyridine quant à lui est caractérisé par la distance C14-N2=1,335 (3) Å.

On observe des liaisons hydrogènes intermoléculaires de types C—H-----Cl et C—H-----O qui concernent les atomes d'hydrogène liés aux carbones des noyaux pyridines et les atomes d'oxygène des groupes carbonyles et chlorures liés au métal. Ces différentes liaisons stabilisent et développent le cristal dans un réseau tridimensionnel. (Figures 41 et 42).

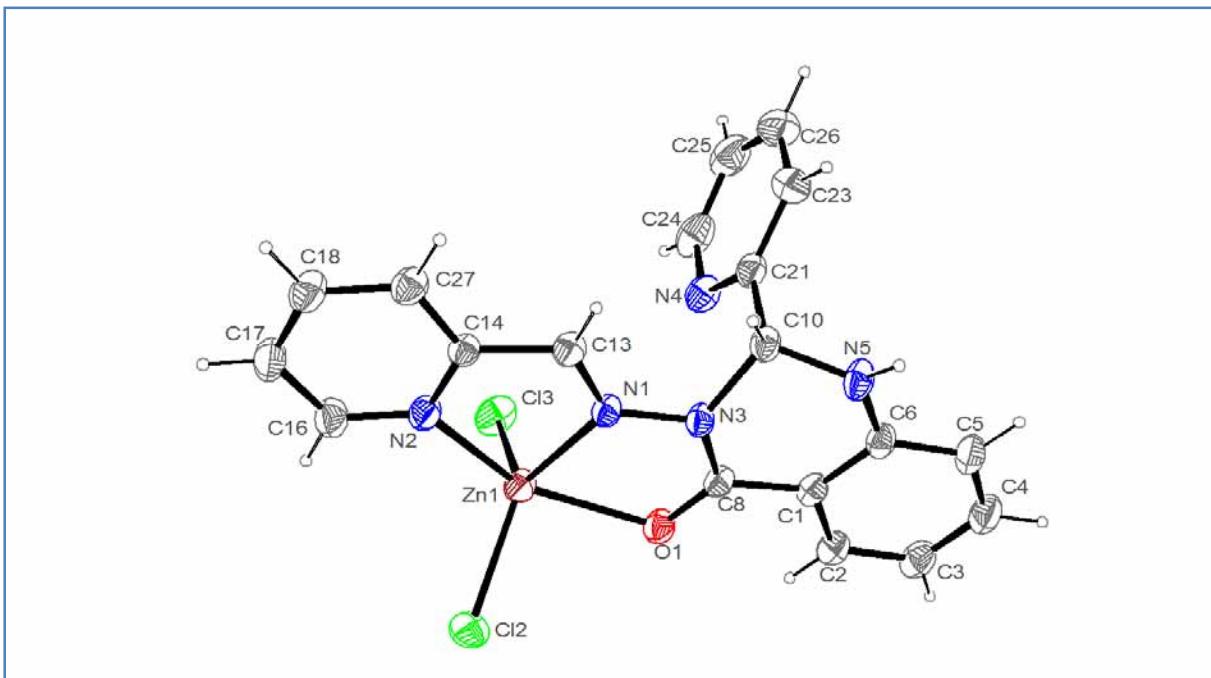


Figure 40 : Structure cristalline du complexe $[Zn(HL^3)(Cl)_2]$

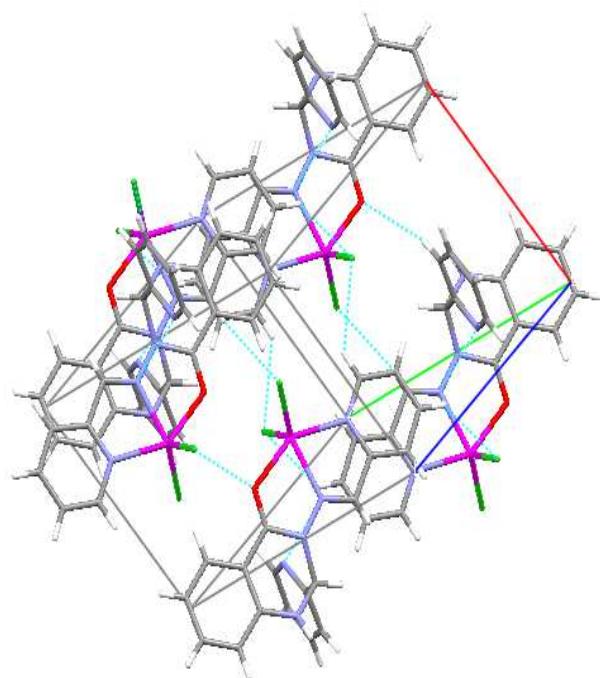


Figure 41 : Liaisons hydrogènes intermoléculaires de types $C—H\dots Cl$ et $C—H\dots O$ de quatre unités asymétriques du complexe $[Zn(HL^3)(Cl)_2]$

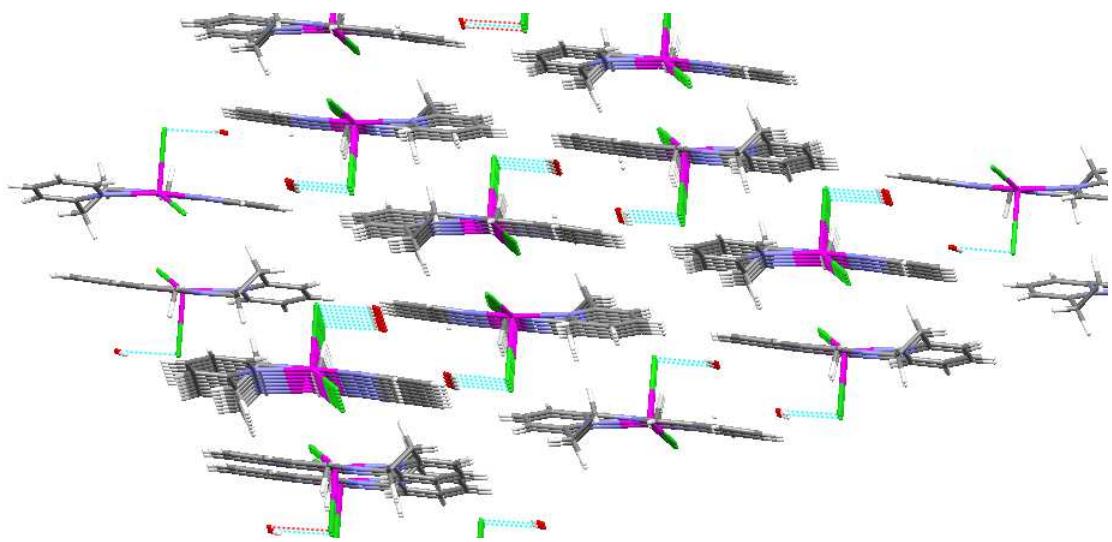


Figure 42 : La maille cristalline du complexe $[Zn(HL^3)(Cl)_2]$ stabilisée par les liaisons hydrogènes.

Tableau 27: Données cristallographiques du complexe $[Zn(HL^3)(Cl)_2]$

Formule empirique	$C_{19}H_{15}Cl_2N_5OZn$
Couleur	jaune
Masse molaire (g/mol)	465,65
Température (K)	293 (2)
Dimensions du cristal (mm)	0,3x 0,2 x 0,1
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	7,995 (40)
b (Å)	9,906 (40)
c (Å)	12,775 (29)
$\alpha(^{\circ})$	78,040 (25)
$\beta(^{\circ})$	83,340 (26)
$\gamma(^{\circ})$	80,250 (19)
$V (\text{\AA}^3)$	972,063
Longueur d'onde (Å)	0,71070
Z	2

Densité calculée (Mg m^{-3})	1,652
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	1,565
F(000)	472,0
Angle θ pour la collecte. ($^{\circ}$)	1,64-27,52
Indices h, k, l	-9= h =10, -12= k =9, -16= l =16
Nombre de réflexions collectées	6545
Réflexions Indépendantes (R_{int})	4469(0.0190)
Données /paramètres	4426 / 269
Indices Finaux R [$I > 2\sigma (I)$]	$R_1 = 0,0369$, $wR_2 = 0,0992$
Indices R (pour toutes les données)	$R_1 = 0,0561$, $wR_2 = 0,1265$
GOF	1,094

Tableau 28: Quelques longueurs de liaisons en (\AA) et angles en ($^{\circ}$) pour le complexe $[\text{Zn}(\text{HL}^3)(\text{Cl})_2]$

O(1)-C(8)	1,228 (3)	N(2)-Zn(1)	2,168 (2)
O(1)-Zn(1)	2,2039 (18)	C(18)-C(17)	1,372 (5)
N(1)-C(13)	1,282 (3)	C(18)-C(27)	1,376 (4)
N(1)-N(3)	1,370 (3)	C(16)-C(17)	1,382 (4)
N(1)-Zn(1)	2,127 (2)	N(4)-C(21)	1,327 (4)
N(5)-C(6)	1,385 (4)	N(4)-C(24)	1,331 (4)
N(5)-C(10)	1,434 (3)	C(21)-C(23)	1,380 (4)
N(3)-C(8)	1,395 (3)	C(23)-C(26)	1,391 (5)
N(3)-C(10)	1,468 (4)	C(24)-C(25)	1,359 (6)
C(10)-C(21)	1,541 (4)	C(25)-C(26)	1,344 (6)
C(14)-N(2)	1,335 (3)	Zn(1)-Cl(3)	2,2283 (8)
C(14)-C(27)	1,388 (4)	Zn(1)-Cl(2)	2,2515 (8)
C(14)-C(13)	1,469 (4)	C(6)-C(1)	1,395 (4)
C(8)-C(1)	1,457 (4)	C(6)-C(5)	1,398 (4)
N(2)-C(16)	1,336 (4)	C(1)-C(2)	1,401 (4)

C(2)-C(3)	1,373 (4)	C(5)-C(4)	1,378 (5)
C(3)-C(4)	1,379 (5)		
C(8)-O(1)-Zn(1)	116,7 (15)	N(4)-C(21)-C(23)	123,1 (3)
C(13)-N(1)-N(3)	122,8 (2)	N(4)-C(21)-C(10)	116,9 (2)
C(13)-N(1)-Zn(1)	118,52 (18)	C(23)-C(21)-C(10)	120,0 (3)
N(3)-N(1)-Zn(1)	118,22 (14)	C(21)-C(23)-C(26)	117,3 (4)
C(6)-N(5)-C(10)	119,5 (2)	C(18)-C(27)-C(14)	118,1 (3)
N(1)-N(3)-C(8)	112,1 (2)	N(4)-C(24)-C(25)	123,8 (4)
N(1)-N(3)-C(10)	121,50 (18)	C(24)-C(25)-C(26)	118,7 (3)
C(8)-N(3)-C(10)	120,2 (2)	C(25)-C(26)-C(23)	119,9 (4)
N(5)-C(10)-N(3)	109,0 (2)	N(1)-Zn(1)-N(2)	74,44 (8)
N(5)-C(10)-C(21)	112,0 (2)	N(1)-Zn(1)-O(1)	71,86 (7)
N(3)-C(10)-C(21)	109,8 (2)	N(2)-Zn(1)-O(1)	145,57 (8)
N(2)-C(14)-C(27)	122,8 (2)	N(1)-Zn(1)-Cl(3)	113,47 (6)
N(2)-C(14)-C(13)	115,6 (2)	N(2)-Zn(1)-Cl(3)	100,08 (6)
C(27)-C(14)-C(13)	121,6 (3)	O(1)-Zn(1)-Cl (3)	99,57 (6)
O(1)-C(8)-N(3)	120,2 (2)	N(1)-Zn(1)-Cl(2)	126,99 (6)
O(1)-C(8)-C(1)	124,0 (2)	N(2)-Zn(1)-Cl(2)	100,49 (7)
N(3)-C(8)-C(1)	115,7 (2)	O(1)-Zn(1)-Cl(2)	94,2 (5)
N(1)-C(13)-C(14)	115,5 (2)	Cl(3)-Zn(1)-Cl(2)	119,28 (3)
C(16)-N(2)-C(14)	118,5 (2)	N(5)-C(6)-C(1)	119,1 (2)
C(16)-N(2)-Zn(1)	126,32 (19)	N(5)-C(6)-C(5)	121,7 (3)
C(14)-N(2)-Zn(1)	115,07 (17)	C(1)-C(6)-C(5)	119,2 (3)
C(17)-C(18)-C(27)	119,4 (3)	C(6)-C(1)-C(2)	120,2 (2)
N(2)-C(16)-C(17)	122,0 (3)	C(6)-C(1)-C(8)	120,5 (2)
C(18)-C(17)-C(16)	119,3 (3)	C(2)-C(1)-C(8)	119,1 (3)
C(21)-N(4)-C(24)	117,3 (3)	C(4)-C(5)-C(6)	119,4(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119,9 (3)	C(2)-C(3)-C(4)	119,7 (3)
C(5)-C(4)-C(3)	121,7 (3)		

C.II.4. Etude des complexes dérivant du ligand H_3L^4

C.II.4.1. Etude par spectroscopie infrarouge

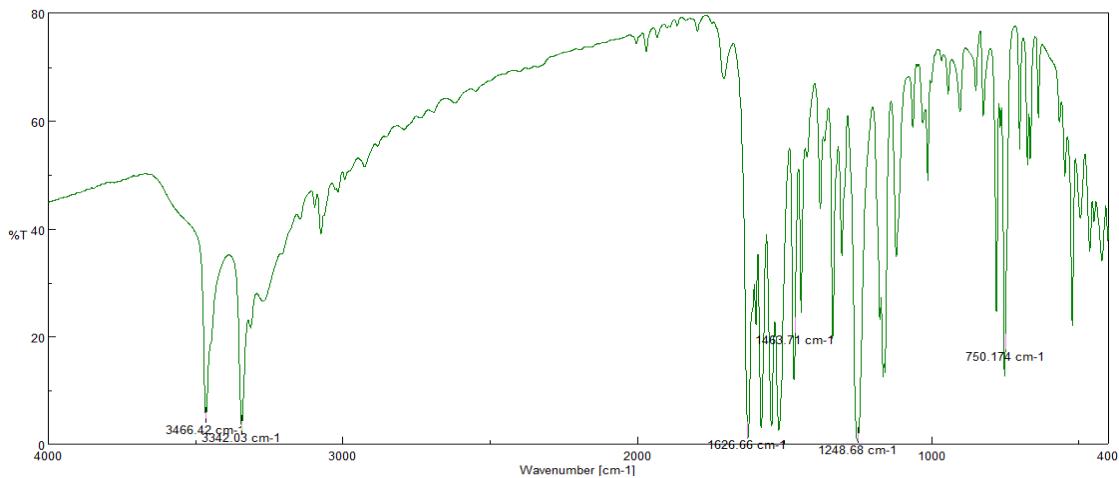


Figure 43 : Spectre IR du complexe $[Mn(H_2L^4)_2] \cdot H_2O$

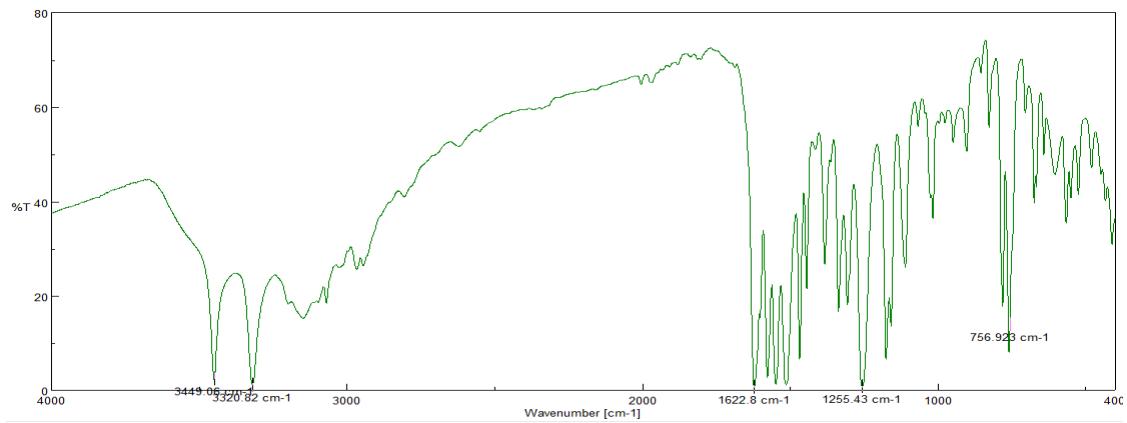


Figure 44: Spectre IR du complexe $[Co(H_2L^4)_2] \cdot H_2O$

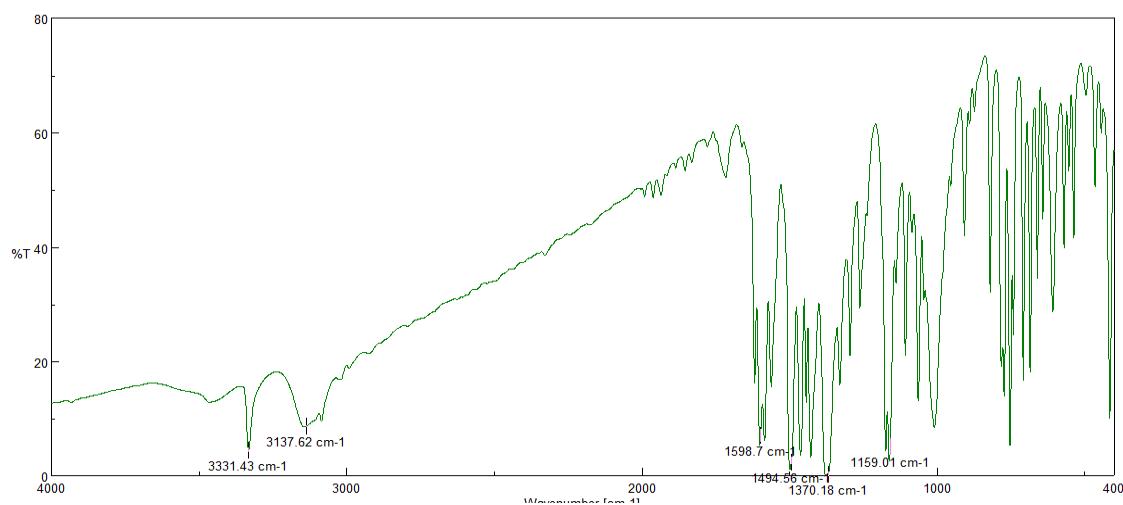


Figure 45 : Spectre IR du complexe $[Fe(H_2L^4)_2] \cdot Cl$

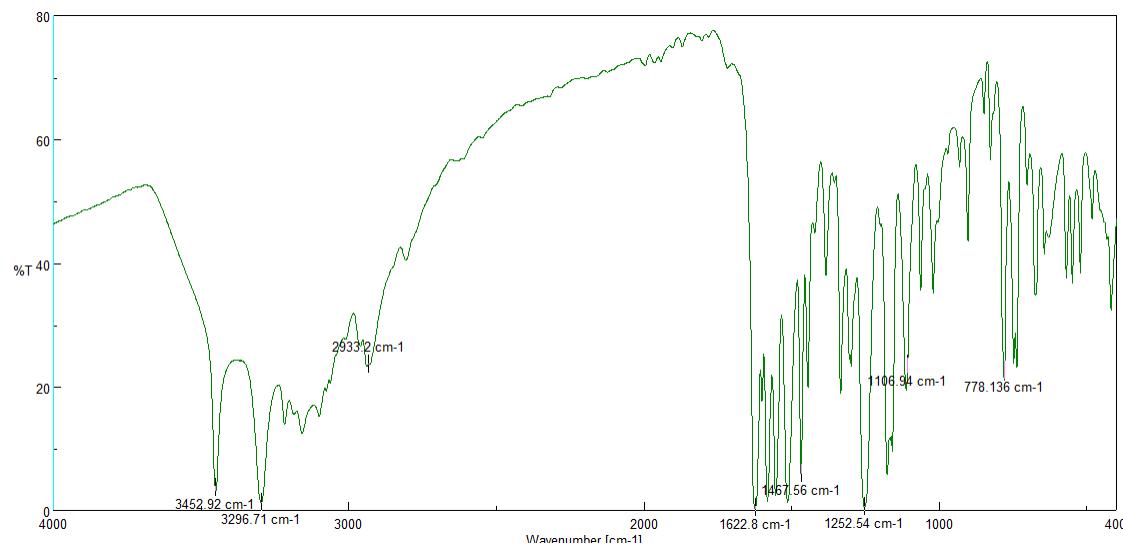


Figure 46 : Spectre IR du complexe $[Ni(H_2L^4)_2] \cdot H_2O \cdot DMF$

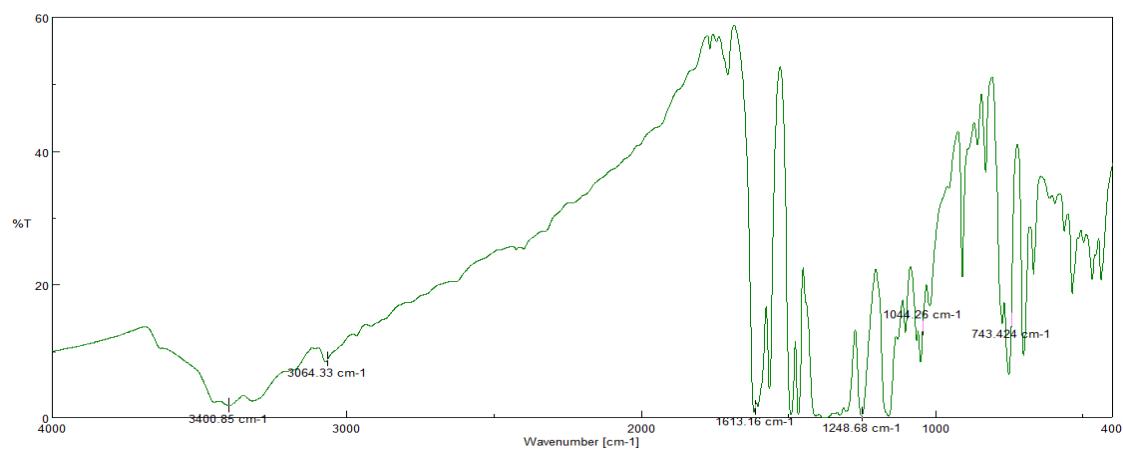


Figure 47: Spectre IR du complexe $[Co(H_2L^4)(NO_3)(H_2O)] \cdot NO_3$

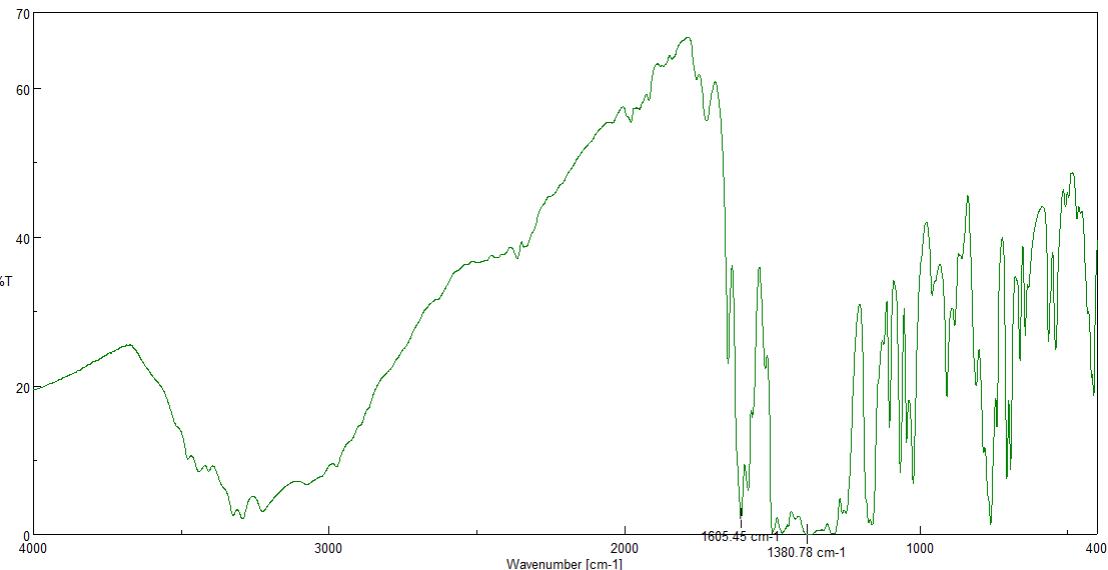


Figure 48: Spectre IR du complexe $\{[Cu_2(NO_3)(H_3L^4)_2]\cdot 3NO_3\}_n$

Les spectres infrarouges des complexes synthétisés avec le ligand H_3L^4 présentent des bandes d'absorption intenses comprises entre $(1622-1598)$ cm^{-1} et $(1569-1467)$ cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations de valence $\nu(C=O)$ et $\nu(C=N)$. Nous remarquons ainsi un déplacement vers les basses fréquences de ces bandes qui étaient observées respectivement à 1651 cm^{-1} et 1615 cm^{-1} sur le spectre IR du ligand. Nous déduisons de ce constat que l'abaissement de ces fréquences est lié à la participation à la fois de l'atome d'oxygène de l'amide et de l'atome d'azote de l'imine à la coordination des ions métalliques.

De façon générale, on remarque aussi que la fonction amine primaire ne participe pas à la coordination du métal. Ce fait se traduit par l'apparition sur la plupart des spectres infrarouges des complexes synthétisés, des bandes fines de fréquences comprises entre 3342 et 3296 cm^{-1} qui traduisent la vibration $\nu(NH_2)$. Pour le complexe $\{[Cu_2(NO_3)(H_3L^4)_2]\cdot 3NO_3\}_n$, la valeur de la fréquence $\nu(NH_2)$ diminue et se situe à 3100 cm^{-1} . Ce glissement confirme sa coordination avec l'ion métallique de cuivre (II).

Pour le complexe $[Co(H_2L^4)(NO_3)(H_2O)]\cdot NO_3$ obtenu avec le nitrate de cobalt, on a la présence de bandes intenses vers 1473 , 1248 et 1044 cm^{-1} assignées respectivement aux vibrations $\nu_{as}(NO_2)$ ($v1$), $\nu_s(NO_2)$ ($v5$) et $\nu(N=O)$ ($v2$) du groupement nitrate coordonné. La valeur de la magnitude qui est la différence entre les vibrations $v1$ et $v5$ ($\Delta\nu = v1-v5$) est égale à 225 cm^{-1} . Cette valeur montre que le groupement nitrate coordonné à l'ion métallique est

bidentate [175]. Sur le spectre IR de ce complexe, nous voyons une saturation de bandes dans l'intervalle de fréquences 1423 à 1323 cm⁻¹ d'où l'impossibilité d'un pointage quelconque en vue d'une attribution éventuelle. Il est à préciser que c'est précisément dans cet intervalle qu'apparaît entre autres la vibration v3 de l'ion nitrate libre. A ce niveau d'analyse, un constat fait prévaloir la probabilité de sa présence pour la simple raison que cette bande n'est pas observée sur le spectre IR du ligand.

On repère une bande moyenne et fine à 3400 cm⁻¹ qui est due aux vibrations v(O-H) de la molécule d'eau coordinée au métal.

Quant au spectre IR du complexe de cuivre obtenu avec le sel de nitrate $\{[Cu_2(NO_3)(H_3L^4)_2]\cdot 3NO_3\}_n$, on note les bandes repérées à 1460, 1280 et 1020 cm⁻¹ qui sont des valeurs de fréquences caractéristiques d'un groupement nitrate assignées respectivement aux vibrations v_{as}(NO₂) (v1), v_s(NO₂) (v5) et v(N=O) (v2) du groupement nitrate coordiné. Pour la simple raison que la séparation $\Delta v = v1 - v5 = 180$ cm⁻¹ [149] indique bien que le groupement nitrate est bidentate pontant. La présence de la bande pointée à 1380 cm⁻¹ est caractéristique d'un groupement nitrate ionique libre [176].

Les nouvelles bandes fines pointées à 3466, 3449 et 3452 cm⁻¹ apparues sur les spectres IR des complexes $[Mn(H_2L^4)_2]\cdot H_2O$, $[Co(H_2L^4)_2]\cdot H_2O$ et $[Ni(H_2L^4)_2]\cdot H_2O\cdot DMF$ sont dues à la vibration v(O-H) des molécules d'eau libres [143].

Par ailleurs, les spectres de tous les complexes montrent des bandes très caractéristiques dans la région de 600 à 500 cm⁻¹ qui sont absentes dans le spectre du ligand libre. Ces bandes sont dues aux vibrations d'elongation des liaisons des centres métalliques M-X avec les hétéroatomes (N, O, Cl).

Tableau 29: Données IR (cm⁻¹) des complexes du ligand H₃L⁴

Composés	v(C=O)	v(C=N)	v(NH ₂)	v(N-H)	v(H ₂ O)libre
Ligand H ₃ L ⁴	1651	1615	3434	3204	-
$[Mn(H_2L^4)_2]\cdot H_2O$	1626	1569	3342	3297	3466
$[Co(H_2L^4)_2]\cdot H_2O$	1622	1565	3320	3230	3449
$[Fe(H_2L^4)_2]\cdot Cl$	1598	1494	3331	3137	-
$[Co(H_2L^4)(NO_3)(H_2O)]\cdot NO_3$	1613	1556	3315	3300	-

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$	1622	1467	3296	3251	3452
$\{\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_3\text{L}^4)_2\} \cdot 3\text{NO}_3 \cdot n$	1605	1565	3456	3100	-

Tableau 30 : Données IR (cm^{-1}) des complexes à base d'ions nitrates du ligand H_3L^4 .

Composés	$\nu(\text{NO}_3)$				
	ν_1	ν_5	ν_2	ν_3	$\nu_1 - \nu_5$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{NO}_3$	-	1248	1044	-	-
$\{\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_3\text{L}^4)_2\} \cdot 3\text{NO}_3 \cdot n$	1460	1280	1020	1380	180

C.II.4.2. Etude par spectroscopie UV-visible des complexes

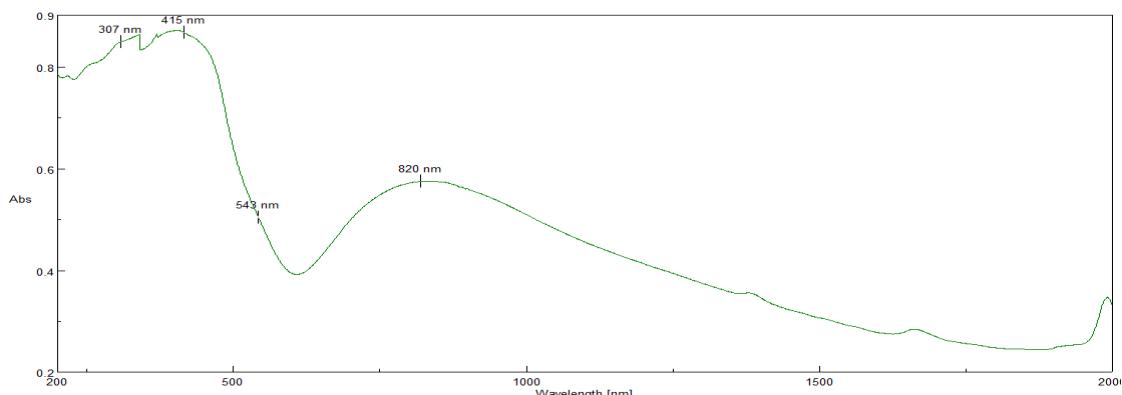


Figure 49: Spectre UV-visible du complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$

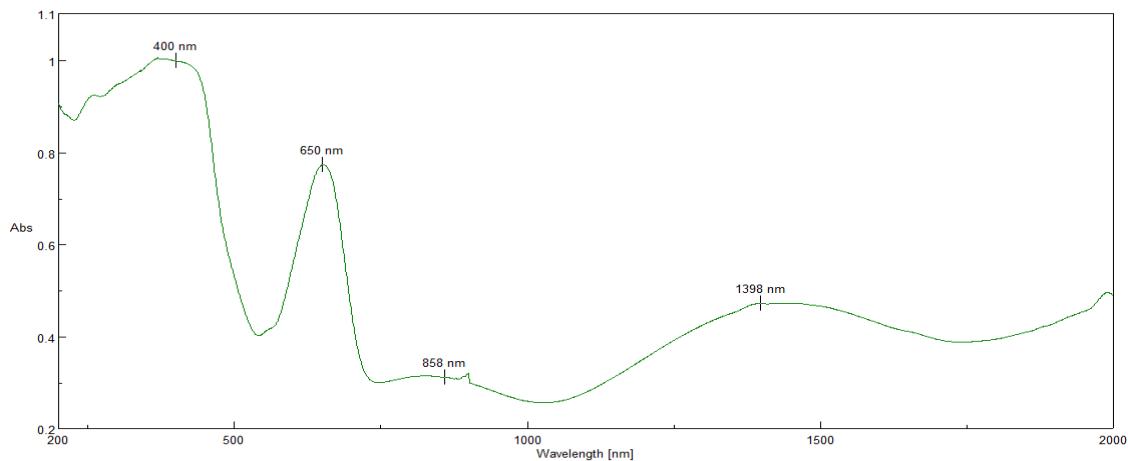


Figure 50: Spectre UV-visible du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

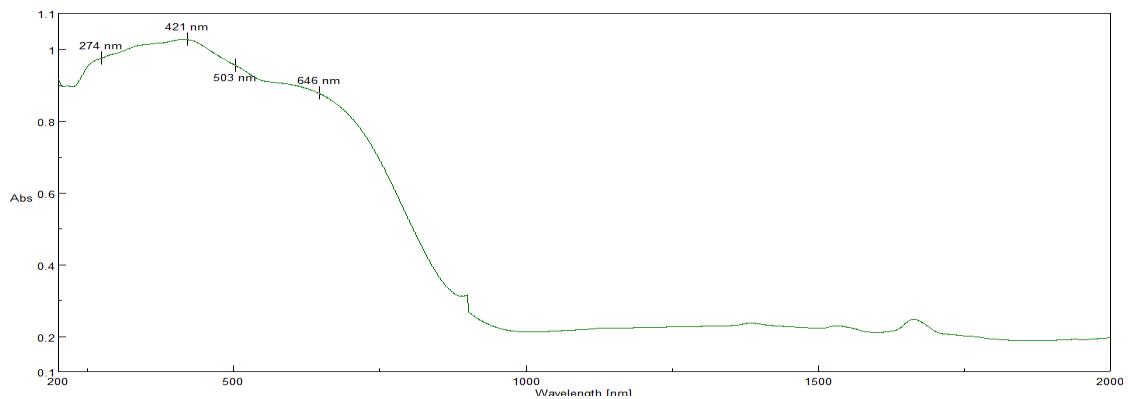


Figure 51: Spectre UV-visible du complexe $[Fe(H_2L^4)_2] \cdot Cl$

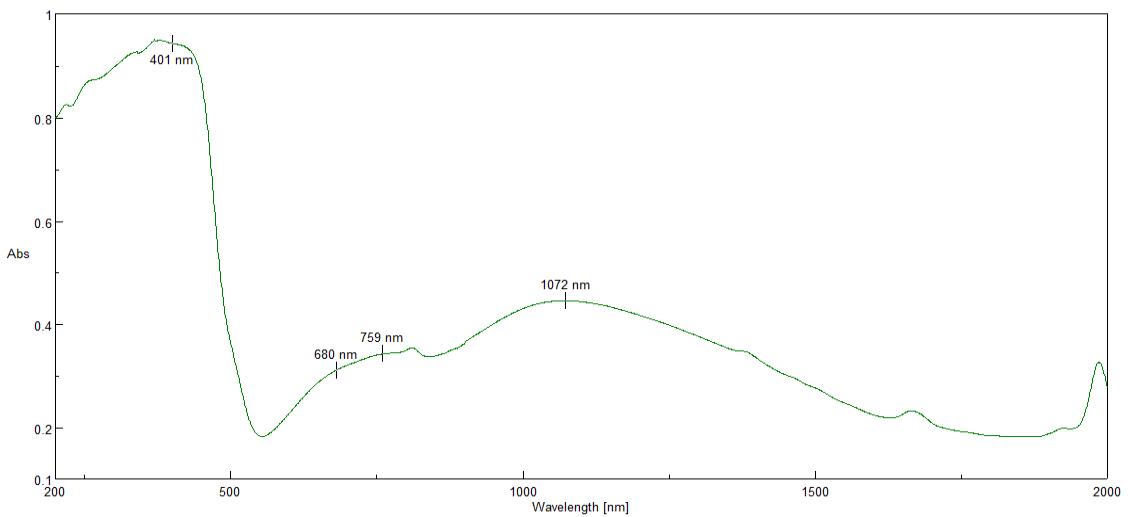


Figure 52: Spectre UV-visible du complexe $[Ni(H_2L^4)_2] \cdot H_2O \cdot DMF$

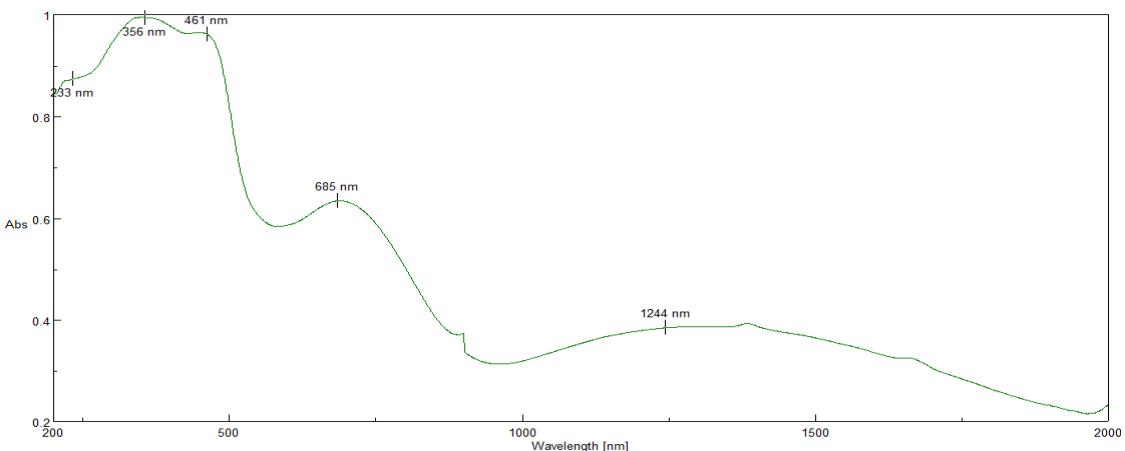


Figure 53 : Spectre UV-visible du complexe $[Cu_2(H_2L^4)_2(OAc)_2]$

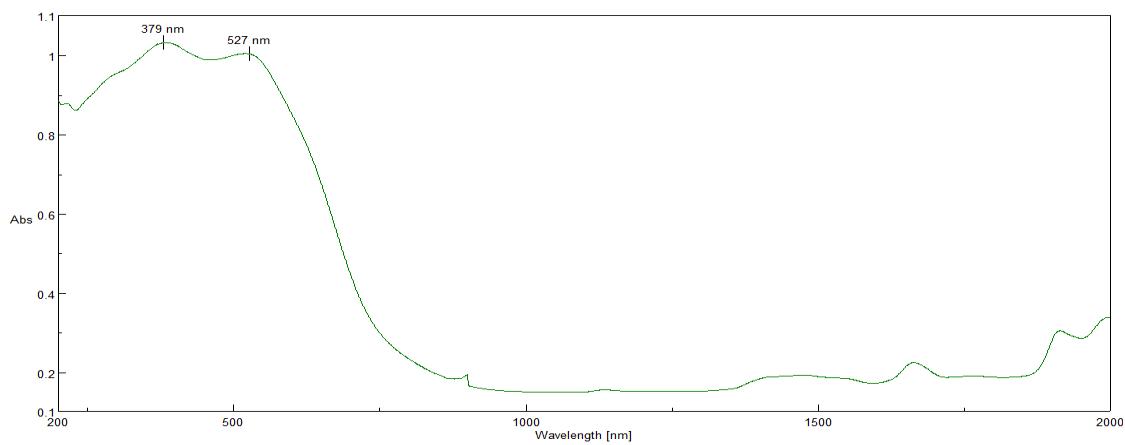


Figure 54: Spectre UV-visible du complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3$

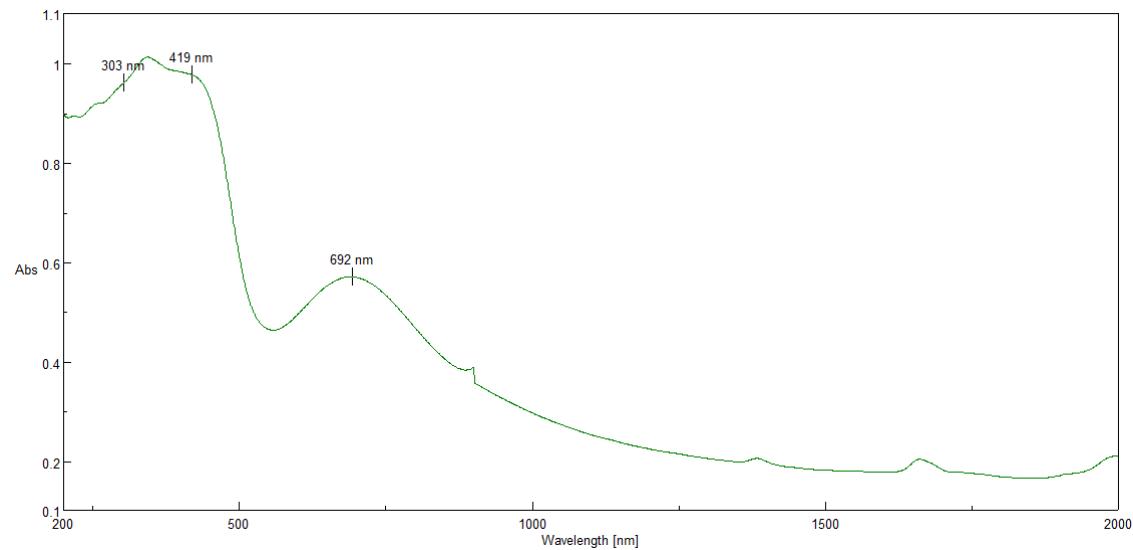


Figure 55 : Spectre UV-visible du complexe $\{[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_3\text{L}^4)_2]\cdot 3\text{NO}_3\}_n$

Les spectres d'absorption des complexes du ligand sont enregistrés à l'état solide. Toutes les absorptions comprises entre 200-229 nm sont associées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ [177]. Pour le cas précis de notre ligand, ces transferts sont attribués aux chromophores C=N et C=O qui sont coordinés aux métaux par l'intermédiaire des atomes d'azote et d'oxygène. Les transitions comprises entre (280-350) nm et (407-500) nm sont attribuées respectivement aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ et TCLM [178]. D'autres transitions additionnelles de type d-d sont observées entre 600 à 1200 nm [179].

Tableau 31 : Données UV-visibles à l'état solide des complexes du ligand H_3L^4

Composés	Longueur d'onde en (nm)	Attributions
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMF}$	200	$\pi\rightarrow\pi^*$
	401	$n\rightarrow\pi^*$
	680, 759, 1072	d-d
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^4)_2]\cdot\text{Cl}$	274	$\pi\rightarrow\pi^*$
	421	$n\rightarrow\pi^*$
	503, 646	d-d
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	250	$\pi\rightarrow\pi^*$
	408	TCLM
	650, 850, 1072	d-d
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{Cl})_2]\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$	307	$n\rightarrow\pi^*$
	415	TCLM
	543, 820	d-d
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3$	379	$n\rightarrow\pi^*$
	527	d-d
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{OAc})_2]$	233	$\pi\rightarrow\pi^*$
	356, 500	$n\rightarrow\pi^*$
	685	d-d
$\{[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_3\text{L}^4)_2]\cdot 3\text{NO}_3\}_n$	303, 419	$n\rightarrow\pi^*$
	692	d-d

Nous déduisons de ces spectres UV-visibles que le complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMF}$ révèle des bandes d'absorption à 680, 759 et 1072 nm qui sont assignées à des transitions d-d caractérisant un complexe de nickel (II) à environnement octaédrique [180]. Le spectre UV-visible du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^4)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ révèle en plus des bandes dues au ligand, des maxima d'absorption à 650 nm dues aux transitions d-d du cobalt (II) et qui indiquent un environnement octaédrique autour du cobalt (II) [181].

On remarque aussi que la bande de transition d-d du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3$ diamagnétique est de 527 nm. Cette bande est moins intense que celle du transfert de charge interligand $n\rightarrow\pi^*$ et est caractéristique d'un cobalt octaédrique

[182, 183]. On note la bande de transition d-d du complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{OAc})_2]$ (figure 53) à 685 nm qui est attribuable à un ion cuivre (II) dans une géométrie pyramidale à base carrée [184]. Le spectre UV-visible du complexe polymère $\{[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_3\text{L}^4)_2]\cdot 3\text{NO}_3\}_n$ révèle une bande d-d à 692 nm. Cette bande caractérise l'environnement pentacoordiné du cuivre (II) [185]. Le spectre UV-visible du complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{Cl})_2]\cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (figure 49) présente un maxima à 820 nm due aux transitions d-d d'un cuivre (II) à environnement pyramidal à base carrée. Enfin le spectre UV-visible du complexe de fer (III) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^4)_2]\cdot \text{Cl}$ quant à lui présente un maxima à 646 nm due aux transitions d-d d'un ion fer (III) à environnement octaédrique [186-189].

C.II.4.3. Etude magnétique

Tableau 32 : Données magnétiques des complexes du ligand H_3L^4

Complexe	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{Cl})_2]\cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}\cdot \text{H}_2\text{O}$	1,56
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^4)_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$	5,58
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^4)_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$	5,17
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^4)_2]\cdot \text{Cl}$	6,56
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^4)_2]\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot \text{DMF}$	2,35
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{NO}_3$	diamagnétique
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{OAc})_2]$	3,706
$\{[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_3\text{L}^4)_2]\cdot 3\text{NO}_3\}_n$	2,22

Les données magnétiques à température ambiante des complexes du ligand H_3L^4 sont consignées dans le tableau 32. Selon ces valeurs nous constatons que le complexe formé avec le chlorure de cuivre de moment magnétique $1,56 \mu_B$, valeur plus faible que celle de l'ion libre $1,73 \mu_B$ adhère à la possibilité d'un couplage antiferromagnétique, pour la simple raison que la valeur de son moment magnétique se trouve comprise dans l'intervalle $1,42-1,59 \mu_B$ [168, 169] valable pour deux centres métalliques de cuivre dans un environnement pentacoordiné. En effet dans les composés polymériques, les interactions Cu-Cu réduisent la valeur du moment magnétique [170].

Les autres valeurs attestent que les complexes ainsi formés sont des composés mononucléaires à l'exception de ceux synthétisés à partir de l'acétate et du nitrate de cuivre qui ont respectivement pour moments magnétiques effectifs de 3,706 et 2,22 μ_B . Ces deux complexes sont dinucléaires dans une géométrie identique, pyramidale à base carrée autour de chaque ion cuivre (II). Cet environnement est déduit à partir de leurs spectres UV-visibles.

Il est important de rappeler que le complexe $\{[Cu_2(NO_3)(H_3L^4)_2] \cdot 3NO_3\}_n$ a pour moment magnétique 2,22 μ_B . Cette valeur est supérieure à la valeur théorique 1,73 μ_B pour l'ion libre de cuivre (II) et elle n'atteint pas aussi la valeur attendue pour un complexe dinucléaire à comportement férromagnétique de cuivre (II). Cette anomalie peut s'expliquer par une faible interaction antiféromagnétique entre les ions métalliques de cuivre (II) par le biais d'interaction d'échange dans ce complexe polymère [162, 163].

Il faut aussi signaler que le complexe de cobalt synthétisé avec le chlorure de cobalt, en plus d'être mononucléaire adopte une géométrie octaédrique autour de l'ion cobalt (II) [190] pour la simple raison que la valeur de son moment magnétique est comprise dans l'intervalle (4,4-5,2) μ_B . Ce que confirme son spectre UV-visible.

Pour le complexe obtenu à partir du chlorure de manganèse, on a également un environnement octaédrique avec un moment magnétique de 5,58 μ_B . Cette attribution est en conformité avec des valeurs indiquées dans la littérature 5,2-6,0 μ_B [191] pour un complexe mononucléaire à environnement octaédrique de manganèse.

C.II.4.4. Etude conductimétrique

Tableau 33: Résultats des mesures conductimétriques des complexes du ligand H_3L^4

Complexe de :	Solution fraîche			15 jours après		
	T($^{\circ}C$)	$\Lambda(S.cm^2.mol^{-1})$	Elec.	T($^{\circ}C$)	$\Lambda(S.cm^2.mol^{-1})$	Elec.
$[Cu_2(H_2L^4)_2(Cl)_2] \cdot C_3H_6O \cdot H_2O$	25	30	neutre	26	33	neutre
$[Mn(H_2L^4)_2] \cdot H_2O$	25	30	neutre	26	35	neutre
$[Co(H_2L^4)_2] \cdot H_2O$	25	42	neutre	26	39	neutre
$[Fe(H_2L^4)_2] \cdot Cl$	25	72	1 : 1	26	98	1 : 1

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$	25	27	neutre	26	29	neutre
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^4)_2]$	25	31	neutre	26	32	neutre
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{NO}_3$	25	69	1 : 1	26	75	1 : 1
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{OAc})_2]$	25	17	neutre	26	20	Neutre
$\{[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_3\text{L}^4)_2] \cdot 3\text{NO}_3\}_n$	25	167	3 : 1	26	116	2 : 1

Les mesures conductimétriques des complexes synthétisés avec le ligand H_3L^4 consignées dans le tableau 33, ont été réalisées dans le DMF. Ces mesures indiquent des valeurs qui selon *Geary* [164] sont celles d'électrolytes neutres pour la plupart des complexes exception faite pour les complexes $\{[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_3\text{L}^4)_2] \cdot 3\text{NO}_3\}_n$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{NO}_3$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^4)_2] \cdot \text{Cl}$ qui confirment la présence de contre-anions chlorure et nitrate selon les formules des complexes.

Ces mesures conductimétriques nous permettent de confirmer que la bande de fréquences comprises entre 1323 à 1423 cm^{-1} sur le spectre IR du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{NO}_3)] \cdot \text{NO}_3$ contient celle du contre anion nitrate, de fréquence attendue autour de 1380 cm^{-1} .

Pour certains complexes de ce ligand, les résultats tirés des données spectroscopiques, conductimétriques et UV-visible sont confirmés par leurs structures cristallographiques obtenues.

C.II.4.5. Structures des complexes

Les données spectroscopiques, conductimétriques, magnétiques permettent de tirer les conclusions suivantes :

- L'atome d'azote de la fonction imine du ligand participe à la coordination du métal,
- L'atome d'oxygène de la fonction amide du ligand prend part à la coordination du métal,
- Enfin l'atome d'azote du noyau pyridine du ligand prend également part à la complexation du métal.

Tous les complexes synthétisés avec ce ligand H_3L^4 n'ont pas de données cristallographiques et sur la base des résultats des analyses réalisées, des structures analogues ont été proposées à l'image des complexes formés par des chlorures de cuivre, de manganèse, de nickel et de nitrate de cuivre analysés par diffraction aux rayons X.

Les complexes de manganèse, de cobalt et de zinc obéissent à une géométrie octaédrique et sont représentés sur les schémas 17 et 18. Les autres structures proposées pour les complexes formés avec les chlorures de cuivre, de fer (III), de cobalt et celui de cuivre formé avec un sel acétate, ont leurs structures proposées et représentées respectivement sur les schémas : 19 ; 20 ; 21 et 22.

Les structures des complexes de $[Mn(H_2L^4)_2] \cdot H_2O$, $[Co(H_2L^4)_2] \cdot H_2O$ $[Ni(H_2L^4)_2] \cdot H_2O \cdot DMF$ et $[Zn(H_2L^4)_2]$ sont représentées sur les schémas 19 et 20 ; chacun des ions métalliques dispose d'un environnement octaédrique.

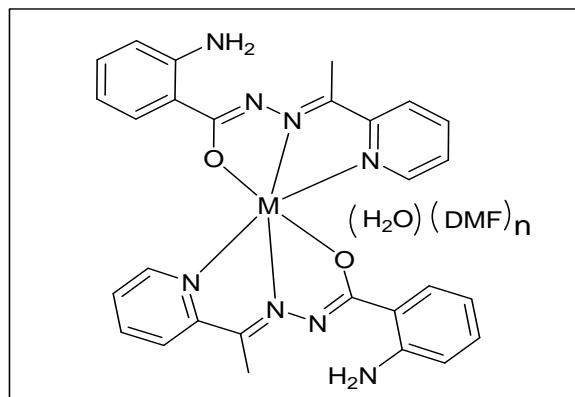


Schéma 17 : Structures proposées des complexes $[M(H_2L^4)_2] \cdot H_2O$, ($M = Mn$ et Co ; $n=0$ et pour $M=Ni$, $n=1$)

Il est important de remarquer que sur les trois structures de complexes proposés à la figure 17, celle du complexe de nickel est confirmée par la diffraction aux rayons X. Par contre la structure proposée pour le complexe de manganèse est confirmée par la diffraction aux rayons X mais sans la présence d'une molécule d'eau libre. On déduit de ce constat qu'au moment de la recristallisation de la poudre dans le DMF, la molécule d'eau est passée dans le solvant utilisé. Donc la structure définitive pour ce dernier complexe obtenu de la recristallisation dans le DMF est $[Mn(H_2L^4)_2]$.

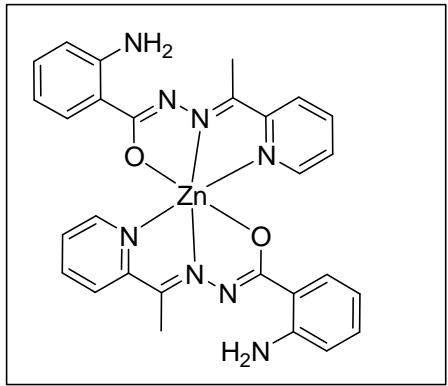


Schéma 18 : Structure proposée du complexe $[Zn(H_2L^4)_2]$

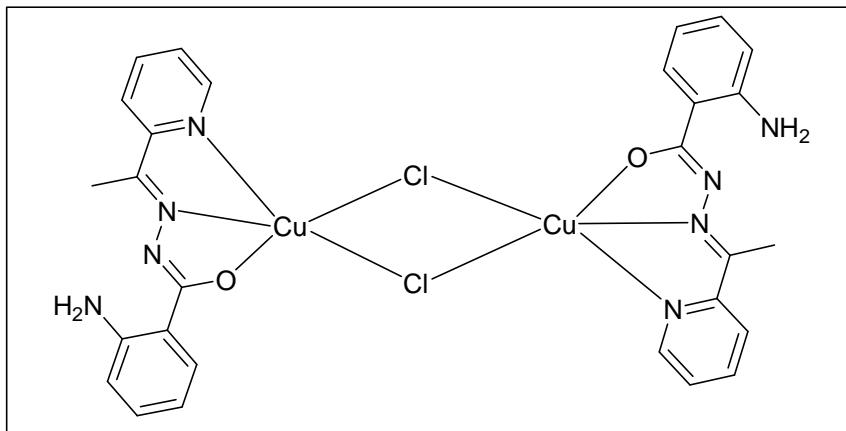


Schéma 19 : Structure du complexe $[Cu_2(Cl)_2(H_2L^4)_2]$

La structure de $[Fe(H_2L^4)_2] \cdot Cl$ est représentée au schéma 20, l'environnement autour du fer est octaédrique.

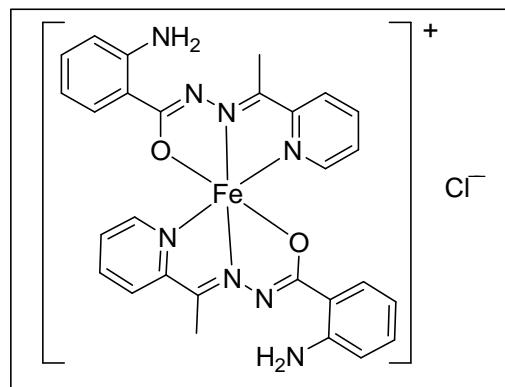


Schéma 20 : Structure proposée du complexe $[Fe(H_2L^4)_2] \cdot Cl$

Le complexe du nitrate de cobalt $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3$ est diamagnétique, ce qui se traduit par la structure à bas spin du cobalt d⁶ (Co^{3+}) obtenu lors du passage par oxydation du cobalt (II) à un cobalt (III) qui a un environnement hexacoordiné.

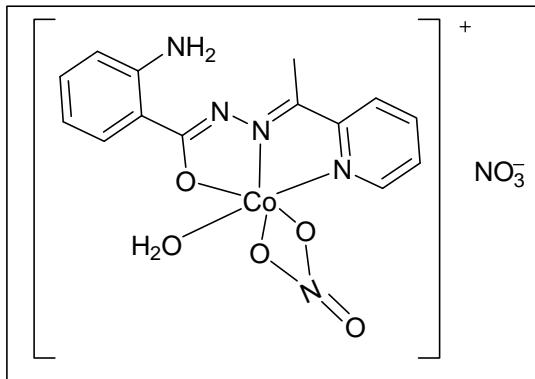


Schéma 21: Structure proposée du complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3$

La structure de l'acétate de cuivre $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{OAc})_2]$ qui est un électrolyte de type neutre et dinucléaire dont le spectre UV-visible présente une absorption assez large à 685 nm, attribuée aux transitions d-d d'un ion cuivrique pentacoordiné dans une géométrie pyramidale à base carrée.

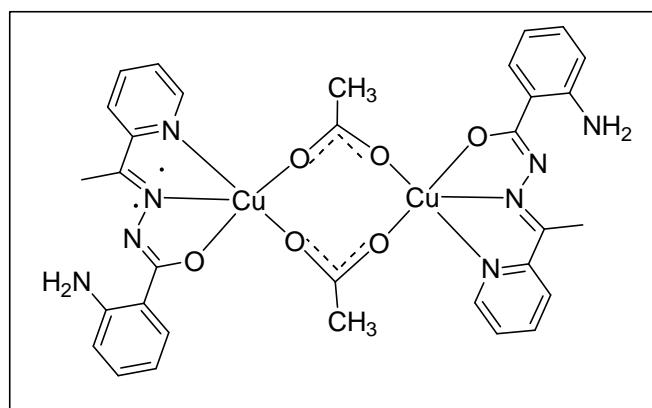


Schéma 22 : Structure proposée du complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{OAc})_2]$

Enfin nous proposons à la figure 23, la structure du complexe de cuivre formé avec le nitrate de cuivre où l'ion métallique est dans un environnement pentacoordiné.

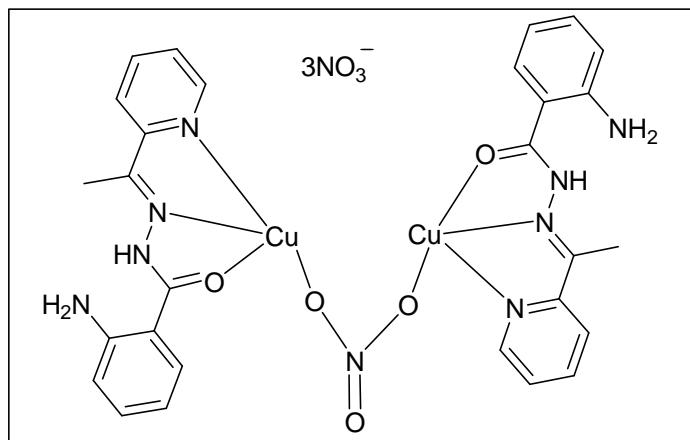


Schéma 23 : Structure du polymère $\{[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_3\text{L}^4)_2]\cdot 3\text{NO}_3\}_n$

C.II.4.6. Etude cristallographique du complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{Cl})_2]\cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}\cdot \text{H}_2\text{O}$

Dans le solvant DMF, le complexe cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace C2/c. Les paramètres de la maille sont : $a = 16,076 (2)$ Å ; $b = 8,3040 (11)$ Å ; $c = 25,892 (3)$ Å ; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 101,887 (2)^\circ$ (tableau 34). L'unité asymétrique est composée de deux ions cuivre (II) pentacoordiné chacun, deux molécules du ligand base de Schiff, deux atomes de chlore, une molécule d'eau et d'une molécule de solvant, (acétone) qui a servi à laver la poudre du complexe après sa synthèse.

L'étude cristallographique d'un monocristal de dimensions $0,3 \times 0,2 \times 0,1$ mm montre que ce complexe se présente sous forme dinucléaire. Une structure dans laquelle chaque ion cuivre (II) montre une coordination pyramidale à base carrée. Les ions métalliques sont reliés par deux ponts chlorure et chaque pont chlorure est impliqué simultanément dans une coordination dans le plan avec un des ions métalliques cuivre (II) et dans une autre coordination en position axiale avec l'autre ion métallique de cuivre (II).

Les deux ligands bases de Schiff sont liés aux atomes de cuivre (II) par l'intermédiaire de deux atomes d'azote des groupes pyridines, imine et d'un atome d'oxygène du groupe carbonyle. Ce dernier se lie à l'ion métallique après déprotonation de la fonction NH amide.

Les différentes distances Cu-N sont de l'ordre 1,925 (3) et 2,004 (3) Å pour Cu-N2 et Cu-N1 respectivement. Ces distances sont proches de celles trouvées par Liu *et coll.*

(2009) [192] pour un complexe de cuivre typiquement similaire sur le plan de la nature de l'environnement de l'ion métallique cuivre (II) où les distances entre atomes d'azote issus du ligand base Schiff et l'ion métallique sont presque situées à égale distance qui sont 1,979 et 1,987 Å.

On observe des liaisons hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires de types N—H-----N et O—H-----N. Elles mettent en relation d'une part, les atomes d'hydrogène du groupe NH₂ qui agissent comme donneurs d'électrons et les atomes d'azote du groupe amide qui agissent à leur tour comme des accepteurs et d'autre part, les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau qui agissent comme donneurs d'électrons et les atomes d'azote de l'amine primaire NH₂ comme accepteurs. Ces liaisons permettent à la structure cristalline de se développer en un réseau tridimensionnel (figure 57).

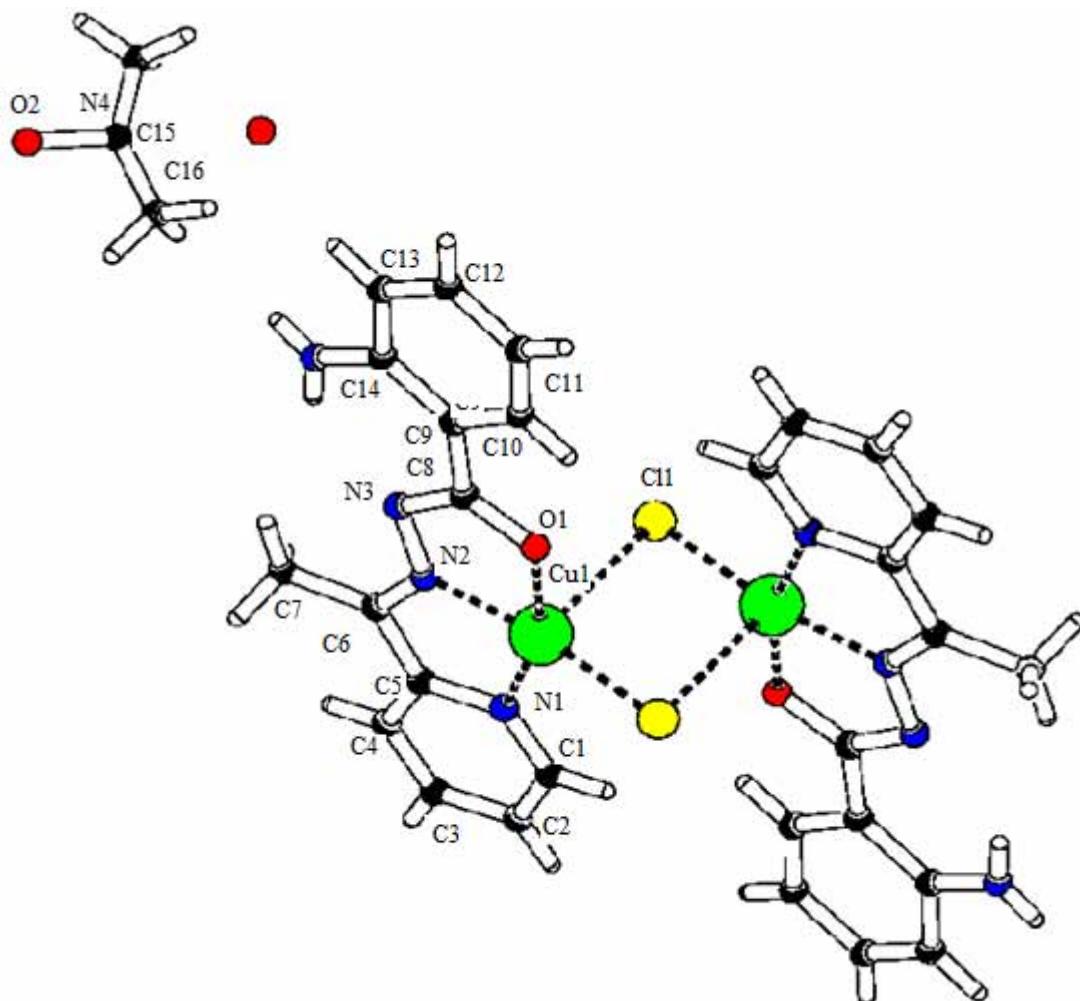


Figure 56 : Structure cristalline du complexe $[Cu_2(H_2L^4)_2(Cl)_2] \cdot C_3H_6O \cdot H_2O$

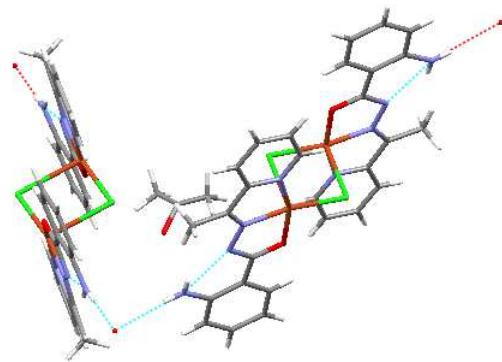


Figure 57 : Liaisons hydrogènes intra. et intermoléculaires de types D—H \cdots O de deux unités asymétriques du complexe $[Cu_2(H_2L^4)_2(Cl)_2] \cdot C_3H_6O \cdot H_2O$

Tableau 34 : Données cristallographiques du complexe $[Cu_2(H_2L^4)_2(Cl)_2] \cdot C_3H_6O \cdot H_2O$

Formule empirique	$C_{31}H_{34}N_8Cu_2Cl_2O_4$
Couleur	vert
Masse molaire (g/mol)	780,65
Température (K)	293 (2)
Dimensions du cristal (mm)	0,3 x 0,2 x 0,1
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a (Å)	16,076 (2)
b (Å)	8,3040 (11)
c (Å)	25,892 (3)
$\beta(^{\circ})$	101,887 (2)
V (\AA^3)	3382,4 (8)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Z	4
Densité calculée (Mg m^{-3})	0,483

Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0,791
F(000)	481
Angle θ pour la collecte. ($^{\circ}$)	1,61-25,02
Indices h, k, l	-19= h =19, -9= k =9, -30= l =30
Nombre de réflexions collectées	12431
Réflexions Indépendantes (R_{int})	2981
Données /paramètres	2981 / 212
Indices Finaux R [$ I > 2\sigma (I)$]	$R_1 = 0,0487$, $wR_2 = 0,1209$
Indices R (pour toutes les données)	$R_1 = 0,0620$, $wR_2 = 0,1297$
GOF	1,251

Tableau 35 : Quelques longueurs de liaisons sélectionnées en (\AA) et angles en ($^{\circ}$) du complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Cu1-N2	1,925 (3)	Cu1-O1	1,947 (3)
Cu1-N1	2,004 (3)	Cu1-Cl1	2,2319 (9)
O1-C8	1,286 (5)	N1-C1	1,318 (6)
N1-C5	1,360 (5)	N2-C6	1,295 (5)
N2-N3	1,364 (5)	N3-C8	1,342 (6)
N4-C14	1,347 (10)	C1-C2	1,386 (7)
C2-C3	1,369 (8)	C3-C4	1,364 (8)
C4-C5	1,391 (6)	C5-C6	1,462 (7)
C6-C7	1,497 (6)	C8-C9	1,466 (7)
C9-C14	1,403 (8)	C9-C10	1,392 (8)
C10-C11	1,369 (8)	C11-C12	1,381 (12)
C12-C13	1,369 (12)	C13-C14	1,410 (10)
O2-C15	1,368 (19)	C15-C16	1,266 (17)
C15-C16#1	1,266 (17)		
N2-Cu1-O1	79,72 (14)	N2-Cu-N1	80,77 (15)
O1-Cu1-N1	160,37 (14)	N2-Cu1-Cl1	168,49 (11)

O1-Cu1-Cl1	99,29 (10)	N1-Cu1-Cl1	99,39 (11)
C8-O1-Cu1	111,4 (3)	C10-C11-C12	117,8 (8)
C1-N1-C5	119,4 (4)	C1-N1-Cu1	128,4 (3)
C5-N1-Cu1	112,3 (3)	C6-N2-N3	123,9 (4)
C6-N2-Cu1	118,8 (3)	N3-N2-Cu1	117,3 (3)
C4-C5-C6	124,9 (4)	C6-N2-N3	123,9 (4)
N1-C1-C2	122,7 (5)	C3-C2-C1	118,3 (6)
C4-C3-C2	119,7 (5)	C3-C4-C5	119,9 (5)
N1-C5-C4	120,0 (5)	N1-C5-C6	115,1 (3)
C4-C5-C6	115,1 (4)	N2-C6-C5	113,0 (4)
N2-C6-C7	124,1 (5)	C5-C6-C7	122,9 (4)
O1-C8-N3	123,3 (4)	O1-C8-C9	119,3 (4)
N3-C8-C9	119,3 (4)	C12-C13-C14	120,7 (8)
C14-C9-C8	124,6 (5)	C10-C9-C14	117,6 (6)
C10-C9-C14	117,6 (6)	C16-C15-O2	110,1 (10)
C16#1-C15-O2	110,1 (10)	C16-C15-C16#1	139,9 (19)
N4-C14-C13	118,1 (8)	O1-C8-C9	117,4 (4)

C.II.4.7. Etude cristallographique du complexe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^4)_2]$

La structure moléculaire du complexe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^4)_2]$ est donnée à la figure 58. Le composé cristallise dans le système monoclinique avec un groupe d'espace C2/c. L'unité asymétrique comprend un atome de manganèse et deux molécules de ligand. Chaque atome de Mn est coordonné à deux atomes d'oxygène des deux fonctions amides déprotonés, deux atomes d'azote de deux groupes imines et deux atomes d'azote de deux noyaux pyridines des deux molécules de ligands.

L'ion Mn (II) adopte une géométrie octaédrique déformée. Trois atomes d'azote dont deux iminiques et un issu du noyau pyridine respectivement, N2, N2a et N3a plus un atome d'oxygène (O1a) de la fonction carbonyle du ligand forment le plan équatorial. Les angles dans ce plan autour de l'ion métallique qui sont : O1a-Mn-N2=114,63 (6) $^\circ$; O1a-Mn-N2a=71,45 (5) $^\circ$; N3a-Mn-N2a=69,84 (6) $^\circ$ et N3a-Mn-N2=103,62 (7) $^\circ$ attestent une déviation de ces valeurs par rapport à l'angle idéal 90 $^\circ$. Ce qui suppose une géométrie bipyramidal à

base carrée déformée pour ce complexe. Dans le même plan équatorial, on trouve la distance la plus courte avec l'ion métallique ($Mn-O1a=2,1354 (16)$ Å, de même que la plus longue $Mn-N3a=2,331 (2)$ Å. Ces mêmes distances sont observées aussi en positions axiales occupées par les atomes N3 et O1 où $Mn-O1=2,1354 (16)$ Å et $Mn-N3=2,331 (2)$ Å.

On remarque également que les distances qui séparent l'ion métallique aux atomes d'azote des deux noyaux pyridines sont identiques et plus longues ($Mn-N3=Mn-N3a=2,331$ Å).

Dans le plan, les atomes d'azote issus du ligand sont séparés de l'ion métallique par des distances comprises entre 2,206 à 2,331 Å et sont comparables à celles observées dans un complexe similaire synthétisé et publié par *Renjusha et coll* [193] où les distances des liaisons entre atomes d'azote provenant du ligand et l'ion métallique sont comprises entre 2,331 et 2,269 Å. On en déduit que dans ce dernier complexe l'ion métallique Mn (II) est légèrement moins lié aux atomes d'azote en provenance du ligand.

On constate que la coordination des deux ligands autour de l'atome de Mn donne quatre cycles de cinq membres chacun.

On observe des liaisons hydrogènes en intra et intermoléculaires de types N—H---N et N—H---O. Elles mettent respectivement en relation les atomes d'hydrogène du groupe -NH₂ amine primaire, qui agissent comme des donneurs d'électrons à la fois sur les atomes d'azote du groupe amide et sur les atomes d'oxygène liés au métal. Ces derniers agissent à leur tour comme des accepteurs. Ces liaisons permettent à la structure cristalline de se développer et de se stabiliser en réseau tridimensionnel (figures 59 et 60).

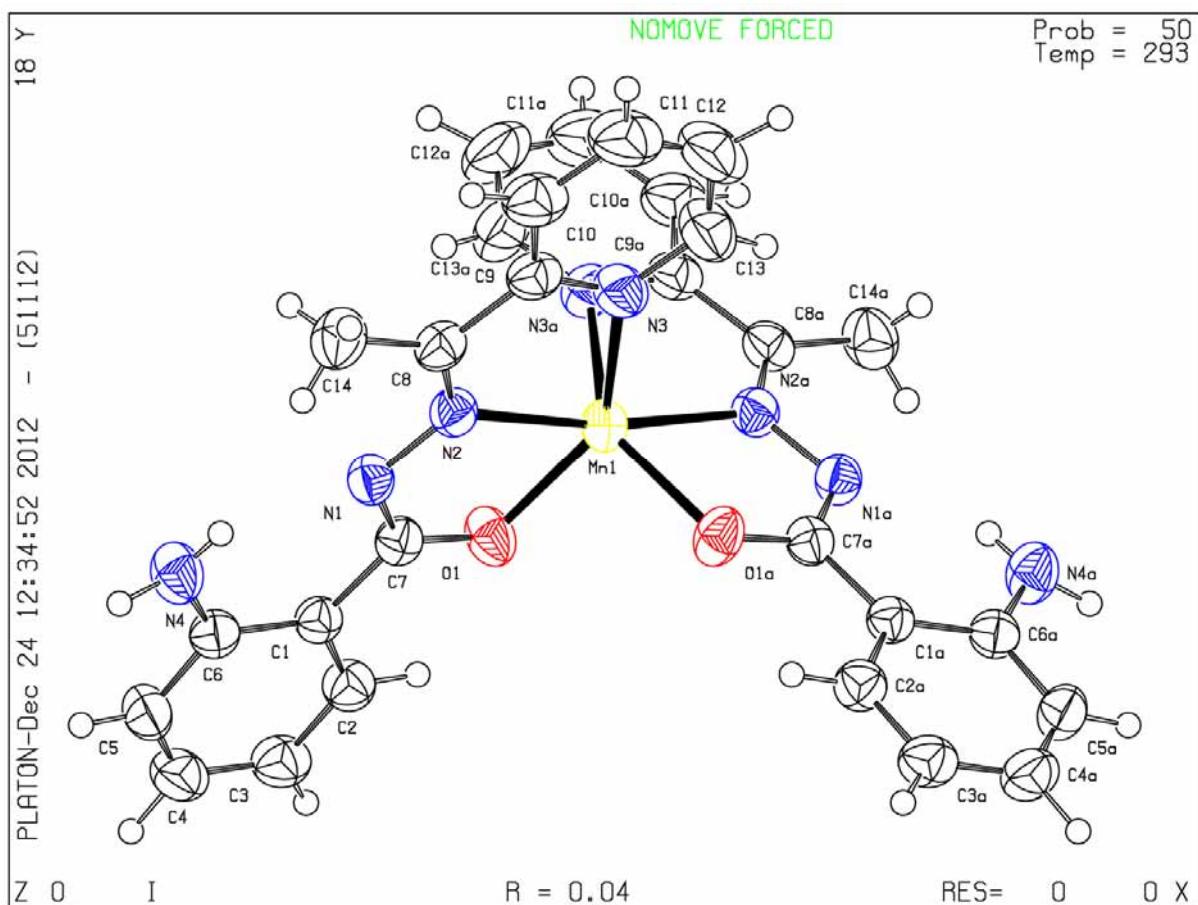


Figure 58: Structure cristalline du complexe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^4)_2]$

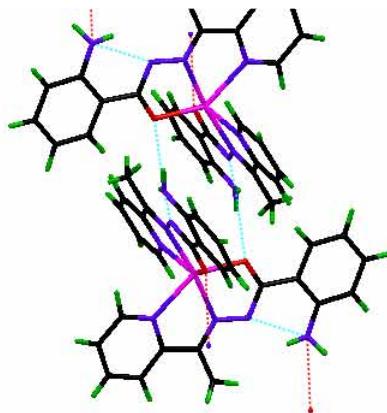


Figure 59: Liaisons hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires de types D—H···O de deux unités asymétriques du complexe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^4)_2]$

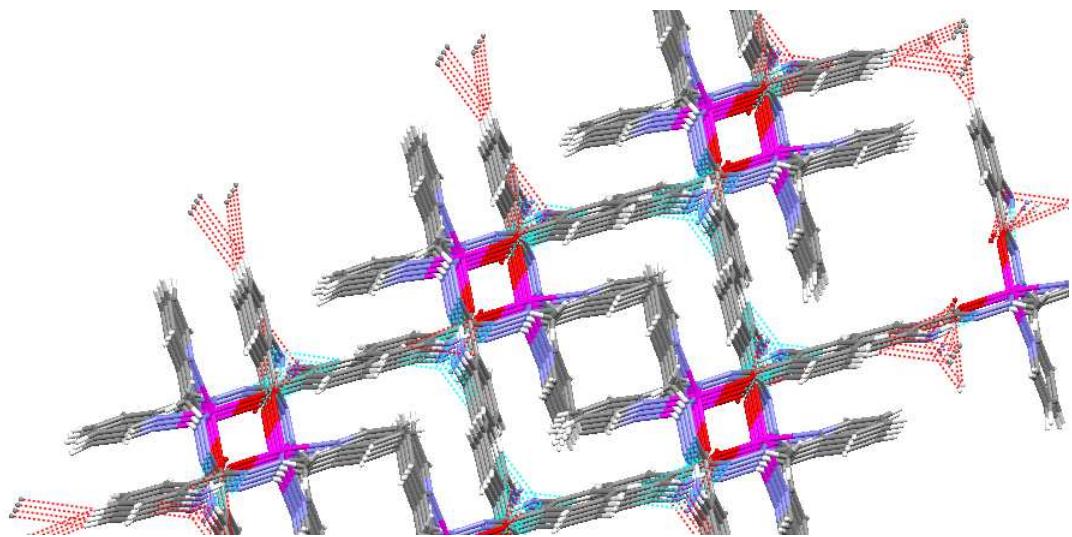


Figure 60 : La maille cristalline du complexe $[Mn(H_2L^4)_2]$ stabilisée par les liaisons hydrogènes.

Tableau 36: Données cristallographiques du complexe $[Mn(H_2L^4)_2]$

Formule empirique	$C_{28}H_{26}MnN_8O_2$
Couleur	Rouge
Masse molaire (g/mol)	561,5
Température (K)	293 (2)
Dimensions du cristal (mm)	0,3x 0,2 x 0,1
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a (Å)	21,970 (5)
b (Å)	10,440 (5)
c (Å)	12,736 (5)
$\beta(^{\circ})$	117,137 (5)
$V (\text{\AA}^3)$	2599,6 (17)
Longueur d'onde (Å)	0,71069
Z	4
Densité calculée (Mg m^{-3})	1,565
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	1,015
F(000)	1248

Angle θ pour la collecte. ($^{\circ}$)	2,21-27,50
Indices h, k, l	-28<h<28, -12<k<13, -16<l<16
Nombre de réflexions collectées	5158
Réflexions Indépendantes (R_{int})	2980
Données / paramètres	2980/229
Indices Finaux R [$ l > 2\sigma (l)$]	$R_1=0,0404$, $WR_2=0,1386$
Indices R (pour toutes les données)	$R_1=0,623$, $WR_2=0,1386$
GOF	1,106

Tableau 37 : Quelques longueurs de liaisons en (Å) et angles en ($^{\circ}$) du complexe $[\text{Mn}(\text{HL}^4)_2]$

Mn(1)-O(1)	2,1354 (16)	C(7)-C(1)	1,484 (3)
Mn(1)-O(1)#1	2,1354 (16)	C(1)-C(2)	1,406 (3)
Mn(1)-N(2)	2,2061 (18)	N(3)-C(13)	1,332 (3)
Mn(1)-N(2) #1	2,2061 (18)	N(3)-C(9)	1,350 (3)
Mn(1)-N(3)	2,331 (2)	C(2)-C(3)	1,373 (3)
Mn(1)-N(3)#1	2,331 (2)	C(8)-C(9)	1,482 (3)
N(2)-C(8)	1,284 (3)	C(8)-C(14)	1,501 (3)
N(2)-N(1)	1,372 (2)	C(9)-C(10)	1,384 (3)
N(1)-C(7)	1,337 (2)	C(3)-C(4)	1,385 (3)
O(1)-C(7)	1,274 (2)	C(5)-C(4)	1,371 (3)
C(6)-N(4)	1,362 (3)	C(13)-C(12)	1,382 (4)
C(6)-C(5)	1,403 (3)	C(10)-C(11)	1,374 (4)
C(6)-C(1)	1,414 (3)	C(12)-C(11)	1,39 (5)
O(1)-Mn(1)-O(1)#1	99,34 (9)	C(8)-N(2)-Mn(1)	123,71 (14)
O(1)-Mn(1)-N(2)#1	114,63 (6)	N(1)-N(2)-Mn(1)	117,5 5(11)
O(1)#1-Mn(1)-N(2)#1	71,45 (5)	N(3)-C(9)-C(8)	115,33 (18)
O(1)-Mn(1)-N(2)	71,45 (5)	C(10)-C(9)-C(8)	123,1 (2)
O(1)#1-Mn(1)-N(2)	114,63 (6)	C(2)-C(3)-C(4)	118,9 (2)
N(2)#1-Mn(1)-N(2)	171,26 (9)	C(4)-C(5)-C(6)	121,9 (2)
O(1)-Mn(1)-N(3)	141,22 (6)	C(5)-C(4)-C(3)	120,4 (2)

O(1)#1-Mn(1)-N(3)	98,55 (7)	N(3)-C(13)-C(12)	122,8 (3)
N(2)#1-Mn(1)-N(3)	103,62 (7)	C(11)-C(10)-C(9)	119,2 (3)
N(2)-Mn(1)-N(3)	69,84 (6)	C(11)-C(12)-C(13)	118,7 (3)
O(1)-Mn(1)-N(3)#1	98,55 (7)	C(12)-C(11)-C(10)	119,4 (3)
O(1)#1-Mn(1)-N(3)#1	141,22 (6)	C(7)-N(1)-N(2)	110,11 (15)
N(2)#1-Mn(1)-N(3)#1	69,84 (6)	C(7)-O(1)-Mn(1)	116,67 (12)
N(2)-Mn(1)-N(3)#1	103,62 (7)	N(4)-C(6)-C(5)	119,00 (19)
N(3)-Mn(1)-N(3)#1	88,37 (10)	N(4)-C(6)-C(1)	122,81 (19)
C(8)-N(2)-N(1)	118,74 (16)	C(5)-C(6)-C(1)	118,18 (18)
O(1)-C(7)-N(1)	124,17 (18)	O(1)-C(7)-C(1)	118,35 (16)
N(1)-C(7)-C(1)	117,48 (16)	C(2)-C(1)-C(6)	118,29 (18)
C(2)-C(1)-C(7)	117,36 (17)	C(6)-C(1)-C(7)	124,35 (17)
C(13)-N(3)-C(9)	118,3 (2)	C(13)-N(3)-Mn(1)	125,40 (18)
C(9)-N(3)-Mn(1)	116,26 (14)	C(3)-C(2)-C(1)	122,4 (2)
N(2)-C(8)-C(9)	114,83 (17)	N(2)-C(8)-C(14)	123,8 (2)
C(9)-C(8)-C(14)	121,38 (19)	N(3)-C(9)-C(10)	121,6 (2)

C.II.4.8. Etude cristallographique du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}]$

Le complexe cristallise dans le système triclinique avec un groupe d'espace P-1. Les paramètres de la maille sont : $a=11,100$ Å, $b=11,300$ Å et $c=13,800$ Å. Chaque maille renferme deux unités ($Z=2$). L'unité asymétrique du complexe est constituée d'une molécule neutre de complexe, d'une molécule d'eau libre et également d'une molécule du solvant DMF non coordinée au métal.

L'environnement géométrique autour de l'atome de nickel est une bipyramide à base carrée. Le nickel est hexacoordiné par deux molécules de ligand qui se lient au centre métallique par l'intermédiaire de deux atomes d'azote et d'un atome d'oxygène par molécule de ligand. La déviation par rapport à l'angle idéal de 90° est observée dans la base carrée comme suit : $\text{N}6-\text{Ni}-\text{O}3=76,25$ (8)°; $\text{N}2-\text{Ni}-\text{O}3=105,37$ (8)°; $\text{N}2-\text{Ni}-\text{N}5=100,09$ (9)°; $\text{N}5-\text{Ni}-\text{N}6=78,32$ (9)° dont la somme fait $360,03$ °. Ceci traduit que le centre métallique a un environnement déformé dans le plan. Des longueurs de liaison dans l'environnement du métal sont : $\text{Ni}-\text{N}6=1,989$ (2) Å; $\text{Ni}-\text{N}2=1,990$ (2) Å; $\text{Ni}-\text{O}3=2,094$ (19) Å; $\text{Ni}-\text{N}5=2,103$ (2) Å; Ni -

$O_4=2,117$ (2) Å; $Ni-N1=2,117$ (2) Å. Ces longueurs sont comparables aux longueurs de liaison d'un complexe de nickel dans un environnement typiquement similaire publié par *Dieng et coll.* (2004)[194] où les longueurs de liaisons liant le métal aux atomes d'oxygène sont, $Ni-O_2=2,178$ (2) Å et $Ni-O_4=2,13$ (3) Å et pour les longueurs de liaison entre le métal et les atomes d'azote, $Ni-N1=1,964$ (2) Å, $Ni-N2=2,102$ (2) Å, $Ni-N4=1,970$ (2) Å , $Ni-N5=2,094$ (3) Å.

On constate (tableau 38) que les deux atomes qui occupent les positions axiales à savoir N1 provenant du noyau pyridine et O4 de la fonction amide sont à égale distance [2,117 (2) Å] du métal Ni (II) et sont légèrement les plus longues.

On observe également des liaisons hydrogènes de types $N-H----N$, $N-H----O$. $O-H----O$ dont le premier type caractérise celles qui relèvent des liaisons intramoléculaires et qui mettent en jeu les atomes d'hydrogène de l'amine primaire et l'azote déprotoné de la fonction amide du ligand. Les deux derniers types sont des liaisons intermoléculaires qui mettent en relation les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau libre qui agissent comme donneurs d'électrons avec les atomes d'oxygène du groupe carbonyle d'une part et d'autre part avec les atomes d'azote de l'amine primaire qui agissent à leur tour comme des accepteurs. Ces liaisons permettent à la structure cristalline de se développer et de se stabiliser (figures 62 et 63).

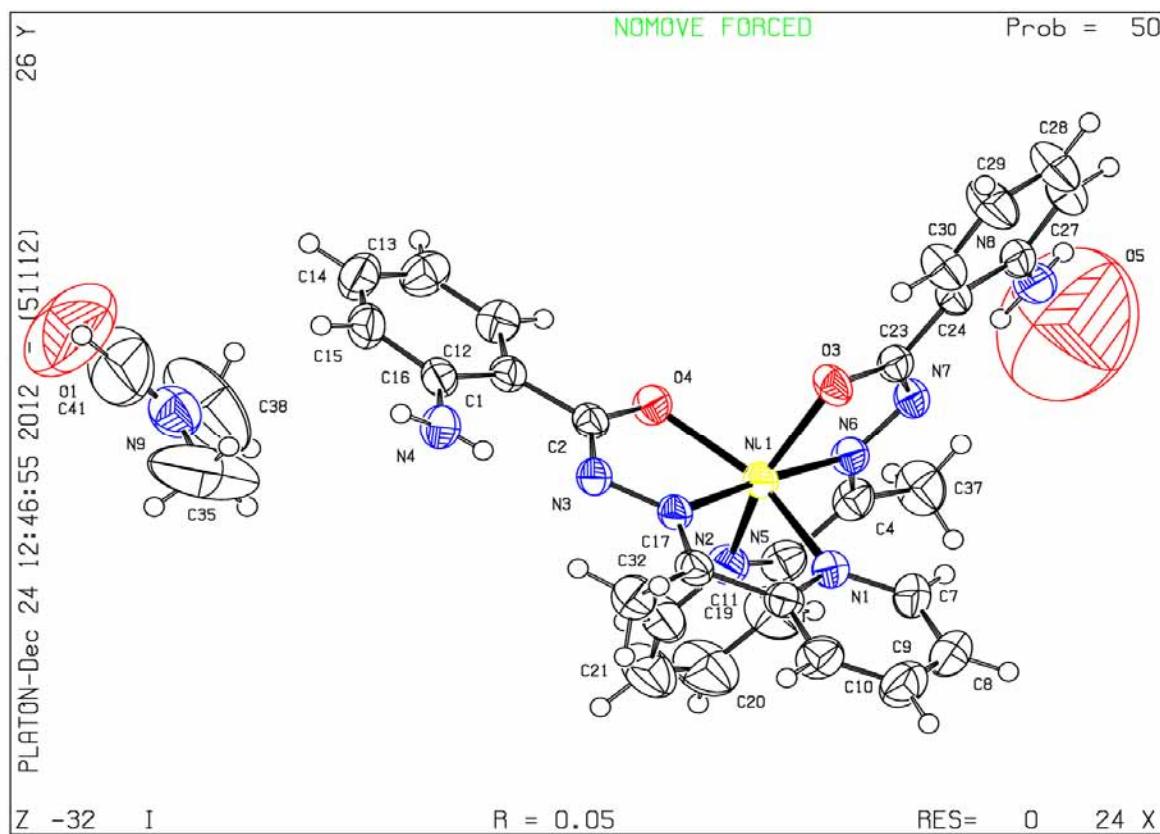


Figure 61 : Structure cristalline du complexe $[Ni(H_2L^4)_2] \cdot H_2O \cdot DMF$

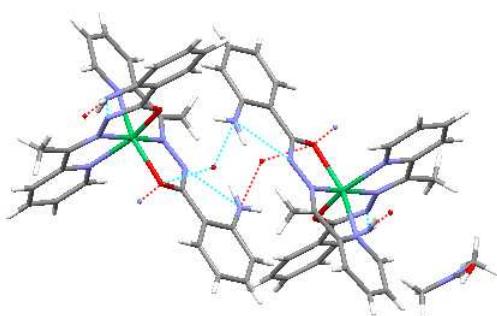


Figure 62 : Liaisons hydrogènes intra. et intermoléculaires de types $D-H\cdots O$ de deux unités asymétriques du complexe $[Ni(H_2L^4)_2] \cdot H_2O \cdot DMF$

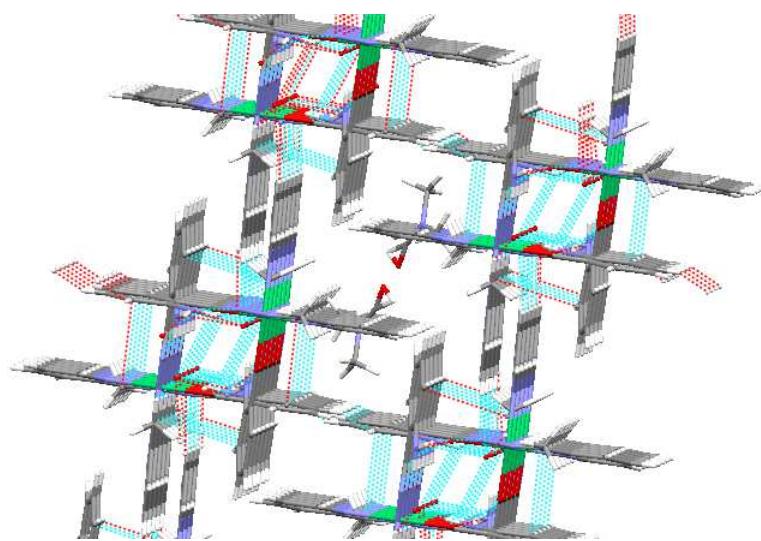


Figure 63 : La maille cristalline du complexe $[Ni(H_2L^4)_2] \cdot H_2O \cdot DMF$ stabilisée par les liaisons hydrogènes.

Tableau 38: Données cristallographiques du complexe $[Ni(H_2L^4)_2] \cdot H_2O \cdot DMF$

Formule empirique	$(C_{28}H_{26}N_8NiO_2) \cdot H_2O \cdot DMF$
Couleur	Rouge
Masse molaire (g/mol)	565,28
Température (K)	273 (2)
Dimensions du cristal (mm)	0,40 x 0,30 x 0,20
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	11,100
b (Å)	11,300
c (Å)	13,800
$\alpha(^{\circ})$	102,40
$\beta(^{\circ})$	110,60
$\gamma(^{\circ})$	94,30
V (\AA^3)	1560,9

Longueur d'onde (\AA)	0,71073
Z	2
Densité calculée (Mg m^{-3})	1,23
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0,657
F(000)	588
Angle θ pour la collecte. ($^{\circ}$)	1,63-26,42
Indices h, k, l	-13= h \leq 13, -14= k \leq 14, -16= l \leq 17
Nombre de réflexions collectées	9714
Réflexions Indépendantes (R_{int})	6292
Données /paramètres	6292/426
Indices Finaux $R[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0491$, $wR_2 = 0,1393$
Indices R (pour toutes les données)	$R_1 = 0,0669$, $wR_2 = 0,1594$
GOF	1,116

Tableau 39 : Quelques longueurs de liaisons en (\AA) et angles en ($^{\circ}$) du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}]$

Ni(1)-N(6)	1,989 (2)	C(11)-C(17)	1,482 (4)
Ni(1)-N(2)	1,990 (2)	C(16)-N(4)	1,358 (4)
Ni(1)-O(3)	2,0940 (19)	C(16)-C(15)	1,416 (4)
Ni(1)-N(5)	2,103 (2)	C(12)-C(13)	1,383 (4)
Ni(1)-O(4)	2,117 (2)	C(9)-C(10)	1,374 (5)
Ni(1)-N(1)	2,117 (2)	C(9)-C(8)	1,375 (5)
N(2)-C(17)	1,294 (4)	C(7)-C(8)	1,388 (5)
N(2)-N(3)	1,372 (3)	C(15)-C(14)	1,374 (5)
O(3)-C(23)	1,285 (3)	C(13)-C(14)	1,385 (5)
O(4)-C(2)	1,281 (3)	C(17)-C(32)	1,496 (4)
N(1)-C(7)	1,339 (4)	C(23)-C(24)	1,481 (4)
N(1)-C(11)	1,353 (4)	C(24)-C(30)	1,395 (5)
N(7)-C(23)	1,344 (4)	C(24)-C(25)	1,435 (4)
N(7)-N(6)	1,368 (3)	C(18)-C(19)	1,381 (5)
N(6)-C(4)	1,292 (4)	C(25)-C(27)	1,408 (5)

N(3)-C(2)	1,350 (4)	C(22)-C(21)	1,381 (5)
N(8)-C(25)	1,354 (5)	C(19)-C(20)	1,384 (6)
C(1)-C(12)	1,398 (4)	C(21)-C(20)	1,378 (6)
C(1)-C(16)	1,437 (4)	N(9)-C(41)	1,202 (8)
C(1)-C(2)	1,488 (4)	N(9)-C(38)	1,395 (7)
N(5)-C(22)	1,330 (4)	N(9)-C(35)	1,405 (8)
N(5)-C(18)	1,361 (4)	C(30)-C(29)	1,374 (5)
C(4)-C(18)	1,473 (4)	C(27)-C(28)	1,348 (6)
C(4)-C(37)	1,505 (4)	C(29)-C(28)	1,412 (6)
C(11)-C(10)	1,395 (4)	O(1)-C(41)	0,983 (12)
N(6)-Ni(1)-N(2)	175,90 (9)	N(6)-C(4)-C(37)	123,9 (3)
N(6)-Ni(1)-O(3)	76,25 (8)	C(18)-C(4)-C(37)	122,3 (3)
N(2)-Ni(1)-O(3)	105,37 (8)	N(1)-C(11)-C(10)	121,1 (3)
N(6)-Ni(1)-N(5)	78,32 (9)	N(1)-C(11)-C(17)	115,6 (2)
N(2)-Ni(1)-N(5)	100,09 (9)	C(10)-C(11)-C(17)	123,2 (3)
O(3)-Ni(1)-N(5)	154,54 (9)	N(4)-C(16)-C(15)	118,7 (3)
N(6)-Ni(1)-O(4)	107,29 (8)	N(4)-C(16)-C(1)	123,9 (3)
N(2)-Ni(1)-O(4)	76,50 (8)	C(15)-C(16)-C(1)	117,4 (3)
O(3)-Ni(1)-O(4)	93,32 (8)	C(13)-C(12)-C(1)	122,6 (3)
N(5)-Ni(1)-O(4)	93,10 (9)	C(10)-C(9)-C(8)	119,5 (3)
N(6)-Ni(1)-N(1)	98,33 (9)	C(9)-C(10)-C(11)	119,4 (3)
N(2)-Ni(1)-N(1)	77,92 (9)	N(1)-C(7)-C(8)	122,6 (3)
O(3)-Ni(1)-N(1)	91,84 (9)	C(14)-C(15)-C(16)	121,7 (3)
N(5)-Ni(1)-N(1)	92,94 (10)	C(12)-C(13)-C(14)	118,8 (3)
O(4)-Ni(1)-N(1)	154,37 (9)	C(9)-C(8)-C(7)	118,6 (3)
C(17)-N(2)-N(3)	120,3 (2)	C(15)-C(14)-C(13)	120,9 (3)
C(17)-N(2)-Ni(1)	120,43 (18)	N(2)-C(17)-C(11)	113,5 (2)
N(3)-N(2)-Ni(1)	119,20 (17)	N(2)-C(17)-C(32)	124,2 (3)
C(23)-O(3)-Ni(1)	111,09 (17)	C(11)-C(17)-C(32)	122,3 (3)
C(2)-O(4)-Ni(1)	110,19 (17)	O(3)-C(23)-N(7)	124,0 (2)
C(7)-N(1)-C(11)	118,7 (3)	O(3)-C(23)-C(24)	118,5 (2)
C(7)-N(1)-Ni(1)	128,8 (2)	N(7)-C(23)-C(24)	117,5 (2)
C(11)-N(1)-Ni(1)	112,47 (18)	C(30)-C(24)-C(25)	118,4 (3)

C(23)-N(7)-N(6)	109,1 (2)	C(30)-C(24)-C(23)	117,6 (3)
C(4)-N(6)-N(7)	120,5 (2)	C(25)-C(24)-C(23)	123,9 (3)
C(4)-N(6)-Ni(1)	119,9 (2)	N(5)-C(18)-C(19)	121,0 (3)
N(7)-N(6)-Ni(1)	119,44 (17)	N(5)-C(18)-C(4)	115,7 (3)
C(2)-N(3)-N(2)	109,3 (2)	C(19)-C(18)-C(4)	123,2 (3)
C(12)-C(1)-C(16)	118,5 (3)	N(8)-C(25)-C(27)	118,5 (3)
C(12)-C(1)-C(2)	118,0 (2)	N(8)-C(25)-C(24)	124,0 (3)
C(16)-C(1)-C(2)	123,5 (3)	C(27)-C(25)-C(24)	117,5 (3)
C(22)-N(5)-C(18)	118,8 (3)	N(5)-C(22)-C(21)	123,0 (4)
C(22)-N(5)-Ni(1)	129,1 (2)	C(18)-C(19)-C(20)	119,4 (4)
C(18)-N(5)-Ni(1)	112,1 (2)	C(20)-C(21)-C(22)	118,3 (4)
O(4)-C(2)-N(3)	124,8 (3)	C(21)-C(20)-C(19)	119,5 (4)
O(4)-C(2)-C(1)	118,6 (2)	C(41)-N(9)-C(38)	124,2 (10)
N(3)-C(2)-C(1)	116,6 (2)	C(41)-N(9)-C(35)	113,9 (10)
N(6)-C(4)-C(18)	113,8 (2)	C(38)-N(9)-C(35)	121,9 (7)
C(29)-C(30)-C(24)	122,9 (3)	C(28)-C(27)-C(25)	122,3 (3)
C(30)-C(29)-C(28)	118,0 (4)	C(27)-C(28)-C(29)	120,9 (3)
O(1)-C(41)-N(9)	160 (2)		

C.II.4.9. Etude cristallographique du complexe $\{[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_3\text{L}^4)_2]\cdot 3\text{NO}_3\}_n$

Les conclusions des analyses spectroscopiques, magnétiques, conductimétriques et l'UV-visible de ce complexe sont confirmées par sa structure cristalline obtenue par la diffraction aux rayons X.

L'unité asymétrique du complexe polymère ou motif $\{[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_3\text{L}^4)_2]\cdot 3\text{NO}_3\}_n$ est formée de deux atomes de cuivre, d'un groupement nitrate bidentate pontant, de deux molécules de ligand et de trois ions nitrates libres (Figure 64).

Le complexe cristallise dans un système monoclinique avec comme groupe d'espace C2/c. Les paramètres de la maille sont : $a=22,389 \text{ \AA}$; $b=14,899 \text{ \AA}$; $c=13,233 \text{ \AA}$; $\alpha=\gamma=90^\circ$ et $\beta=134,54^\circ$. Chaque maille contient quatre unités ($Z=4$).

L’ion Cuivre (II) adopte une géométrie dans laquelle le plan équatorial est formé par des atomes de la base de Schiff (ligand) dont deux atomes d’azote provenant de l’imine, du noyau pyridine et de deux atomes d’oxygène provenant du groupe carbonyle du ligand puis du groupe nitrate coordiné. L’atome d’azote de la fonction amine primaire d’une autre molécule du même ligand se trouve en position axiale.

Le centre métallique a un environnement déformé dans le plan, car la déviation à partir de l’angle idéal de 90° est observée comme suit : N2-Cu1-O1=80,10 (8)°; O2-Cu1-O1=101,44 (9)°; O2-Cu1-N3=96,97 (9)° et N2-Cu1-N3=80,62(9)°. Les distances suivantes sont relevées. Cu1-O1=1,9792 (19) Å; Cu1-O2=1,9297 (19) Å; Cu1-N3=2,026 (2) Å et Cu1-N2=1,910 (2) Å. Elles montrent que les liaisons entre Cu1-N2 sont plus fortes. La position axiale est occupée par l’atome d’azote N4 de l’amine primaire avec une distance plus longue de l’ion métallique Cu1-N4=2,476(3) Å. Ces distances autour de l’ion cuivre (II) sont comparables à celles trouvées par *Siluvai et coll.* (2009) [195] pour un complexe de cuivre (II) typique sur le plan de la nature de l’environnement autour de l’ion métallique où on note également que les distances entre l’ion Cuivre (II) et les atomes d’azote dans le plan (2,071(4) Å et 2,021(4) Å) sont plus fortes que celle observée dans la position axiale qui mesure 2,320(4) Å.

On observe des liaisons hydrogènes intramoléculaires de type N—H----N, (figure 66), qui mettent en jeu les atomes d’hydrogène des groupes amines primaires -NH₂ qui agissent comme donneurs d’électrons et les atomes d’azote des groupes NH amide. Les chaînes polymères du complexe sont connectées entre elles par le biais également des liaisons hydrogènes de type N—H----O qui se réalisent entre les atomes d’hydrogène des groupes amines primaires et les atomes d’oxygène des groupes nitrates libres (figure 66 et 67). Ces deux types de liaisons permettent à la structure cristalline polymère de se développer en un réseau tridimensionnel (figure 68).

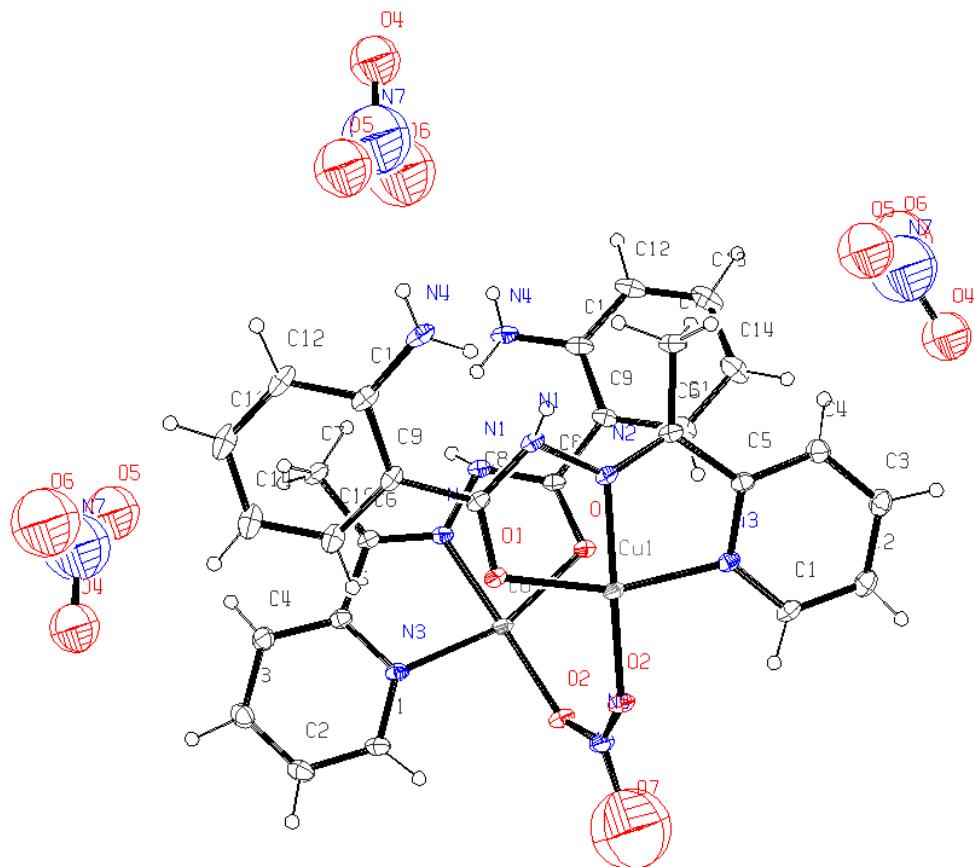


Figure 64: Structure cristalline du complexe polymère $\{[Cu_2(No_3)(H_3L^4)_2]\cdot 3NO_3\}_n$

La même structure est donnée sur la figure 65 ortep ci-dessous. Pour une question de clarté, il a été omis la présence des atomes d'hydrogène et des ions nitrates libres pour aider à mieux comprendre l'environnement pentacoordiné des atomes de cuivre et la nature polymère du cristal.

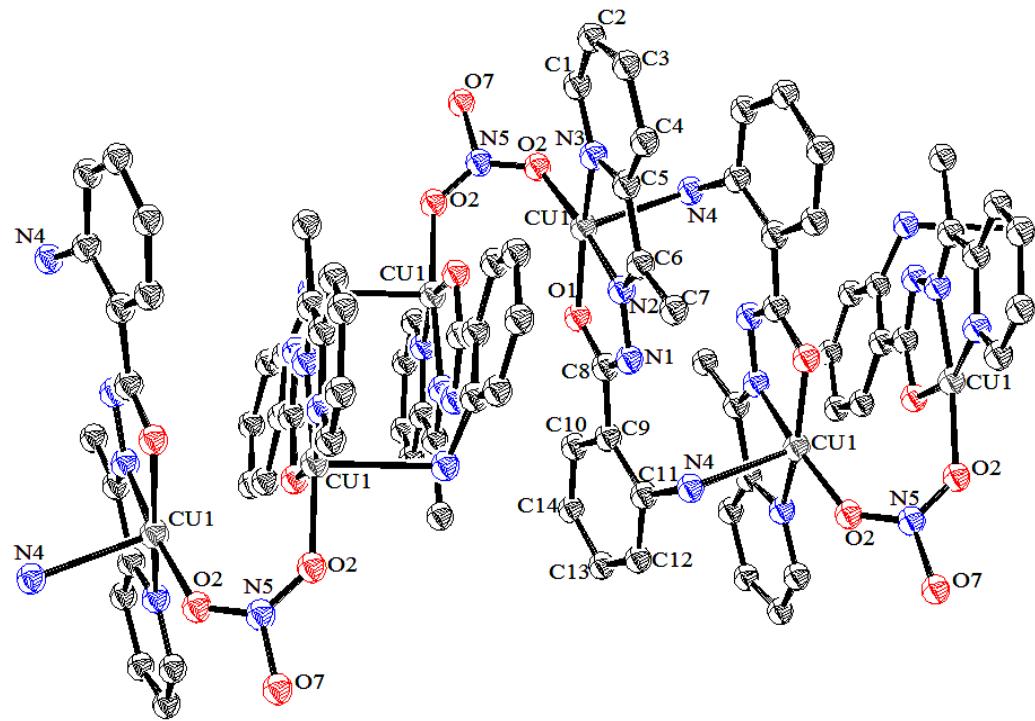


Figure 65 : Structure cristalline du complexe polymère $\{[Cu_2(NO_3)(H_3L^4)_2]\cdot 3NO_3\}_n$

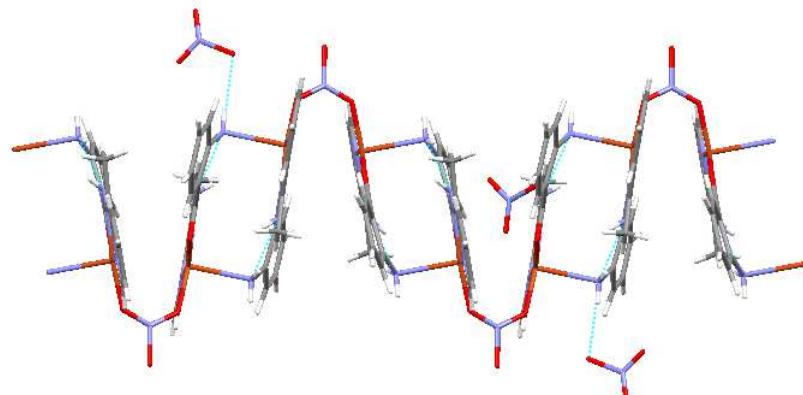


Figure 66: Liaisons hydrogènes intramoléculaires de type $D-H\cdots O$ du complexe $\{[Cu_2(NO_3)(H_3L^4)_2]\cdot 3NO_3\}_n$

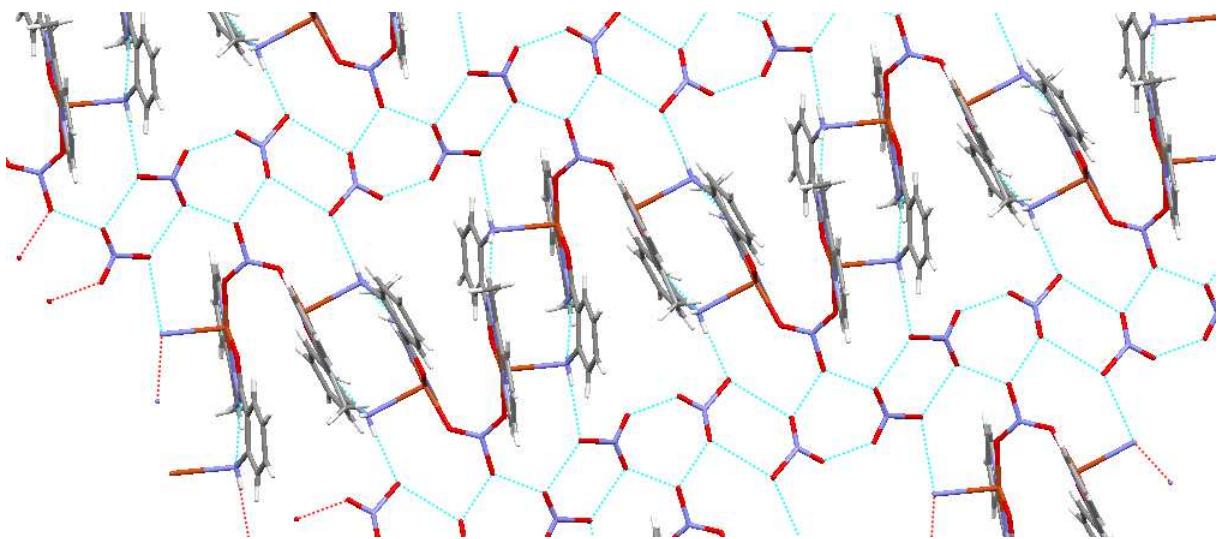


Figure 67 : Liaisons hydrogènes intermoléculaires de type D—H \cdots O du complexe $\{[Cu_2(NO_3)(H_3L^4)_2] \cdot 3NO_3\}_n$

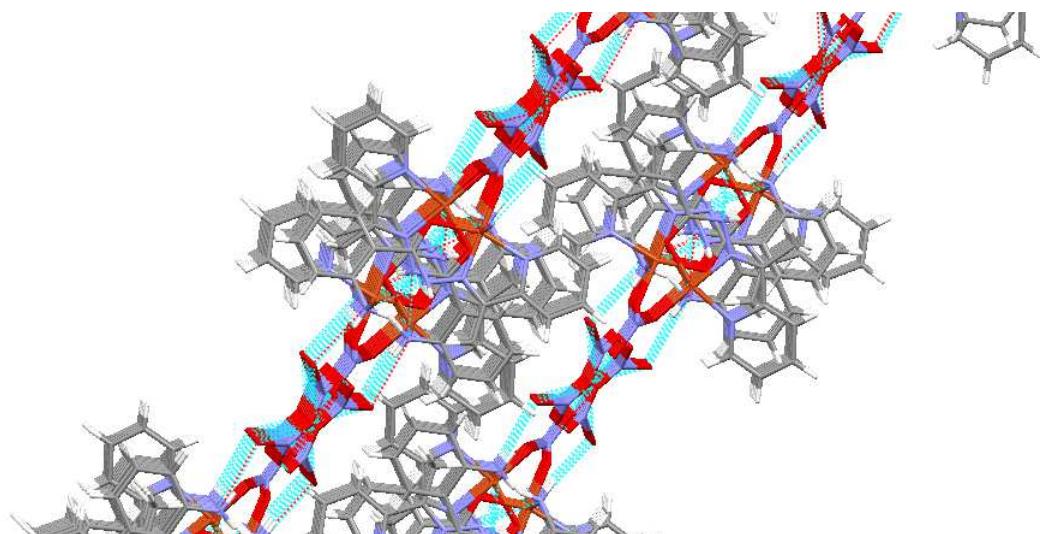


Figure 68 : La maille cristalline du polymère $\{[Cu_2(NO_3)(H_3L^4)_2] \cdot 3NO_3\}_n$ stabilisée par les liaisons hydrogènes.

Tableau 40 : Données cristallographiques du complexe $\{[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_3\text{L}^4)_2]\cdot 3\text{NO}_3\}_n$

Formule empirique	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Cu}_2\text{N}_{12}\text{O}_{14}$
Couleur	vert
Masse molaire (g/mol)	882,04
Température (K)	273 (2)
Dimensions du cristal (mm)	0,20 x 0,10 x 0,10
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a (Å)	22,389
b (Å)	14,899
c (Å)	13,233
$\beta(^{\circ})$	134,54
$V (\text{\AA}^3)$	3146,3
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Z	4
Densité calculée (Mg m^{-3})	0,899
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0,720
F(000)	868
Angle θ pour la collecte. ($^{\circ}$)	3,10-36,12
Indices h, k, l	-37= h =37, -24= k =24, -22= l =22
Nombre de réflexions collectées	90491
Réflexions Indépendantes (R_{int})	7637
Données/constraintes/paramètres	7637/1/280
Indices Finaux $R[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0658$, $wR_2 = 0,1895$
Indices R (pour toutes les données)	$R_1 = 0,0886$, $wR_2 = 0,2737$
GOF	0,944

Tableau 41 : Quelques longueurs de liaisons sélectionnées en (Å) et angles en ($^{\circ}$) du complexe $\{[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_3\text{L}^4)_2]\cdot 3\text{NO}_3\}_n$

Cu1-N2	1,910 (2)	N1-C8	1,327 (3)
Cu1-O2	1,9297 (19)	N1-N2	1,362 (3)
Cu1-O1	1,9792 (19)	N1-H40	0,782 (2)
Cu1-N3	2,026 (2)	N1-C6	1,289 (3)
Cu1-N4#1	2,476 (3)	N3-C1	1,335 (3)
O1-C8	1,300 (3)	N3-C5	1,357 (3)
O2-N5	1,258 (3)	N4-C11	1,408 (4)
Cu2-N4	2,476 (3)	N4-H41	0,83 (6)
N5-O2#2	1,258 (3)	N5-O7	1,49 (3)
C1-C2	1,385 (4)	C1-H11	0,94 (5)
C2-C3	1,390 (5)	C2-H21	0,91 (4)
C3-C4	1,392 (4)	C3-H31	1,02 (7)
C4-C5	1,382 (4)	C4-H42	0,90 (4)
C5-C6	1,477 (3)	C6-C7	1,490 (4)
C7-H(7B)	0,9800	C7-H (7C)	0,9800
C8-C9	1,485 (3)	C9-C10	1,397 (4)
C9-C11	1,425 (4)	C10-C14	1,391 (4)
C10-H10	0,89 (5)	C11-C12	1,392 (4)
C12-C13	1,383 (6)	C12-H12	0,98 (5)
C13-C14	1,392 (5)	C13-H13	0,92 (6)
C14-H14	1,00 (5)	O4-N7	1,17 (2)
N7-O6#2	1,115 (19)	N7-O5#4	1,69 (3)
O6-N7#2	1,115 (19)		
N2-Cu1-O2	172,88 (9)	C8-O1-Cu1	109,40 (16)
N2-Cu1-O1	80,10 (8)	N5-O2-Cu1	132,3 (2)

O2-Cu1-O1	101,44 (9)	C8-N1-N2	108,80 (19)
N2-Cu1-N3	80,62 (9)	C8-N1-H40	137 (8)
O2-Cu1-N3	96,97 (9)	N2-N1-H40	89 (8)
O1-Cu1-N3	159,77 (8)	C6-N2-N1	122,8 (2)
N2-Cu1-N4#1	94,72 (8)	C6-N2-Cu1	119,74 (17)
O2-Cu-N4#1	92,00 (9)	N1-N2-Cu1	117,40 (17)
O1-Cu1-N4#1	97,08 (9)	C1-N3-C5	119,2 (2)
N3-Cu1-N4#1	90,57 (9)	C1-N3-Cu1	128,90 (19)
C5-N3-Cu1	111,66 (16)	C11-N4-Cu2	109,70 (17)
C11-N4-H41	121 (4)	Cu2-N4-H41	101 (4)
C11-N4-H41	120 (4)	H41-N4-H41	104 (5)
O2-N5-O2#2	127,3 (3)	O2-N5-O7	116,37 (17)
O2#2-N5-O7	116,37(17)	N3-C1-C2	122,4 (3)
N3-C1-H11	115 (3)	C2-C1-H11	123 (3)
C1-C2-C3	118,5 (3)	C1-c2-H21	117 (2)
C3-C1-H21	124 (2)	C2-C3-C4	119,3 (3)
C2-C3-H31	120 (3)	C4-C3-H31	121 (3)
C5-C4-C3	119,0 (3)	C5-C4-H42	121 (3)
C3-C4-H42	120 (3)	N3-C5-C4	121,5 (2)
N3-C5-C6	114,9 (2)	C4-C5-C6	123,6 (2)
N2-C6-C5	112,8 (2)	N2-C6-C7	124,3 (2)
C5-C6-C7	112,9 (2)	C6-C7-H7A	109,4
C6-C7-H7B	109,5	H7A-C7-H7B	109,5
C6-C7-H7C	109,5	H7A-C7-H7C	109,5
H7B-C7-H7C	109,5	O1-C8-N1	124,1 (2)

O1-C8-C9	118,1 (2)	N1-C8-C9	117,8 (2)
C10-C9-C11	118,4 (2)	C1-C9-C8	118,0 (2)
C11-C9-C8	123,6 (3)	C14-C10-C9	122,0 (3)
C14-C10-H10	119 (3)	C9-C10-H10	119 (3)
C12-C11-N4	119,1 (3)	C12-C11-C9	118,6 (3)
N4-C11-C9	122,0 (2)	C13-C12-C11	121,7 (3)
C13-C12-H12	120 (3)	C11-C12-H12	118 (3)
C12-C13-C14	120,3 (3)	C12-C13-H13	122 (4)
C14-C13-H13	118 (4)	C10-C14-C13	118,8 (4)
C10-C14-H14	118(3)	C13-C14-H14	123 (3)
O6 #2-N7-O5#4	108 (2)	O6 #2-N7-O4	126 (4)
O5 #4-N7-O4	124,2 (19)		

D. CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé quatre ligands ainsi que 24 complexes mononucléaires, dinucléaires et polymères avec les ions des métaux de transition.

A partir des techniques spectroscopiques à savoir la RMN du ^{13}C , du proton ^1H , l'infrarouge, et bien d'autres techniques physico-chimiques telles que les mesures de point de fusion et la diffraction aux rayons X, nous avons pu déterminer la formation et les structures des ligands. En plus de ces méthodes, nous avons utilisé la spectroscopie UV, la mesure de susceptibilité magnétique à température ambiante et la conductimétrie pour démontrer la formation des complexes.

Nous avons également pu obtenir neuf (9) structures cristallines par la diffraction aux rayons X.

L'UV-visible, tout comme les mesures du magnétisme sont des techniques qui nous ont permis de conclure sur les propositions des structures des complexes synthétisés. La mesure de susceptibilité magnétique nous a permis de conclure quant à la nature mono ou homobinucléaire des complexes. La conductimétrie a permis la détermination de la charge des complexes.

Le ligand H_3L^4 donne plusieurs types de complexes selon le sel de départ. En effet, dans les mêmes conditions expérimentales de synthèse, nous avons obtenu des structures différentes avec les chlorures de manganèse, de cuivre (II) et le nitrate de cuivre (II) qui donnent respectivement des complexes mononucléaire, dinucléaire et une chaîne polymère. Dans les deux derniers cas, l'environnement est identique et pentacoordiné autour de l'ion métallique Cu^{2+} .

L'étude des moments magnétiques à température ordinaire des deux complexes, $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{Cl})_2]\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\{[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{L}^4)_2]\cdot 3\text{NO}_3\}_n$ montre qu'ils présentent des comportements antiferromagnétiques qui s'expliquent par une interaction d'échange par couplage entre les atomes métalliques de cuivre (II). Une propriété magnétique très intéressante qui justifie la possibilité pour ces genres de complexes de transmettre des informations dans certains processus biologiques [196].

L'un des objectifs de ce travail a été la synthèse et la caractérisation des complexes présentant un motif quinazolinone. La détermination de la structure des complexes correspondants a apporté une réponse bien souhaitée à la problématique de ce travail annoncée dans l'introduction. Sur le plan de la réactivité face aux sels des métaux de

transition, il est important de signifier que parmi les deux ligands, H_3L^2 et HL^3 quinazolinones, le premier est moins réactif que le second. Ce phénomène s'explique par la contribution des groupes phénoliques (OH) et carbonyle (C=O) à la stabilité de la molécule du ligand H_3L^2 ; d'où il est difficile de faire participer les deux atomes d'oxygène de ces deux groupes fonctionnels à la coordination des ions métalliques. C'est cette raison qui nous amené à utiliser l'hydroxyde de lithium pour effectuer au cours de la complexation, une déprotonation sur le groupe phénol. C'est ce qui nous a permis de réaliser les synthèses avec ce ligand.

Les récentes recherches ont prouvé que les ligands quinazolinones possèdent de puissantes activités pharmacologiques axées sur le système nerveux central. Ils ont des effets analgésique, anti-inflammatoire et anti convulsivant [197, 198]. En raison de la large utilisation des dérivés quinazolinones dans les activités biologiques, pharmaceutiques et leur capacité à agir comme ligands polyfonctionnels, de nombreuses études sur la synthèse de leurs complexes à base des métaux de transition ont été réalisées [199-201]. La chélation de ces ligands avec les métaux de transition fait accroître la bio activité et par la même occasion d'autres ligands de cette famille biologiquement moins actifs peuvent acquérir les propriétés pharmacologiques [202-206]. C'est pour toutes ces raisons d'utilisation médicales, qu'il nous paraît nécessaire ultérieurement, de nous intéresser à la recherche des monocristaux des complexes synthétisés dont les structures sont proposées dans ce document pour pouvoir étudier la relation structure activité.

Nous comptons également étendre notre travail à d'autres ligands à base de noyaux quinazolinones afin de synthétiser des complexes homo et hétéro polynucléaires pour diversifier les structures obtenues et étudier leurs activités biologiques

BIBLIOGRAPHIE

1. A. J. Ihde, *Dover Publications Inc.*, New York (**1984**) 2, 3.
2. C. D. Mickey, *J. Chem. Ed.* (**1981**) 58, 257.
3. H. Kunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* (**2002**) 41, 4439.
4. L. H. Gade, *Chemie Unserer Zeit.* (**2002**) 2, 168.
5. *Nobel Lectures, Chemistry Elsevier, Amsterdam* (**1966**) 2, 1901.
6. A. Werner, « Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms X. I », *Chem. Ber.* (**1911**) 44, 1887.
7. O. Kahn, *La vie des sciences, CRAS* (**1988**) 5, 188.
8. D. Z. Obadovic, D. M. Petrovic, V. M. Leovac, S. Caric, *J. Therm. Anal.* (**1990**) 36, 99.
9. M. M. A. Sekkina, M. G. A. El-Azm, *Thermochim. Acta* (**1984**) 79, 47.
10. M. Y. Li, P. Z. Hu, J. C. Zhu, Y. Liu, K. X. Xu, *Chin. J. Chem.* (**2004**) 22, 162.
11. C. Spinu, A. Kriza, *Acta Chim. Slov.* (**2000**) 47, 179.
12. S. Baluja, A. Aolanki, N. Kachhadia, *J. Iran Chem. Soc.* (**2006**) 3, 312.
13. S. Oshima, N. Hirayama, K. Kubono, H. Kousen, T. Honjo, *Anal. Sci.* (**2002**) 18, 1351.
14. O. Kahn, *La vie des sciences, CRAS* (**1988**) 3, 187.
15. M. El-Ajailya, R. E. Ferjania, A. Maihub, *Jord. J. Chem.* (**2007**) 2, 287.
16. E. M. Hodnett, C. H. Moore, *J. Med. Chem.* (**1971**) 14, 1121.
17. S. E. Livingstone, M. Arkbarall, *Coord. Chem. Rev.* (**1974**) 13, 101.
18. M. K. Hassan, M. I. Ismail, *Curr. Sci.* (**1990**) 89, 935.
19. N. R. Sengupta, *Indian J. Appl. Chem.* (**1966**) 29, 33.
20. M. S. Mayadeo, R. L. Ganti, T. R. Rao, *J. Indian Chem. Soc.* (**1981**) 58, 79.
21. C. K. Bhaskare, P. G. More, *Indian. J. Chem.* (**1986**) 25A, 166.
22. K. Dwivedi, B. V. Agarwala, A. K. Dey, *J. Indian Chem. Soc.* (**1988**) 65, 461.
23. S. Dagaonkar, B. H. Mehto, *Asian J. Chem.* (**1995**) 7(3), 611.
24. D. Rehder, *Inorg. Chem. Commun.* (**2003**) 6, 604.
25. H. Sakurai, Y. Kojima, Y. Yoshikawa, K. Kawabe, H. Yasui, *Coord. Chem. Rev.* (**2002**) 226, 187.
26. D. Rehder, J. C. Pessoa, C. F. G. C. Geraldes, M. M. C. A. Castro, T. Kabanos, T. Kiss, B. Meier, G. Micera, L. Pettersson, M. Rangel, A. Salifoglou, I. Turel, D. Wang, *J. Biol. Inorg. Chem.* (**2002**) 7, 384.

27. R. L. Jolley, L. H. Evans, N. Makino, H. S. Mason, *J. Biol. Chem.* (**1974**) 249, 335.
28. N. C. Eickman, E. I. Solomon, J. A. Larrabee, T. G. Spiro, K. Lerch, *J. Am. Chem. Soc.* (**1978**) 100, 6529.
29. L. S. Loehr, T. B. Freedman, T. M. Loehr, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* (**1974**) 56, 510.
30. E. Sbiomon, D. M. Dooley, R. H. Wang, H. B. Gray, Cerdonio, Fogno, G. L. Romani, *J. Am. Chem. Soc.* (**1976**) 98, 1029.
31. B. R. M. Reinhammar, T. I. Vanngard, *Eur. J. Biochem.* (**1976**) 18, 463.
32. O. Farver, M. Goidberg, D. Lancet, I. Pecht, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* (**1976**) 73, 494.
33. S. M. Miller, L. R. Klinman, *Biochem.* (**1985**) 24, 2114.
34. A. Mufti, E. Burstein, C. S. Duckett, *Arch. Biochem. Biophys.* (**2007**) 463, 168.
35. K. G. Strothkamp, C. R. Dawson, *Biochem.* (**1974**) 13, 434.
36. J. Deinum, B. Reinhammar, A. Marchesini, *Febs Lett.* (**1974**) 42, 241.
37. I. E. Thiam, *Thèse de doctorat d'Université, UCAD* (**2010**) 13.
38. J. P. Gluster, in *B12. Ed. D. Dolphin, Wiley-interscience, New York* (**1982**) 23, 106.
39. M. Rossi, J. P. Gluster, J. F. Liebmann, A. Greenberg, *VCH, New York* (**1988**) 1, 10.
40. J. M. Pratt, *Academics Press, New York* (**1972**) 12, 56.
41. W. Friedrich, W. de Gruyter, *Vitamins, Berlin* (**1988**) 14, 839.
42. H. A. Barker, R. D. Smyth, H. Weissbach, J. I. Toohey, J. N. Land, B. E. Volcani, *J. Biol. Chem.* (**1960**) 235, 480.
43. P. W. Atkins, L. L. Jones, *Chemistry Molecules, Matter and change, third edition, New York* (**1997**) 18, 822.
44. A. J. A. Ibers, R. H. Holm, *Science* (**1980**) 209, 223.
45. S. Ryan, H. Adams, D. E. Fenton, *Inorg. Chem.* (**1998**) 37, 2134.
46. A. Bacchi, A. Bonini, M. Carcelli, F. Ferraro, E. Leporati, C. Pelizzi, G. Pelizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (**1996**) 2699.
47. W. R. Paryzek, V. Patroniak, *Polyhedron* (**1994**) 13, 2125.
48. H. P. Berends, D. W. Stephan, *Inorg. Chim. Acta* (**1984**) 93, 173.
49. D. A. Robb, In *Copper Proteins and Copper Enzymes, Lontie, R. Ed. CRC Boca, Raton, FL*. (**1984**) 2, 207.
50. J. D. Grane, D. E. Fenton, J. M. Latour, A. J. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (**1991**) 2979.

51. S. Karunakaran, M. Kandaswamy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (**1994**) 1595.
52. S. J. Lippard, J. M. Berg, *Principles of Biorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley 2nd edition, California (**1994**) 23, 115.
53. J. Reedijk, *Bioinorganic Catalysis* ED. Marcel Dekker, Edition New York (**1993**) 131, 188.
54. (a) D. H. Petering, R. W. Byrnes, W. E. Antholine, *Chem. Biol. Interact.* (**1990**) 73, 133.
(b) J. Stubbe, J. W. Kozarich, *Chem. Rev.* (**1987**) 87, 1107.
55. (a) K. D. Karlin, *Science* (**1993**) 261, 701.
(b) D. E. Wilcox, *Chem. Rev.* (**1996**) 96, 2435.
56. M. N. Hughes, *The Inorganic Chemistry Of Biological Processes* 2nd edition, New York, Wiley (**1981**) 338, 376.
57. Y. L. Agnus, *Biochemical and Inorganic Perspective*, Adenine Press, New York (**1993**) 7, 701.
58. A. Abb, I. Bertini, C. Luchinat, W. Marek, M. Zeppezauer, *Zinc Enzymes*, Birkhauser, Boston, Eds. MA. (**1986**) 144, 206.
59. M. Formica, L. Giorgi, V. Fusi, M. Micheloni, R. Pontellini, *Polyhedron* (**2002**) 21, 1351.
60. A. Poddar, P. Mandal, P. Choudhury, A. N. Das, B. Ghosh, *J. Phys. Chem.* (**1988**) 21, 3323.
61. D. W. Knoeppel, J. Liu, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* (**1998**) 37, 4828.
62. R. Blunt, *Chem. Ber.* (**1983**) 19, 740.
63. E. P. Boyd, D. R. Ketchun, H. Deng, S. G. Shore, *Chem. Mater.* (**1997**) 9, 1154.
64. A. Bashall, M. McParthin, B. P. Murphy, H. R. Powell, S. Waikar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (**1994**) 1383.
65. O. Kahn, *La vie des sciences, CRAS* (**1988**) 5, 83.
66. M. Shinoura, S. Kita, M. Ohba, H. Okawa, H. Furutachi, M. Suzuki, *Inorg. Chem.* (**2000**) 39, 4520.
67. A. Prakash, B. K. Singh, N. Bhojak, D. Adhikari, *Spectrochim. Acta* (**2010**) 76, 356.
68. A. A. Azza, Abu-Hussen, *J. Coord. Chem.* (**2006**) 59, 157.
69. R. Mladenova, M. Ignatova, M. Manolova, T. Petrova, I. Rashkov, *Eur. J. Polym.* (**2002**) 38, 989.
70. S. K. Sridhar, M. Saravanan, A. Ramesh, *Eur. J. Med. Chem.* (**2001**) 36, 615.

71. M. S. Karthikeyan, D. J. Prasad, B. Poojary, K. S. Bhat, B. S. Holla, N. S. Kumari, *Bioorg. Med. Chem.* (2006) 14, 7482.
72. S. K. Sridhar, S. N. Pandeya, J. P. Stables, A. Ramesh, *Eur. J. Pharm. Sci.* (2002) 16, 129.
73. S. K. Bharti, G. Nath, R. Tilak, S. K. Singh, *Eur. J. Med. Chem.* (2010) 45, 651.
74. B. G. Kalagouda, S. P. Manjula, S. V. Ramesh, V. S. Rashmi, A. P. Siddappa, *Transition Met. Chem.* (2006) 31, 580.
75. A. Cukurovali, İ. Yilmaz, S. Kirbag, *Transition Met. Chem.* (2006) 31, 207.
76. A. Tansir, N. Nahid, P. Shadma, *J. Coord. Chem.* (2008) 61, 1963.
77. F. Manabu, W. Hisanobu, M. Takayuki, S. Toshiyuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1990) 63, 3443.
78. S. N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, E. DeClercq, *Eur. J. Pharm. Sci.* (1999) 36, 412.
79. J. A. Zhang, M. Pan, J. Y. Zhang, B. S. Kang, C. Y Su, *Inorg. Chim. Acta* (2009) 362, 3519.
80. S. Mandal, T. K. Karmakar, A. Ghosh, M. Fleck, D. Bandyopadhyay, *Polyhedron* (2011) 30, 790.
81. J. Yusnita, S. Puvaneswary, H. M. Ali, W. T. Robinson, T. K. Lin, *Polyhedron* (2009) 28, 3050.
82. R. Pignatello, A. Panico, P. Mazzone, M. R. Pinizzotto, A. Garozzo, P. M. Fumeri, *Eur. J. Med. Chem.* (1994) 29, 781.
83. L. Q. Al-Macrosaur, R. Dayam, L. Taheri, M. Witvrouw, Z. Debyser, N. Neamati, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* (2007) 17, 6472.
84. S. S. Tajudeen, E. Radha, *Asian J. Chem.* (2009) 21, 313.
85. G. B. Bagihalli, P. G. Avaji, *Eur. J. Med. Chem.* (2008) 43, 2639.
86. E. Ispir, S. Toroglu, A. Kayraldrz, *Transition Met. Chem.* (2008) 33, 53.
87. W. Perdergast, J. V. Johnn, S. H. Dickerson, I. K. Dev, D. S. Duch, R. Ferone, W. R. Hall, J. Humphrey, J. M. Kelly, D. C. Wilson, *J. Med. Chem.* (1973) 36, 2279.
88. D. S. Bradly, *Tetrahedron Lett.* (2001) 42, 1851.
89. W. Pendergast, S. H. Dickerson, I. K. Dev, R. Ferone, D. S. Duch, G. K. Smith, *J. Med. Chem.* (1994) 37, 838.
90. M. M. Ghorab, *Farmaco* (2000) 55, 249.
91. D. Liu, K. Kwasniewska, *Polyhedron* (1996) 15(8), 1263.
92. A. K. Sadana, Y. Miraza, K. R. Aneja, O. Prakash, *Eur. J. Med. Chem.* (2003) 38, 533
93. E. De Clercq, *Curr. Med. Chem.* (2001) 8, 1543.

94. M. A. Khili, R. Soliman, A. M. Furghuli, A. A. Bekhit, *Arch. Pharm.* (**1994**) 27, 327.
95. J. W. Chern, P. L. Tao, K. C. Wang, A. Gutcait, S. W. Liu, M. H. Yen, S. L. Chien, J. K. Rong, *J. Med. Chem.* (**1998**) 41, 3128.
96. A. Kumar, M. Tyagi, V. K. Shrivastava, *Indian J. Chem.* (**2003**) 42B, 2142.
97. M. A. Aziza, M. W. Nassar, S. G. Abdel Hamide, A. E. El-Hakim, A. S. EL-Azab, *Indian J. Heterocycl. Chem.* (**1996**) 6(1), 25.
98. V. K. Pandey, L. P. Pathak, S. K. Mishra, *Indian J. Chem.* (**2005**) 44B, 1940.
99. J. M. Pattanaik, M. Paranaik, D. Bhatta, *Indian J. Chem.* (**1998**) 37B, 1304.
100. B. R. Shab, J. J. Bhatt, H. H. Patel, N. K. Undavia, P. B. Trivedi, N. C. Desai, *Indian J. Chem.* (**1995**) 34B, 201.
101. N. R. El-Brollosy, M. F. Abdel-Megeed, A. R. Genady, Alexandria, *J. Pharm. Sci.* (**2003**) 17(1), 17.
102. H. J. Hess, T. H. Cronin, A. Scriabine, *J. Med. Chem.* (**1968**) 11, 140.
103. J. A. Gross, D. E. Nichols, J. D. Kohli, D. Glock, *J. Med. Chem.* (**1982**) 25, 703.
104. H. B. Shivaram, M. T. Padmaja, M. K. Shivnanda, P. M. Akbarali, *Indian J. Chem.* (**1998**) 37B, 715.
105. W. L. Davies, R. R. Grunnert, R. F. Haff, J. W. McGahen, E. M. Neumeyer, M. Paulshock, J. C. Watts, T. R. Wood, C. E. Hermann, C. E. Hoffmann, *Science* (**1964**) 144, 862.
106. Y. Togo, R. B. Hornick, A. T. Dawkins, *J. Am. Med. Assoc.* (**1968**) 203, 1089.
107. H. A. Wendel, M. T. Snyder, S. Pell, *Clin. Pharmacol. Therap.* (**1996**) 7, 38.
108. R. S. Giri, H. M. Thaker, T. Giordano, J. Williams, *Eur. J. Med. Chem.* (**2009**) 44, 2184.
109. R. Yadav, S. D. Srivastava, S. K. Srivastava, *Indian J. Chem.* (**2005**) 44B, 1262.
110. K. C. Asati, S. K. Srivastava, S. D. Srivastava, *Indian J. Chem.* (**2005**) 44B, 667.
111. K. C. Asati, S. K. Srivastava, S. D. Srivastava, *Indian J. Chem.* (**2006**) 45B, 526.
112. A. Verma, S. K. Saraf, *Eur. J. Med. Chem.* (**2008**) 43, 897.
113. S. Bondock, W. Khalifa, A. A. Fadda, *Eur. J. Med. Chem.* (**2007**) 42, 948.
114. G. Kuecuekguezel, A. Kocatepe, E. De Clercq, F. Sahin, M. Guelluece, *Eur. J. Med. Chem.* (**2006**) 41, 353.
115. L. Ballell, R. A. Field, K. Duncan, R. J. Young, *Antimicrob. Agents Chemother.* (**2005**) 49, 2153.
116. V. P. Trivedi, N. K. Undavia, P. B. Trivedi, *J. Indian Chem. Soc.* (**2004**) 81, 506.
117. N. B. Patel, R. C. Chaudhari, *J. Indian Chem. Soc.* (**2006**) 83, 838.

118. R. T. Vashi, S. B. Patel, H. K. Kadiya, *Der. Pharm. Chem.* (**2010**) 2(1), 109.
119. M. G. R. Priya, K. Girijaand, *Indian Syst. Med.* (**2011**) 4(2), 418.
120. R. T. Vashi, C. D. Shelat, *Asian J. Chem.* (**2010**) 22(3), 1745.
121. J. J. Bhatt, R. B. Shah, P. H. Shah, B. P. Trivedi, K. N. Undawia, C. N. Desai, *Indian J. Chem.* (**1994**) 33B, 189.
122. R. K. Rawal, Y. S. Prabhakar, S. B. Katti, E. De Clercq, *Bioorg. Med. Chem.* (**2005**) 13, 6771.
123. B. A. Sabin, *J. Am. Chem. Soc.* (**1952**) 74, 2947.
124. W. E. Grundy, A. I. Whitman, E. G. Rdzok, E. J. Rdzok, M. E. Haris, W.E. Sylvester, *Antibiot. Chemother.* (**1952**) 2, 399.
125. W. Zeghida, « *Thèse de doctorat « des acridines aux quinazolines » Université Joseph Fourier, Grenoble* (**2007**) 30.
126. H. Panwar, N. Chaudhary, S. Singh, *Rasayan J. Chem.* (**2011**) 4(2), 371.
127. H. Panwar, R. S. Verma, S. K. Srivastava, A. kumar, *Indian J. Chem.* (**2006**) 45B, 2099.
128. G. M. Sheldrick, C. Kruger, R. Goddard, *Computing Oxford University Press, Oxford* (**1986**) 3, 175.
129. U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, C. Benelli, *Inorg. Chim. Acta* (**1993**) 207, 39.
130. V. Arul, J. Aruna, V. Alexander, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (**1996**) 1867.
131. S. Prasad, R. K. Agarwal, *J. Korean Chem. Soc.* (**2009**) 53, 22.
132. J. W. Ran, S. Y. Zhang, B. Hu, Y. Li, *Inorg. Chem. Commun.* (**2008**) 11, 1477.
133. M. Diop, *Thèse de Doctorat de Troisième cycle, UCAD* (**2004**) 40.
134. R. S. Hoonur, B. R. Patil, D. S. Badiger, R. S. Vadavi, K. B. Gudasi, P. R. Dandawate, M. M. Ghaisas, S. B. Padhye, M. Nethaji, *Eur. J. Med. Chem.* (**2010**) 45, 2282.
135. B. Kirkan, R. Gup, *Turk. J. Chem.* (**2008**) 32, 9.
136. O. Diouf, *Thèse de Doctorat d'Etat es sciences, UCAD* (**2006**) 128.
137. R. L. Dutta, M. M. Hossain, *J. Sci. Ind. Res.* (**1985**) 44, 635.
138. N. S. Gwaram, H. M. Ali, H. Khaledi, M. A. Abdulla, A. Hamid, A. Hadi, T. K. Lin, C. L. Ching, C. L. Ooi, *Molecules* (**2012**) 17, 5952.
139. G. Ceyhan, C. Çelik, S. Uruş, İ. Demirtaş, M. Elmastaş, M. Tümer, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectr.* (**2011**) 81, 184.

140. M. Gaye, A. S. Sall, O. Sarr, U. Russo, M. Vidali, *Polyhedron* (**1995**) 14, 655.
141. A. D. Sarr, *Thèse de doctorat troisième cycle, UCAD* (**1994**) 20.
142. R. Eskenazi, J. Rasovan, R. Levitus, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (**1966**) 28, 521.
143. B. Slootmaekers, A. C. Fabretti, H. O. Desseyn, S. P. Perlepes, *Spectrochim. Acta A*. (**1996**) 52, 1275.
144. M. Romanwski, F. Tormena, V. A. dos Santos, M. F. Hermann, A. S. Mangrich, *J. Braz. Chem. Soc.* (**2004**) 6, 897.
145. J. Brudenell, L. Spiccia, E. R. T. Tieking, *Inorg. Chem.* (**1996**) 35, 1974.
146. L. Jia, N. Tang, J. J. Vittal, *Inorg. Chim. Acta* (**2009**) 362, 2525.
147. T. Chattopadhyay, K. S. Banu, A. Banerjee, J. Ribas, A. Majee, M. Nethaji, D. Das, *J. Mol. Struct.* (**2007**) 19, 833.
148. M. Dieng, *Thèse troisième cycle, UCAD* (**2006**) 87.
149. E. J. Duff, M. N. Hughes, K. J. Rutt, *J. Chem. Soc.* (**1969**) A, 2126.
150. R. J. Fereday, N. Logan, D. Sutton, *J. Chem. Soc.* (**1969**) A, 2699.
151. A. B. P. Lever, *Inorg. Electronic spectroscopy, 2nd ed. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam* (**1984**) 553.
152. M. Ali, S. E. Livingston, D. J. Phillips, *Inorg. Chim. Acta* (**1971**) 5, 493.
153. M. Dugan, N. Ray, B. Hathaway, G. Tomlinson, P. Brint, K. Pelin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (**1980**) 1342.
154. W. A. Alves, S. A. A. Filho, R. H. A. Santos, A. P. Filho, A. M. C. Ferreira, *J. Braz. Chem. Soc.* (**2004**) 15, 877.
155. P. V. Rao, S. Ammanni, S. Kalidasu, *E-J. Chem.* (**2011**) 8(1), 470.
156. S-I. Lo, J-W. Lu, W-J. Chen, S-R. Wang, H-H. Wei, M. Katada, *Inorg. Chim. Acta* (**2009**) 362, 4699.
157. R. Karvembu, K. Natarajan, *Polyhedron* (**2002**) 21, 219.
158. M. Neelamma, P. R. Venkateswara, V. Jyothi, *Int. J. Pure Appl. Chem.* (**2007**) 2(1), 127.
159. N. N. Green, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford, U. K.* (**1984**) 127, 138.
160. P. S. N. Reddy, B. V. Agarwal, *Inorg. Met.-Org. Chem.* (**1987**) (17)6, 585.
161. K. C. Satapathy, D. C. Dash, G. C. Pradhan, A. Naik, *J. Indian Chem. Soc.* (**1989**) 66, 292.
162. R. Gup, B. Kirkan, *Spectrochim. Acta A* (**2005**) 62, 1188.

163. R. J. Nasreen, S. A. Rana, A. A. D. Yasmeen, *J. Al-Nb ahrain univ. Baghdad* (2011) 14, 50.
164. W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* (1971) 7, 81.
165. N. Logan, W. B. Simpson, *Spectrochim. Acta* (1965) 21, 857.
166. D. W. Johnson, D. Sutton, *Can. J. Chem.* (1972) 50, 3326.
167. M. Indrany, R. Ramasubramanian, F. R. Fronczek, N. y. Vasanthacharya, S. Kumaresan, *J. Mol. Struct.* (2009) 41, 931.
168. P. Halder, E. Zangrandi, T. K. Paine, *Polyhedron* (2010) 29, 436.
169. M. M. Cann, J. F. Cronin, M. Devereaux, G. Ferguson, *Polyhedron* (1995) 14, 2379.
170. W. Brzyska, I. A. Jusko, *J. Therm. Anal. Cal.* (2004) 76, 825.
171. V. Patel, K. Desai, T. Thaker, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* (1989) 19, 391.
172. S. F. A. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry*, Oxford University Press (1996) 213.
173. A. Sy, *Thèse de doctorat d'Université, UCAD* (2012) 93.
174. T. A. Reena, E. B. Seena, M. R. P. Kurup, *Polyhedron* (2008) 27, 3461.
175. M. T. H. Tarafder, M. A. Ali, *Can. J. Chem.* (1978) 56, 2000.
176. M. Kumagai, M. Sakamoto, K. Tsuchiya, H. Sakiyama, Nishida, *Inorg. Met.-Org. Chem.* (1998) 28(7), 1065.
177. B. S. Creaven, B. Duff, D. A. Egan, K. Kavanagh, G. Rosair, V. R. Thangella, M. Walsh, *Inorg. Chim. Acta* (2010) 363, 4048.
178. N. Raman, R. Jeyamurugan, R. Senthilkumar, B. Rajk Kapoor, S. G. Franzblau, *Eur. J. Med. Chem.* (2010) 45, 5438.
179. M. A. Ali, A. H. Mirza, A. L. Tan, F. H. Bujang, M. H. S. A. Hamid, P. V Bernhardt, *Polyhedron* (2008) 27, 2409.
180. J. Reedijk, T. M. Mulder, J. A. Smit, *Inorg. Chim. Acta* (1975) 13, 219.
181. B. N. Sivasancar, *J. Therm. Anal. Cal.* (2006) 86, 387.
182. M. Shakir, M. Azam, Y. Azim, S. Parveen, A. U. Khan, *Polyhedron* (2006) 26, 5513.
183. K. Kurdziel, T. Glowik, S. Materazzi, J. Jezierska, *Polyhedron* (2003) 22, 3126.
184. A. K. Singh, S. Kumari, K. R. Kumar, B. Sridhar, M. Wrzecion, J. Mrozinski, T. R. Rao, *Polyhedron* (2009) 28, 2599.
185. S. H. Rahaman, H. K. Fun, B. K. Ghosh, *Polyhedron* (2005) 24, 3091.
186. D. D. Cox, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* (1988) 110, 8085.
187. M. Velusamy, M. Palaniandavar, R. S. Gopalan, G. U. Kulkami, *Inorg. Chem.* (2003) 42, 8283.

188. M. Velusamy, R. Mayilmurugan, M. Palaniandavar, *Inorg. Chem.* (**2004**) 43, 6284.
189. C. H. Wang, J. W. Lu, H. H. Wei, M. Takeda, *Inorg. Chim. Acta* (**2007**) 360, 2944.
190. R. T. Vashi, C. D. Shelat, *Int. J. ChemTech Res.* (**2011**) 3, 911.
191. B. K. Sahu, B. K. Mahapatra, *J. Indian Chem. Soc.* (**1979**) 56, 825.
192. H. Liu, F. Gao, D. Niu, J. Tian, *Inorg. chim. Acta* (**2009**) 362, 4179.
193. S. Renjusha, M. R. Prathapachandra Kurup, *Polyhedron* (**2008**) 27, 3294.
194. M. Dieng, M. Gaye, A. S. Sall, R. Welter, *Z. Kristallogr. NCS.* (**2004**) 219, 15.
195. G. S. Siluvai, N. N. Murthy, *Polyhedron* (**2009**) 28, 2149.
196. M. Shinoura, S. Kita, M. Ohba, H. Okawa, H. Furutachi, M. Suzuki, *Inorg. Chem.* (**2000**) 39, 4520.
197. R. V. Chambhare, B. G. Khadse, A. S. Bobde, R. H. Behekar, *Eur. J. Med. Chem.* (**2003**) 38, 89.
198. V. Algarsamy, S. Murugesan, R. V. Sheorey, *Med. Chem. Res.* (**2008**) 17, 564.
199. I. M. El-Mehasseb, A. El-Motaleb, M. Ramadan, *Transition Met. Chem.* (**2006**) 31, 730.
200. K. B. Gudasi, S. A. Patil, R. S. Vadavi, R. V. Shenoy, *Transition Met. Chem.* (**2006**) 31, 586.
201. K. B. Gudasi, S. A. Patil, M. V. Kulkarni, M. Nethaji, *Transition Met. Chem.* (**2009**) 34, 325.
202. M. Konstandinidou, A. Kourounakis, M. Yiagou, L. Hadjipetrou, D. Kovala-Demertzis, S. Hadjikakou, M. Demertzis, *J. Inorg. Biochem.* (**1998**) 70, 63.
203. K. B. Gudasi, R. S. Vadavi, R. V. Shenoy, M. S. Patil, S. A. Patil, M. Nethaji, *Transition Met. Chem.* (**2005**) 30, 661.
204. a) K. B. Gudasi, R. S. Vadavi, R. V. Shenoy, M. S. Patil, S. A. Patil, M. Nethaji, *Transition Met. Chem.* (**2006**) 31, 374.
b) K. B. Gudasi, R. S. Vadavi, R. V. Shenoy, M. S. Patil, S. A. Patil, M. Nethaji, *Transition Met. Chem.* (**2006**) 31, 135.
205. S. Chandra, S. Raizada, M. Tyagi, A. Gautam, *Bioinorg. Chem. Appl.* (**2007**) 1D, 51483.
206. K. B. Gudasi, R. V. Shenoy, R. S. Vadavi, M. S. Patil, S. A. Patil, M. Nethaji, *Indian J. Chem.* (**2005**) 44A, 2247.

Nom et prénom : TINGUIANO Daniel

Titre: Complexes de métaux de transition à partir de nouveaux ligands quinazolinones et de bases de Schiff.

Résumé : Au cours de ce travail de recherche, nous avons synthétisé quatre nouveaux ligands dont deux bases de Schiff et deux autres contenant des noyaux quinazolinones à partir desquels de nombreux complexes avec les métaux de transition ont été synthétisés.

Les structures de ces nouveaux ligands et complexes ont été déterminées par différentes méthodes physico-chimiques et spectroscopiques : la mesure de point de fusion, la RMN, l'IR, l'UV-visible, la diffraction aux rayons X et les mesures de susceptibilité magnétique à température ambiante.

Des complexes mononucléaires, dinucléaires et polymériques ont été obtenus en faisant varier certains paramètres comme la nature du sel, le solvant ou les conditions de recristallisation.

Mots clés : ligands, métaux de transition, complexes, spectroscopie et rayons X.

Surname and first name: TINGUIANO Daniel

Thesis title: Complexes of transition metals from quizolinones new ligands and Schiff bases.

Summary: In this research, we synthesized four new ligands including two Schiff bases and two organic molecules containing quinazolinones moieties. These compounds are used for synthesizing many complexes with transition metals.

The structures of these new ligands and complexes were determined by different physico-chemical and spectroscopic methods: measurement of melting point, NMR, IR, UV-visible, X-ray diffraction and susceptibility measurements magnetic at ambient temperature.

Mononuclear, dinuclear and polymeric complexes were obtained by varying parameters such as the nature of the salt, solvent or crystallization conditions

Keywords : ligands, transition metals, complexes, spectroscopic and X-rays.