

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ FERHAT ABBES-SETIF
Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Génie des Procédés

THÈSE

Présentée Pour obtenir le
Diplôme de Docteur en Science
Option : Génie électrochimie

Par
DJEDOUANI AMEL

Thème

**Synthèse, caractérisation structurale et analytique de
complexes métalliques et ligands dérivés de l'acide
déhydroacétique**

Soutenue le.....Devant la commission d'examen

Président	D. BENACHOUR	Prof. Univ. Sétif
Rapporteur	A. BENDAAS	MC. Univ. Sétif
Co-Rapporteur	T. DOUADI	Prof. Univ. Sétif
Examineur	A. MOUSSER	Prof. Univ. Constantine
Examineur	B. ZOUCOUNE	MC. C.Univ. Oum El-Bouaghi
Invité	S. CHAFAA	Prof. Univ. Sétif

*A Dieu le tout puissant qui m'éclaire le bon chemin.
A mes parents en témoignage de tout ce que je leur dois.
A mon frère, A mes sœurs, mes neveux, mes nièces et
A tous ce qui me sont chers.
En témoignage de mon affection.*

Amel

Remerciements

Ce travail à été réalisé au laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaires et complexes, département de Génie des Procèdes, Faculté des Ingénieurs, université de Sétif, sous la direction de monsieur A.Bendaas.

Je tiens à lui exprimer mes remerciements les plus sincères, pour avoir accepté de diriger ce travail en me prodiguant, conseils et encouragements dans les moments difficiles. Veuillez trouver monsieur dans ce modeste manuscrit le témoignage de ma grande reconnaissance.

J'exprime mes remerciements à monsieur S.Chafaa professeur à l'université de Sétif de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, et d'être parmi les membres de jury.

Je suis très honorée de la présence de monsieur le professeur D.Benachour et le remercier vivement d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements à monsieur T.Douadi, Professeur à l'université de Sétif, pour son soutien sur le plan humain qui a été important pour l'aboutissement de cette thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à monsieur A.Mousser professeur à l'université de Constantine de m'avoir accordé de son temps et de ses compétences pour juger ce travail. Je voudrais également lui exprimer toute ma gratitude pour l'aide qu'il m'a donné au cours de mes études de graduation et de post graduation.

Je tiens à remercier chaleureusement monsieur B.Zouchoune maître de conférence au centre universitaire de Oum El Bouaghi, pour sa précieuse contribution aux calculs théorique, et l'interprétation des résultats d'une part et d'autre part d'avoir accepté de juger ce travail.

Aux portes de ce travail, il convient de remercier les personnes sans qui ce travail n'aurait pu être mené à terme.

En particulier, je voudrais dire un grand merci à monsieur Gilles Bouet, Professeur à la faculté de pharmacie, université d'Angers pour m'avoir si aimablement accueilli pour la toute première fois dans son laboratoire sans aucun préalable, m'avoir aidé avec disponibilité dans la réalisation de ce travail, de m'avoir fait confiance dès le début.

Veillez trouver monsieur, dans ce modeste manuscrit le témoignage de ma grande reconnaissance, l'expression de ma haute considération et mon profond respect.

Je voudrais aussi exprimer des remerciements particuliers à monsieur A.Mustayene Khan maître de conférence à la faculté de pharmacie, université d'Angers pour sa grande gentillesse.

je tiens à remercier Madame Saida Keraghel maître de conférence à l'université de Sétif, pour ces conseils avisés son soutien et sa constante bonne humeur tout au long de ce travail.

J'aimerais également remercier Mr Hocine Akkari Doctorant de l'université de Constantine pour les analyses au microscope électronique à balayage.

Mes remerciements vont également à Leulmie Bendheif, Adel Beghidja, Chahrazed Beghidja, Fatima Trodi, Fatima Setifi, Sonia Benhamideche, doctorants de l'université de Constantine, pour leur aide amical.

Je n'oublie pas tous ceux qui de près ou le loin, ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail je tiens à les remercier.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Généralités

I. INTRODUCTION.....	3
II. SYNTHÈSE, STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DU DHA.....	3
II. 1. Synthèse de l'acide déhydroacétique.....	3
II. 2. Structure de l'acide déhydroacétique.....	4
III. COMPLEXES DE QUELQUES COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES.....	6
IV. ACTION DES AMINES PRIMAIRES SUR L'ACIDE DÉHYDROACÉTIQUE... 	7
V. COMPLEXES DE QUELQUES BASES DE SCHIFF HÉTÉROCYCLIQUES.....	9
VI. GÉNÉRALITÉS SUR LES THIOSEMICARBAZONES.....	13
VI. 1. Stéréochimie des thiosemicarbazones.....	13
VI. 2. Application des thiosemicarbazones.....	14
VI. 3. Complexes de thiosemicarbazones.....	18
VI. 3. 1. Thiosemicarbazones monodentées.....	18
VI. 3. 2. Thiosemicarbazones bidentées.....	19
VI. 3. 3. Thiosemicarbazones tridentées.....	20
VI. 3. 4. Complexe polynucléaire.....	21
VII. CONCLUSION.....	23

Chapitre II

Synthèse, caractérisation structurale et analytique de complexes de l'acide déhydroacétique

I. INTRODUCTION.....	29
II. SYNTHESE DES COMPLEXES.....	29
II. 1. Synthèse du complexe de cuivre.....	30
II. 2. Synthèse du complexe de cobalt.....	31
II. 3. Synthèse du complexe de nickel.....	31
II. 4. Synthèse du complexe de zinc.....	31
II-5 Synthèse du complexe de cadmium.....	32
II-6 Synthèse du complexe de manganèse	32
II-7 Synthèse du complexe de chrome	32
III. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPLEXE [Cu(DHA)₂.2DMF].....	34
IV. ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE [Cu(DHA)₂.2DMSO].....	40
V. CARACTERISATION PAR DIFFRACTION RX DU [Co(DHA)₂].2DMF].....	46
VI. ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE [Ni(DHA)₂.2DMF].....	51
VII. ETUDE SPECTRALE DES COMPLEXES DE Zn(II), Cd(II), Mn(II), Cr(III)...	56
VIII. CONCLUSION.....	62

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des ligands

I. INTRODUCTION.....	66
II. SYNTHESE DES LIGANDS.....	67

II. 1. Synthèse de N-(4-aminophényl)-3-acétomidoyl-4-hydroxy-6-méthyl -2H-pyran-2-one (DHAPPA).....	67
II. 2. Synthèse de l'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC).....	67
III. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES LIGANDS.....	68
III. 1. La N-(4-aminophényl)-3-acétomidoyl -4- hydroxy-6-méthyl -2H- pyran-2-one (DHAPPA).....	68
III. 2. L'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC).....	69
IV. ETUDE STRUCTURALE DES LIGANDS.....	70
IV. 1. N-(4-aminophényl)-3-acétomidoyl -4- hydroxy-6-méthyl -2H- pyran-2-one (DHAPPA).....	70
IV. 2. L'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC).....	76
V. DISCUSSION ET CONCLUSION.....	81

Chapitre IV

Synthèse propriétés et étude spectroscopique des complexes

I. INTRODUCTION.....	86
II. SYNTHESE DES COMPLEXES.....	86
II. 1. Complexes avec N-(4-aminophényl)-3-acétomidoyl -4- hydroxy-6-méthyl -2H- pyran-2-one (DHAPPA).....	86
II. 1. Complexes avec acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC).....	89
III. PROPRIETES DES COMPLEXES.....	91
IV. ETUDE SPECTRALE DES COMPLEXES.....	91
V. CONCLUSION.....	103

Chapitre V

Structure électronique et transfert de charge du complexe au ligand

I. INTRODUCTION.....	107
II. DETAILS DE CALCULS	107
III. RESULTATS ET DISCUSSION	109
CONCLUSION GENERALE.....	115
GENERALITES EXPERIMENTALES.....	118
RÉSUMES	
ANNEXES	

Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Bien que la biologie soit le plus souvent associée à la chimie organique, les éléments inorganique jouent un rôle fondamental dans le processus vital. La chimie de coordination est une discipline à l'interface entre la chimie organique et la chimie inorganique. Elle a connu un développement considérable, tant dans le domaine de la chimie structurale et analytique, que dans celui des applications biologiques.

L'acide déhydroacétique ou le (DHA = 3-acetyl-4-hydroxy-6-methyl-2*H*-pyran-2-one) est un produit industriel disponible utilisé comme un fongicide, bactéricide et aussi comme matière première très importante dans la synthèse organique. Cependant il peut être un agent complexant.

Par ailleurs, les complexes de bases de schiff et de thiosemicarbazones hétérocycliques, notamment ceux dérivant de l'acide déhydroacétique font l'objet de moins de publications. Leur étude présente plusieurs pôles d'intérêt, à la fois d'un point de vue fondamental et d'un point de vue appliqué, en particulier leur activité biologique : anticancéreuse, antifongique, antivirale...

Dans le cadre des travaux entrepris au laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaires et complexes, de l'université de Sétif depuis quelques années, en vue de la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes à plusieurs activités, il nous a semblé intéressant d'étudier la complexation de l'acide déhydroacétique avec différents métaux de transition (Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Mn (II), Cr (III)), ainsi que la synthèse de nouveaux ligands hétérocycliques et leurs complexes.

Le plan adopté pour la présentation de nos résultats, est organisé comme suit :

- Chapitre I : Il présente des généralités sur l'acide déhydroacétique, l'action des amines primaires sur ce dernier, des généralités sur les bases de schiff et les thiosemicarbazones hétérocycliques d'après les travaux antérieurs.
- Chapitre II : Il est consacré à la synthèse et à la caractérisation physico-chimique des complexes de l'acide déhydroacétique, il présente également les structures de quatre complexes résolus par diffraction des rayons X.
- Chapitre III : Dans ce chapitre, nous décrivons la synthèse, et l'étude cristallographique des ligands.

- Chapitre IV : Il présente les méthodes de synthèse et les propriétés analytiques des complexes, et nous discutons la structure de l'ensemble des complexes préparés.
- Chapitre V : En se basant sur les résultats structuraux une étude théorique de complexes corrélés par des discussions est présentée.

Chapitre I

Généralités

I. INTRODUCTION

L'acide déhydroacétique ou le DHA et ses homologues hétérocycliques contenant le 4-hydroxy-2-pyrone, sont des composés souvent investis, cela est dû au fait à leurs utilisations en synthèse organique [1-5], et leurs propriétés complexantes intéressantes.

En plus des études ont montré que ces composés et leurs complexes ont des propriétés biologiques intéressantes, préconisées par l'importance croissante d'infections fongiques, provoquées par des facteurs qui détruisent le système immunitaire, comme la chimiothérapie du cancer [5-12]. Cependant les complexes de cuivre (II) contenant le cycle 2-pyrone sont utilisés comme modèles pour mieux comprendre les interactions entre les flavonoides et les ions de cuivre [13].

Cela a motivé notre étude pour la synthèse et la caractérisation structurale de complexes de l'acide déhydroacétique, et de ligands dérivés de ce dernier, un travail qui a été commencé avec la détermination de la forme énolique de ce ligand en solution et à l'état solide.

II. SYNTHÈSE ET STRUCTURE DE L'ACIDE DEHYDROACÉTIQUE

La chimie de l'acide déhydroacétique a été largement étudiée comme modèle de *polyketides* [14-16], et aussi comme matière première pour la synthèse des produits naturels [17-21].

Ce composé qui peut être isolé à partir de sources naturelles [22-23] joue un rôle important dans la synthèse organique, et est utilisé dans la préparation de nouveaux dérivés fonctionnels à large spectre d'application [24].

II. 1. Synthèse de l'acide déhydroacétique

L'acide déhydroacétique est un composé monocyclique à six chaînons renfermant un atome d'oxygène. Sa formule brute est $C_8H_8O_4$ [25-26] et correspond :

- à la polymérisation de quatre molécules de cétènes,
- ou à une déshydratation de l'acide acetyl-acétique-2,4-diacétyl.
- ou à la condensation de deux molécules de l'acetoacétate d'éthyle (en utilisant un catalyseur basique), et c'est la voie la plus utilisée ; mais en utilisant un catalyseur acide l'auto condensation donne le : 4,6-diméthyl-2H-pyran-2-one-5-acide carboxylique (iso acide déhydroacétique) [27].

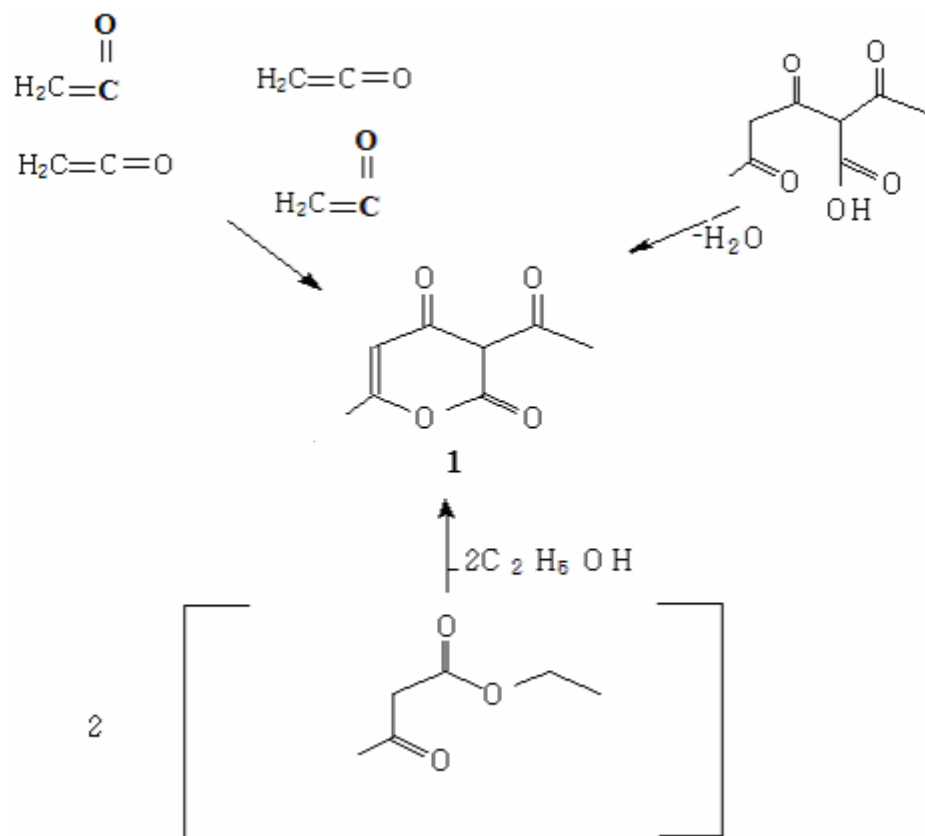


Schéma I-1 : Schéma représentant les différentes voies de la synthèses de l'acide déhydroacétique.

II. 2. Structure de l'acide déhydroacétique

La structure (1) ou 3-acétyl-6-méthyl-2,4-dione Δ⁵-dihydropyrane a été suggérée depuis longtemps par FEIST [28]. On observe la position privilégiée de l'hydrogène situé sur le C(3) et en α de trois groupements carbonyle.

Il en résulte trois énolisations possibles : 1a, 1b, 1c, les protons des hydroxydes peuvent alors s'ioniser et donner à ce composé un caractère acide, d'où son nom courant.

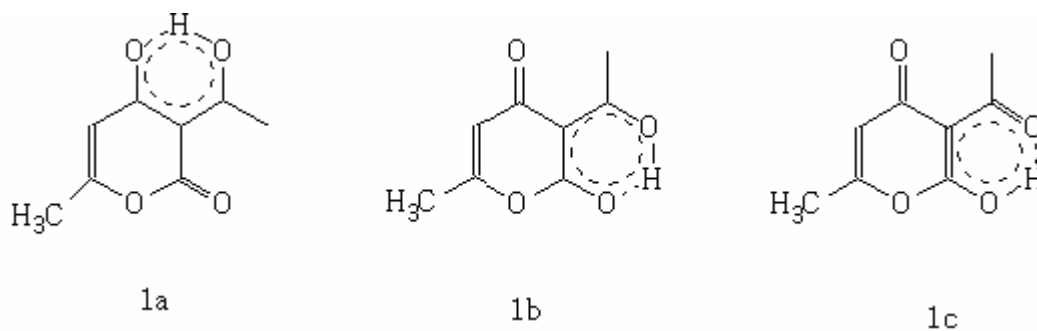
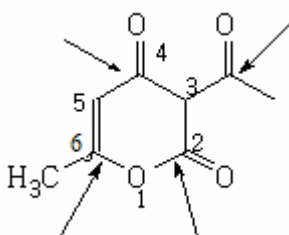


Schéma I-2 : Schéma représentant les différentes structures possibles du DHA.

Certaines de ces structures ont été étudiées par la spectroscopie UV, et par le calcul de constante de dissociation acide [29].

La forme (1) montre bien la position privilégiée de l'hydrogène en position 3, dont l'énolisation avec les trois carbonyles voisins, conduit théoriquement aux trois autres formes. L'existence de ces structures qui se convertissent l'une dans l'autre et qui ne diffèrent que par la position d'un hydrogène et la répartition électronique, illustre bien le phénomène connu sous le nom de prototropie. La détermination de la structure prédominante a été possible grâce aux résultats spectroscopiques réalisée en RMN, IR, et UV-Visible. En effet, celles-ci ont prouvé sans ambiguïté que l'acide déhydroacétique possède la structure d'une 3-acétyl-4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone (1).

Cette dernière structure, présente plusieurs sites d'attaque nucléophiles : le carbonyle du groupement acétyle de la chaîne latérale en position 3 ; le carbone qui porte la double liaison en position 6 ; le carbonyle de la lactone en position 2 et enfin le carbone du groupement carbonyle en position 4.

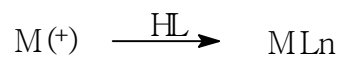


2

III. COMPLEXES DE QUELQUES COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES

Des complexes chélatés et sels métalliques ont été synthétisés directement par méthode électrochimique, ils sont présentés dans le tableau I-1.

Le processus global de la réaction est le suivant :



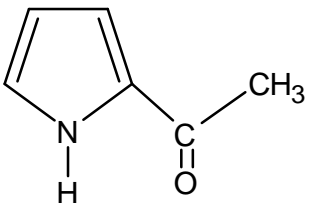
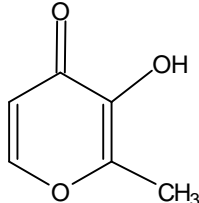
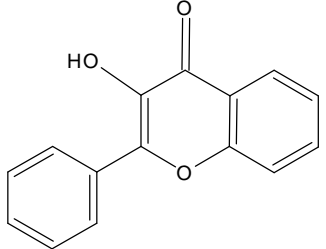
Ligands : HL	Produits formés
 2-acetyl pyrrole	CrL ₃ , CoL ₂ , NiL ₂ ; CuL ₂ , InL ₃ . [30]
 3-hydroxy-2-methyl-4-pyrone	FeL ₃ , CoL ₂ , NiL ₂ ; CuL ₂ , InL ₃ . [30]
 3-hydroxyflavone	ZnL ₂ , ZnL ₂ .bpy, CdL ₂ , HgL, InL ₂ . [31]

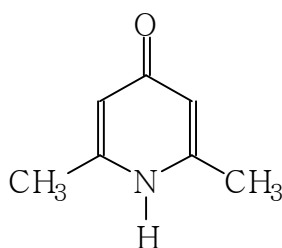
Tableau I-1 : Synthèse électrochimique de complexes métalliques.

Parmi d'autres exemples des dérivés neutres ou anioniques on trouve les alkyls et arylthiolates [32], les dérivés de la thiosemicarbazide [33] et les dithiolates [34-35] avec différents métaux de transition.

IV. ACTION DES AMINES PRIMAIRES SUR L'ACIDE DEHYDROACETIQUE

Il est à noter que les travaux relatifs à l'action des réactifs nucléophiles sur l'acide déhydroacétique (DHA) se sont multipliés au cours de ces dernières années on note la synthèse de : [(éthyle-4-hydroxy-3-(3-(1-naphthylamino)-2butenoyl)-2H-pyran-2-on-6-carboxylate et ethyl-4-(4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-on-3-yl)-2-(1--naphthylamino)-4-oxo-2-butenoate [36] ; la (4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone) [37] et (3-acétoacétyl-7-méthyl-2H,5H-pyran-(4,3b) pyran-2,5-dione) [38].

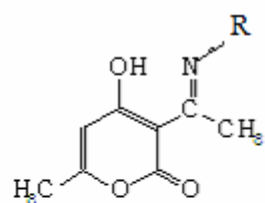
L'action de l'ammoniac sur l'acide déhydroacétique est connue depuis longtemps [39-41]. Les auteurs ont indiqué que le mélange conduisait dans les conditions énergiques (tube scellé à haute température) à la 2,6-diméthyl 4-pyridone (3) :



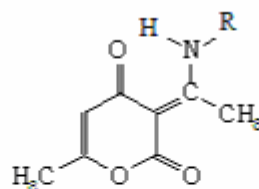
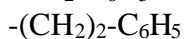
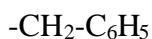
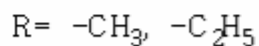
3

S.IGUCHI [42] a repris ces réactions pour les étendre à diverses amines primaires aliphatiques et aromatiques.

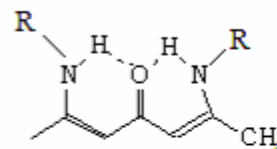
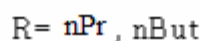
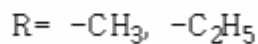
Si le produit final correspond toujours à la 4-pyridone, d'autres dérivés intermédiaires ont été mentionnés par ; S.IGUCHI et EDWARDS [43]. Trois composés intermédiaires ont été mentionnés :



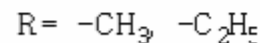
2a



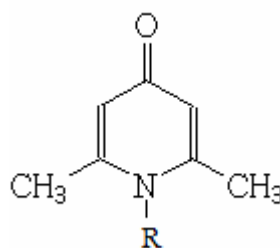
2b



2c

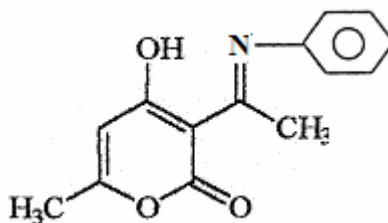


Les composés de type 2b ont été obtenus en faisant réagir un équivalent réactionnel d'amine sur l'acide déhydroacétique, et un excès pour les composés d'ouverture de type 2c. L'utilisation d'autres amines du type R-NH_2 conduit aux dérivés hétérocycliques azotés qui correspondent aux 4-pyridone du type 4.



4

La synthèse des 4-pyridones exige un temps de chauffage plus ou moins long, par contre à température ordinaire le mélange réactionnel permet d'isoler dans le cas de l'aniline la 4-hydroxy-6-méthyl-3-phénylimine éthyl-2-pyrone : composé (5) ;



5

Et dans le cas de la méthyle amine, une amino-heptadienone linéaire du type 2c ; 2,6-diaminométhyl-2,5-heptadiène-4-one.

A température ambiante ou par léger chauffage les amines primaires donnent avec l'acide déhydroacétique des composés de la forme (2a) ; ce qui montre bien que le premier site d'attaque pour les amines est le carbonyle de l'acétyle en position 3.

Mais en présence d'un excès d'amines et dans des conditions appropriées, il se forme des composés du type (2c).

Le seconde site d'attaque donc est le carbone en position 6.

Le passage direct de la forme (2a) à la 4-pyridone correspondante n'a pas été prouvé.

V. COMPLEXES DE QUELQUES BASES DE SCHIFF HÉTÉROCYCLIQUES

L'étude des ligands bases de schiff hétérocycliques présentent plusieurs pôles d'intérêt, et constituent une nouvelle famille de chélatants très prometteurs du faite de leurs propriétés complexantes [7-8]. Leurs complexes des métaux de transitions trouvent leurs utilités dans les domaines de la catalyse homogène et hétérogène [44], dans la lutte contre la corrosion, dans le domaine de traitement des eaux [45], dans la bio inorganique [46], et dans le domaine pharmacologique en tant qu'agents antibactériens et anticancéreux [47].

M.I Fernández et coll. [48] ont synthétisé des complexes de bases de schiff hétérocycliques tétradentes asymétriques de manganèse (III), dérivés de (7-amino-4-méthyl-5-aza-3-hepten-2-one) et des aldéhydes ou cétones contenant des fragments d'imidazole, de pyrazine ou d'acide déhydroacétique, en tant que matériaux très utilisés dans le domaine biologique [49], en plus de leurs propriétés magnétiques intéressantes [50-51].

Les complexes synthétisés adoptent probablement une configuration octaédrique autour de l'atome de manganèse ; ils sont stables à l'état solide et instables en solution, spécialement celui dérivé de l'acide déhydroacétique, qui subit un réarrangement pour donner le complexe $[Mn(DHA)_2 \cdot 2(H_2O)]$ (DHA = acide déhydroacétique) qui a été isolé, un parmi les produits formés (figure I-1).

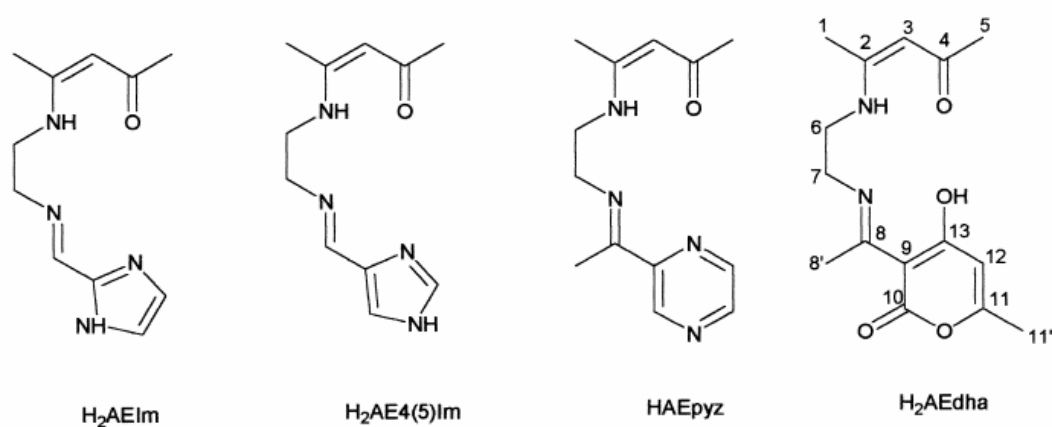


Schéma I-3 : Schéma représentant les différentes bases de schiff hétérocycliques.

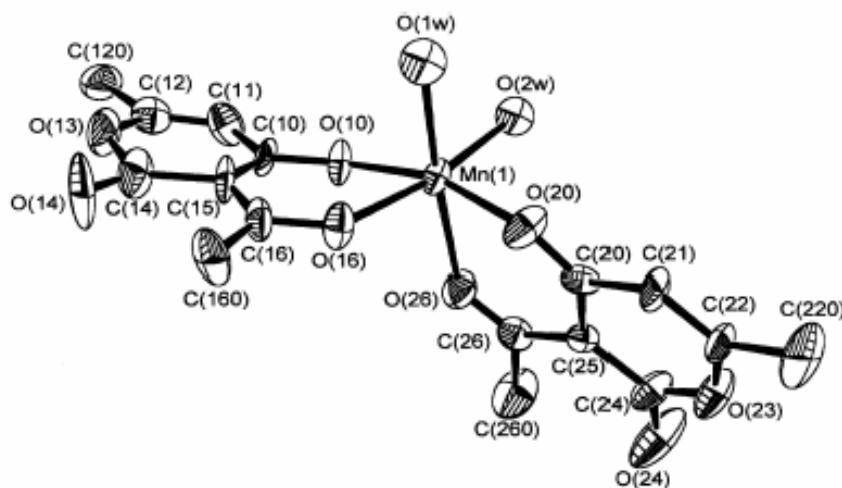


Figure I-1 : Vue en perspective du complexe $[Mn(DHA)_2 \cdot 2H_2O]$.

L'étude de la complexation du Ru (III) par des ligands tétradendates a été effectuée par R.I. Kureshy et coll. [8]. Ils ont réalisé une synthèse de complexes dérivés de bases de schiff chirales tétradendates : NNOO, sites donneurs (figure I-2), dérivés de l'acide déhydroacétique avec 1S,2S-(+) diaminocyclohexane, IR,2 R-(-)I,2 diphenyle éthylènediamine et S-(+)1,2 diaminopropane, utilisés pour l'époxidation énantiosélective du styrène, et du 4-chloro, 4-nitro et 4-méthyl styrène, en présence de molécules d'oxygène en utilisant l'isobutyraldéhyde. Les trois catalyseurs donnent de bons résultats avec le styrène et le 4-chloro styrène. Par contre en présence de pyridine Les résultats de cette étude montrent que les composés changent de configuration absolue.

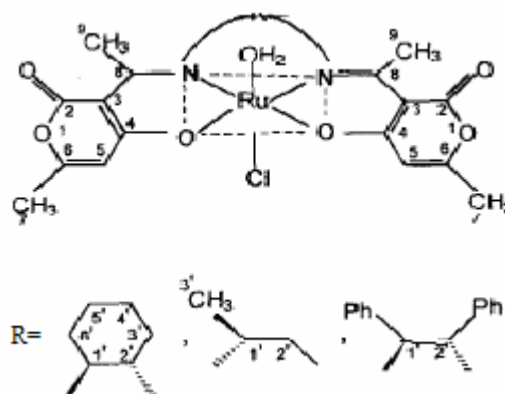


Figure I-2 : structures de complexes de Ru (III) avec les bases de schiff tétradendates.

R.I. Kureshy et coll. [7] ont également préparé et caractérisé par spectroscopie IR, UV/Vis, microanalyse, conductivité, et Voltammétrie cyclique une série de nouveaux complexes de Mn (III), à partir des bases de schiff dissymétriques dérivés du 1R,2R(-)- 1,2-diaminocyclohexane avec 3-acetyl-4-hydroxy-6-méthyl-2*H*-pyran-2-one (DHA) et 2-hydroxy benzaldehyde, 5-chloro, 5-méthoxy, 5-nitro, 3-tertio butyl et 3,5- ditertio butyl-2-hydroxy benzaldehyde. Ces complexes sont utilisés pour l'époxidation énantiosélective de : 1-hexene, 1-octene, et 1,2-dihydronaphtalene en utilisant de l'oxygène à la présence de 2-méthylpropanal.

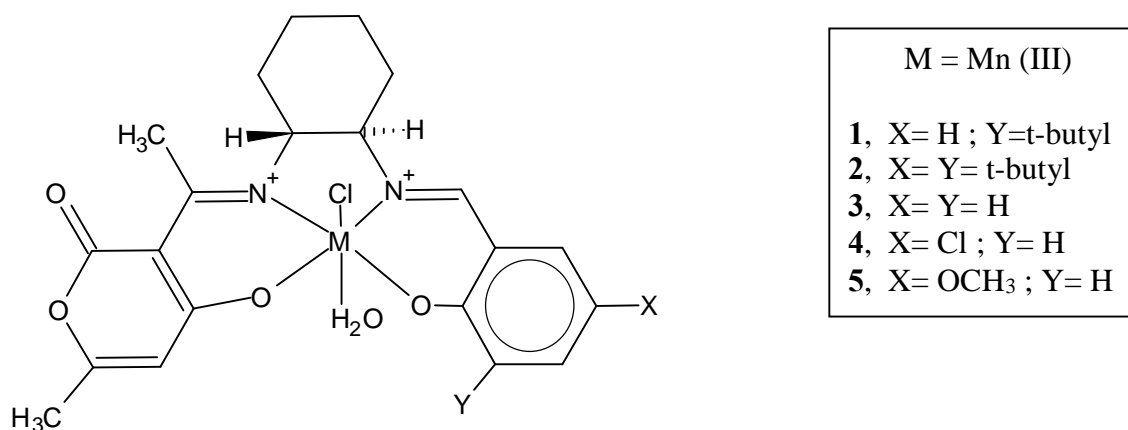


Figure I-3 : structures de complexes de Mn (III) avec des bases de schiff tétradendates.

Parmi les chercheurs intéressés par la complexation de molécules dérivées de l'acide déhydroacétique Marina Cindrić et coll [52]. Ils ont préparé et caractérisé par spectroscopie magnétique RMN, les rayons X, l'infrarouge, l'analyse élémentaire et l'analyse thermique de

nouveaux ligands [53-55] : par action de l'ethyl-2-hydroxy-4-(4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on-3-yl)-4-oxo-2-butenoate et la tryptamine un ligand (L_1), ainsi que son complexe de molybdène (figure I-4) et le deuxième (L_2) par l'action de l'acide déhydroacétique et la tryptamine. Ils ont également montré que le deuxième ligand a été formé par la condensation à travers le carbonyle du groupement acétyle et non par le carbonyle de la lactone comme il est cité dans la littérature [56]. Cela a été prouvé par RMN et les rayons X.

Un nouveau complexe binucléaire a été préparé par l'action de l'acétyle acétonate de molybdène avec (L_1). Les atomes de molybdènes (V) sont liés par des ponts d'oxygène.

Ce type de complexes peut servir de mimes pour expliquer certains mécanismes bio- inorganiques.

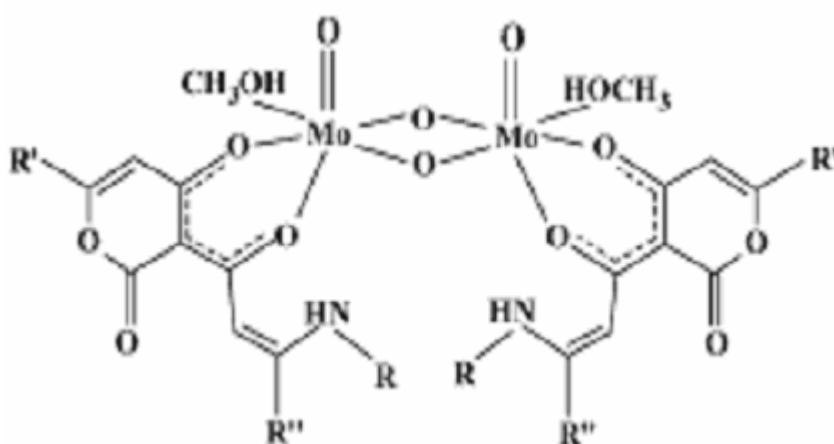


Figure I-4 : structures du complexe de Molybdène (V) avec le ligand L_1 .

VI. GENERALITES SUR LES THIOSEMICABAZONES

Les thiosemicarbazones et leurs dérivés sont parmi les principaux sous-groupes d'hydrazones ($C = N - N$), à côté des semicarbazones, des thioaroylhydrazones et des oxyaroylhydrazones. Ce sont des composés qui s'obtiennent habituellement par la condensation d'une cétone ou d'un aldéhyde avec le thiosemicarbazide. Elles sont reconnues pour leur pouvoir de complexer les cations bivalents dont les plus couramment décrits sont les métaux et les semi-métaux. Celui-ci est dû au fait qu'elles manifestent leur fonction basique lors de la formation d'un complexe [57], à cause de la double liaison $C = N$ que possède leur structure. L'existence de différents centres donneurs dans ces molécules, assure la stabilité de leurs complexes : principalement l'atome de soufre de la fonction thioamide et celui d'azote de la fonction imine ainsi que d'autres atomes de caractère donneur provenant d'un hétérocycle ou d'un groupement fonctionnel.

VI. 1. Stéréochimie des thiosemicarbazones

A l'état solide, les thiosemicarbazones non substituées présentent une géométrie plus ou moins plane et le soufre de la fonction thioamide est en position *trans* par rapport à l'azote de l'imine (configuration E), figure I-5 (a). Cette configuration est aussi adoptée par les semicarbazones à l'état solide. En effet, cet arrangement est lié à des facteurs électroniques et stériques dont le plus important et le plus probable est de placer l'hydrogène de l'azote de l'amide pour créer une liaison hydrogène intramoléculaire avec l'azote de l'imine [58-63]. Quant aux thiosemicarbazones dont l'azote de l'amide est totalement substitué, le soufre de la fonction thioamide se trouve en position *cis* par rapport à l'azote de l'imine (configuration Z), figure I-5, (b).

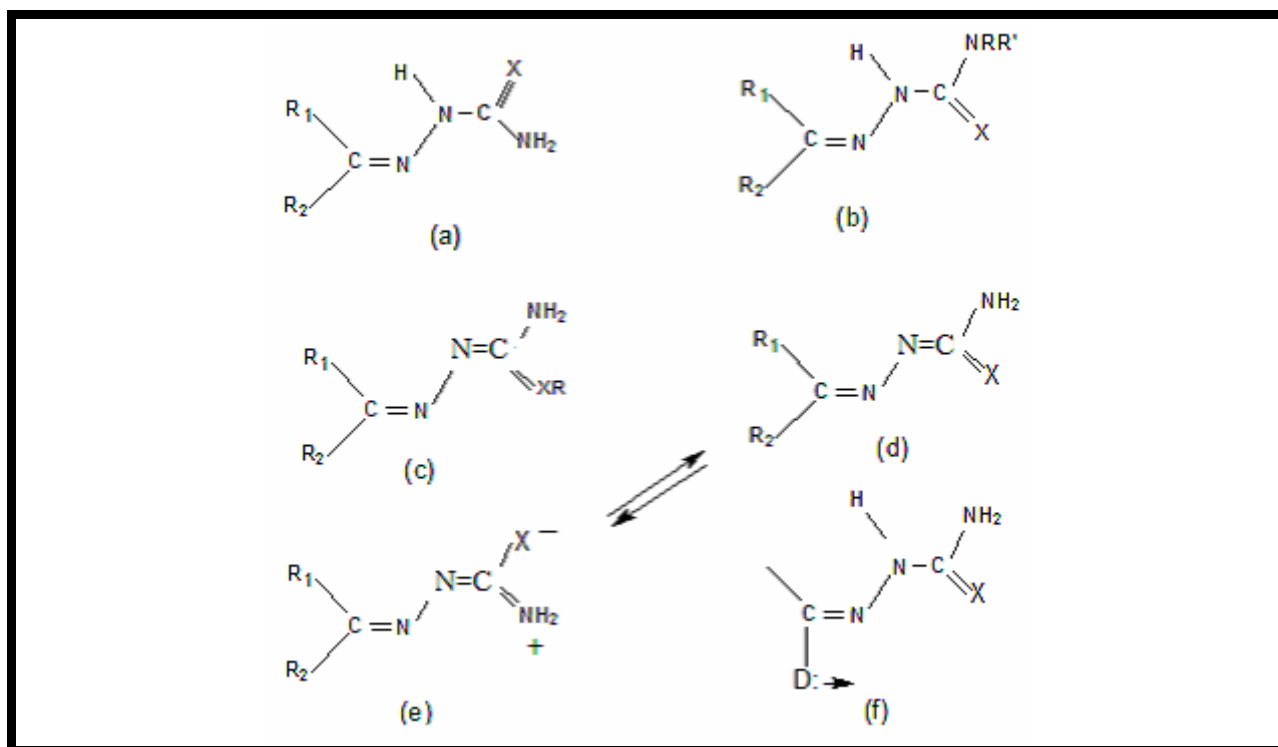


Figure I- 5 : Différentes configurations des thiosemicarbazones.

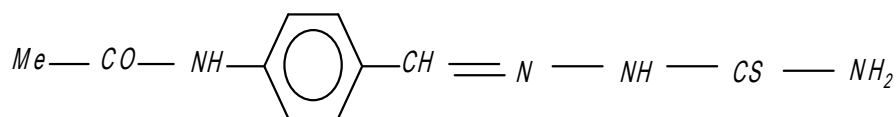
La substitution de l'hydrogène de l'hydrazine ou la présence d'un groupement fonctionnel donneur figure I-5, (f) n'a aucune influence sur la configuration habituelle *trans* de la thiosemicarbazone. En revanche, le contraire est observé lorsque le soufre est substitué par un alkyle, la molécule adoptée alors la configuration *cis*, figure I-5, (c).

En solution, les thiosemicarbazones présentent un mélange de deux formes tautomériques : thione neutre et thiol anionique. La deuxième forme se manifeste par la perte de l'hydrogène de l'azote de l'hydrazine. La configuration entre l'azote de l'imine et le soufre du thioamide dans ce cas se trouve en équilibre entre la forme *cis* et *trans* figure I-5, (d) et (e).

VI. 2. Application des thiosemicarbazones

Jusqu'en 1946, les applications des thiosemicarbazones sont restées limitées au domaine de la chimie analytique en tant qu'agents chélatants et pour l'identification des aldéhydes et des cétones [64]. La découverte de la première activité biologique, mise en évidence par Domagk et coll [65], a encouragé les chercheurs à se réinvestir dans l'étude des interactions entre les thiosemicarbazones et une large variété d'aldéhydes, de cétones et de quinones.

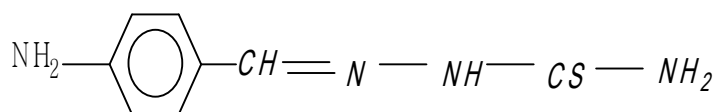
Parmi les premiers dérivés des thiosemicarbazones testé par Domagh et coll la 4-acétylamino benzaldéhyde thiosemicarbazone, connu sous le nom de *Thiacétazone ou Tibione (I)*, s'est révélée être la molécule la plus active contre le bacille de Koch.



6

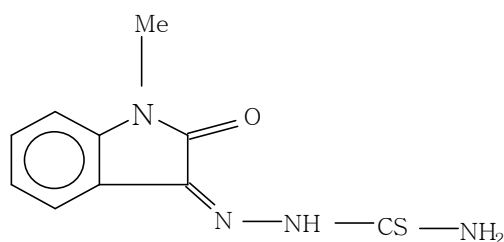
Après cette grande découverte, de nombreuses publications consacrées à l'étude de ces chélatants et de leurs complexes métalliques sont apparues. Ces travaux ont fait apparaître différentes propriétés biologiques pour ces composés. On trouve entre autres, les activités antivirales, antibactériennes, antifongiques ou anti-inflammatoires.

En 1950, Hamre et coll. ont montré la première activité antivirale d'un agent antituberculeux proche de (6) [66] : la 4-aminobenzaldéhyde thiosemicarbazone (7) provoque la protection d'embryons de poulets infectés par des virus de genre *Vaccinia*.



7

La première thiosemicarbazone de cétone manifestant une activité antivirale fut la N-méthyl-2,3-indoledione ou méthisazone (8). Elle induit la protection complète des souris infectées par *Vaccinia.virus* [67], Ce composé est actuellement utilisé en clinique contre *Pox virus*, *Vaccinia gangrenos* et *Eczéma vaccinat* [68].



8

Des études de corrélations structure-activité sur les thiosemicarbazones et leurs semicarbazones correspondantes ont montré que l'existence de l'atome de soufre dans la structure des thiosemicarbazones joue un rôle essentiel dans l'activité antibactérienne, tandis que les semicarbazones sont moins actives ou inactives [69-71].

D'autres exemples de thiosemicarbazones actives biologiquement sont présentes dans le tableau I-2. En dehors des applications qui résultent de l'activité biologique, des travaux récents ont montré que ces composés peuvent révéler des propriétés dans le domaine de l'optique non linéaire [72], Ou dans la corrosion [73].

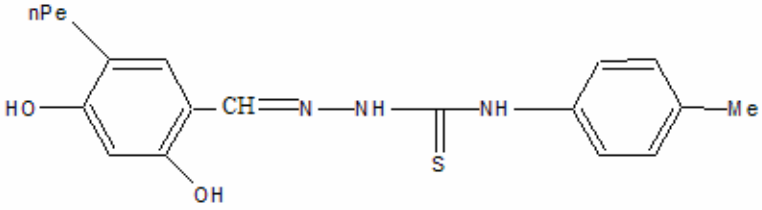
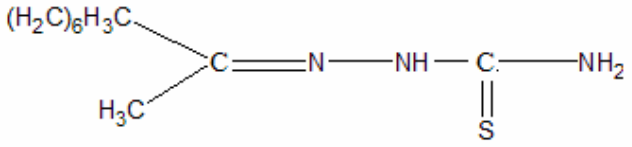
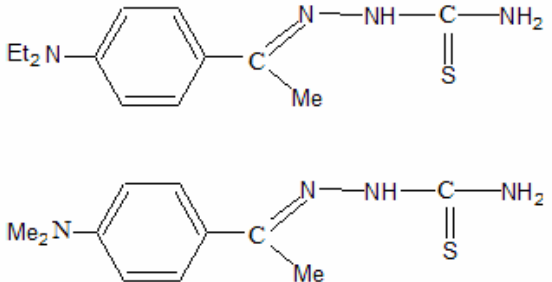
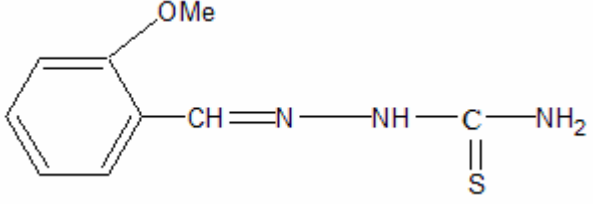
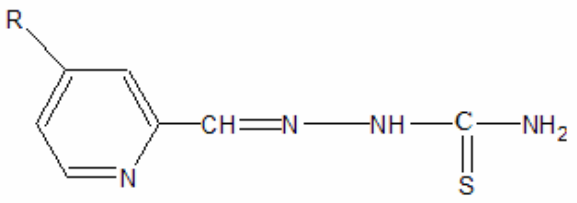
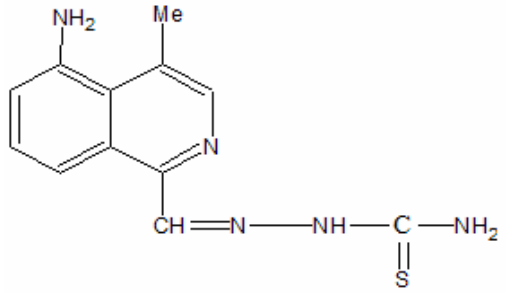
Composés	activités
	Antibactérienne sur <i>-Staphylococcus aureus</i> <i>-Bacillus subtilis</i> [74]
	Antibactérienne sur <i>-Staphylococcus epidermitis</i> [75]
	Antiparasitaires sur <i>-Trichomonas vaginalis</i> <i>-trypanosoma cruzi</i> [76]
	Antiinflammatoires [77]
	Antivirale sur <i>-Herpès simplex</i> <i>cytomegalovirus humain</i> Antinéoplasique [78]
	Antinéoplasique [79]

Tableau I-2 : Exemples de l'activité biologique de quelques thiosemicarbazones.

VI. 3. Complexes de thiosemicarbazones

Comme nous l'avons vu précédemment, en solution une thiosemicarbazone est présentée sous la forme d'un mélange de deux formes tautomériques : thione et thiol. La forme thione se comporte comme un ligand bidenté neutre tandis que la forme thiol conduit à la formation d'un ligand bidenté mono négatif. Il est possible d'isoler des complexes contenant les deux formes tautomériques du ligand. Par conséquent, selon les conditions de préparation, en particulier le pH. Le complexe obtenu sera cationique. Neutre ou anionique [80].

Dans la majorité des complexes, le ligand a une configuration *cis*. Les complexes où les ligands prennent la configuration *trans* sont moins fréquents. Damiano et coll [81-82] ont montré que ce rare type de composés n'est possible que lorsque le ligand est monodenté et que la coordination s'effectue à travers le soufre du thioamide.

Au delà de ce mode de coordination monodentée, la thiosemicarbazone est soit bidentée, liée à l'ion métallique dans une configuration *cis* par le soufre et l'azote, soit tridentée lorsqu'il y a présence d'un groupe supplémentaire à proximité de ces deux derniers centres donneurs.

Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter une description des principaux travaux antérieurs sur les complexes des thiosemicarbazones des métaux de transition (Co, Ni, Cu, et cadmium).

VI. 3. 1. Thiosemicarbazones monodentées

Dans le domaine des thiosemicarbazones, il existe peu de travaux décrivant ce mode de coordination. La coordination monodentée n'est possible que dans le cas où les ligands se présentent avec une configuration *trans* et que le soufre du groupement thioamide est non substitué.

Les résolutions structurales des composés du type $[ML_2X_2]$ décrites par Beallitto et coll. [83] dans le cas où $M = Co(II)$, $L =$ acétophénone thiosemicarbazone et $X = I, Br$ et par Tian et coll. [84] au cours de l'étude des propriétés non linéaires du second ordre de leurs complexes de $Cd(II)$ avec $L = (C_6H_5Cl)(HNNHC(S)NH_2)$, ont prouvé que la coordination se fait uniquement par le soufre. Le ligand se présente dans une configuration *trans* comme le montre la figure I-6.

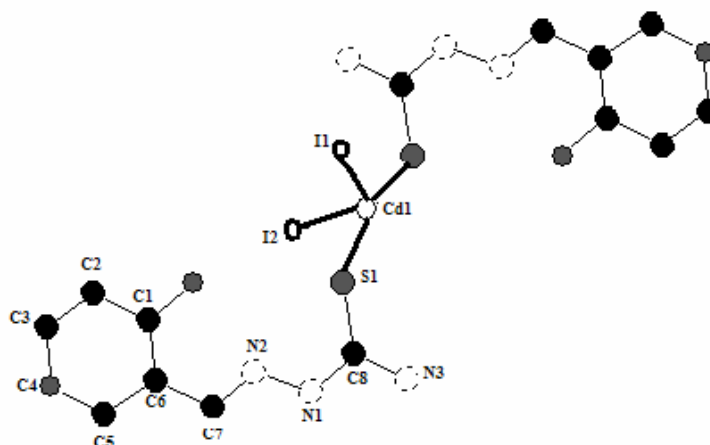


Figure I- 6 : Structure moléculaire de $[CdL_2I_2]$ ($L = (C_6H_5Cl)(HNNHC(S)NH_2)$).

VI. 3. 2. Thiosemicarbazones bidentées

Généralement, lorsque la thiosemicarbazone se présente sous la configuration *cis* et que l'atome de soufre du groupement thioamide n'est pas alkylé, elle se comporte au cours de la complexation comme un ligand bidenté en coordonnant le cation métallique par le soufre et l'azote. Ce mode de complexation est décrit lorsque la thiosemicarbazone est non substituée ou lorsque les substituants ne contiennent pas d'atomes donneurs.

Lorsque le ligand est bidenté, la plupart des complexes ont une composition de type $[ML_2]$ avec un polyèdre de coordination plus ou moins plan carré. Le ligand prend souvent la forme déprotonée (thiolique). Cela est confirmé par les récents travaux de Ferrari et coll. Sur la structure cristalline des complexes du nickel de la p-fluorobenzaldéhyde thiosemicarbazone $[Ni(fbt)_2]$ [85] et de la p-fluorobenzaldéhyde-4-éthyle thiosemicarbazone $[Ni(ET-fbt)_2]$ [86]. Ce sont des complexes neutres centrosymétriques avec le nickel situé au centre de symétrie. Dans chaque complexe, les ligands sont en position *trans*, déprotonnés au niveau de l'azote de l'hydrazine et se lient par les atomes habituels : soufre et azote dans une configuration *cis* par rapport à la liaison C1 – N2 (figure I-7). Les fragments thiosemicarbazones et le nickel appartiennent quasiment au même plan.

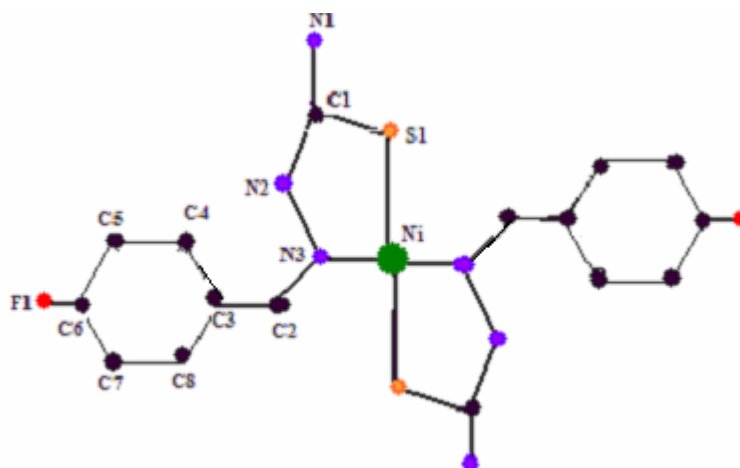


Figure I- 7 : Vue en perspective du complexe $[Ni(fbt)_2]$.

VI. 3. 3. Thiosemicarbazones tridentées

Les thiosemicarbazones, en présence d'un groupement fonctionnel supplémentaire à proximité de leurs centres donneurs habituels, le soufre et l'azote, se comportent au cours de la complexation comme des ligands tridentés avec une configuration *cis* entre le soufre du thioamide et l'azote de l'imine. L'octaèdre et le plan carré sont les géométries les plus fréquentes dans les complexes ainsi obtenus avec ce mode de coordination .

Les structures les plus décrites de ces complexes sont celles du cobalt (III) qui proviennent de l'oxydation de Co (II) au cours de la complexation. West et coll. [87-88] ont montré que, le plus souvent, ces complexes ont une formule générale de type $[CoL_2]^+$ dont les ligands sont tridentés avec une configuration *cis*. Le cobalt se trouve dans un environnement octaédrique. Les liaisons de coordination de chaque ligand appartiennent à un plan. Ces plans s'avèrent être plus ou moins perpendiculaires entre eux. La structure du complexe du cobalt de Co (III) avec la 2-pyridineformamide N(4)-méthylthiosemicarbazone est un bon exemple de ce mode de coordination (figure I-8).

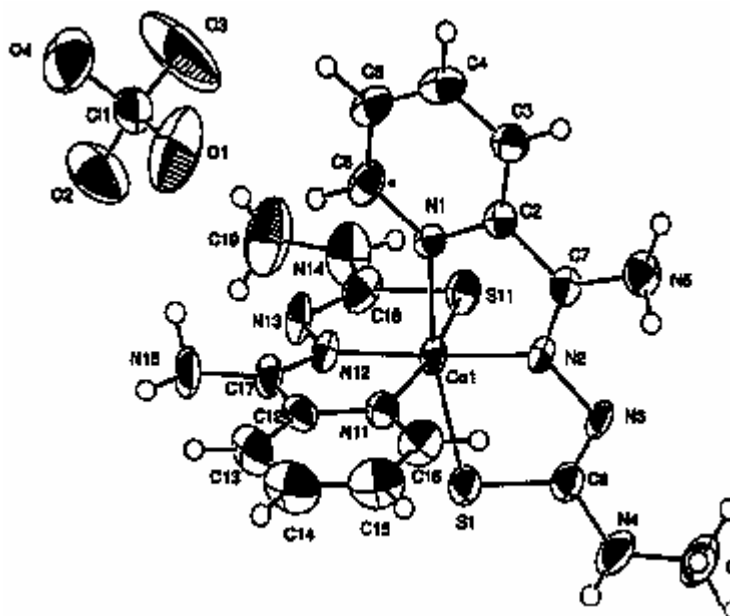


Figure I- 8 : Vue en perspective du complexe $[Co(Am4M)_2]ClO_4$.

Le même auteur a mis en évidence la structure d'un complexe du cobalt (II) [89]. Il s'agit d'un composé de type $[CoLCl_2]$ dont le ligand est le même que celui du Co (III) présenté à la figure précédente. Le polyèdre de coordination se présente alors sous la forme d'une pyramide à base carrée avec un atome de chlore appartenant à son axe principal et le second faisant partie des quatre atomes de la base.

VI. 3. 4. Complexe polynucléaire

Les travaux qui décrivent les complexes polynucléaires des thiosemicarbazones sont rares. Les plus fréquents sont des complexes dont le ligand est tridenté et déprotoné au niveau de l'azote de l'hydrazine.

Les complexes de cuivre (II) et de nickel (II) sont de type M_2L_2 . West et Coll. ont décrit un complexe binucléaire de ce type avec la 2-hydroxyacétophenone N(4)-diméthylthiosemicarbazone : $[Ni(ap4DM)_2]$, figure I-9 [90].

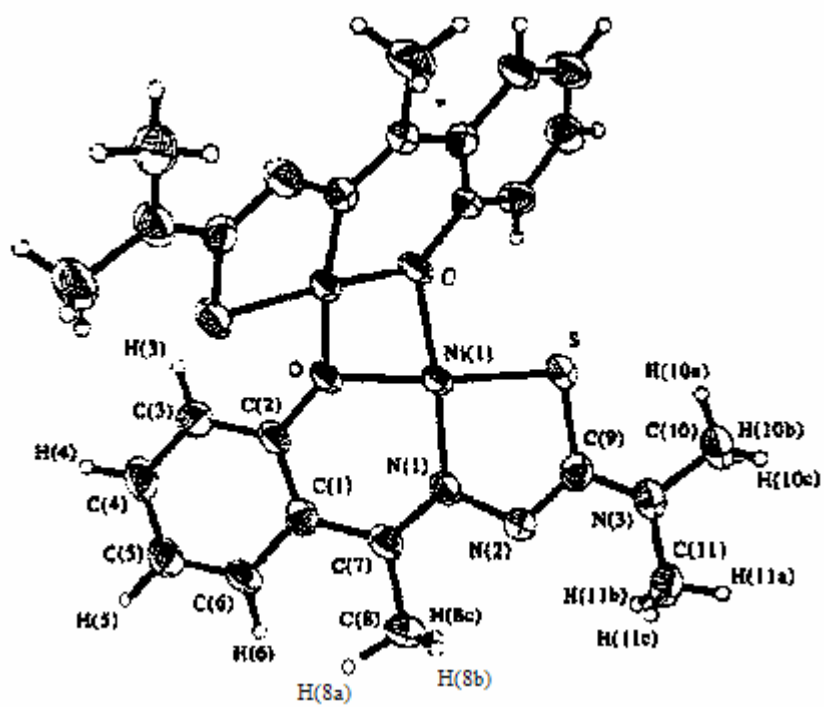


Figure I- 9 : Vue en perspective de [Ni(Ap4DM)]₂.

V. CONCLUSION

L'analyse des informations disponibles dans la littérature sur l'acide déhydroacétique, les bases de schiff, et les thiosemicarbazones hétérocycliques et leurs complexes, nous a montré que le comportement de ces composés vis à vis de la complexation est varié. Il dépend de la nature du métal et de celle du ligand du point de vue configuration, taille et nombre des atomes donneurs.

Nous avons pu aussi constater que beaucoup de publications portaient sur :

Les oximes, les bases de schiff, les thiosemicarbazones.

En revanche, nous avons recensé nettement moins de travaux relatifs aux bases de schiff, et les thiosemicarbazones hétérocycliques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Sato, T. Oda, K. Iwamoto, S. Fujii, *Heterocycles* **60** (2003) 899.
- [2] A. El Kihel, M. Benchidmi, E. Essassi, P. Bauchat, R. Danion-Bougot, *Synth. commun* **29** (1999) 2435.
- [3] D. Kumar, S.P. Singh, A. Martinez, A. Fruchier, J. Elguero, M. Martinezripoll, J.S. aaa Carrio, A. Virgili, *Tetrahedron* **51** (1995) 4891.
- [4] L. Somogyi, *Liebigs Ann.* **12** (1995) 721.
- [5] G.S.R. Reddy, N.R. Rao, *Indian J. Chem. B* **33** (1994) 113.
- [6] M.Z. Chalaca, J.D. Figueroa-Villar, J.A. Ellena, E.E. Castellano, *Inorg. Chim. Acta* **328** (2002) 45.
- [7] R.I. Kureshy, N.H. Khan, S.H.R. Abdi, P. Iyer, S.T. Patel, *Polyhedron* **18** (1999) 1773.
- [8] R.I. Kureshy, N.H. Khan, S.H.R. Abdi, P. Iyer, *J. Mol. Catal.* **124** (1997) 91.
- [9] P.V. Rao, A.V. Narasaiah, *Indian J. Chem. A* **42** (2003) 1896.
- [10] D.T. Puerta, S.M. Cohen, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 3423.
- [11] G. Battaini, E. Monzani, L. Casella, L.Santagostini, R. Pagliarin, *J. Biol. Inorg.Chem.***5** (2000) 262.
- [12] S.Thaisrivongs, D.L. Romero, R.A. Tommasi, M.N. Janakiraman, J.W. Strohbach, S.R. Turner, C. Biles, R.R. Morge, P.D. Johnson, P.A. Aristoff, P.K. Tomich, J.C. Lynn, M.M. Horng, K.T. Chong, R.R. Hinshaw, W.J. Howe, B.C. Finzel, K.D. Watenpugh, J. *Med. Chem.* **39** (1996) 4630.
- [13] O. Carugo, C. Bisi Castellani, M. Rizzi, *Polyhedron* **9** (1990) 2061.
- [14] B.A Bumin, J.A Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, (1992) p. 10997.
- [15] M.J. Plunkett, J.A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) p. 3306.
- [16] J.P. Mayer, J. Zhang, K. Bjergarde, D.M. Lenz, J.J. Gaudino,, *Tetrahedron Lett.* **37** (1997) p. 8081.
- [17] A. Ichihara, M. Miki, H. Tazaki, S. Sakamura, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) p. 1175.
- [18] T. Shimizu, S. Hiranuma, T. Watanabe, *Heterocycles* **36** (1993) p. 2445.
- [19] S. Omura, H. Nakagawa, H. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) p. 4386.
- [20] H. Tabuchi, T. Hamamoto, S. Shakyo, T. Tejima, A.Ichihara, *J. Org. Chem.* **59** (1994), 4749

- [21] R.L. Shone, J.R. Deason, J.R. M. Miyano, *J. Org. Chem.* **51** (1986), p. 268.
- [22] C. Rivera, E. Pineyro, F. Giral, *Experientia* **32** (1976), p. 1490.
- [23] M.S.R. Nair, S.T. Carey, *Mycologia* **71** (1979) p. 1089.
- [24] M. El Abbassi, B. Djerrari, E.M. Essassi, J. Fifani, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) p. 7069.
- [25] J.H. Bilieman, C.M. Smith ; *J. Amer. Chem.* **74.**, (1952). 3174
- [26] F. Arndt ; *Org. Synt.* **20**, (1940).
- [27] T. L. Gilchrist (*Heterocyclic Chemistry*) 1985 p296.
- [28] Feist ; *Ber.* **25**, (1892). p315
- [29] J.N. Collie, *J. Chem. Soc a* (1891), 609 ; *b* (1891), 59, 617 ; *c* (1891), 77, 973.
- [30] J.J. Habeeb, D.G. Tuck *Can. J. Chem.* **8**. (1982). 27.
- [31] T.A. Annan, C. Peppe and D.G. Tuck *Can. J. Chem.* **68**. (1990) 423.
- [32] J.H. Green, R. Kumar, N. Seudeal and D.G. Tuck *Inorg. Chem.* **28**. (1989) 123.
- [33] H.E. Mabrouk, A.A. EL-Asmy, T.Y. AL-Ansi et M. Mounir *Bull. Soc. Chim. Fr.* **128**, (1991) 309
- [34] C. Geloso, H.E. Mabrouk and D.G. Tuck *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **10** (1989) 1759
- [35] T.A. Annan, R. Kumar and D.G. Tuck *Inorg. Chem.* **29**. (1990) 2475.
- [36] Ana Brbot-Saranovic, Gordana Pavlovic, Visnja Vrdoljak, and Marina Cindric,
Croatica chemica Acta CCACAA **74(2)** (2001) 441-454
- [37] Tetsuro Shimo, mikio Yasutake, Teruo Shinmyozu, *Anal sci* **18** (2002).
- [38] M. Hamdi, V. Speziale, *J. Jaud Zeitschrift fur Kristallographie* **209**, (1998) 495-498.
- [39] L. Haintiger ; *Ber.* **18**, (1882) 152,
- [40] M. Conrad, M. Gutzeit; *Ber.* (1887).
- [41] A. Michelis, A. Holken; *Ann.* **133**, (1904) 245,
- [42] S. Iguchi; *Chem. Pharm. Bull. YOKYO* **12**, (1964) 318,
- [43] J.D. Edwards, *J. Chem. Soc.* **12**, (1964) 5200,
- [44] D. A. Evans, M. M. Faul, M. T. Bilodeau, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 6744

- [45] Zhenlan Quan , Shenhao Chen , YingLi and Xuegui Cui ; Corrosion Science. **44** ,(2002) 703-715.
- [46] C. Piguet , E. Rivara –Minten ,G. Bernardinelli , J.-C. Bunzli ,G. Hopfgartner , J. Chem . Soc . Dalton Trans . (1997) 421
- [47] West , D . X . ; Liberta , E . ; Padhye , S . B . ; Chikate , R . C . ; Sonawane , P . B . ; Kumbar , A . S . ; Yeranda , R . S . Coord . Chem . Rev . **49** (1993) , 123 ,
- [48] M.I. Fernandez, M. Fondo, A.M. Garcia-Deibe, B. Fernandez and M.J. Rodriguez
Trans. Met. Chem. **27**: 2002. 416–422,
- [49] L. Que Jr. (ed.), Metal Cluster in Proteins, ASC Symposium Series, Vol. 372, Washington, DC, (1988).
- [50] D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller and F. Palacio (eds.), Magnetic Molecular Material, NATO ASI Series E198 Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1991; (b) O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH, New York, 1993; (c) O. Kahn (eds.), Magnetism: A Supramolecular Function, NATO ASI Series, C484, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1996.
- [51] F. Tuna, L. Luminata, E. Riviere and M.-L. Boillot, Polyhedron, **19**, (2000) 1643.
- [52] Marina Cindrić, Višnja Vrdoljak, Tanja Kajfež Novak, Journal of Molecular Structure **701** (2004) 111–118
- [53] A. Brbot-Saranovic, B. Katusin-Razem, I. Susnik, Heterocycles **29** (1989) 1559.
- [54] A. Brbot-Saranovic, G. Pavlovic, M. Cindric, Struct. Chem. **11** (2000) 65.
- [55] A. Brbot-Saranovic, G. Pavlovic, V. Vrdoljak, M. Cindric, Croat. Chem. Acta **74** (2001) 441.
- [56] B.C. Maiti, S.K. Maitra, Indian J. Chem. B **37** (1998) 710.
- [57] J.W. Smith, « The chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond » ed. S. Patai. Interscience. Publ. (1970) p 239.
- [58] D. Chattopadhyay, S.K. Mazumdar, T. Banerjee, W.S. Sheldrick, Acta Crystallogr. **C45**, (1989) 314.
- [59] J.N. Brown, K.C. Agrawal, Acta Crystallogr. B, **34** (1978) 2038.
- [60] H. Beraldo, R. Lima, L.R. Teixeira, A. A. Moura, D.X. West, J. Mol. Struct., **559** (2001) 99.
- [61] A. Castiñeiras, E. Bermejo, L.J. Ackerman, h Beraldo, j. Valdés-Martinez, S. Hernandez-Ortega, D.X. West, J. Mol. Struct., **510** (1999) 157.
- [62] I.C. Mendes, L.R. Teixeira, R. Lima, H. Beraldo, N. L. Speziali, D.X. West, J. Mol. Struct., **559** (2001) 355.

- [63] H. Beraldo, R. Lima, L.R. Teixeira, A. A. Moura, D.X. West, *J. Mol. Struct.*, **553** (2000) 43
- [64] P.P.T. Sah, T.C. Daniels, *Rec. Trav. Chim.*, **69** (1950) 1545.
- [65] G.Domagk, R. Behnich, F.Mietzsch, S Schmidt, *Naturwissenschaften*, **33** (1946) 315.
- [66] D. Hamer, J. Berstein, R. Donovanick, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **73** (1950) 275.
- [67] D.J. Bauer, P.W. Salder. *Brit. J. Pharmacol. Chemother.*, **15** (1960) 101.
- [68] M. Campana, Thèse de doctorat de l'université Paris 7, (1991).
- [69] R.Behnisch, F. Mietzsch, H. Schmidt, *Am. Rev. Tuberc*, **61** (1950) 1.
- [70] L.Donovick, *J. Bact.*, **59** (1950) 667.
- [71] D.L. Klayman, J.F. Scovil, J. Bartisivich, J. Bruce, S.P. Massie, S.D. Grant, A. Gonzalez, *Eur. J. Med. Chem.*, **19** (1984) 49.
- [72] K.C. Agrawal, J.B Schenkman, H. Denk, P.D. E.C. Mooney, I. Wodinsky, A.C. Sartortellic, *Cancer Research*, **37** (1977) 1692.
- [73] F.A. French, E.J. Blanz, *J. Med. Chemistry*, **9** (1966) 585.
- [74] D. Wu, C. He, c. Duan et X.You, *Acta Crystallogr. C***56**, (2000) 1336.
- [75] Y.F. Barakat, A.M. Hassan, A.M. Baraka, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik and Werkstofftechnik*, **31** (2000) 175.
- [76] F.Fujikawa, *J. Pharm. Soc. Japan*, **74** (1954) 884.
- [77] M. Manowitz, M. Walter, *J. Pharm. Sci.*, **54** (1965) 650.
- [78] H.R. Wilson, G.R. Revancar, R.L. Toman, *J. Med. Chem.*, **17** (1974) 760.
- [79] A. Mignot, M. Miocque, P. Binet, J.R. Rapin, P.Rinjard, M.Roux, M.J. Cals, J.C. Ekindjian, *Eur. Med. Chem.*, **15** (1980) 33.
- [80] M. G. M. Campbell, *Coord. Chem. Rev.*, **15** (1975) 279.
- [81] P. Damiano, G. Gasparri Fava, M. Nardelli, P. Sgrabotto, *Acta Crstallogr. B*, **25** (1969) 343.
- [82] G.D. andreetti, P. Damiano, G. Fava, M. Nardelli, P. Sgarbotto, *Acta Crystallogr. B*, **26** (1970) 1005.
- [83] C. Bellitto, A.AC. Tomlinson, C. Furiani, G. Munno, *Inorg. Chim. Acta*, **27** (1978) 269.
- [84] Y. Tian, C. Duan, C. Zhao, X. You, *Inorg. Chem.*, **36** (1997) 1247.
- [85] M.B. Ferrari, S.Capacchi, G. Reffo, G. Pelosi, P. Tarasconi, R. Albertini, S. Pinelli, P. Lunghi, *J. Inorg. Biochem.*, **81** (2000) 89.
- [86] M.B. Ferrari, S. Capacchi, F. Bisceglie, G Pelosi, P. Tarasconi, *Inorg. Chim. Acta*, **312** (2001) 81.
- [87] D.X. West M.A. Lockwood, *Transition Met. Chem.*, **22** (1997) 447.

- [88] D.X. West , J. K. Swearingen, J. Valdés-Martinez , S. Hernandez-Ortega, A. K. El-Sawaf, F. Van . Meurs, A. Castineiras, I. Garcia, E. Bermejo, Polyhedron, **18** (1999) 2919.
- [89] D. X. West, Y. Yang, T.L. Klein, K.I. Goldberg, A.E. Liberta, J. Valdas-Martinez, S. Hernandez-Ortega, Polyhedron, **14** (1995) 3051.
- [90] K. Dey, D. Bandyopadhyay, Ind.J. Chem. **31A** (1992) 34.

Chapitre II

Synthèse, caractérisation structurale et analytique de complexes dérivés de l'acide déhydroacétique

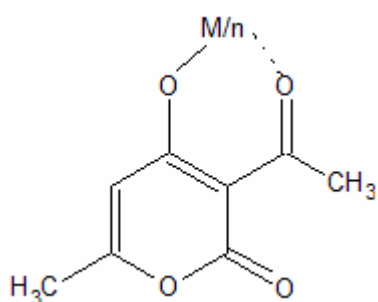
I. INTRODUCTION

Malgré de nombreux essais, il ne fut pas possible de faire croître des monocristaux pour tous les complexes synthétisés. Cependant, le fait d'obtenir au moins quatre monocristaux de quelques complexes, nous a permis de déterminer leur structure moléculaire par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre, nous avons pu ainsi connaître, sans ambiguïté pour ces composés, la géométrie de leurs structures moléculaires et la structure du ligand après la complexation, ainsi que la nature des atomes coordinateurs (l'oxygène de la fonction hydroxyle, l'oxygène du groupement acétyle, l'oxygène de la lactone, et l'oxygène du pyrone).

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons la résolution structurale pour quatre complexes de l'acide déhydroacétique ayant donné des monocristaux. Les résultats obtenus nous permettent d'appuyer les propositions structurales, des autres complexes étudiés par les techniques spectroscopiques.

II. SYNTHESE DES COMPLEXES

Sauf indication contraire, les réactions de complexations sont réalisées dans l'éthanol absolu. Après précipitation, les complexes sont isolés par filtration sous vide, lavés avec un peu d'éthanol. (Les synthèses ont été réalisées en atmosphère non contrôlée [1]).



1	M = Cu, n=2
2	M = Co, n=2
3	M = Ni, n=2
4	M = Zn, n=2
5	M = Cd, n=2
6	M = Cr, n=3

Schéma II-1 : Structure générale des complexes de l'acide déhydroacétique.

II. 1. Synthèse du complexe de cuivre

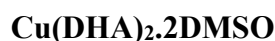
Une masse de (0.79 g ; 4 mmol) d'acétate de cuivre (II), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est dissoute dans 10 ml d'éthanol. A cette solution est additionnée une solution d'acide déhydroacétique (1.375 g ; 8 mmol) dans 20 ml d'éthanol sous agitation et reflux. Le complexe précipite quelques minutes après, sous forme de poudre bleue, il est filtré lavé avec un peu d'éthanol et séché pour donner 1.99 g. le rendement est de 69.5 %. (le même résultat a été obtenu avec $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour donner un rendement de 65%). Après recristallisation ce complexe donne deux types de monocristaux :

Bis[3-acetyl-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)dionato]bis(diméthylformamide) Cu(II)



Ce complexe est obtenu sous forme de monocristaux parallélépipédiques de couleur bleue par évaporation lente d'une solution du complexe de cuivre, dans 10 ml de diméthylformamide.

Bis[3-acetyl-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)dionato]bis(diméthylsulfoxyde) Cu(II) [2]



Une quantité du complexe de cuivre est préalablement dissoute dans du DMSO, après quelques semaines, des cristaux sous forme de plaquettes de couleur bleue se sont formés.

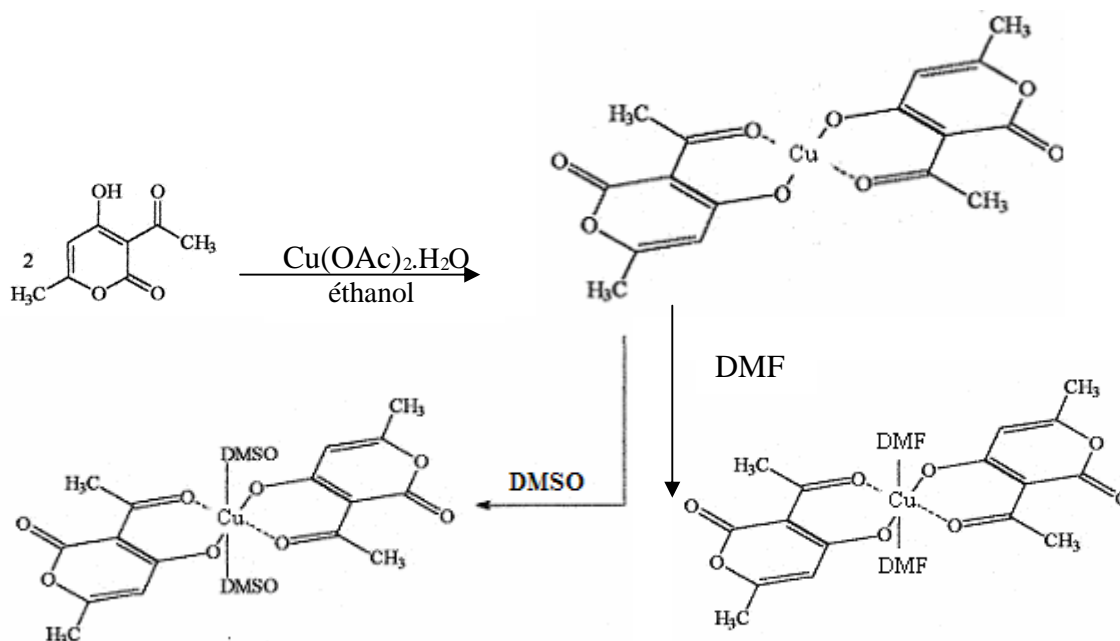


Schéma II-2 : Formation des complexes de cuivre.

II. 2. Synthèse du complexe de cobalt

Du chlorure de cobalt hexahydraté $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.15 g ; 4.85 mmol) est dissous dans 20 ml d'éthanol. A cette solution sont additionnés 20 ml d'une solution d'acide déhydroacétique (1.635 g , 9.7 mmol dans l'éthanol). le complexe précipite après 1h 30mn d'agitation sous forme de poudre rose.

Des monocristaux de couleur rose de forme cubique ont été obtenus par évaporation lente à température ambiante après cinq semaines, d'une quantité du complexe de cobalt dissoute dans 15 ml de diméthylformamide :

Bis[3-acetyl-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)dionato]bis(diméthyl formamide) Co(II)

$\text{Co}(\text{DHA})_2 \cdot 2\text{DMF}$

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{CoN}_2\text{O}_{10}$.

II. 3. Synthèse du complexe de nickel

Une masse de (1.512 g, 9 mmol) du DHA est dissoute dans 15 ml d'éthanol ; on lui ajoute une solution de chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (1.6 g, 4.5 mmol), on laisse l'ensemble sous agitation magnétique, le complexe précipite après 4 heures, sous forme de poudre verte.

La recristallisation du complexe du nickel dans le DMF, donne des monocristaux de forme d'aiguilles de couleur verte par évaporation lente à température ambiante, après une semaine :

Bis[3-acetyl-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)dionato]bis(diméthyl formamide) Ni(II)

$\text{Ni}(\text{DHA})_2 \cdot 2\text{DMF}$

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{NiN}_2\text{O}_{10}$.

II. 4. Synthèse du complexe de zinc

Ce complexe est obtenu par l'addition d'une solution d'acide déhydroacétique (1.13 g, 6.7 mmol dans 20 ml d'éthanol) à une solution du sel métallique $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.74 g, 3.36 mmol dans 20 ml d'éthanol) sous agitation et à reflux pendant 6 heures. Après refroidissement une poudre blanche se forme, lavée et séchée, pour donner 1.38 g du complexe.

II. 5. Synthèse du complexe de cadmium

Une masse de (1.93 g , 2.5 mmol) de sulfate de cadmium hydraté ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$) est dissoute dans 20 ml d'éthanol est ajouté à une solution d'acide déhydroacétique (0.95 g ; 5 mmol dans 20 ml d'éthanol). Le complexe précipite immédiatement sous forme de poudre blanche brillante ; le complexe alors est filtré puis lavé plusieurs fois avec l'éthanol, le rendement est de 77% .

II-6 Synthèse du complexe de Manganèse

A une quantité d'acide déhydroacétique préalablement dissoute dans l'éthanol est rajoutée au chlorure de manganèse ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dissout également dans un peu d'éthanol avec une stœchiométrie 2 : 1, la solution est laissée sous agitation après 8h le complexe se dépose sous forme de poudre jaune (1.418 g).

II-7 Synthèse du complexe de chrome

On porte sous agitation magnétique pendant 20h un mélange de chlorure de chrome hexahydraté $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.5 g, 5.5 mmol), et une solution d'acide déhydroacétique (2.27 g, 13.5 mmol) dans 40 ml d'éthanol, après le mélange est refroidi a température ambiante pour donner 1.25 g du complexe.

Le tableau I-1 rassemble les données analytiques de ces complexes.

Composé	Couleur	Rdt %	T _f (°C)	Analyse élémentaire	
				Trouvée (calculée)	
				C (%)	H (%)
DHA	Jaune	-	109-111	-	-
<i>Cu(DHA)</i> ₂	Bleu	69	320d	48.3(48.3)	3.7(3.6)
<i>Co(DHA)</i> ₂ .2 H ₂ O	Rose	81	260d	44.88(44.54)	3.90(3.71)
<i>Ni(DHA)</i> ₂ .	Vert	72	243d	44.8(44.30)	4.41(4.2)
<i>Zn(DHA)</i> ₂ .2H ₂ O	Blanc	91	178d	44.0(43.89)	3.22(3.65)
<i>Cd(DHA)</i> ₂ .2H ₂ O	Blanc	79	174d	40.01(39.63)	3.76(3.30)
<i>Mn(DHA)</i> ₂ .2H ₂ O	Jaune	43	270d	44.55(44.96)	3.99(3.74)
<i>Cr(DHA)</i> ₃ .H ₂ O	Violet	41	244d	50.66(50.17)	3.98(3.65)

Tableau I-1 : Données analytiques des complexes avec l'acide déhydroacétique.

d = décomposition

III. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPLEXE $\text{Cu}(\text{DHA})_2 \cdot 2\text{DMF}$.

Enregistrement des intensités :

La collection des données a été réalisée à température ambiante sur diffractomètre à géométrie Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation K_α de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) dans un domaine angulaire en θ allant de 2.18° à 30.08° sur un monocristal de dimensions $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau II-2.

Résolution et affinement de la structure

La structure a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction du complexe à l'aide du logiciel WinGX [3], ou le modèle structural a été proposé par les méthodes directes à l'aide du programme Sir (Semi Invariants Représentation) [4].

Tous les atomes d'hydrogène ont été placés par calcul géométrique.

Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique anisotropes, distances interatomiques et angles de liaisons sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 (Annexe I).

La représentation en perspective du complexe $[\text{Cu}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$ avec la numérotation des atomes est donnée à la figure II-1.

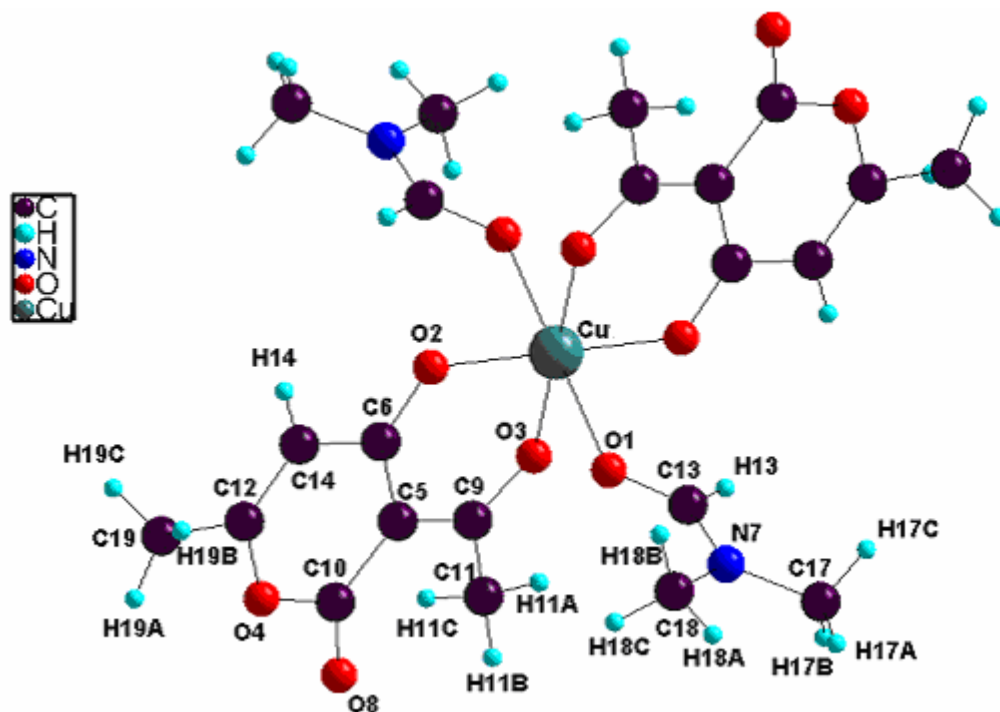


Figure II-1 : Vue en perspective du complexe de $[\text{Cu}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$.

Données cristallographique et physiques

Composé	[Cu(DHA) ₂].2DMF
Formule brute	C ₂₂ H ₂₈ CuN ₂ O ₁₀
Masse molaire: g.mol ⁻¹	544
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	P-1
a ; Å	7.689(5)
b ; Å	8.541(5)
c ; Å	9.386(5)
α ; deg	84.870(5)
β ; deg	86.964(5)
γ ; deg	78.852(5)
V ; Å ³	601.9(6)
Z	2
Densité calculée; g.cm ⁻³	1.501
Dimensions du cristal ; mm	0,10x0,10x0,10
Coefficient d'absorption (Mo Kα) ; mm ⁻¹	0.966

Conditions d'enregistrement des intensités diffractées

Radiation	Mo Kα
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω scan
Limites des h k l	-10 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 11 -13 ≤ l ≤ 13
limites d'enregistrement en θ ; degré	2,18/30.08

Condition pour les affinements structuraux

Nombre de réflexions enregistrées	
Avec I > 3σ(I)	3021
Nombre de variables	161
R	0.0457
Rw	0,1313
Premier pic de densité électronique	
Résiduelle, e ⁻ Å ⁻³	0.087 et -0.575
G.O.F	1.078

Tableau II-2 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le complexe [Cu(DHA)₂].2DMF.

Description structurale

Le cristal de $[\text{Cu}(\text{DHA})_2]2\text{DMF}$ est triclinique. Son groupe d'espace est P-1 et il y a un nombre de motifs par maille ($Z=2$). Sa structure est centrosymétrique, elle est constituée par une molécule neutre de $[\text{Cu}(\text{DHA})_2]2\text{DMF}$, les deux molécules de diméthylformamide provenant du solvant. Le cuivre est situé sur le centre de symétrie. Ce type de complexe qui cristallise avec des molécules de solvant est observé dans d'autres complexes de thiosemicarbazones tels que $[\text{Cd}(\text{Am4DH})\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5] et $[\text{Ni}(\text{aqtsc})_2] \cdot 2\text{DMF}$ [6] où Am4DH est la thiosemicarbasone du 2-pyridineformamide et aqtsc est la thiosemicarbasone de l'acénaphthenequinone.

Polyèdre de coordination

Dans le complexe $[\text{Cu}(\text{DHA})_2]2\text{DMF}$ le cuivre est hexacoordonné, la coordination est effectuée entre les deux ligands de l'acide déhydroacétique et le métal à travers l'oxygène de la fonction hydroxyle, et l'oxygène du groupement acétyle de chaque ligand, plus les deux oxygène des deux molécules du solvant : le diméthylformamide. Ceci donne lieu à un octaèdre de coordination quasi-parfait (Tableau 4 annexe I).

Les atomes d'oxygène sont disposés de la manière suivante :

- Les quatre atomes, 2O(2), et 2O(3) forment le plan équatorial de l'octaèdre.
- Les deux autres atomes 2O(1) (du solvant) sont en position axial.

Les distances des liaisons $\text{Cu-O}(1) = 2.446(16)\text{Å}$, $\text{Cu-O}(2) = 1.9175(16)\text{Å}$, et $\text{Cu-O}(3) = 1.9361(17)\text{Å}$ concordent avec les distances de ces mêmes liaisons dans les complexes de cuivre (II) décrits récemment par Hong Liang et coll [7], et Wen-Xing Zhang et coll [8]. Dans le complexe $[\text{Cu}(\text{DHA})_2]2\text{DMF}$ le ligand est bidenté ; les deux centres donneurs sont du même côté figure II-1.

On remarque également la déprotonation de l'hydrogène de l'hydroxyle des deux ligands du DHA.

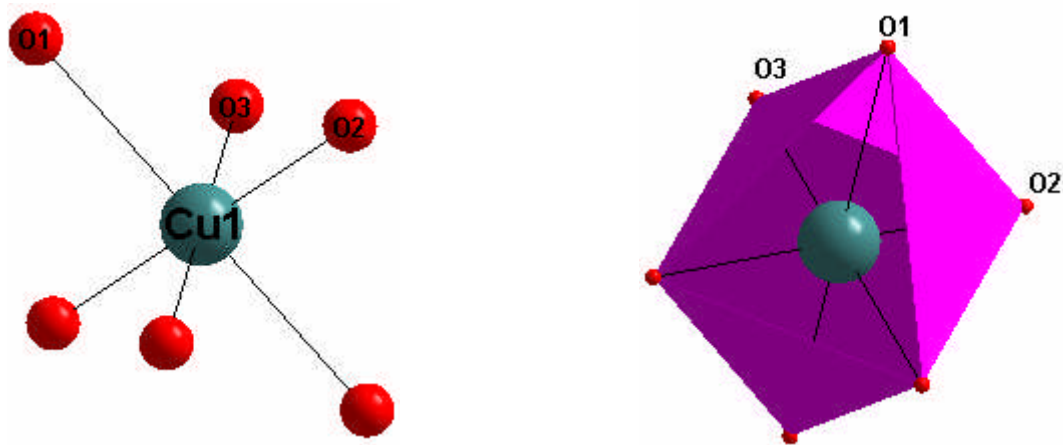


Figure II-2 : Environnement de l'atome de cuivre dans la structure.

Géométrie du complexe

Dans ce complexe les deux cycles de l'acide déhydroacétique et l'atome de cuivre forment le plan principal de la molécule. Les deux cycles sont en position *trans* par rapport au plan équatorial, les molécules du solvant sont de part et d'autre du plan principal (figure II-2).

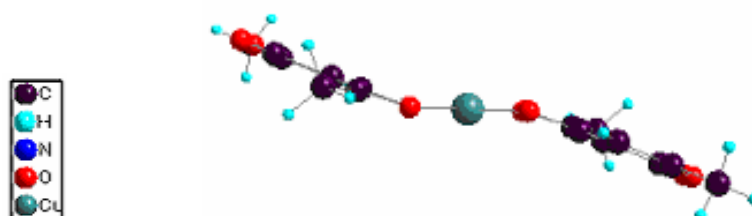


Figure II-3 : Plan principal de la molécule du complexe $[\text{Cu}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$.

Réseau cristallin

Les molécules de $[\text{Cu}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$ sont empilées de telle sorte que leurs plans principales soient parallèles les uns par rapport aux autres, selon la direction de l'axe *b* à $y = 0$ et $y = 1$, de façon à ce que les atomes de cuivre occupent les nœuds de la maille, les molécules de diméthylformamid occupent l'espace libre entre les plans (figure II-4).

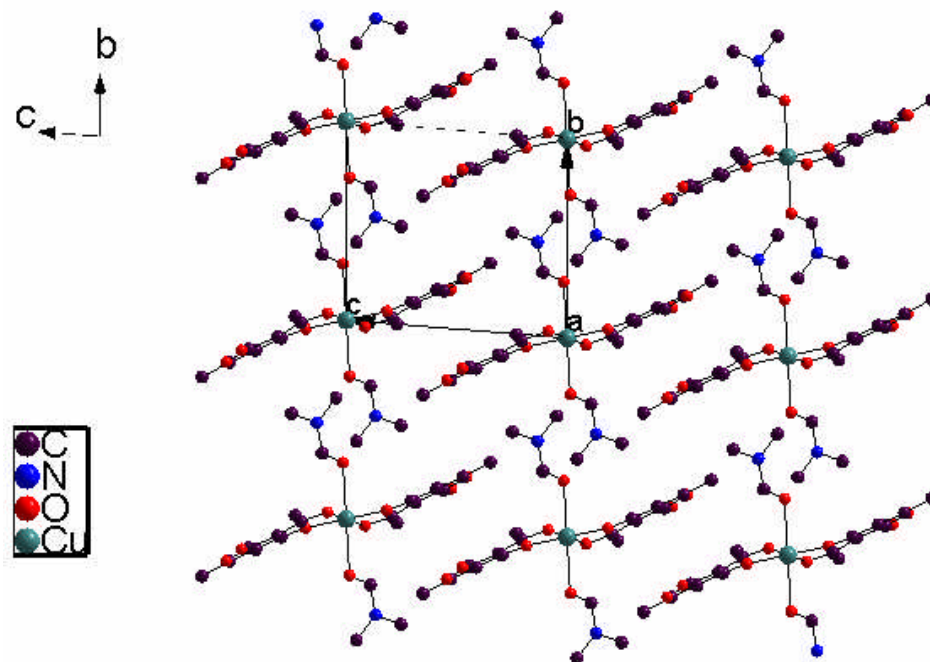


Figure II-4 : Projection de $[\text{Cu}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$ sur le plan (100).

La figure (II-5) montre une vue en perspective de l'empilement des octaèdres de CuO_6 du complexe $[\text{Cu}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$ dans le cristal.

La cohésion cristalline et la stabilité de la structure sont assurées essentiellement par les molécules de DMF qui servent de lien entre les molécules du complexe entre : H1A et O1 et entre H17C et O4 en formant un enchaînement tridimensionnel. (figure II-6, Tableau II-3).

<i>Liaison hydrogène</i>	<i>Distance* (Å)</i>	<i>Angle (°)</i>	<i>Position des atomes non hydrogène</i>	
C18 – H18B....O1	2.574	149.30	C18 (-x, -1-y, -z)	O1 (x, y, z)
C17-H17C....O4	2.524	144.03	C17 (x, y, 1+z)	O4 (x, y, z)

Tableau II-3 : paramètres des liaisons hydrogène dans $[\text{Cu}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$.

*distance entre l'atome donneur et l'hydrogène.

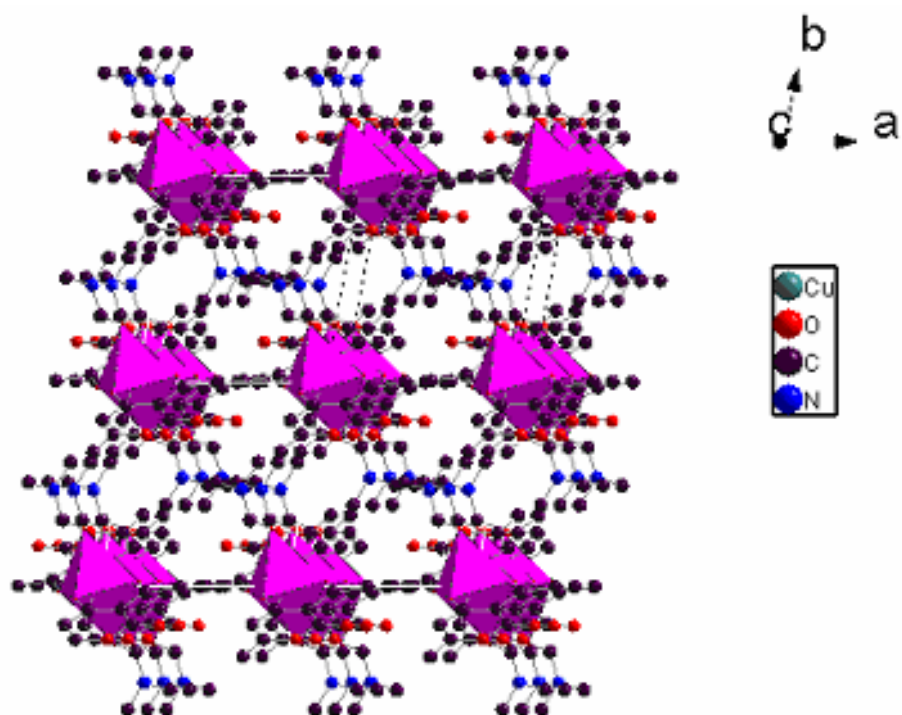


Figure II-5 : Enchaînement des octaèdres CuO_6 dans la structure de $[\text{Cu}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$.

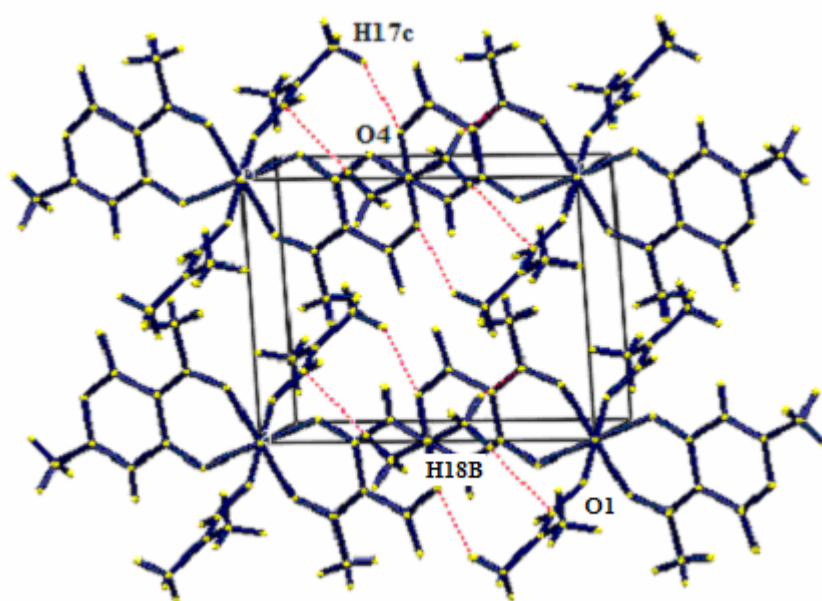


Figure II-6 : Répartition des liaisons hydrogène dans le réseau cristallin de $[\text{Cu}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$.

IV. CARACTERISATION PAR DIFFRACTION RX DE $\text{Cu}(\text{DHA})_2 \cdot 2\text{DMSO}$:

Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées ont été collectées à 293 K° sur diffractomètre à géométrie Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, muni d'une anticathode en molybdène ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage $\omega/2\theta$. dans un domaine angulaire en θ allant de 2,11° à 30.05° sur un monocristal de dimensions 0.1x0.1x0.1 mm³. Les résultats de l'affinement ainsi que les données cristallographiques et physiques sont rassemblés dans le tableau II-4.

Résolution et affinement de la structure :

La structure a été résolue par les méthodes directes au moyen du programme SHELXS-97 [9], Après une série d'affinement par la méthode des moindres carrés grâce au programme SHELXL-97 [10], une Fourier différence ne révèle aucun pic significatif ($\Delta\rho_{\text{max}} = 0.586 \text{ e \AA}^{-3}$). Les atomes d'hydrogène ont été placés par calcul géométrique.

Les positions atomiques, facteurs d'agitation thermique, distances inter-atomiques et angles de liaisons sont donnés dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 de l'annexe II.

La figure II-7 montre la structure cristalline en perspective avec la numérotation des atomes.

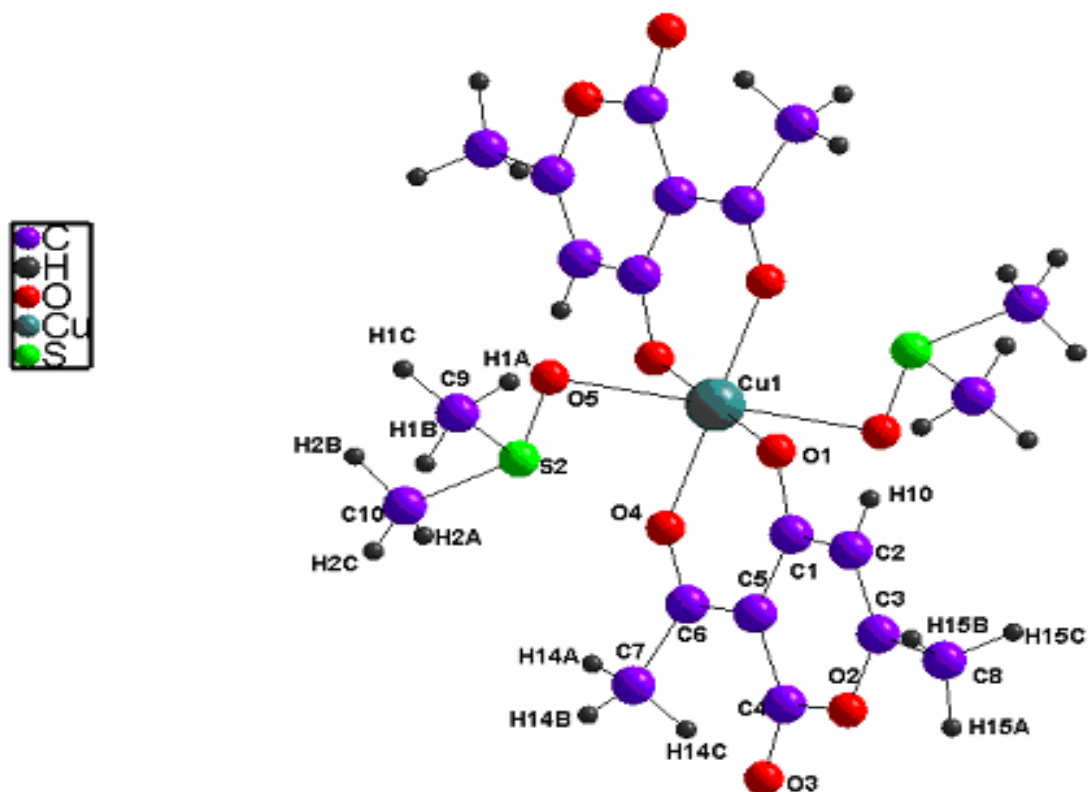


Figure II-7 : Vue en perspective du complexe de $[\text{Cu}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMSO}$

Données cristallographique et physiques

Composé	[Cu(DHA) ₂].2DMSO
Formule brute	C ₂₀ H ₂₆ CuO ₁₀ S ₂
Masse molaire: g.mol ⁻¹	554.06
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
a ; Å	11.580(5)
b ; Å	6.320(5)
c ; Å	16.402(5)
α ; deg	90
β ; deg	92.269(5)
γ ; deg	90
V ; Å ³	1201.1(11)
Z	2
Densité calculée; g.cm ⁻³	1.532
Dimensions du cristal ; mm	0,10x0,10x0,1
Coefficient d'absorption (Mo Kα) ; mm ⁻¹	1.135

Conditions d'enregistrement des intensités diffractées

Radiation	Mo Kα
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω scan
Limites des h k l	-13 ≤ h ≤ 16 -6 ≤ k ≤ 8 -22 ≤ l ≤ 23
limites d'enregistrement en Θ ; deg	2,11/30.05

Condition pour les affinements structuraux

Nombre de réflexions enregistrées	
Avec I > 3σ(I)	2681
Nombre de variables	152
R	0.0390
Rw	0,1095
Premier pic de densité électronique	
Résiduelle, e ⁻ Å ⁻³	0.586 et -0.410
G.O.F	1.002

Tableau II-4 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le complexe [Cu(DHA)₂].2DMSO.

Description structurale

Le complexe de $\text{Cu}(\text{DHA})_2 \cdot 2\text{DMSO}$ cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/n$ et $Z = 4$ motifs par maille. La structure est centrosymétrique et constituée de molécules neutres de $[\text{Cu}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMSO}$. Dans ce complexe, le ligand est neutre et bidenté (figure II-7).

Polyèdre de coordination

L'unité asymétrique de ce complexe est constituée d'un cation métallique, d'un ligand organique de l'acide déhydroacétique et d'une molécule de diméthylsulfoxyde (DMSO).

Le cation métallique présente une géométrie octaédrique de type MO_6 , mettant en jeu quatre atomes d'oxygène issue des deux ligands du DHA formant le plan équatorial et deux atomes d'oxygène provenant des molécules du solvant DMSO en position axiale, présentant une très grande régularité et forment des octaèdres quasi-parfaits (Tableau 4 annexe II).

Les distances $\text{Cu-O1} = 1.9088(16)$, $\text{Cu-O4} = 1.9510(14)$, et $\text{Cu-O5} = 2.4635(14)$ sont en accord avec ces mêmes distances dans le composé Diaquabis(diméthylsulfoxyde)bis(2,4-dinitrobenzoato) cuivre (II) [11].

Géométrie du complexe

Les deux cycles du DHA, avec le cuivre, forment un seul plan qui est considéré comme le plan principal de la molécule. Les deux cycles de l'acide déhydroacétique présentent une légère déviation à ce plan et apparaissent de part et d'autre de celui-ci formant un angle de 10.32° Avec le plan du complexe (figure II-8).

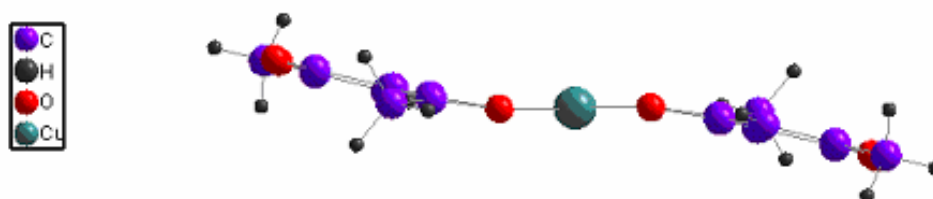


Figure II-8 : Plan principal de la molécule du complexe $[\text{Cu}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMSO}$.

Réseau cristallin

L'organisation géométrique de la structure de $\text{Cu}(\text{DHA})_2 \cdot 2\text{DMSO}$ peu être décrite par un enchaînement ordonné selon les trois directions de l'espace. La représentation en perspective du contenu de la maille montre la disposition dans l'espace des molécules occupant des positions spéciales figure (II-9).

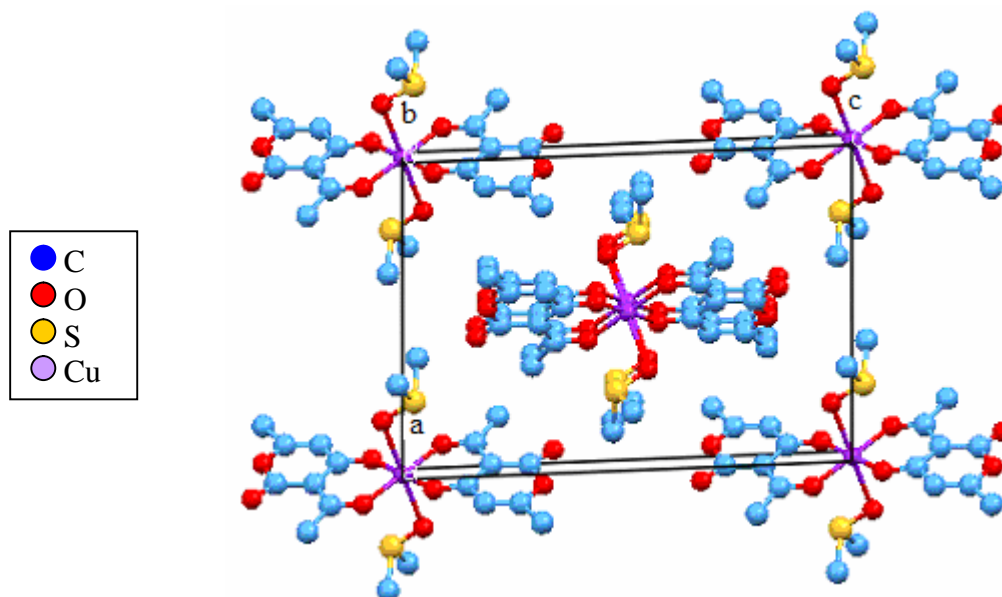


Figure II-9 : Vue en Perspective du contenu de la maille suivant l'axe b.

La figure (II-9) montre une légère perspective selon le plan (a,c), on distingue un agencement de l'entité $\text{Cu}(\text{DHA})_2 \cdot 2\text{DMSO}$ selon deux couches distinctes situées respectivement à $y = 0$ et $y = 1/2$, parallèles au plan (a,c), qui se déploient en zigzag le long de l'axe b ; ces dernières se déduisent l'une de l'autre par les deux opérations de symétrie relativement aux éléments de symétrie du groupe d'espace $P 2_1/n$.

La projection sur le plan (010) figure II-10 montre la distribution des octaèdres des entités $[\text{Cu}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMSO}$, cette disposition est assurée par des liaisons hydrogène intramoléculaires reliant ces entités.

Les molécules de diméthylsulfoxyde (DMSO) servent de liens entre les molécules de $\text{Cu}(\text{DHA})_2 \cdot 2\text{DMSO}$ à travers des liaisons hydrogène afin d'assurer la cohésion du cristal, en formant un enchaînement tridimensionnel (figure II-11). Les paramètres de ces liaisons sont présentés dans le tableau II-5.

<i>Liaison hydrogène</i>	<i>Distance* (Å)</i>	<i>Angle (°)</i>	<i>Position des atomes non hydrogène</i>	
C9 – H1A....O1	2.558	170.40	C9 (1-x,1-y,1-z)	O1 (x, y, z)
C2 – H10....O5	2.530	157.99	C2 (1-x,1-y,1-z)	O5 (x, y, z)
C10– H2c....O3	2.536	9.23	C10 (1-x,-y,1-z)	O3 (1/2+x,-1/2+ y,-1/2+ z)
C9 – H1B....O3	2.513	23.98	C9 (1-x,-y,1-z)	O3 (1/2+x,-1/2+ y,-1/2+ z)

Tableau II-5 : paramètres des liaisons hydrogènes dans [Cu(DHA)₂].2DMSO.

**distance entre l'atome donneur et l'hydrogène.*

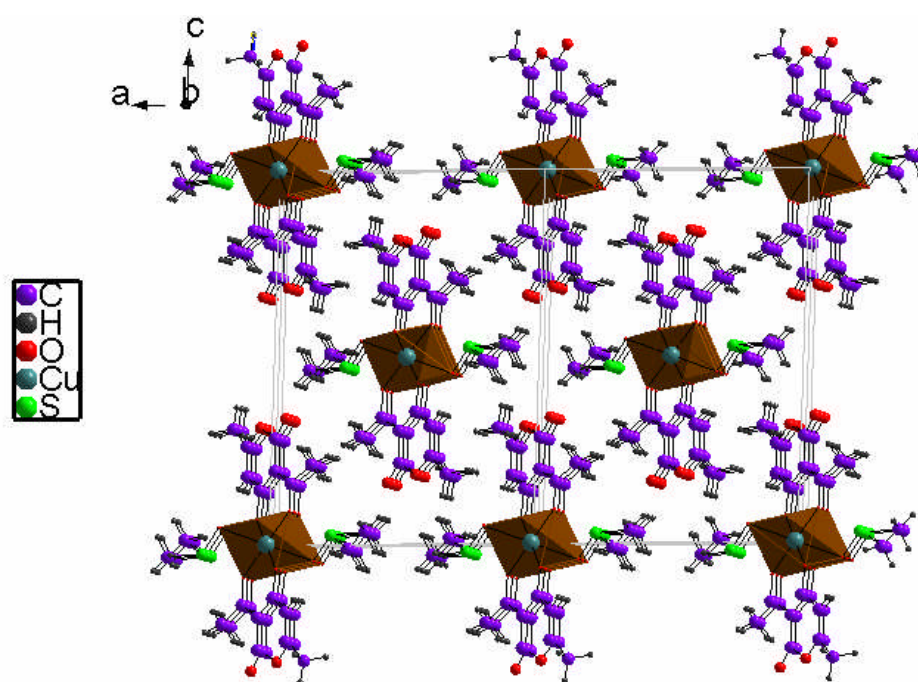


Figure II-10 : Projection de $[\text{Cu}(\text{DHA})_2]\cdot 2\text{DMSO}$ sur le plan (010).

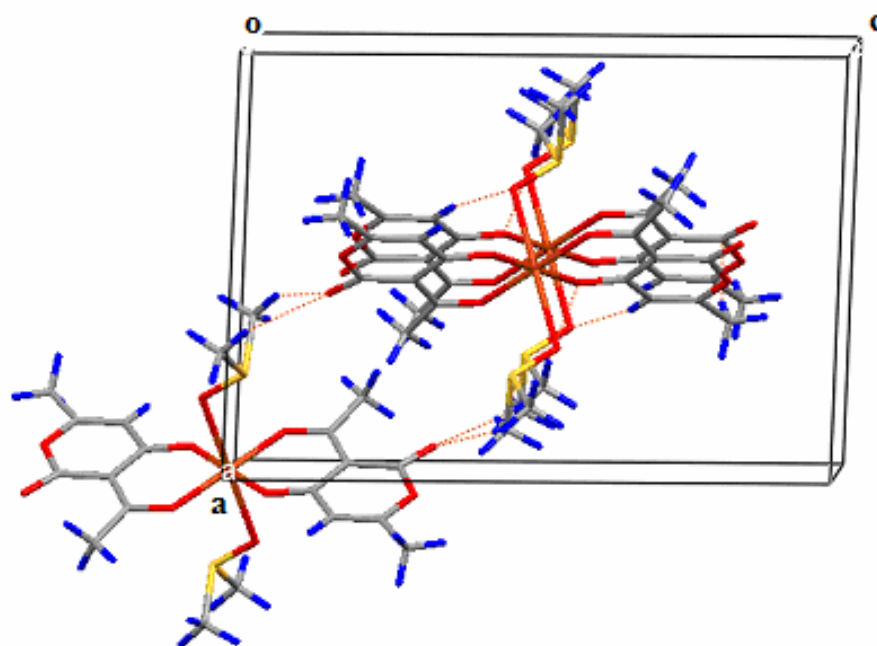


Figure II-11 : Répartition des liaisons hydrogène dans le réseau cristallin de $[\text{Cu}(\text{DHA})_2]\cdot 2\text{DMSO}$.

V. ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE $[\text{Co}(\text{DHA})_2]\cdot 2\text{DMF}$

Les caractéristiques cristallographiques ainsi que les conditions relatives à l'enregistrement sont indiquées dans le tableau II-6. Tous les atomes non hydrogène sont affinés d'une façon anisotrope.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotropes, les distances interatomiques et angles de liaisons sont présentés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3, et 4 de l'annexe III.

La structure cristalline en perspective avec la numérotation des atomes est représentée à la figure II-12.

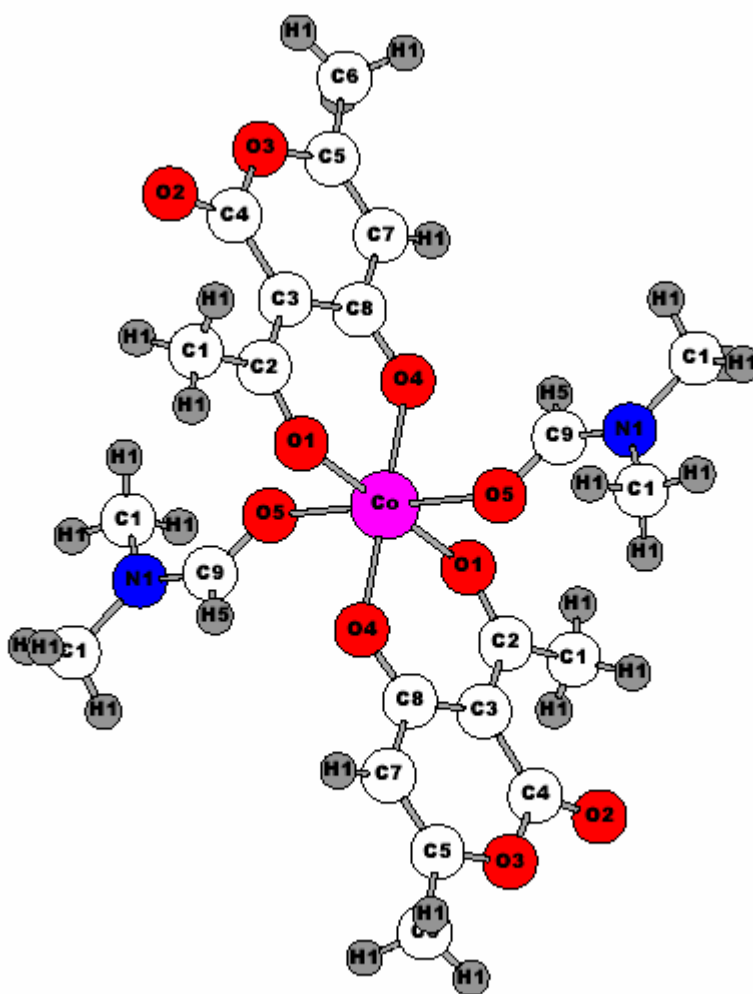


Figure II-12 : Vue en perspective du complexe de $[\text{Co}(\text{DHA})_2]\cdot 2\text{DMF}$.

Données cristallographique et physiques

Composé	[Co(DHA) ₂].2DMF
Formule brute	C ₂₂ H ₂₈ CoN ₂ O ₁₀
Masse molaire: g.mol ⁻¹	539.4
Système cristalin	triclinique
Groupe d'espace	P-1
a ; Å	7.734 (5)
b ; Å	8.292 (5)
c ; Å	9.572 (5)
α ; deg	85.131 (5)
β ; deg	85.916 (5)
γ ; deg	78.443 (5)
V ; Å ³	598.3 (6)
Z	2
Densité calculée; g.cm ⁻³	1.497
Dimensions du cristale ; mm	0,10x0,10x0,10
Coefficient d'absorption (MoKα) ; mm ⁻¹	0.776

Conditions d'enregistrement des intensités diffractées

Radiation	MoKα
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω scan
Limites des h k l	-10 ≤ h ≤ 10 -9 ≤ k ≤ 11 -13 ≤ l ≤ 13
limites d'enregistrement en θ ; deg	2,14/29.96

Condition pour les affinements structuraux

Nombre de réflexions enregistrées	
Avec I > 3σ(I)	2811
Nombre de variables	166
R	0.0508
Rw	0,1505
Premier pic de densité électronique Résiduelle, e ⁻ Å ⁻³	0.101 et -0.48
G.O.F	1.053

Tableau II-6 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le complexe
[Co(DHA)₂].2DMF.

Description structurale

Le complexe de cobalt cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace P-1 et un nombre de motifs par maille ($Z = 2$). L'unité asymétrique contient un motif indépendant neutre de $[\text{Co}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$, en conséquence, par centrosymétrie la maille élémentaire contient deux de ces motifs.

Polyèdre de coordination

Dans ce complexe le métal est en coordination six octaédrique distordue, il est lié à quatre atomes d'oxygène (2O(1) et 2O(4)) du DHA qui forme le plan équatorial et à deux autres atomes d'oxygène 2O(5) en position axiales provenant du solvant DMF (figure II-12).

Les valeurs des angles de liaisons (94.29(7), 85.71(7), 88.50(8), 88.08(8)) traduisent les déformations de l'environnement octaédrique.

La distance de la liaison $\text{Co-O}(5) = 2.168(2) \text{ \AA}$, concorde avec la distance de cette même liaison dans le complexe de cobalt (II) décrits par Castiñeiras et coll [12] de $2.161(3) \text{ \AA}$, mais les distances $\text{Co-O}(1)$ et $\text{Co-O}(4)$ qui sont respectivement de $2.0295(19)$ et $2.0051(18)$ sont courtes. Cependant toutes les dimensions sont en bon accord avec les valeurs de complexes de cobalt décrit par Florencio, et coll [13]. Il s'agit des complexes de $\text{Co}(\text{II})$ benzenesulphonate-ethanol et $\text{Co}(\text{II})$ benzenesulphonate hexahydraté

Comme nous l'avons décrit pour les complexes de cuivre le ligand est bidenté, et déprotoné.

Géométrie du complexe

Le plan principal du complexe de cobalt est formé par l'atome de cobalt et les deux cycles du DHA. Ces derniers présentent une légère déviation de part et d'autre de celui-ci formant un angle de 16.52° Avec le plan du complexe.

Réseau cristallin

Les molécules de $[\text{Co}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$ sont empilées de telle sorte que leurs plans principaux soient parallèles les uns par rapport aux autres, selon la direction de l'axe b à $c = 1/2$, de façon à ce que les atomes de cobalt occupent les milieux des faces (a,c) (figure II-13).

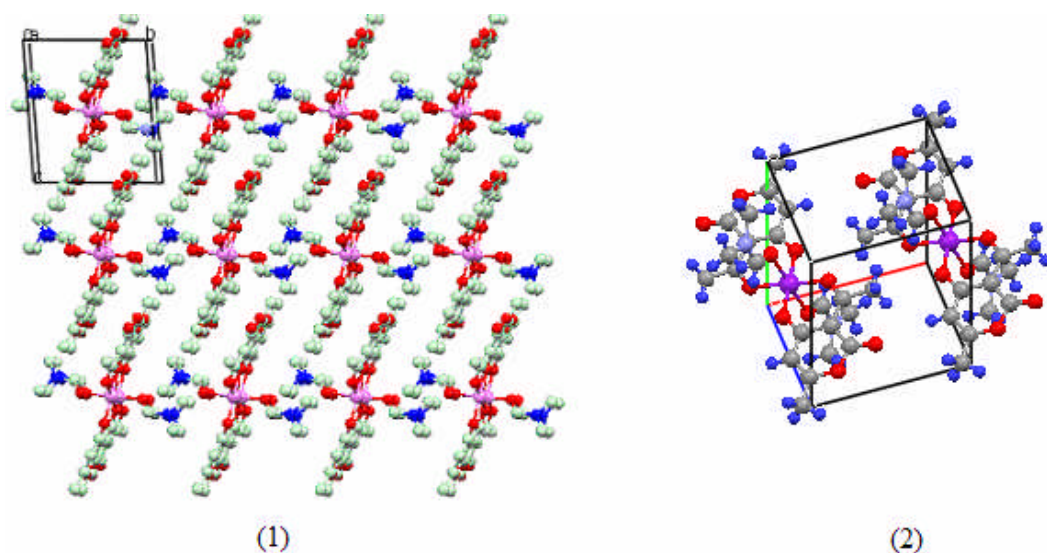


Figure II-13 : Figure représentant :
 (1) La projection de $[\text{Co}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$ sur le plan (100) ; (2) Le Contenu de la maille.

Les molécules de diméthyleformamide (DMF) servent de lien entre les molécules du complexes, à travers des liaisons hydrogène entre l'oxygène du solvant DMF O(5) dont la position est $(-x, 1-y, 1-z)$ et l'atome d'hydrogène H18c ; et O(3) du pyrone dont la position $(-x, 1-y, -z)$, avec H17c.

<i>Liaison hydrogène</i>	<i>Distance* (Å)</i>	<i>Angle (°)</i>	<i>Position des atomes non hydrogène</i>	
C10 – H17a....O3	2.490	144.49	C10 $(-x, 1-y, -z)$	O3 $(-x, 1-y, -z)$
C11-H18c....O5	2.587	145.75	C11 $(x, 1+y, z)$	O5 $(-x, 1-y, 1-z)$

Tableau II-7 : paramètres des liaisons hydrogène dans $[\text{Co}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$.

la projection selon le plan (b,c) laisse apparaître l'enchaînement de l'entité $[\text{Co}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$ et leur succession le long de l'axe a.

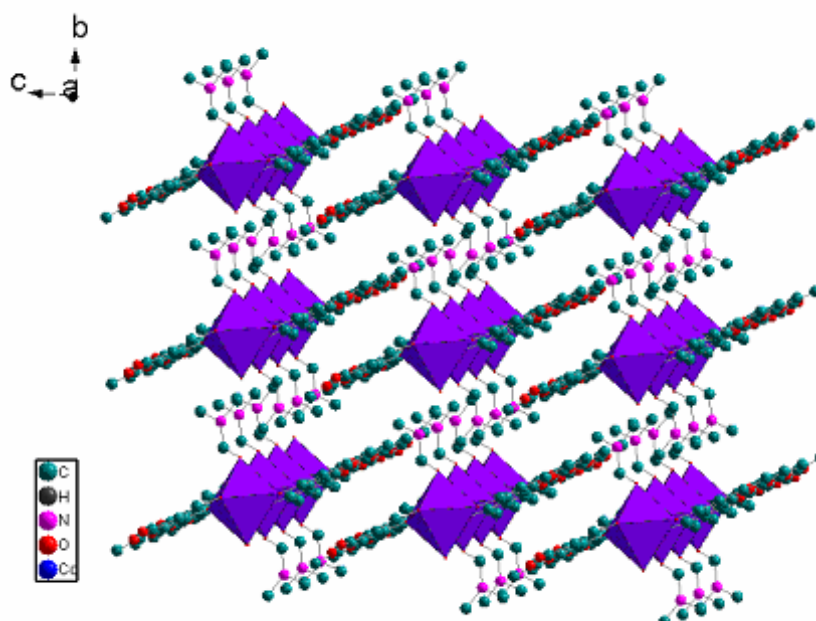


Figure II-14 : Enchaînement des octaèdres CoO_6 dans la structure de $[\text{Co}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$.

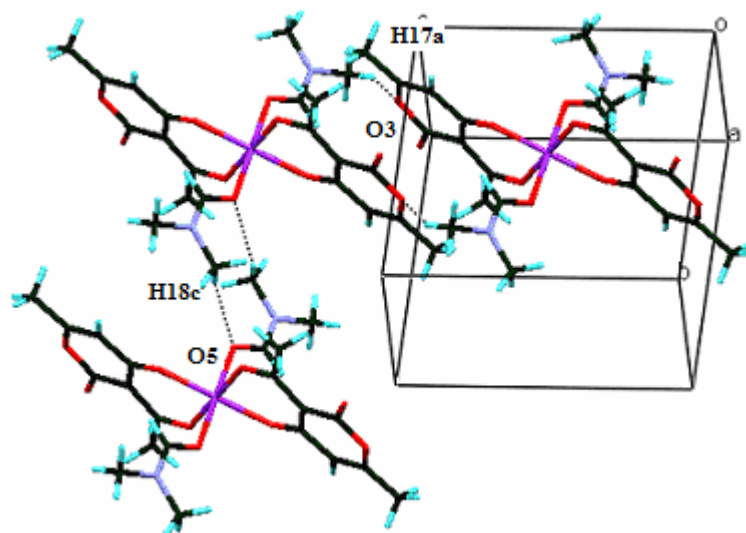


Figure II-15 : Les liaisons hydrogène entre les entités $[\text{Co}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$.

VI. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPLEXE Ni(DHA)₂.2DMF

Le tableau II-8 regroupe les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement et d'affinement pour le complexe de nickel. Les atomes non hydrogène sont affinés d'une façon anisotrope. Les positions des atomes d'hydrogène ont été placés par calcul géométrique, et ils sont affinés d'une façon isotrope. les positions atomiques avec leur coefficients d'agitation thermiques, les facteurs d'agitation thermiques anisotropes, les distances inter-atomiques, et les angles de liaisons sont regroupés dans l'annexe IV.

La structure cristalline en perspective avec la numérotation des atomes est présentée par la figureII-16.

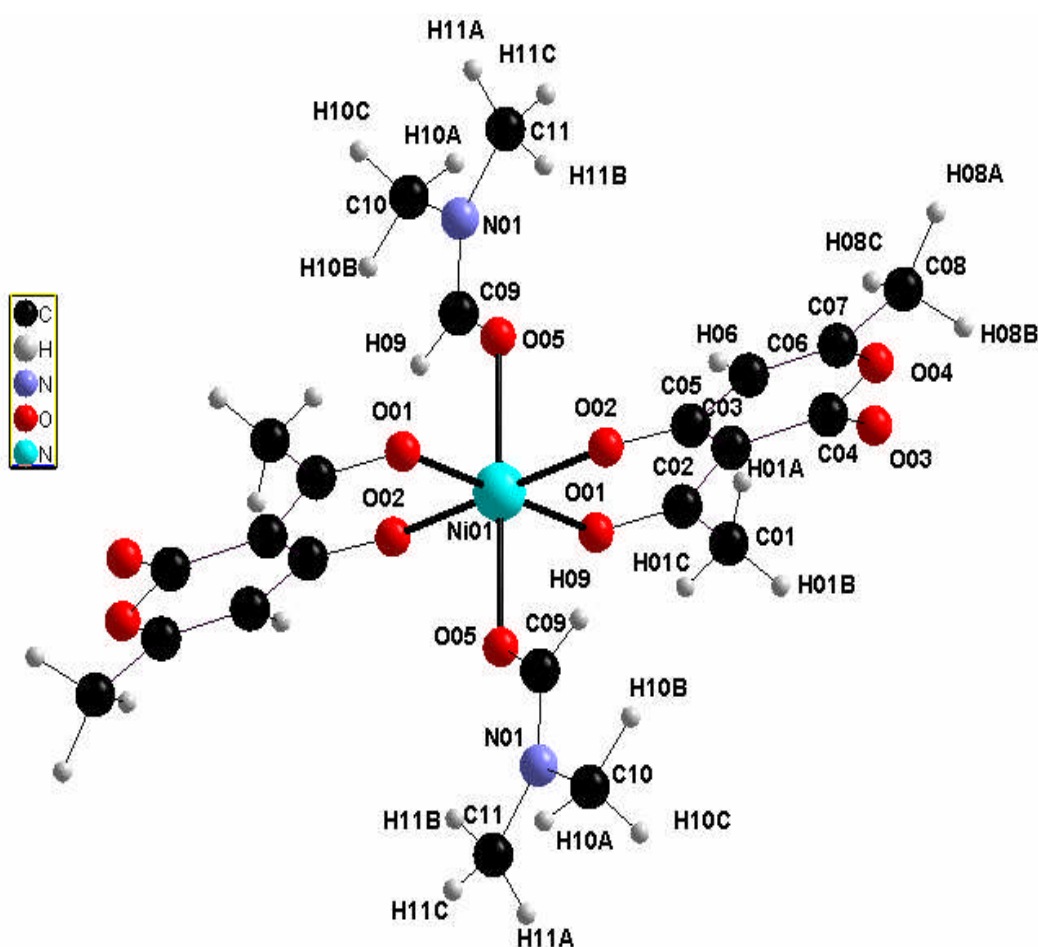


Figure II- 16 : Vue en perspective du complexe de [Ni(DHA)₂].2DMF.

Données cristallographique et physiques

Composé	[Ni(DHA) ₂].2DMF
Formule brute	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ NiO ₁₀
Masse molaire: g.mol ⁻¹	539.17
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P -1
a ; Å	7.764(2)
b ; Å	8.227(2)
c ; Å	9.549(2)
α ; deg	85.03(2)
β ; deg	85.99(2)
γ ; deg	78.23(2)
V ; Å ³	594.0(2)
Z	2
Densité calculée; g.cm ⁻³	1.507
Dimensions du cristal ; mm	0.33x0.23x0.15
Coefficient d'absorption (Mo Kα) ; mm ⁻¹	0.876

Conditions d'enregistrement des intensités diffractées

Radiation	Mo Kα
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω scan
Limites des h k l	-9 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ h ≤ 11
limites d'enregistrement en Θ ; deg	2.14 / 26.08

Condition pour les affinements structuraux

Nombre de réflexions enregistrées	
Avec I > 3σ(I)	2167
Nombre de variables	217
R	0.0852
Rw	0.1418
Premier pic de densité électronique	
Résiduelle, e ⁻ Å ⁻³	0.508 et -0.696
G.O.F	1.065

Tableau II-8 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le complexe [Ni(DHA)₂].2DMF.

Description structurale

Le complexe de $[\text{Ni}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$, cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace P-1 et un nombre de motif par maille $Z = 2$. Comme dans les autres complexes, la structure est constituée de molécules neutres centrosymétriques, avec l'atome de nickel qui se situe au centre de symétrie.

Polyèdre de coordination

La complexation a mis en évidence un octaèdre de coordination de type MO_6 un peu déformé dont les liens entre les ligands et le centre coordinateur Ni (II) sont réalisés à travers l'oxygène phénolique, et l'oxygène du groupement acétyle de chaque ligand. Cette géométrie est confirmée par les valeurs des angles de valence O(1)-Ni-O(5) et O(2)-Ni-O(1) qui sont égales à 88.73(12) et 87.63(11) respectivement. Le ligand est déprotoné.

Le même type de complexe qui possède le même environnement et qui cristallise avec des molécules de DMF est observé dans le Bis(N,N-diméthylformamide- κO)bis[1-phenyl-3-méthyl-4-benzoyl-1H-pyrazol-5(4H)-onato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$]nickel (II) [14].

une étude comparative des distances de liaisons de Ni-O, des deux composés, montre que la longueur de la distance les positions axiales du complexe $[\text{Ni}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$ sont légèrement inférieures, par contre les distances des liaisons des positions équatoriales sont supérieures.

Géométrie du complexe

Comme c'est déjà décrit pour les autres complexes, les cycles de l'acide déhydroacétique et l'atome de nickel forment le plan principal de la molécule. La légère déviation à ce plan qui apparaît de part et d'autre de celui-ci forme un angle de 14.56° avec le plan du complexe.

Réseau cristallin

Dans la structure cristalline les molécules sont empilées les unes sur les autres le long de l'axe c de façon à ce que leurs plan principales soient parallèles et que les atomes de nickel occupent les nœuds de la maille.

les molécules de $[\text{Ni}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$ sont connectées le long de l'axe c (figure II-18) par une liaison hydrogène entre l'hydrogène du groupement méthyle (DMF) et l'oxygène du pyrone, donnant ainsi naissance à des files infinies parallèles à l'axe c. Les paramètres de cette liaison sont présentés dans le tableau II-9.

La projection sur le plan (a,b) figure II-17, montre la distribution des octaèdres de l'entité [Ni(DHA)₂].2DMF le long de l'axe a, cette disposition est assurée par des liaisons hydrogène intramoléculaires.

<i>Liaison hydrogène</i>	<i>Distance* (Å)</i>	<i>Angle (°)</i>	<i>Position des atomes non hydrogène</i>	
C 10– H10B....O3	2.440	151.33	C10 (2-x,-y,2-z)	O3 (x,y,1+z)

Tableau II-9 : paramètres des liaisons hydrogène dans [Ni(DHA)₂].2DMF.

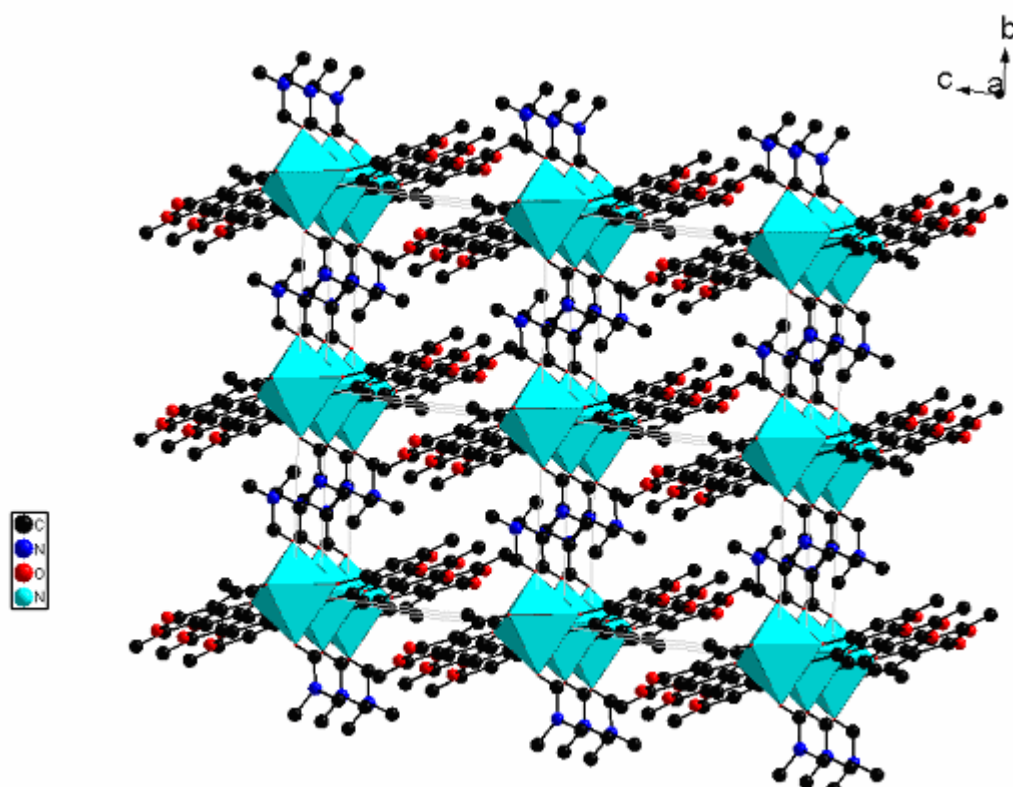


Figure II-17 : Enchaînement des octaèdres NiO_6 dans la structure de $[\text{Ni}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$.

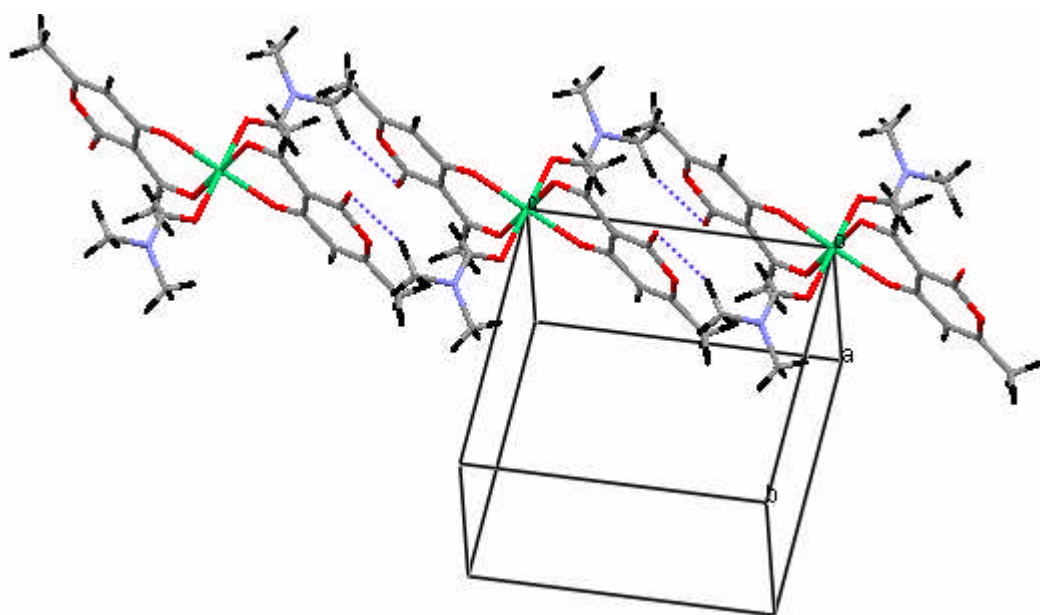


Figure II-18 : Répartition des liaisons hydrogène dans le réseau cristallin de $[\text{Ni}(\text{DHA})_2] \cdot 2\text{DMF}$.

VII. ETUDE SPECTRALE DES COMPLEXES DE Zn(II), Cd(II), Mn(II), et Cr(III)

Le tableau II-10 regroupe les différentes valeurs des nombres d'ondes des vibrations principales de vibrations pour l'acide déhydroacétique et ces complexes, dans le domaine de l'infrarouge proche, et l'UV-Visible.

Composé	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$ acétyle	$\nu(\text{C-O-C})$	Respiration Du cycle	UV/Vis λ_{max} (nm)
DHA	3125	1748	1170	1036	306
<i>Zn(DHA)₂.2H₂O</i>	-	1692	1166	1068	300
<i>Cd(DHA)₂.2H₂O</i>	-	1719	1169	1030	306
<i>Mn(DHA)₂.2H₂O</i>	-	1696	1165	1033	350
<i>Cr(DHA)₃.H₂O</i>	-	1720	1235	1030	334 296

Tableau II-10 : Nombres d'ondes (cm^{-1}) des bandes d'absorptions dans l'IR et UV-Vis du DHA et ces complexes.

Discussion

Etude des spectres Infrarouges

Après analyse et étude comparative des spectres infrarouges des complexes avec celui du ligand, nous avons pu différencier une seule catégorie de complexe représentée par les complexes de Zn (II), Cd (II), Mn (II), et Cr (III), elle est caractérisée par :

- La coordination du métal à travers l'oxygène de l'hydroxyle et l'oxygène du carbonyle du groupement acétyle ;
- La déprotonation du ligand au niveau de l'oxygène de la fonction hydroxyle ;
- L'ensemble des complexes est hydraté.

En effet, les bandes qui apparaissent à 1692, 1719, 1696 et 1720 cm^{-1} dans les spectres infrarouges des complexes de Zn (II), Cd (II), Mn (II), et Cr (III) respectivement et qui correspondent à la vibration $\nu(\text{C} = \text{O})$, ont subi un déplacement vers les plus faibles nombres d'ondes. Ce déplacement était d'une moyenne de 51 cm^{-1} .

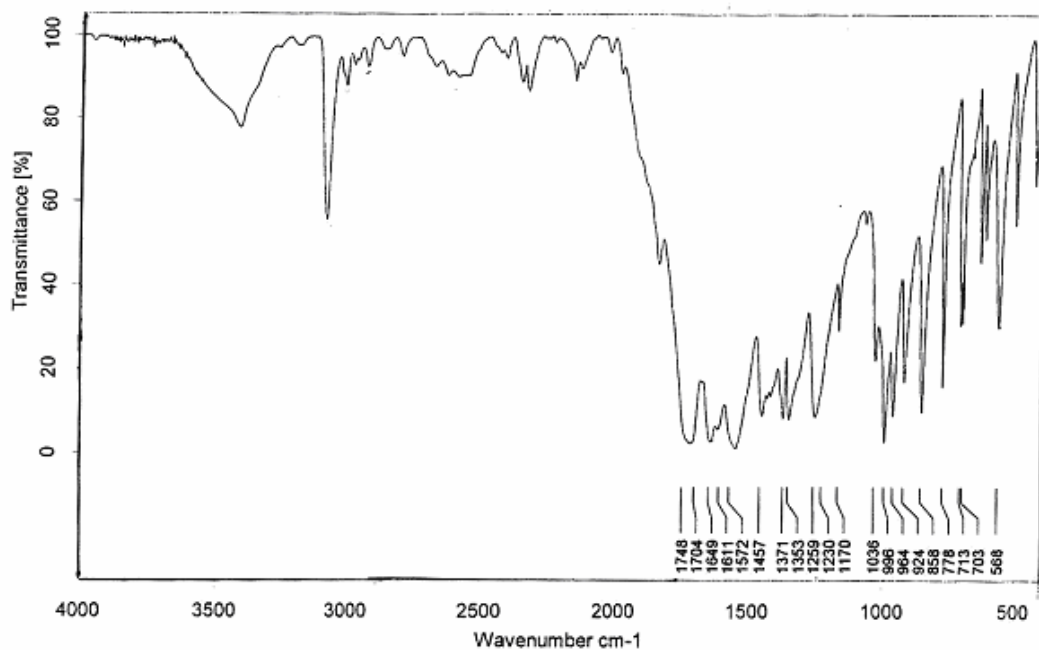
Ces déplacements impliquent la participation du doublet de l'oxygène du carbonyle du groupement acétyle à la coordination du métal.

La bande qui apparaît vers 3125 cm^{-1} dans le spectre du ligand et qui est attribuée à la vibration de la liaison O – H (oxygène de l'hydroxyle en position 4), a disparu dans tous les spectres IR des complexes.

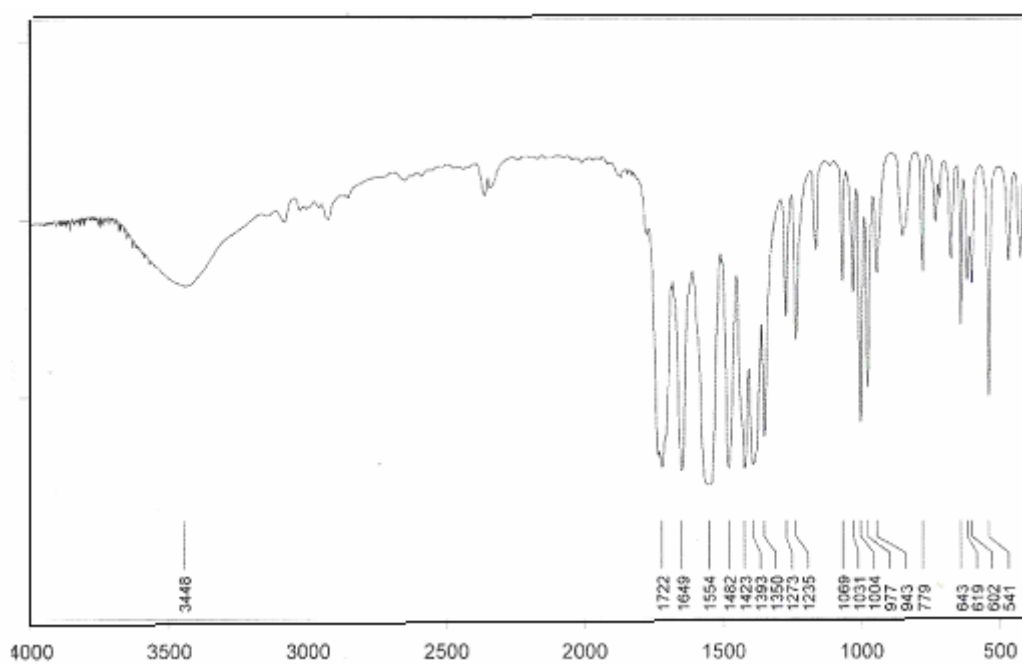
L'intense bande qui apparaît vers 3200-3600 cm^{-1} dans tous les spectres est due à la présence des liaisons hydrogène de l'eau lié à la structure des complexes contenant de l'eau.

En effet, tous les complexes ont montré une bande dans la région 530-450 cm^{-1} caractéristique de la vibration $\nu(\text{M-O})$ [15-16], cette bande est importante car elle indique la présence du métal, formant un cycle quasi aromatique ; la bande entre 1450-1500 cm^{-1} présente dans les spectres des complexes est une caractéristique probable de ce cycle [17] (figure II-17).

Cependant, le déplacement des bandes caractérisant les vibrations $\nu(\text{C} - \text{O} - \text{C})$ et la respiration du cycle sont moins marqué.



(a)



(b)

Figure II-17 : Spectre IR du DHA (a) et de [Cr(DHA)₃·H₂O] (b).

Etudes des spectres UV/Vis

Le spectre UV-Visible enregistrés dans le DMF entre 200 et 800 nm, montre pour le ligand une bande à 306 nm due à la transition $\pi-\pi^*$ du cycle du DHA.

Dans les spectres des complexes on remarque l'apparition des bandes à 300, 350 nm pour les complexes de Zn (II) et Mn (II) respectivement, pour le complexe de chrome on a deux bandes à 334 et 296 nm.

Le spectre du complexe de Cadmium est similaire avec celui du ligand ; un résultat pareille est déjà rencontré dans la littérature [18-20].

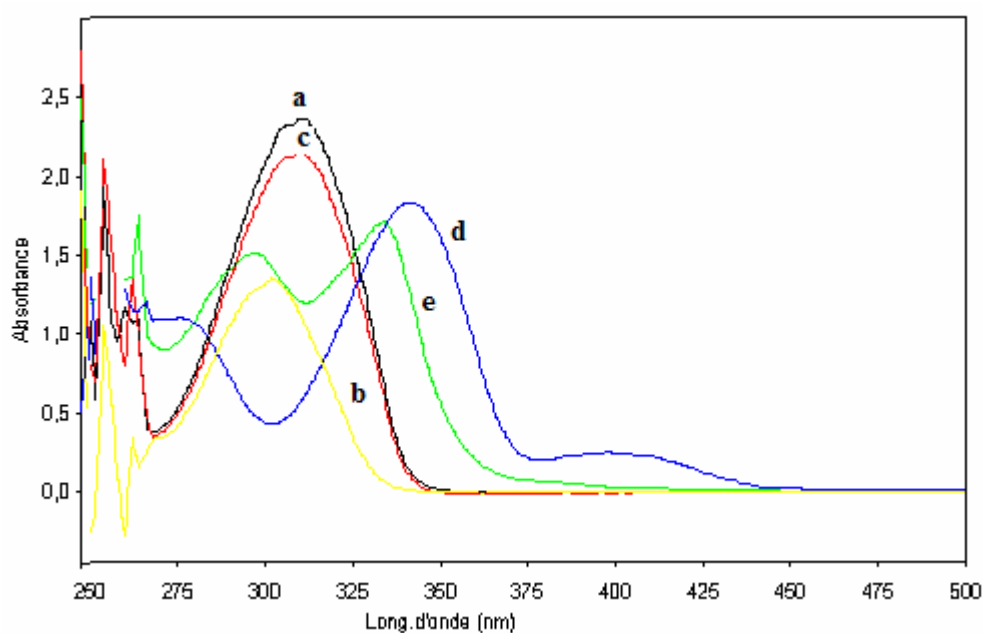


Figure II-18 : Spectre UV-Visible dans le DMF,

(a) : ligand (DHA), (b) : complexe Zn, (c) : complexe Cd, (d) : complexe Mn, (e) :
complexe Cr.

Etude des propriétés thermiques

L'analyse calorimétrique différentielle des complexes est réalisée à une vitesse de chauffage de 5 °C/min.

Le thermogramme du complexe de zinc, montre deux pics endothermique à 202 °C et à 272 °C suivi immédiatement par un pic exothermique important à 274 °C. Le premier pic endothermique est dû au départ des molécules d'eau le deuxième peut être attribuer à la rupture des liaisons de coordination ; par contre le pic exothermique est dû à la décomposition ou l'ouverture du ligand.

Le thermogramme relatif au complexe de cadmium ; révèle la présence de deux pics. Le premier exothermique à 126 °C et le deuxième un large pic endothermique à 174-177 °C. le premier correspond au départ de molécules d'eau, et l'autre à la fusion du complexe.

Le complexe de manganèse est stable jusqu'à 268 °C, où on observe un pic exothermique à 270 °C, et un pic endothermiques à 320° C. le premier est dû à la perte de molécules d'eau et le deuxième au processus de décomposition.

Finalement le spectre de D.S.C du complexe de chrome montre un faible pic endothermique à 160 °C et un deuxième à 244 °C , le premier est dû à la libération de la molécule d'eau et le deuxième à la décomposition du complexe.

Propositions structurales

A la suite de l'étude des analyses spectroscopiques, on a pu proposer les structures suivantes des complexes : Pour les complexes de zinc (II), cadmium (II), manganèse (II), le métal est en coordination six, il adopte probablement une géométrie octaédrique, la coordination se fait à travers l'oxygène de l'hydroxyle déprotoné et le carbonyle du groupement acétyle avec deux molécules d'eau occupant les positions axiales. Pour le complexe de chrome le métal est lié à trois molécules de DHA, en plus d'une molécule d'eau en dehors du complexe.

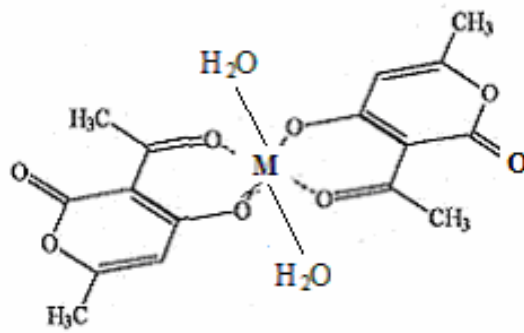


Figure II-19 : Structures proposées pour les complexes $M(\text{DHA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 ($M = \text{Zn (II)}, \text{Cd (II)}, \text{ou Mn (II)}$).

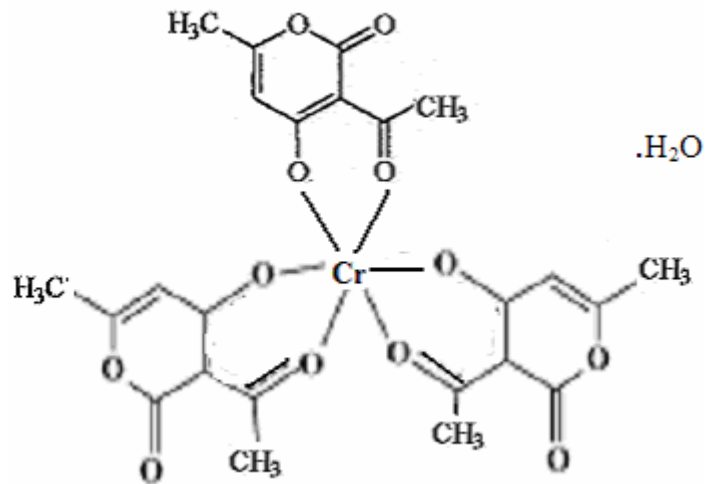


Figure II-20 : Structure proposée pour le complexe de chrome.

VIII. CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre les méthodes que nous avons utilisées pour la préparation des complexes dérivés de l'acide déhydroacétique, nous avons également déterminé leurs caractères analytiques.

Les données analytiques montre que l'ensemble des complexes synthétisés ne diffèrent pratiquement pas d'un sel à un autre, ils sont tous mononucléaires de type ML_2 , $ML_2 \cdot 2H_2O$ et $ML_3 \cdot H_2O$

La cristallisation du complexe de cuivre (II) conduit à deux types de complexes :

Dans le diméthylformamide (DMF) donne le complexe $Cu(DHA)_2 \cdot 2DMF$, et dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) conduit au complexe $Cu(DHA)_2 \cdot 2DMSO$.

la cristallisation des complexes de cobalt et de nickel, dans le diméthylformamide donne lieu aux monocristaux $Co(DHA)_2 \cdot 2DMF$ et $Ni(DHA)_2 \cdot 2DMF$.

Les descriptions structurales des complexes dont la structure a été déterminée par les rayons X ont montré des points communs au niveau du comportement du ligand :

- Dans tous les complexes le ligand est bidenté et déprotoné au niveau de l'oxygène de la fonction hydroxyle, et il garde sa configuration initial,
- La coordination entre le métal se fait toujours à travers l'oxygène de l'hydroxyle et le carbonyle du groupement acétyle.

Les complexes $Cu(DHA)_2 \cdot 2DMF$, $Co(DHA)_2 \cdot 2DMF$, $Ni(DHA)_2 \cdot 2DMF$, présentent le même groupe d'espace P-1, ainsi que la même description structurale. La masse du métal à un effet sur les paramètres des mailles. Cet effet est montré clairement par la différence notée au niveau du volume des trois mailles qui passe de $601.9.1(6) \text{ \AA}^3$ pour le complexe de cuivre à $598.3(6) \text{ \AA}^3$, $594.0(2) \text{ \AA}^3$ pour les complexes de cobalt et nickel respectivement (tableaux II-2, II-6, II-8).

Les molécules de DMF ont servi d'intermédiaires pour établir le lien entre les molécules des complexes au moyen de liaisons hydrogènes.

Dans le complexe de $Cu(DHA)_2 \cdot 2DMSO$ Les molécules de solvant (DMSO) servent également de liens entre les molécules du complexes à travers des liaisons hydrogène afin d'assurer la cohésion du cristal,

En ce qui concerne les octaèdres de coordination ils sont tous presque parfaits à l'exception de celui du complexe du cobalt qui présente un environnement distordue.

Les spectres IR nous ont permis de déterminer les structures des autres complexes, en s'appuyant sur les résultats de l'étude structurale effectuée par diffraction des rayons X.

Les atomes coordinateurs sont l'oxygène de l'hydroxyle et l'oxygène du groupement acétyle, dans tous les complexes le ligand est bidenté, il perd l'hydrogène de l'hydroxyle au cours de la formation des complexes. Le métal est en coordinance six, ils sont tous mononucléaire, et hydratés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Casabò, J. marquet, M. Moreno-Mañas, M. Prior and F. Teixidor, F. Florencio, S. Martinez-Carrera and S. Garcia-Blanco *Polyhedron*, **6** (1987) 1235-1238.
- [2] A.Djedouani, A Bendaas, S.bouacida, A.Beghidja and T.Douadi ; *Acta Cryst* **E62** (2006), m133-m135.
- [3] L.J. Farrugia. (1999) WINGX version 1.64.036, *J. Appl. Cryst* **32**, 837-838.
- [4] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, and A. Guagliardi (1993).
- [5] A.Castiñeiras, I. Garcia, E. Bermejo, D.X. West, *Polyhedron*, **19** (2000) 1873.
- [6] M.C. Rodriguez-Argüelles ; M.B. Ferrari, G.G. Fava, C. Pellizi, G. Pelosi, R. Albertini, A. Bonita, P.P. Dall'Aglio, P. Lunghi, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.*, **66** (1997) 7.
- [7] Wen-Xing Zhang, Chang-qin Ma and Shu-feng Si transition metal *Chem* **26** (2001) 380-383.
- [8] Hong Liang, Qing Yu and Rui-Xiang Hu Department of Chemistry, Guangxi Normal Zhong-Yuan Zhou and Xiang-Ge Zhou *Transition Metal Chemistry* **27** (2002) 454-457.
- [9] SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution (Release 97-2). G.M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany (1997).
- [10] SHELXS-97, Program for Crystal Refinement (Release 97-2). G.M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany (1997).
- [11] Elguja B. Miminoshvili, Ketevan E. Miminoshvili and Alexandre N. Sobolevb *Acta Cryst.* **E61** (2005), m775-m777
- [12] A. Castiñeiras, W. Hiller, J. Strahle, M. V. Paredes and J. Sordo, *acta. Cryst.* **C41** (1985), 41.
- [13] F. Florencio, S. Martinez-Carrera and S. Garcia-Blanco, private communication.
- [14] Xiao-Ping Shena and Ai-Hua Yuanb *Acta Cryst.* **E60**, (2004). m1228-m1230.
- [15] M.P. Swami, D. Gupta, M. Mohan, A.k. Ssriivastava, *Prog. Nat. Acad. Sci. India.*, **50(A)** **III** (1980) 176.
- [16] G.Bouet, *J. Coord. Chem.*, **15** (1986) 131.
- [17] H.Monfred, M.Herber, (*Méthode spectroscopiques pour la chimie organique*) 1986, p 75.
- [18] J. Losada, I. del Peso, L. Beyer, *Inorg. Chim. Acta* **321** (2001) 107.

[19] V.T. Kaszumov, *Spectrochim. Acta* **321** (1995) 451.

[20] M.A. Khan, J.Meullemeestre, M.J. Schwing, F. Vierling, *Inorg. Chem.* **28** (2003) 3306.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des ligands

I. INTRODUCTION

D'après les généralités présentées dans le premier chapitre, il nous est apparu que la taille et la configuration du ligand jouent un rôle important dans le mécanisme de la coordination au même titre que le métal. Il est donc nécessaire de procéder à une étude structurale de chaque ligand afin de déterminer son état (par exemple si l'azote de l'amine ou l'azote de l'hydrazine sont déprotonés ou non) et d'appréhender le mécanisme de coordination.

Avec cette approche, et dans le cadre de nos recherches sur l'utilisation de l'acide déhydroacétique et de ses dérivés en synthèse hétérocyclique [1-6], nous rapportons dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation structurale de deux ligands, cités dans le tableau III-1, utilisés pour complexer les métaux (Co (II), Ni (II), Cu(II) et Cd (II)), après avoir présenté la méthode de leur synthèse et leurs résultats analytiques.

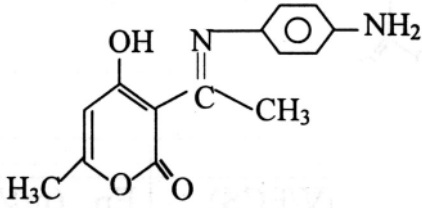
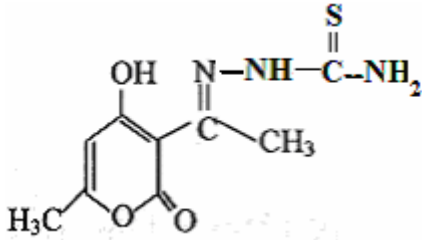
Ligand	Nom systématique (nom abrégé)
	N-(4-aminophényl)-3-acétimidoyl -4-hydroxy-6-méthyl -2H- pyran-2-one (DHAPPA)
	acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC)

Tableau III-1 : Tableau récapitulatif des ligands étudiés.

II. SYNTHÈSE

Le rendement, le point de fusion et l'analyse élémentaire de chaque molécule synthétisée sont répertoriés dans le tableau III-2.

II. 1. Synthèse de N-(4-aminophényl)-3-acétomidoyl -4- hydroxy-6-méthyl -2H- pyran-2-one (DHAPPA)

La (DHAPPA) a été synthétisé selon la méthode décrite dans la littérature [7]. A partir d'un mélange équimolaire (0.01 mol) d'acide déhydroacétique et du para-phénylènediamine, nous avons fait réagir (1.68g) du DHA avec la diamine (2.58g) dans 40 ml d'éthanol absolue, le mélange est porté à reflux et sous agitation magnétique pendant 2h, après refroidissement on obtient des cristaux verts prismatiques.

II. 2. Synthèse de l'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC)

La DHATSC est préparée par réaction d'un mélange équimolaire de (0.01 mol) d'acide déhydroacétique et du thiosemicarbazide. Nous avons fait réagir la thiosemicarbazide (2.41g) avec l'acide déhydroacétique (1.68g) dans 30 ml d'éthanol absolue et 10 ml d'eau distillée. Sous agitation, le mélange est porté à reflux pendant trois heure. Après un refroidissement à température ambiante, un produit cristallin de couleur jaunâtre s'est déposé, après filtration et lavage à l'eau distillée. Des cristaux de formes parallélépipédiques de couleurs jaunes convenant à une analyse aux RX, ont été isolés à partir d' un mélange méthanol / eau : 60/40.

Le tableau ci-dessous résumant les principales caractéristiques de nos ligands :

Composé	Formule brute	Rendement (%)	T _f (°C)	Analyse élémentaire expérimentale (calculée)		
				C(%)	H(%)	N(%)
DHAPPA	C ₁₄ H ₁₄ O ₃ N ₂	83	210	65.90 (65.11)	6.01(5.46)	11.5(10.85)
DHATSC	C ₉ H ₁₁ O ₃ N ₃ S	57	199	36.10(35.40)	3.98(3.60)	14.02(13.77)

Tableau III-2 : Données analytiques des ligands.

III. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES LIGANDS

L'enregistrement des spectres infrarouge (IR) et de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure de chaque ligand (tableau III-3, III-4).

III. 1. N-(4-aminophényl)-3-acétimidoyl-4- hydroxy-6-méthyl-2H- pyran-2-one

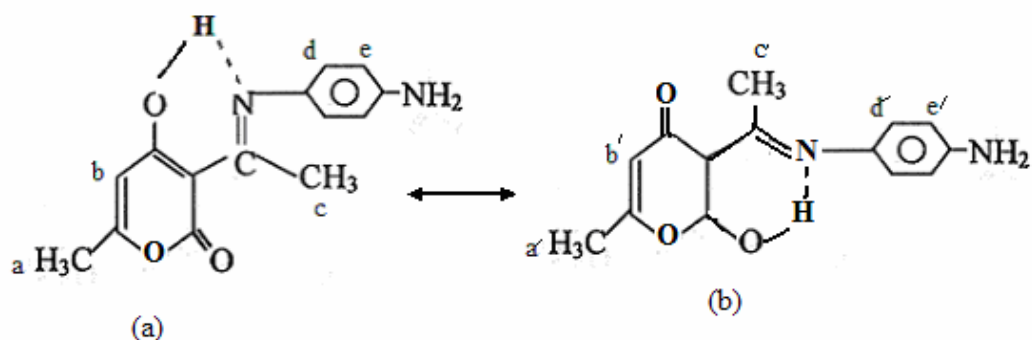
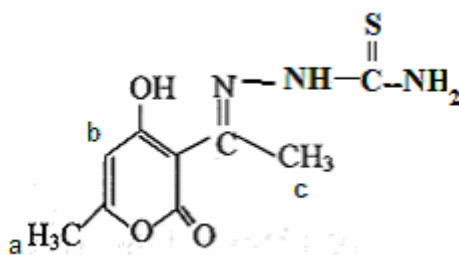


Schéma II-1 : Schéma représentant les deux formes tautomères de la DHAPPA.

Spectre infra rouge	
$\nu(\text{NH}_2)_s$ 3487 cm^{-1}	$\nu(\text{C} = \text{N})$ 1559 cm^{-1}
$\nu(\text{NH}_2)_a$ 3355 cm^{-1}	$\nu(\text{O} \cdots \text{H}-\text{N})$ 3250 cm^{-1}
$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 1160 cm^{-1}	Respiration du cycle 1066 cm^{-1}
Spectre RMN ^1H (déplacement chimique)	
$\delta\text{H}_a = 2,13$ ppm (s)	$\delta\text{H}_{a'} = 2,14$ ppm (s)
$\delta\text{H}_b = 5,7$ ppm (s)	$\delta\text{H}_{b'} = 5,75$ ppm (s)
$\delta\text{H}_c = 2,62$ ppm (s)	$\delta\text{H}_{c'} = 2,64$ ppm (s)
$\delta\text{H}_{\text{NH}_2} = 3,83$ ppm (s)	$\delta\text{H}_{\text{NH}_2} = 3,45$ ppm (s)
$\delta\text{H}_{\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}} = 15,4$ ppm (s)	$\delta\text{H}_{\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}} = 16$ ppm (s)
$\delta\text{H}_d = 6,64$ ppm (d)	$\delta\text{H}_{d'} = 6,75$ ppm (d)
$\delta\text{H}_e = 7,12$ ppm (d)	$\delta\text{H}_{e'} = 7,26$ ppm (d)

Tableau III-3 : Données spectrales pour DHAPPA.

III. 2. Acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC)



Spectre infra rouge

$\nu(\text{NH}_2)_s$	3310 cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{S})$	835 cm^{-1}
$\nu(\text{NH}_2)_a$	3290 cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{N})$	1683 cm^{-1}
Respiration de cycle	1029 cm^{-1}	$\nu(\text{NH})_{\text{hydrazine}}$	3130 cm^{-1}

Spectre RMN ^1H (déplacement chimique)

$\delta\text{H}_a = 2,10\text{ppm (s)}$	$\delta\text{H}_c = 2.51 \text{ ppm (s)}$
$\delta\text{H}_b = 6 \text{ ppm (s)}$	$\delta\text{H}_{\text{NH}} = 9.5 \text{ ppm (s)}$
$\delta\text{H}_{\text{NH}_2} = 7,89\text{ppm (s)}$	$\delta\text{H}_{\text{O.H}} = 10.50 \text{ ppm (s)}$

Tableau III-4 : Données spectrales pour DHATSC.

IV. ETUDE STRUCTURALE DES LIGANDS

IV. 1. Structure de la N-(4-aminophényl)-3-acétamidoyl-4- hydroxy-6-méthyl-2H- pyran-2-one (DHAPPA)

La collection des données a été réalisée à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre Kappa CCD sur un monocristal de dimension (0.2 x 0.2 x 0.3 mm³). Les conditions d'enregistrement et les paramètres de la maille sont consignés dans le tableau III-5.

La structure a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction du composé étudié à l'aide du logiciel Win GX où nous avons résolu la structure par les méthodes directes à l'aide du programme Sir. Les atomes d'hydrogène ont été placés par calcul géométrique.

Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique anisotropes, distances interatomiques et angles de liaisons sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 (Annexe V).

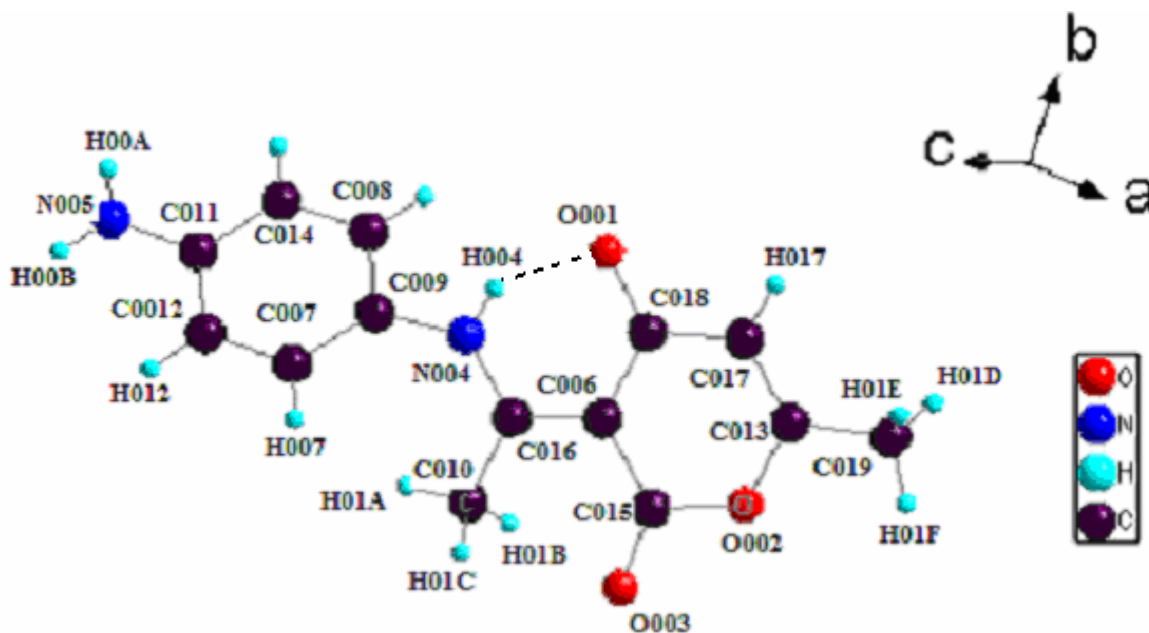


Figure III-1 : Vue en perspective de DHAPPA avec numérotation des atomes.

Données cristallographique et physiques

Composé	DHAPPA
Formule brute	[C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₃]
Masse molaire: g.mol ⁻¹	258.27
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C 2/c
a ; Å	19.5223(5)
b ; Å	9.7728(2)
c ; Å	13.3790(2)
α ; deg	90.00
β; deg	100.8610(9)
γ; deg	90.00
V; Å ³	2506.82(11)
Z	4
Densité calculée; g.cm ⁻³	1.369
Dimensions du cristal ; mm	0,2x0,20x0,3
Coefficient d'absorption (MoKα) ; mm ⁻¹	0.098

Conditions d'enregistrement des intensités diffractées

Radiation	MoKα
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω scan
Limites des h k l	0 ≤ h ≤ 25 0 ≤ k ≤ 12 -17 ≤ l ≤ 17
limites d'enregistrement en Θ ; deg	3,41/27.485

Condition pour les affinements structuraux

Nombre de réflexions enregistrées	
Avec I > 3σ(I)	2855
Nombre de variables	172
R	0.0579
Rw	0,1944
Premier pic de densité électronique	
Résiduelle, e ⁻ Å ⁻³	0,331/-0.243
G.O.F	0.945

Tableau III-5 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour DHAPPA.

Description de la structure

L'étude cristallographique montre que la DHAPPA cristallise dans un système monoclinique. Son groupe d'espace est $C 2/c$ et il a un nombre de motifs par maille $Z = 8$.

Dans l'ensemble la molécule de DHAPPA n'est pas plane (figure III-2). Ainsi elle présente deux parties planes : celle du cycle de l'acide déhydroacétique avec le groupement acétyle, à l'exception de deux hydrogène du groupement méthyle en position 6. La déviation maximale est de 0.445 Å marqué par le carbone du groupement acétyle ; la deuxième est représentée par le cycle benzénique et l'azote de l'amine (qui est commun au deux plans) avec une déviation moyenne de 0.07 Å. Les deux plans forment un angle dièdre de 41.96°.

les molécules organiques bases de schiff adoptent la forme tautomérie phénol-imine (N...H—O) [8-10] ; ou bien la forme céto-amine (N—H...O) [11-14] ; ou bien un mélange des deux formes. Dans la structure cristalline de N-(2-pyridyl)-2-oxo-1-naphthylideneméthylamine, il y a deux molécules indépendantes qui présentent les deux formes en même temps avec la distance C—O égale à 1.263 (4) et 1.279 (4) Å dans les formes céto-amine et phénol-imine respectivement [15].

Cependant la (DHAPPA) adopte la forme zwitterionique [16] avec un groupe énolate anionique et un groupe iminium cationique (figure III-1). La distance C06-N04 et qui est similaire à une double liaison est comparable aux valeurs 1.314(4) et 1.307(3) Å observées dans la 1-diméthylamino-3-diméthylimino-1-phénylpropène perchlorate [17] et 1-diméthylamino-3-diméthyliminio-2-(p-méthoxyphényl)propène perchlorate [18] respectivement.

La longueur de la liaison C018-O01 est relativement petite comparé avec les distances de 1.283 (3) et 1.316 (2) Å dans les composés zwitterioniques, (E)-2,4-dichloro-6-[(2-hydroxyéthyliminio)-méthyl]phénolate [19] et (E)-2-hydroxy-6-[(o-tolyliminio)-méthyl]phénolate 0.07-hydrate [20] respectivement.

L'atome d'hydrogène lié au groupe iminium H004 participe à une liaison hydrogène intramoléculaire forte avec l'atome énolate O01 (1.797 Å, 143.74°), en générant un cycle plan à 6 centres, avec une déviation moyenne de 0.019 Å.

Cette distance est en accord avec des liaisons hydrogène similaires reportées dans la littérature pour de composés zwitterioniques phénolates [19-20].

La longueur de la liaison N004—C009 = 1.428 dans le composé est également en bonne accord avec la même distance retrouvée dans la littérature [21-22].

La présence du groupement NH₂ en position para, permet la stabilisation de la structure.

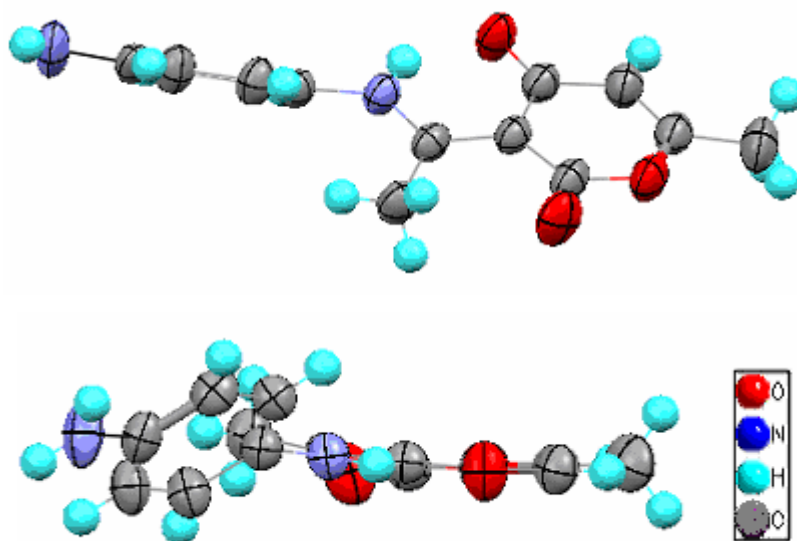


Figure III-2 : Plans principaux de la DHAPPA.

Réseau cristallin

La figure III-3 montre un enchaînement infini des entités DHAPPA selon des doubles couches parallèles à l'axe c, de tel sorte que les cycles du DHA soient parallèles au plan (b,c).

La cohésion du cristal est assurée par les liaisons hydrogène. Les paramètres de ces liaisons sont regroupés dans le tableau III-6.

<i>Liaison hydrogène</i>	<i>Distance*</i> (Å)	<i>Angle (°)</i>	<i>Position des atomes non hydrogène</i>	
N004-H004...O001 (intra)	1.796	143.83	-	-
C014-H014...O003	2.520	141.38	C014 (x,y,z)	O003 (-1/2,1/2+y,z)
N005-H00A...O003	2.472	146.65	N005 (1.5-x,1/2+y,1.5-z)	O003 (-1/2+x,1/2-y,1/2+z)
C010-H01C...O002	2.588	157.61	C010 (x,y,z)	O002 (2-x,-y,1-z)
C019-H01F...O001	2.679	146.62	C019 (x,y,z)	O001 (2-x,1-y,1-z)
N005-H00B...O001	2.370	160.39	N005 (1/2+x,1/2+y,z)	O001 (2-x,y,1.5-z)
C017-H017...N005	2.744	137.18	C017 (x,y,z)	N005 (1/2+x,1/2+y,z)

Tableau III-6 : paramètres des liaisons hydrogène de DHAPPA.

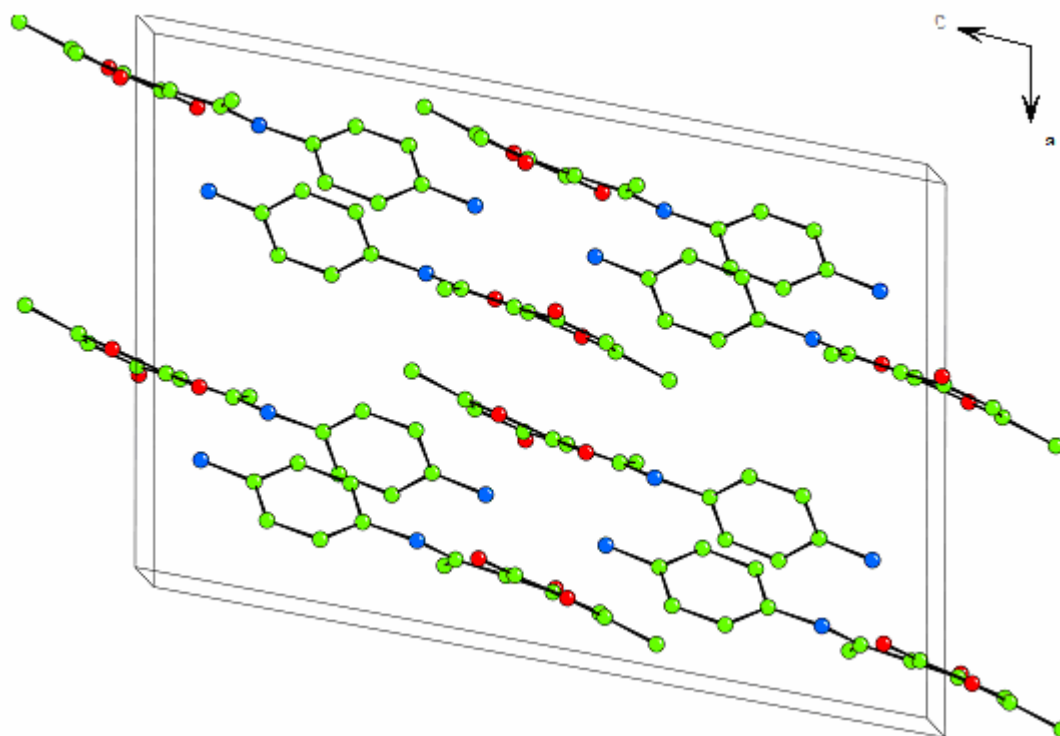


Figure III-3 : Projection sur le plan (010) montrant l'empilement des molécules de DHAPPA.

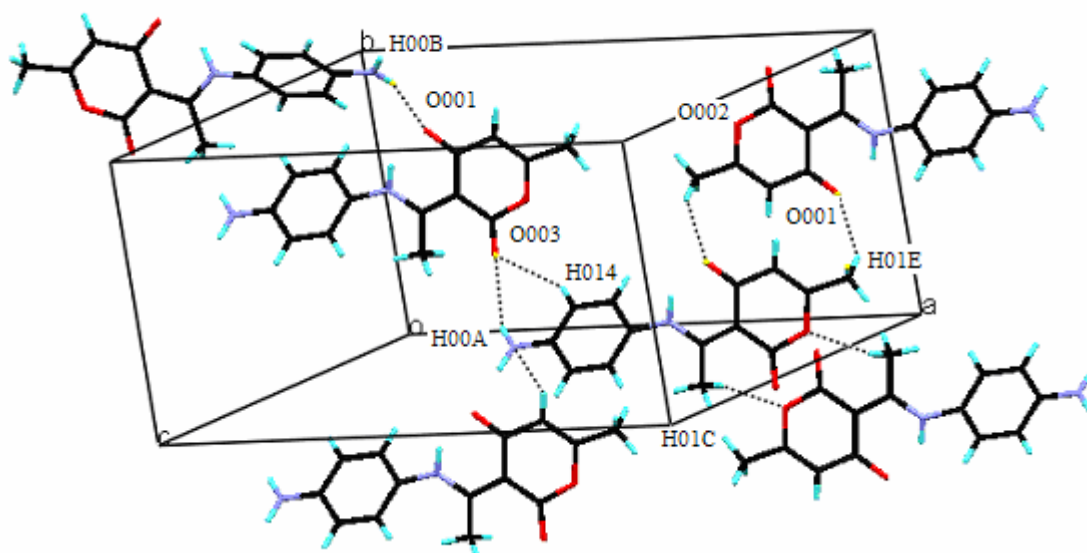


Figure III-4 : Répartition des liaisons hydrogène dans le réseau de DHAPPA.

IV. 2. Structure de l'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC)

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrements sont reportées dans le tableau III-7. les positions des atomes autres que l'hydrogène sont affinées d'une façon anisotrope ; celle des atomes d'hydrogène sont affinés d'une manière isotrope.

Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique anisotropes, distances interatomiques et angles de liaisons sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 (Annexe VI).

La vue en perspective de la structure cristalline, avec la numérotation des atomes est représentée à la figure III-5

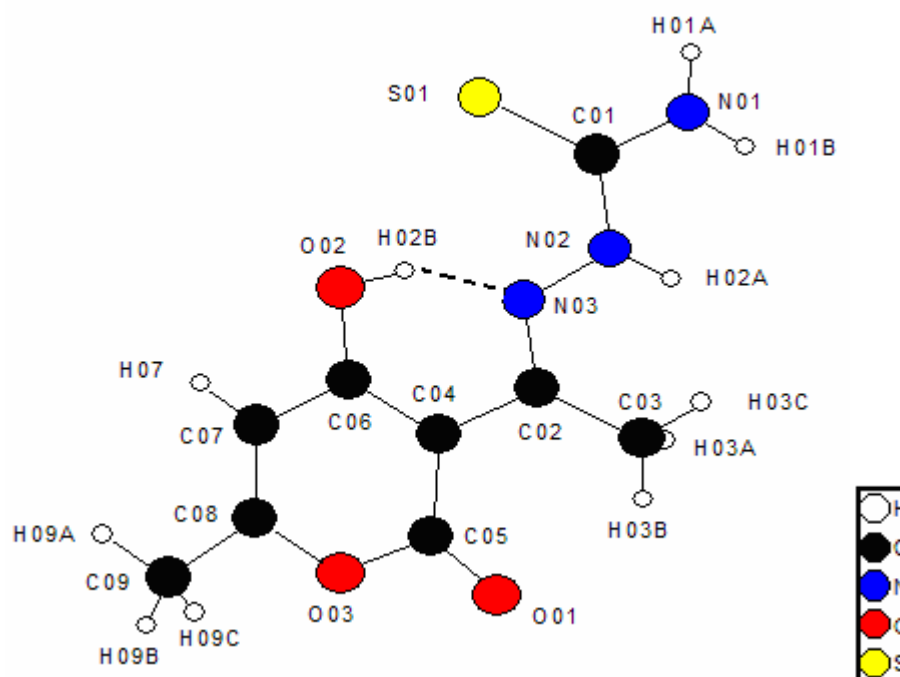


Figure III- 5 :Vu en perspective de DHATSC avec numérotation des atomes.

Données cristallographique et physiques

Composé	DHATSC
Formule brute	C ₉ H ₁₁ O ₉ N ₉ S
Masse molaire: g.mol ⁻¹	241.27
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
a ;Å	7.9216(9)
b ;Å	12.255(1)
c ;Å	11.703(1)
α ;deg	90
β ;deg	102.68(1)
γ ; deg	90
V;Å ³	108.41(18)
Z	4
Densité calculée; g.cm ⁻³	1.446
Dimensions du cristal ; mm	0.69x0.38x0.38
Coefficient d'absorption (Mo Kα) ; mm ⁻¹	0.098

Conditions d'enregistrement des intensités diffractées

Radiation	MoKα
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω scan
Limites des h k l	-9 ≤ h ≤ 9 -15 ≤ k ≤ 15 -14 ≤ l ≤ 14
limites d'enregistrement en Θ ; deg	2.44 / 25.99

Condition pour les affinements structuraux

Nombre de réflexions enregistrées	
Avec I > 3σ(I)	2155
Nombre de variables	189
R	0.0348
Rw	0,0917
Premier pic de densité électronique	
Résiduelle, e ⁻ Å ⁻³	0.222 /-0.190
G.O.F	1.028

Tableau III-7 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements du ligand DHATSC.

La DHATSC cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace $P 2_1/c$ avec quatre molécules par maille ($Z = 4$).

Les atomes de soufre S et celui de l'azote de l'imine N03 sont en position *cis* par rapport à la liaison C01 – N02 (figure III- 5). cette configuration est rarement rencontrée dans les thiosemicarbazones [23-24], elle est assurée généralement par la liaison hydrogène entre H02 et N02 (figure III-5).

L'étude cristallographique montre que l'ensemble de la molécule DAHTSC possède une conformation plane. La déviation moyenne présentée par tous les atomes de la molécule par rapport au plan principal est de 0.09 Å. La plus forte est celle de l'atome de carbone du groupement acétyle de 0.32Å.

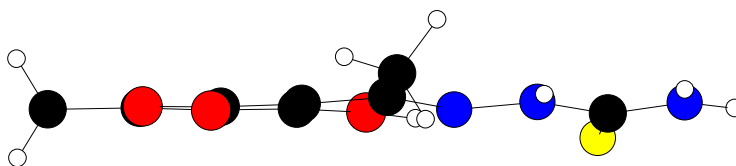


Figure III-6 : Plan principal de la molécule de DHATSC

Les distances et les angles de liaisons interatomiques présentés dans le tableau 3 de l'annexe VI montre que les ordres de grandeurs restent dans l'intervalle des valeurs citées dans les travaux antérieurs [25-29].

Les distances des liaisons C01—S01 = 1.679(18) Å concordent avec les valeurs de cette liaison dans les thiosemicarbazones similaires [30-31] elles sont exactement intermédiaires entre la distance d'une simple liaison C—S soit 1.82 Å et celle d'une double liaison C = S : 1.56 Å [32]. De ce fait, elles sont considérées comme des doubles liaisons partielles [25-29]. Cette hypothèse est confortée par la longueur de la liaison autour de atome de carbone C01 qui indique le caractère de double liaison partielle pour elle aussi :

$$C01—N01 = 1.322(2) \text{ \AA}$$

$$C01—N02 = 1.357(2) \text{ \AA}$$

La longueur de la liaison N02—N03 = 1.366(2) Å est largement inférieure à celle de la liaisons N—N = 1.411 Å dans une thiosemicarbazone non substituée [33]. Cependant, elle concorde avec la distance des liaisons N—N dans des thiosemicarbazones possédant des groupes fortement délocalisés, lié à l'azote de l'imine. Ces longueurs de liaison sont de l'ordre de 1.37 Å [34] et elles sont décrites comme des doubles liaisons partielles. Dans notre cas, le groupe fortement délocalisé est représenté par le cycle de l'acide déhydroacétique. En conséquence, la liaison N02—N03 adopte aussi le même caractère.

Description générale de la structure cristalline

La projection de la structure cristalline sur le plan (010) montre que les molécules de DHATSC s'empilent sous forme de couches parallèles qui se déploient en zigzag et en diagonale selon la direction de l'axe a (figure III-7). Le même empilement est observé pour la structure relevée de la littérature : Acétone-4-phenylthiosemicarbazone [35]

Cet empilement et la cohésion du cristal sont déterminés par la présence des liaisons hydrogène intermoléculaires (figure III-8, tableau III-8).

<i>Liaison hydrogène</i>	<i>Distance* (Å)</i>	<i>Angle (°)</i>	<i>Position des atomes non hydrogène</i>	
O02-H02B...N03 (intra)	1.627	148.35	-	-
N02- H02A...O01	2.116	143.69	N02 1-x,-1/2+y,-1/2-z	O01 x,y,z
N01-H01B....O01	2.160	153.93	N01 1-x,-1/2+y,-1/2-z	O01 x,y,z
N01-H01A....S	2.538	165.83	N01 2-x,2-y,-z	S x,y,z
C07-H07.....S	2.823	159.19	C07 2-x,1/2+y,1/2-z	S xyz
N01-H01B...O02	2.669	127.65	N01 X,1.5-y,1/2+z	O02 x,y,z

Tableau III-8 : paramètres des liaisons hydrogène de DHATSC.

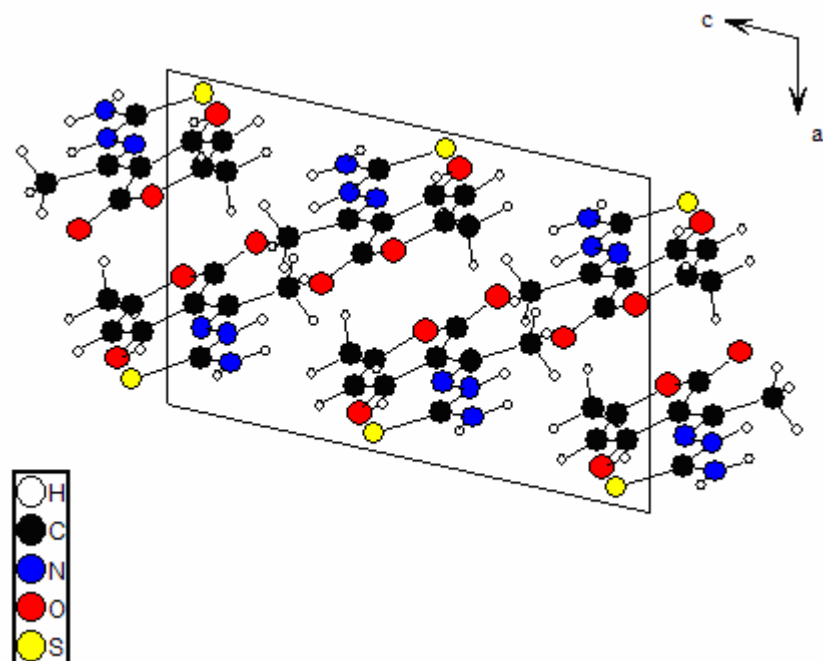


Figure III-7 : Empilement en zigzag des molécules de DHATSC dans le réseau cristallin.

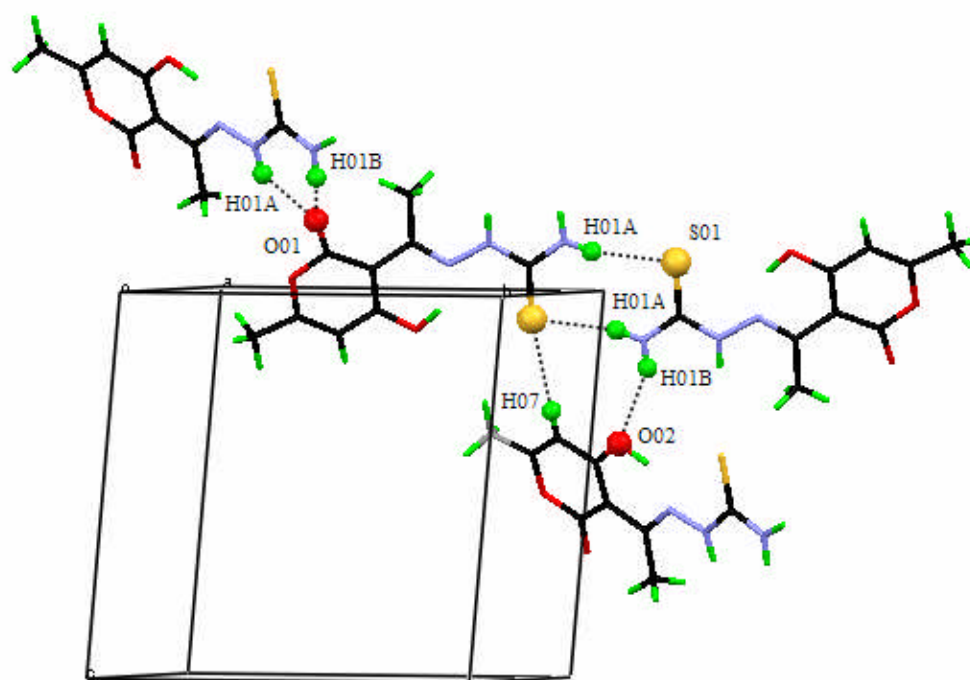


Figure III-8 : Répartition des liaisons hydrogène dans le réseau des molécules de DHATSC.

V. DISCUSSION ET CONCLUSION

La synthèse des ligands a été effectuée selon des travaux antérieures avec des rendements de 83% pour DHAPPA et 57% pour DHATSC.

Les données de l'analyse élémentaire sont en accord avec les formules théoriques de chaque composé.

Le spectre infrarouge de DHAPPA est en accord avec la détermination structurale. La bande à 3250 cm^{-1} est attribuée à la vibration $\text{O}^-\dots\text{H}-\text{N}^+$. une bande d'absorption à 1612 cm^{-1} qui est due à la vibration CO inférieure à celle du groupe $\text{C}=\text{O}$ (1712 cm^{-1} - 1708 cm^{-1}), indiquant la forme énolique de la molécule dû au transfert du proton de l'atome l'oxygène à l'atome d'azote. L'absorption de l'imine $\text{C}=\text{N}$ et $\text{C}=\text{C}$ (carbone entre l'imine et l'oxygène phénolique position 4) sont à 1559 cm^{-1} 1518 cm^{-1} respectivement, sont également en bon accord avec la structure.

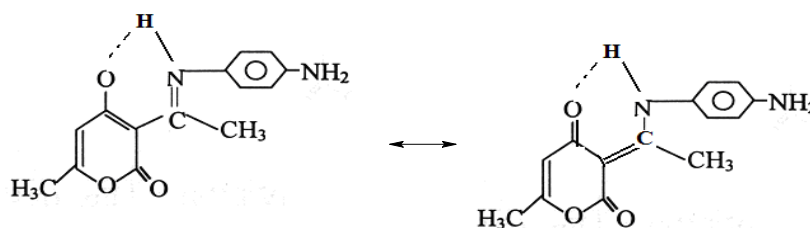
Les résultats du spectre RMN ^1H fait dans CDCl_3 rassemblés dans le tableau (Tableau III-3) montrent bien l'existence de deux formes tautomères. Deux singuliers à 15.4 et 16 ppm attribués à la liaison hydrogène intramoléculaire $\text{O}-\text{H}\dots\text{N}$ et également l'apparition d'un proton oléfinique à un déplacement élevé 5,7 et 5,75 ppm respectivement, indiquant une délocalisation des électrons π .

mais en prenant en considération les données de l'étude structurale :

– la distance C-O est plus courte qu'une liaison simple C-O, mais plus longue qu'une double liaison.

– la liaison $\text{C}=\text{N}$ est relativement longue comparé à une double liaison $\text{C}=\text{N}$.
– les deux liaisons carbone-carbone connectés aux atomes l'oxygéné phénolique et l'azote de l'imine ont un caractère intermédiaire entre double et simple liaison.

Cette description montre que la structure à une forme énolique ionique et non une forme cétonique non ionique.



Comme toutes les thiosemicarbazone, la DHATSC peut exister sous les deux formes tautomériques thione et thiol à cause de la présence du groupement thioamide (-NH-C=S) dans leur structure.

Le spectre IR ne montre aucune bande dans l'intervalle 2500-2600 cm^{-1} . Cela indique l'absence de la liaison simple S - H dans le ligand. Cependant, l'existence des bandes dans les régions de 855 cm^{-1} et 3150 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux vibrations $\nu(\text{C}=\text{S})$ et $\nu(\text{N}-\text{H})_{\text{hydrazine}}$ respectivement, montre que le ligand est sous la forme tautomérique thione.

Le spectre RMN ^1H du ligand confirment cette forme tautomérique par l'absence d'un pic vers 4 ppm. Ce pic est généralement attribué au proton de la liaison S - H [9].

la DHATSC présente la configuration Z, cette configuration est assurée par une liaison hydrogène intramoléculaire entre H02B...N03, la molécule est quasiment plane.

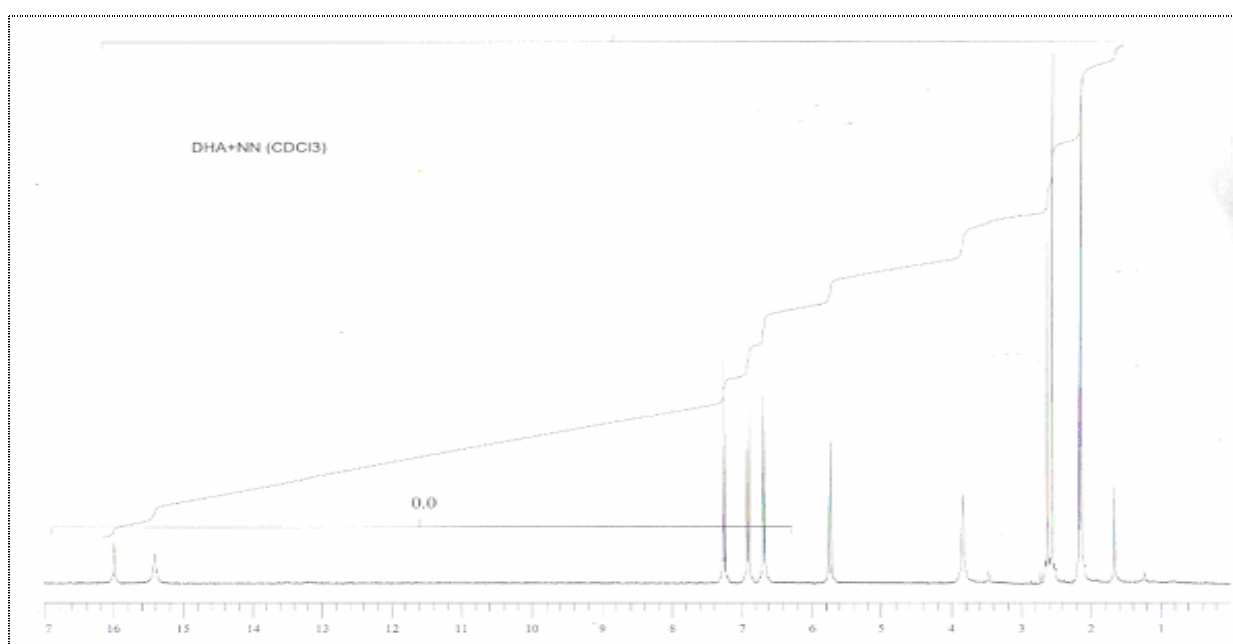


Figure IV-9 : Spectre RMN ^1H du DHATSC.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Djerrari, B., Essassi, E.M. and Fifani, J., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **128**, p. 521.
- [2] El Abbassi, M., Essassi, E.M. and Fifani, J., *Tetrahedron Lett.* **28**, p. 1389.
- [3] Djerrari, B., Essassi, E.M. and Fifani, J., *Bull. Soc. Chim. Belg.* **102**, p. 565.
- [4] Fettouhi, M., Boukhari, A., El Otmani, B. and Essassi, E.M., *Acta Crystallogr. C* **52**, p. 1031.
- [5] El Kihel, A., Benchidmi, M., Essassi, E.M. and Danion-Bougot, R., *Synth. Commun.* **29** 14, p. 2435.
- [6] Rakib, E.M., Benchidmi, M., Essassi, E.M., El Bouadili, A., Khouili, M., Visseaux, M. and Dolors Pujol, M., *Heterocycles* **53**, p. 2617.
- [7] S.F. Fan, K.P. Ang and H.L. Jayachandran. *Trans. Met. Chem* **9** (1984), p. 390.
- [8] Ünver, H., Kabak, M., Zengin, D. M. & Durlu, T. N. (2002). *J. Chem. Crystallogr.* **31**, 203–209.
- [9] Odabasoğlu, M., Albayrak, C, ., Büyükgüngör, O. & Goesmann, H.. *Acta Cryst.* **C59** (2003) , o234–o236.
- [10] Ersanlı, C. C., Albayrak, C, ., Odabasoğlu, M., Thoñ ne, C. & Erdönmez, A. *Acta Cryst.* **C60**, (2004). o133–o135.
- [11] Elmalı, A., Elerman, Y. & Zeyrek, C. T. *J. Mol. Struct.* **443**, (1998). 123–130.
- [12] Karadayı, N., Gözüyeç il, S., Güzel, B., Kazak, C. & Büyükgüngör, O. *Acta Cryst.* **E59**, (2003). o851–o853.
- [13] Leardini, R., McDougald, G., McNab, H., Nanni, D. & Parsons, S. *Acta Cryst.* **C54**, (1998) 1360–1362.
- [14] Ünver, H., Yıldız, M., Zengin, D. M., Oñ zbey, S. & Kendi, E. *J. Chem. Crystallogr.* **31**, (2002). 211–216.
- [15] Nazır, H., Yıldız, M., Yılmaz, H., Tahir, M. N. &Uñ lkuñ , D. *J. Mol. Struct.* **524**, (2000). 241–250.
- [16] A.Djedouani, A.Bendaas, S.Boufas, M.Allain, G.Bouet and Mustayeen Khan *Acta Cryst.* **E63** (2007)., o1271–o1273

- [17] Girija, C. R., Begum, N. S., Sridhar, M. A., Lokanath, N. K. & Prasad, J. S. Acta Cryst. **E60**, (2004). o586–o588.
- [18] Girija, C. R. & Begum, N. S. Acta Cryst. **E60**, (2004).o535–o536.
- [19] Huang, L., Chen, D.B., Qiu, D. & Zhao, B. (2006). Acta Cryst. **E62**, o5239–o5240.
- [20] Temel, E., Albayrak, C., Büyükgüngör, O. & Odabaşoğlu, M. Acta Cryst. **E62**, (2006). o4484–o4486.
- [21] Zeller, M. & Hunter, A. D. Acta Cryst. **C60**, (2004) o415–o417.
- [22] Glidewell, C., Low, J. N., Skakle, M. S. J. & Wardell, J. L. Acta Cryst. **C60**, (2004) o33–o34.
- [23] Bohari M. Yamin, Mohammad B. Kassim, M. Sukeri M. Yusof and Nabihah M. Sha Acta Cryst. **E60**, (2004) o556–o557
- [24] Bo Yang, Shu-Sheng Zhang, Yan-Fang Wang, Xue-Mei Li, Kui Jiao, M. Kassimb and Bohari M. Yaminb Acta Cryst. **E60**, (2004) O1902–O1904
- [25] M.C. Rodriguez-Argüelles, M.B. Ferrari, G.G. Fava, C. Pelizzi, G. Pelosi, R. Albertini, A. Botani, P.P. Dall'Aglio, P. Lunghi, S. Pinelli, J. Inorg. Biochem., **66** (1997) 7.
- [26] A. Castineiras, E. Bermejo, L.J. Ackerman, H. Beraldo, J. Valdés-Martinez, S. Hernandez-Ortega, D.X. West, J. Mol. Struct., **510** (1999) 157.
- [27] I.C. Mendes, L.R. Teixeira, R. Lima, H. Beraldo, N.L. Speziali, D.X. West, J. Mol. Struct., **59** (2001) 355.
- [28] D. Wu, C. Hr, C. Duan, X. You, Acta Crystallogr. **C56**, (2000) 136.
- [29] H. Beraldo, R. Lima, L.R. Teixeira, A.A. Moura, D.X. West, J. Mol. Struct., **559** (2001) 99.
- [30] E. Bermejo, R. Carballo, A. Castineiras, R. Dominguez, C. Maichle-Mossmer, J. Strahlle, D.X. West, Polyhedron, **18** (1999) 3695.
- [31] Y. Tian, C. Duan, C. Zhao, X. You, Inorg. Chem., **36** (1997) 1247.
- [32] G.D. Andreotti, P. Damiono, G. Fava, M. Nardelli, P. Sgarabotto, Acta Crystallogr. B, **26** (1970) 1005.
- [33] M. Czulger, A. Kalman, G. Argay, Cryst. Syruct. Commun., **2** (1973) 655.

[34] A. Kalman, G. Argay, M. Czulger, *Cryst. Struct. Commun.*, **1** (1972) 375.

[35] Ramaiyer Venkatraman, Abdurazak T. Swesib and Bohari M. Yaminb *Acta Cryst.* **E61** (2005), o3914–o3916

Chapitre IV

*Synthèse étude spectroscopique et propriétés
des complexes*

I. INTRODUCTION

la méthode la plus utilisée pour la préparation des complexes métalliques dérivant des bases de schiff et de thiosemicarbazones hétérocycliques, est de mettre en contact des quantités stœchiométriques d'halogénure métallique et du ligand dans divers solvant, le plus courant étant l'éthanol absolu [1-17]. La réaction est réalisée sous agitation et à reflux.

Les rapports stœchiométriques métal/ligand les plus fréquents sont un pour deux ou un pour un. Le temps de réaction et/ou de précipitation varie selon chaque complexe. Dans certain cas, une concentration sous pression réduite est nécessaire pour permettre la précipitation du complexe.

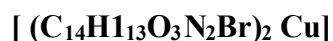
II. SYNTHÈSE DES COMPLEXES

Sauf indication contraire, les réactions de complexation sont réalisées dans l'éthanol absolu. Après précipitation, les complexes sont isolés par filtration sous vide, lavés avec un peu d'éthanol, puis séchés.

II. 1. complexes avec la N-(4-aminophényl)-3-acétamidoyl-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one (DHAPPA)

n(N-(4-aminophényl)-3-acétamidoyl-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one)cuivre(II)

Dibromo bis(N-(4-aminophényl)-3-acétamidoyl-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one) Cuivre(II)



Ces complexes sont préparés en versant une solution de 20 ml de chlorure de cuivre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.17 g ; 1 mmol), ou de bromure de cuivre CuBr_2 (0.22g ; 1 mmol), dans 20 ml d'une solution de DHAPPA (0.516g ; 2 mmol) dans un rapport stœchiométrique ligand/sel métallique de 2/1. Le premier complexe se dépose immédiatement.

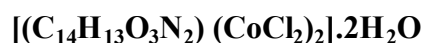
Le deuxième est porté à reflux dans l'éthanol, il se dépose après 2 heures avec un faible rendement de 14%.

Bis(Chloro(DHAPPA)nickel(II))dihydraté



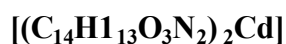
Ce complexe est préparé en ajoutant une solution de chlorure de nickel (II) (0.24 g ; 0.001 mole ; 20 ml) à une solution du ligand DHAPPA (1.032 g ; 0.002 mole ; 20 ml) après quatre heures d'agitation et de chauffage, un changement de couleur de la solution montre la formation du complexe, ensuite l'éthanol est remplacé par une quantité équivalente de butanol. Après quelques minutes le complexe précipite, en raison sans doute du pouvoir dissociant faible du butanol par rapport à l'éthanol, nous pouvons également invoquer le fait qu' au début il y a la formation d'un complexe entre le métal et les molécules d'éthanol, puis par réaction de substitution entre les molécules du solvant et celles du ligand on obtient le complexe entre le métal et le ligand. Ainsi ces réactions de substitution seraient plus faciles avec le butanol qu'avec l'éthanol. Le produit obtenu est filtré et séché sous vide, le rendement est de 43%.

Bis(dichloro cobalt)(N-(4-aminophényl)-3-acétomidoyl-4- hydroxy-6-méthyl-2H- pyran-2-one) dihydraté



Il est préparé en additionnant la solution contenant le chlorure de cobalt CoCl₂, 6H₂O (dissous dans 20 ml de butanol) à la solution du ligand (dissous dans 15 ml du même solvant). Le rapport stœchiométrique ligand/sel métallique est de 2/1. Le complexe précipite presque immédiatement.

Bis(N-(4-aminophényl)-3-acétomidoyl-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one) cadmium (II)



La synthèse du complexe de [Cd (DHAPPA)₂] est réalisée par l'addition d'une solution d'acide déhydroacétique (1.68 g ; 0.01 mole ; 20 ml butanol) à une solution de para-phénylènediamine (1.08 g ; 0.01 mole) dans le même solvant après une heure d'agitation on ajoute du chlorure de cadmium CdCl₂ (0.2 g ; 1 mole) avec un excès de 10%. Le mélange est maintenu sous agitation et à reflux du butanol pendant 1h, le complexe précipite. Il est filtré, lavé puis séché.

Le tableau VI-1 regroupe les données analytiques de ces complexes .

Composé	Couleur	Rdt %	T _f (°C)	Analyse élémentaire		
				Trouvée (calculée)		
				C(%)	H(%)	N(%)
DHAPPA	Vert foncé	83	219	65.90 (65.11)	6.01 (5.46)	11.5 (10.85)
n[Cu(DHAPPA)] (1)	Marron foncé	51	320d	52.51 (52.25)	4.17 (4.35)	9.30 (8.70)
[CuBr ₂ (DHAPPA) ₂] (2)	Noir	14	270d	45.02 (45.43)	3.53 (3.78)	7.41 (7.47)
[NiCl(DHAPPA)] ₂ .2H ₂ O (3)	Vert	43	250d	45.62 (45.44)	4.80 (4.32)	9.94 (7.57)
[(CoCl ₂) ₂ (DHAPPA)].2H ₂ O (4)	Bleu	8	220d	30.00 (30.33)	3.72 (3.25)	11.66 (5.05)
[(Cd (DHAPPA)) ₂] (5)	Beige	35	245d	53.89 (53.46)	4.02 (4.45)	9.00 (8.91)

Tableau IV-1 : Données analytiques des complexes avec la DHAPPA.

II. 2. Complexes avec l'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC)

Acide déhydroacétique thiosemicarbazone Cuivre (II), dihydraté



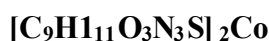
Ce complexe est préparé en mélangeant une solution de chlorure de cuivre (II) $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.17g ; 1 mmol ; 15 cm^3) avec celle du ligand DHATSC (0.482 g ; 0.002mol ; 15 cm^3), dans le rapport stœchiométrique ligand/sel métallique de 2/1. le complexe précipite immédiatement ; il est filtré, lavé avec un peu d'éthanol, puis séché le rendement est de 23%.

Bis(Bromo acide déhydroacétique thiosemicarbazone) Cuivre (II)



le bromure de cuivre (0.23 g ; 1mmol) est dissous dans 15 ml d'éthanol puis cette solution est additionnée à 20 ml d'une solution de DHATSC (0.482 g ; 2mmol). le complexe précipite après le contact entre les deux solutions.

Bis(acide déhydroacétique thiosemicarbazone)Nickel(II)



Une masse de 0,59 g de chlorure de nickel (II) $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($2,5\cdot 10^{-3}$ mol) est dissoute dans 10 ml d'éthanol. A cette solution est additionnée , goutte à goutte, la solution DHATSC (1.2 g ; $5\cdot 10^{-3}$ mol ; 15 ml éthanol). L'ensemble est maintenu pendant trois heures sous agitation et à reflux dans l'éthanol. Après refroidissement à température ambiante, un précipité vert apparaît. Il est filtré, lavé avec un peu d'éthanol absolu, après séché sous pression réduite à température ambiante.

Bis(Acide déhydroacétique thiosemicarbazone cobalt(II))hydraté



Ce complexe est obtenu par addition d'une solution de DHATSC (1.2 g ; $5\cdot 10^{-3}$ mol ; 20 ml) à une solution du sel métallique $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ (0,6 g ; $2,5\cdot 10^{-3}$ mol ; 10 ml) sous agitation et à reflux de l'éthanol. Après 24 heures de chauffage le mélange est refroidi à température ambiante, puis les 2/3 du solvant sont évaporés sous pression réduite, le complexe précipite, ensuite il isolé selon la méthode habituelle.

Le tableau VI-2 regroupe les données analytiques de ces complexes.

Composé	Couleur	Rdt %	T _f (°C)	Analyse élémentaire		
				Trouvée (calculée)		
				C(%)	H(%)	N(%)
DHATSC	Jaune	57	199	36.10 (35.40)	3.98 (3.60)	14.02 (13.77)
DHATSCCu. 2H₂O	Noir brillant	23	300 <i>d</i>	31.28 (31.81)	3.11 (4.12)	12.14 (12.37)
[CuBr(DHATSC)]₂	Noire	40	250 <i>d</i>	29.01 (29.38)	3.11 (2.72)	11.10 (11.42)
sNi (DHATSC)₂	Vert	7	235 <i>d</i>	43 (42.46)	4.89 (4.32)	16.99 (16.51)
[(DHATSC)Co]₂.H₂O	Vert sombre	44	229 <i>d</i>	37.125 (38.78)	3.915 (3.59)	14.915 (15.08)

Tableau IV-2 : Données analytiques des complexes avec la DHATSC.

III. PROPRIETES DES COMPLEXES

Tous les complexes synthétisés sont des solides qui se présentent sous la forme de poudres colorées. Dans la plupart des cas, ils ne montrent pas un point de fusion net, mais nous remarquons une décomposition. Ils sont stables et ne demandent pas de précautions particulières de conservation. A notre connaissance, ces complexes ne sont pas connus jusqu'à présent.

Ils sont tous faiblement solubles dans les solvants organiques comme l'éthanol, le méthanol et le n-butanol à température ambiante ; la solubilité dans ces solvants est de l'ordre de 5.10^{-4} mol.l⁻¹ ; les moins solubles sont ceux du cuivre (II), ces derniers précipitent même à chaud. En revanche ils sont tous solubles dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF). De plus, ils sont pratiquement insolubles dans le benzène ou le nitrobenzène.

L'insolubilité et l'infusibilité de ces complexes rendent la détermination de la masse moléculaire impossible par les méthodes usuelles, et ces propriétés peuvent être attribuées à la masse moléculaire élevée de ces complexes.

IV. ETUDE STRUCTURALE DES COMPLEXES

Nous n'avons pas réussi à obtenir des cristaux pour les complexes synthétisés. En conséquence, leurs structures cristallographiques n'ont pas été établies. Nous tenons à préciser quelques éléments structuraux afin de pouvoir faire des propositions structurales pour ces composés, en utilisant les données obtenues par les techniques spectroscopiques telles que l'étude des spectres infrarouge IR, UV-Visible, l'étude de la résonance magnétique nucléaire du proton, RMN ¹H, l'étude des propriétés thermiques, en particulier leurs structures ont été estimées en s'appuyant sur les données de l'analyse élémentaire.

Etude des spectres infrarouge

La spectroscopie infrarouge joue un rôle important dans la mise en évidence des liaisons de coordination entre des hétéro-atomes porteurs de doublets électroniques tels que l'oxygène, l'azote, les halogénures et des métaux comme le cobalt, le cuivre, le cadmium, le nickel, etc.....

Chaque type de liaison présente une fréquence de vibration naturelle propre et il lui correspond une ou plusieurs bandes d'absorption dans l'infrarouge à des fréquences définies. Dans chaque molécule la fréquence de vibration d'une liaison dépend de son environnement comme la conjugaison par exemple. Une molécule donnée présente un spectre IR qui lui est propre. Celui-ci constitue une

« empreinte digitale » de la molécule ; la forme et la structure d'une bande pouvant constituer un élément pour la détermination structurale.

L'engagement d'une molécule organique comme ligand dans un complexe métallique s'accompagne de modifications de son spectre infrarouge. Ces modifications sont représentées par :

- Des déplacement de bandes ;
- L'apparition de nouvelles bandes ;
- La disparition de quelques bandes ;
- La multiplication de certaines bandes ;

Les spectres IR des bases de schiff, des thiosemicarbazones et leurs complexes ont été largement étudiés dans les travaux antérieurs. Nous rassemblons, dans le tableau IV-3, les principales bandes observées pour ces composés et qui sont susceptibles de subir des modifications après complexation.

Vibrations	Bandes	Références
ν (NH₂) et δ(NH)	3040-3450	[18-28]
ν(C = S)	800-855/1310-1365	[18-28]
ν(C = N)	1560-1617	[18-24] et [26-28]
Respiration du cycle	1010-1025	[28-33]
ν (C-O-C)	1222-1285	[28-34]

Tableau IV-3 : Bandes des vibrations (cm⁻¹) des liaisons des groupements principaux pour les ligands.

Données spectrales

Les tableaux IV-4 et IV-5 regroupent les différentes valeurs des nombres d'ondes des principales vibrations pour chaque ligand et ces complexes, dans le domaine de l'infrarouge proche.

Composé	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	Respiration Du cycle	$\lambda(\text{nm})$
DHA	-	-	1255(<i>F</i>)	1060(<i>m</i>)	250-320
DHAPPA	1657(<i>F</i>)	3300(<i>F</i>)	1276 (<i>m</i>)	1066(<i>m</i>)	314-356
$n[\text{Cu}(\text{DHAPPA})]$ (1)	1640(<i>F</i>)	3438(<i>F</i>)	1273(<i>m</i>)	1027(<i>F</i>)	304-362
$[\text{CuBr}_2(\text{DHAPPA})_2]$ (2)	1645(<i>m</i>)	3454(<i>F</i>)	1276(<i>F</i>)	1031(<i>m</i>)	302-374
$[\text{NiCl}(\text{DHAPPA})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)	1650(<i>F</i>)	3465(<i>F</i>)	1275(<i>m</i>)	1066(<i>F</i>)	356-316 617
$[(\text{CoCl}_2)_2 (\text{DHAPPA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)	1630(<i>m</i>)	3423(<i>F</i>)	1275(<i>f</i>)	1050(<i>f</i>)	358-314 630
$[(\text{Cd}(\text{DHAPPA})_2]$ (5)	1629(<i>m</i>)	3454(<i>F</i>)	1274(<i>F</i>)	1059(<i>f</i>)	328-390

Tableau IV-4 : Nombres d'ondes (cm^{-1}) des bandes d'absorptions dans l'IR du DHAPPA et ses complexes et valeurs des bandes d'absorption à partir de UV- VIS.

Composé	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	Respiration Du cycle	$\lambda(\text{nm})$
DHATSC	3310a(<i>F</i>) 3290s(<i>F</i>)	835(<i>F</i>)	1683(<i>F</i>)	955(<i>m</i>)	1251(<i>m</i>)	1029(<i>m</i>)	278 324
DHATSCCu.2H ₂ O (1)	3439a(<i>F</i>) 3415s(<i>F</i>)	998(<i>f</i>)	1641(<i>F</i>)	950(<i>f</i>)	1266(<i>m</i>)	1043(<i>f</i>)	294-360 672
[CuBr(DHATSC)] ₂ (2)	3300a(<i>F</i>) 3059s(<i>F</i>)	770(<i>m</i>)	1559(<i>F</i>)	928(<i>f</i>)	1283(<i>m</i>)	1025(<i>m</i>)	288-360 607
Ni (DHATSC) ₂ (3)	3257a(<i>F</i>)	758(<i>m</i>)	1562(<i>F</i>)	927(<i>m</i>)	1277(<i>m</i>)	1019(<i>m</i>)	278
[(DHATSC)Co] ₂ H ₂ O (4)	3454a(<i>F</i>) 3400s(<i>F</i>)	900(<i>f</i>)	1618(<i>F</i>)	949(<i>f</i>)	1268(<i>f</i>)	1035(<i>f</i>)	292-384 614

Tableau IV-5 : Nombres d'ondes (cm^{-1}) des bandes d'absorptions dans l'IR de DHATSC et ses complexes et valeurs des bandes d'absorption à partir de UV- VIS.

DISCUSSION

Analyse structural des complexes de (N-(4-aminophényl)-3-acétimidoyl-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one).

Etude des spectres infrarouges

En comparant le spectre IR du ligand avec ceux des complexes on peut mettre en évidence les éléments les plus caractéristiques de la structure pour chaque composé.

Le spectre IR du ligand montre une forte bande à 1657 cm^{-1} caractéristique du groupement imine, une bande étroite à 3280 cm^{-1} caractéristique de la vibration $\nu(\text{N-H}\cdots\text{O})$, [35].

La bande du groupe imine $\nu(\text{C}=\text{N})$ montre une modeste diminution dans les déplacements des fréquences vers les basses nombres d'ondes dans les spectres des complexes et apparaît au tour de $1630\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, en indiquant la coordination de l'azote [36-37]. il y a également un déplacement vers les basses fréquences de l'oxygène phénolique $\nu(\text{C}-\text{O})$ $1273\text{-}1276\text{ cm}^{-1}$ [38], confirmant sa participation à la coordination également.

Théoriquement, la complexation par l'azote de l'imine affecte le déplacement chimique du proton [39]. Les spectres RMN des complexes (3), (4), (5), ne montre aucun signal de ce proton, sa confirme l'hypothèse précédente, donc le ligand est déprotoné.

Les bandes dans les régions $510\text{-}550$; $450\text{-}475\text{ cm}^{-1}$ sont attribués aux fréquences M-O et M-N respectivement [40]. La bande observé à $1696\text{-}1702\text{ cm}^{-1}$ correspond au carbonyle du lactone est presque inchangé après la complexation, vu la non participation de ce dernier à la complexation de l'ion métallique.

Etude des spectres UV-Visible

Le spectre UV-Visible fait en solution de DMF montre deux bandes d'absorptions à 314 et 356 nm dans le cas du ligand. Les complexes (1) et (2) absorbent à 302 et 304 nm respectivement, et à 328 nm dans le cas du complexe (5), ils présentent également des épaulements à 374, 362 et 390 nm qui sont absent dans le spectre du ligand seul.

Les complexes (3) et (4) présentent des bandes intenses dans la région de l'UV, dues au ligand organique dans le complexe avec un léger déplacement. Des bandes de faibles absorptions dans le visibles, caractéristiques du cation métallique.

Etude des propriétés thermiques

Le thermogramme du ligand présente un pic endothermique qui correspond à la fusion, à 219°C. celles des complexes de cobalt et de nickel montrent une déshydratation à 185°C et 200°C respectivement. les températures de décompositions sont résumées dans le tableau IV-1. l'ordre de la stabilité thermique relative décroissant pour ces complexes est :

$$(1) > (2) > (3) > (5) > (4)$$

Propositions structurales

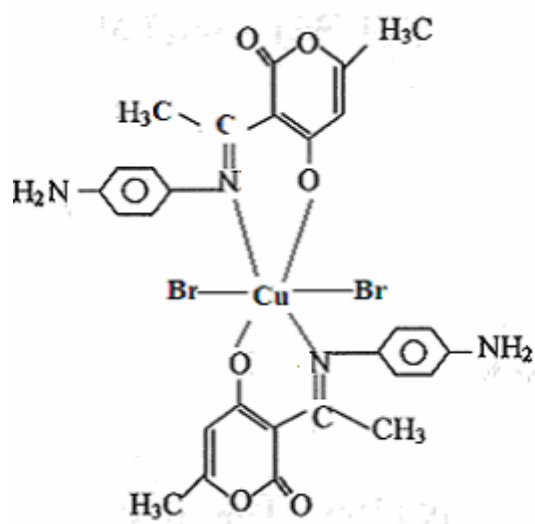
la coordination se fait à travers l'azote de l'azométhine et l'oxygène phénolique dans tous les complexes, le ligand est bidenté et déprotoné au niveau de l'azote de l'imine.

Pour le complexe $n[\text{Cu}(\text{DHAPPA})]$: les valeurs expérimentales de l'analyse élémentaire sont proches des valeurs calculées pour une structure polymérique avec la relation métal-ligand 1: 1.

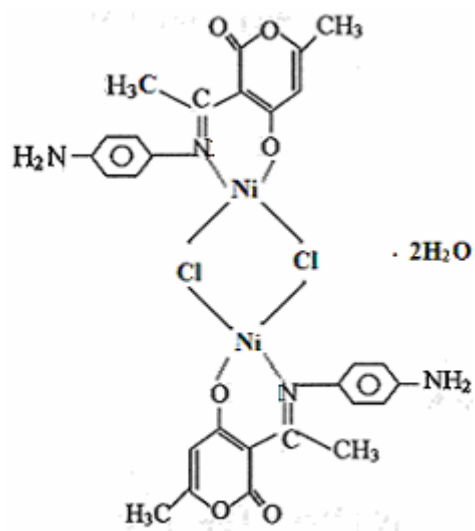
Le complexe $[\text{CuBr}_2(\text{DHAPPA})_2]$ montre une géométrie octaédrique avec les atomes d'oxygène et d'azote occupant le plan équatorial de l'octaèdre, et les atomes de brome en position axial.

Les complexes de nickel et de cobalt sont binucléaires : $[\text{NiCl}(\text{DHAPPA})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[(\text{DHAPPA}) \cdot (\text{CoCl}_2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, les deux atomes du métal sont liés par des ponts d'halogènes (la présence de l'halogène est confirmée par le microscope électronique à balayage), formant un environnement plan carré ; les spectres IR des complexes montrent deux bandes larges l'une à 3465 cm^{-1} et l'autre à 3423 cm^{-1} qui correspondent aux molécules d'eau [41], se trouvant dans la sphère du complexe.

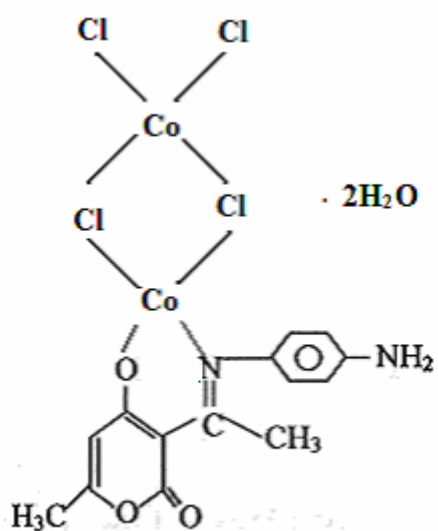
En fin, le complexe de cadmium $[(\text{Cd}(\text{DHAPPA})_2)]$ montre un arrangement plan carré autour de l'atome de cadmium.



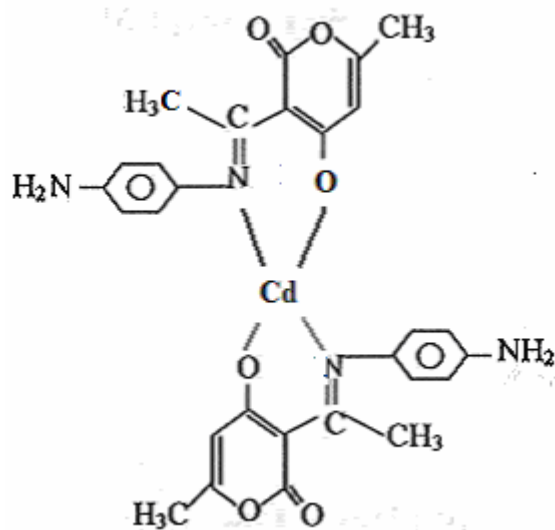
(2)



(3)



(4)



(5)

Figure IV-1 : Propositions Structurales des complexes de (DHAPPA).

Analyse structural des complexes de l'acide déhydroacétique thiosemicarbazone

➤ analyse structurale du complexe [DHATSCCu].2H₂O

le spectre infrarouge du complexe [DHATSCCu].2H₂O montre les nombres d'ondes des vibrations de valence des groupes :

- C = N à 1641 cm⁻¹
- C = S à 998 cm⁻¹
- C - O à 1266 cm⁻¹
- La respiration du cycle à 1029 cm⁻¹

Dans le spectre du complexe et par comparaison avec le spectre du ligand, nous constatons :

la disparition de la bande à 3384 cm⁻¹ caractéristique du O-H phénolique dans le spectre du ligand, donc ce dernier est déprotoné. L'apparition d'une large bande à 3439 cm⁻¹ montre que le complexe est hydraté.

La vibration $\nu(\text{C} = \text{N})$ est déplacée vers les plus faibles nombres d'ondes, une diminution de 42 cm⁻¹. La vibration $\nu(\text{N} = \text{S})$ a subi un déplacement vers les plus fortes nombres d'ondes. nous pouvons invoquer que le ligand change de configuration : Les atomes de soufre S et celui de l'azote de l'imine passe de la configuration *cis* à la configuration *trans* (cf. chapitre 3).

Une structure tétraédrique est proposée pour ce complexe (figure IV-2). Le ligand dans ce cas est considéré comme bidenté par l'intermédiaire de l'oxygène phénolique et l'azote iminique.

➤ analyse structurale du complexe [CuBr(DHATSC)]₂

pour le complexe [CuBr(DHATSC)]₂ la lecture du tableau IV-5 révèle :

- $\nu(\text{C} = \text{N})$ à 1559 cm⁻¹
- $\nu(\text{C} = \text{S})$ 770 cm⁻¹
- $\nu(\text{N}-\text{N})$ et la respiration du cycle sont légèrement affectées.

l'étude comparative du spectre du ligand et celle du complexe permet de souligner que :

les vibrations de $\nu(\text{C}=\text{N})$ et $\nu(\text{C}=\text{S})$ ont diminué de 124 cm⁻¹ et de 65 cm⁻¹ respectivement. La bande caractéristique du groupement phénolique disparaît dans le spectre du complexe. Ce qui indique que l'oxygène du phénol et l'azote de l'imine participent à la coordination du cuivre (II). En plus un examen au microscope électronique à balayage montre la présence du brome (un atome de brome pour un atome de cuivre). Ainsi, ce complexe est binucléaire et le brome forme un pont halogène entre les atomes du métal, le complexe présente une structure plan carrée (figure IV – 7).

➤ analyse structurale du complexe Ni[(DHATSC)]₂

le spectre du complexe de Ni[(DHATSC)]₂ révèle :

$\nu(\text{C} = \text{S})$ à 758 cm^{-1}

$\nu(\text{C} = \text{N})$ à 1562 cm^{-1}

Nous pouvons déduire que :

Le ligand garde sa configuration initiale.

Pas de bande caractéristique M-O

Pas de déprotonation

L'intense bande qui apparaît vers 3130 cm^{-1} dans le spectre du ligand (cf. chapitre III) et qui est attribuée à la vibration de la liaison N02 – H02 (N02 azote de l'hydrazine), a disparu dans le spectre du complexe. Cela montre la perte de l'hydrogène de l'hydrazine au cours de la complexation. La présence d'une bande bien résolue vers 1625 cm^{-1} dans le spectre du complexe, confirme cette déprotonation. Elle correspond à la formation de la double liaison entre C01 et N02 après la perte de l'hydrogène dans la partie thiosemicarbazone [18 – 28]. La complexation se fait à travers l'atome de soufre et l'azote de l'imine, le complexe a une structure plan carrée.

➤ analyse structurale du complexe [(DHATSC)Co]₂H₂O.

nous avons réuni dans le tableau IV-5 les nombres d'ondes des principales vibrations de (DHATSC) et ces complexes.

Une étude comparative entre les bandes de vibrations des groupements principaux dans le spectre du complexe et celui du ligand permet de constater la disparition de la bande à 3384 cm^{-1} dans le spectre du ligand, caractéristique du groupement phénolique.

La vibration $\nu(\text{C}=\text{S})$ a augmenté de 65 cm^{-1} .

La vibration de $\nu(\text{NH}_2)$ a subi un déplacement vers les fortes nombres d'ondes.

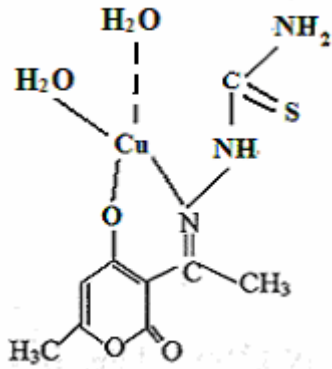
L'apparition d'une nouvelle bande à 3789 cm^{-1} qui correspond à la présence d'une molécule d'eau. Le complexe est binucléaire, la molécule d'eau sert de pont entre les deux parties symétriques du complexe.

Etude des spectres UV-Visible

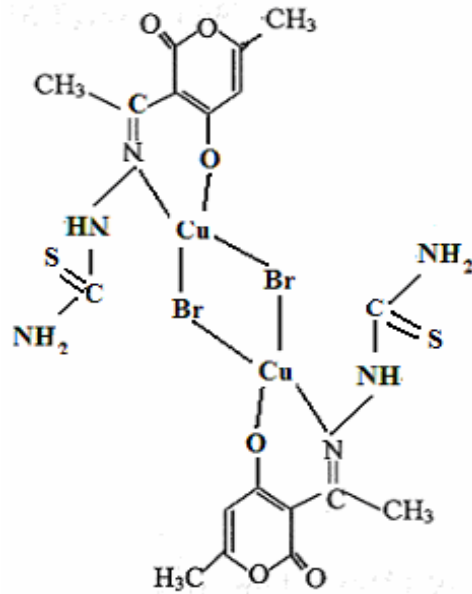
Le spectre UV-Visible fait en solution de DMF, montre pour le ligand deux bandes d'absorptions à 278 et 324 nm. Pour le complexe de cuivre (1) le spectre montre deux bandes à 294 et 360 nm et un épaulement aux alentours de 672 nm correspondant à une géométrie pseudo-tétraédrique [42]. Pour les complexes (2) et (4) chacun montrent deux bandes visibles à 288 et 360 nm et à 292 et 384 nm respectivement qui peuvent être attribués au ligand organique, suivit par des faibles bandes à

607 et 614 nm attribués à la formation du complexe vu que le ligand seul ne possède aucune absorbance dans cette région. Le complexe (3) possède une intense bande à 278nm.

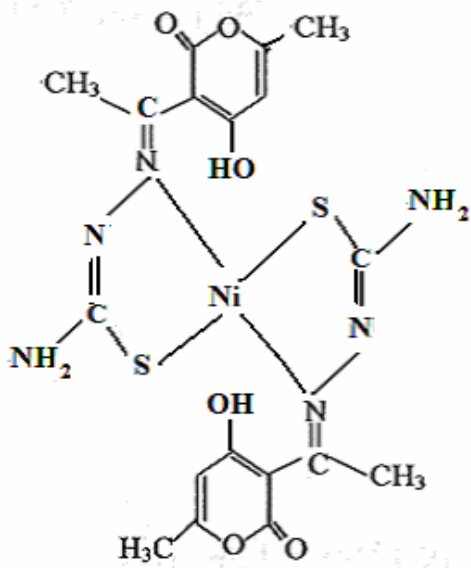
On peut ainsi conclure que les spectres UV-Vis fournissent peu d'information sur la structure des complexes.



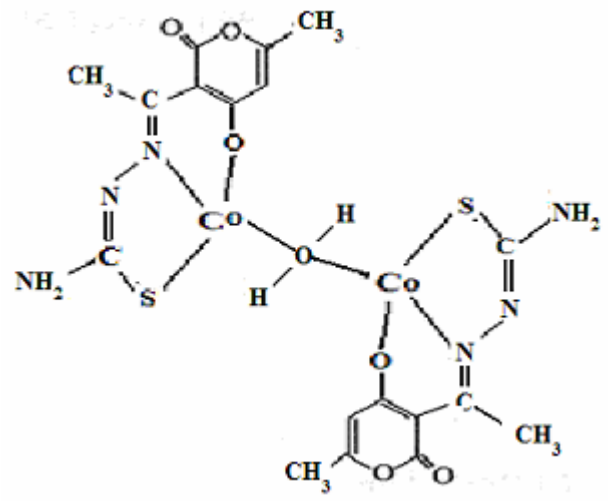
(1)



(2)



(3)



(4)

Figure IV-2 : Structures proposées pour les complexes de DHATSC.

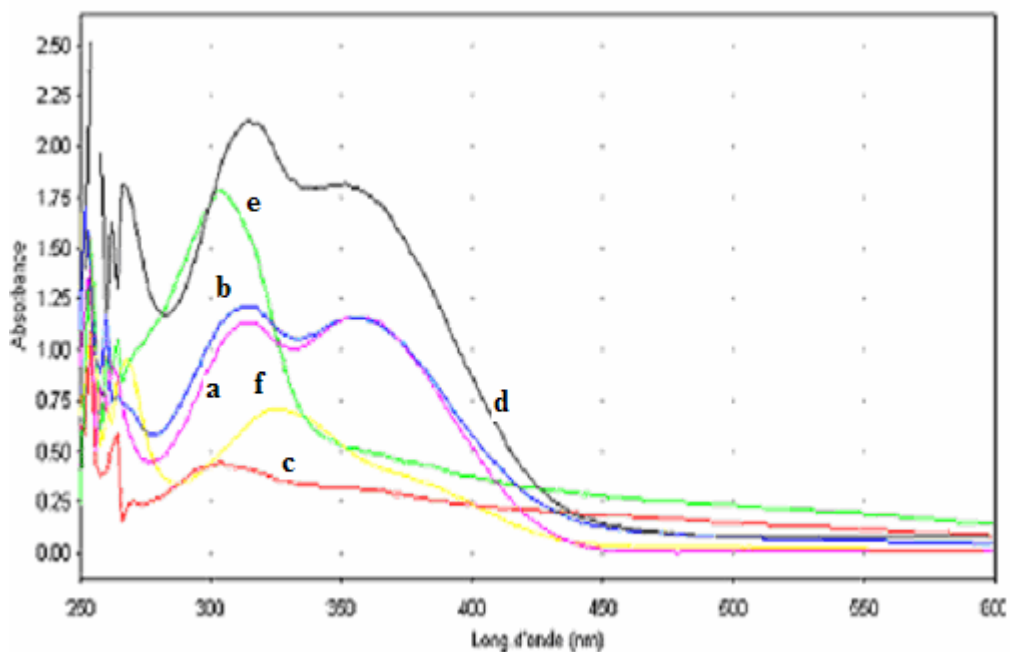


Figure IV-3 : Spectre UV-Vis du DHAPPA et ces complexes.

(a) : le ligand, (b) : complexe de Co, (c) : complexe de CuCl, (d) : complexe de Ni, (e) : complexe CuBr, (f) : complexe de Cd.

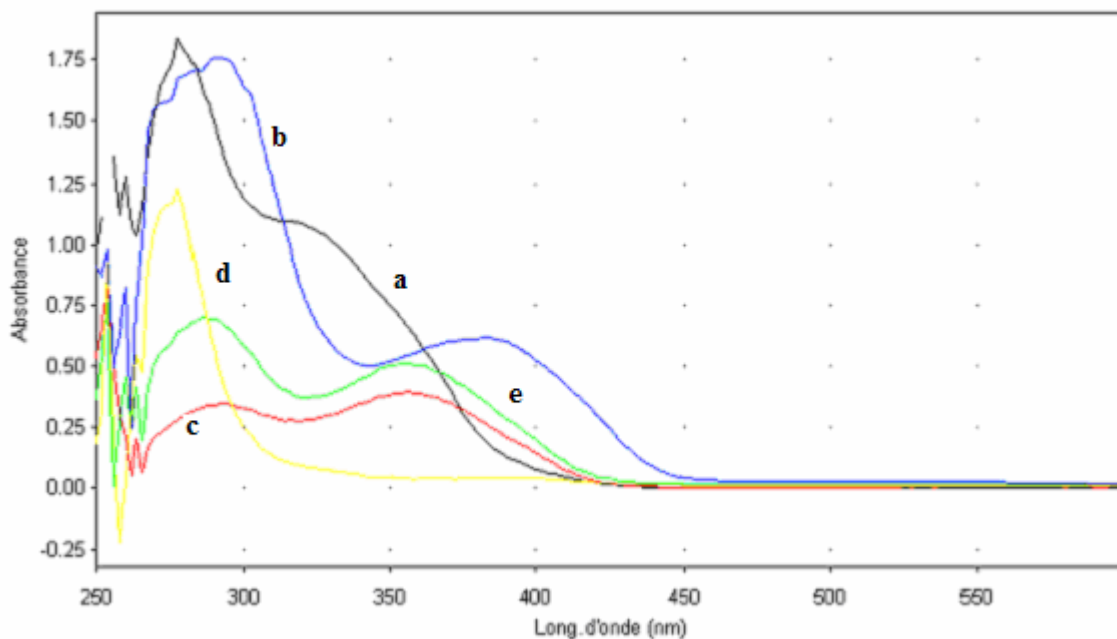


Figure IV-4 : Spectre UV-Vis du DHATSC et ces complexes.

(a) : le ligand, (b) : complexe de Co, (c) : complexe de CuCl, (d) : complexe de Ni, (e) : complexe CuBr.

V. CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre, la méthode de la préparation des complexes, dérivés des bases de schiff et thiosemicarbazones hétérocycliques, nous avons également déterminé leurs caractères analytiques : analyse élémentaire, point de fusion (ou plus exactement, point de décomposition), et couleur.

Les données analytiques ont montré que les complexes synthétisés diffèrent d'un ligand à un autre et d'un sel métallique à un autre. Ils peuvent être mononucléaires ou binucléaires.

Dans le cas de la DHAPPA, la coordination se fait toujours à travers l'azote de l'azométhine et l'oxygène phénolique. Dans tous les complexes, le ligand est bidenté et déprotoné au niveau de l'oxygène phénolique. Le complexe $n[\text{Cu}(\text{DHAPPA})]$ présente une géométrie polymérique.

Pour les complexes de nickel et de cobalt dans la (DHATSC) les atomes coordonneurs ont une configuration *cis* par rapport à la liaison C01-N02. En revanche, nous n'avons aucun renseignement sur la configuration de ces complexes dans le cas des complexes de cuivre. Cela est lié au fait que l'atome de soufre ne fait pas parti des atomes coordonneurs.

Le ligand perd l'hydrogène de l'hydrazine au cours de la formation des complexes. Cette déprotonation fait exception dans le cas de la formation des complexes de cuivre.

Il nous paraît essentiel de continuer de tenter d'obtenir des monocristaux pour déterminer avec certitude la structure de ces composés par diffraction des rayons X.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D.X. West, M.A. Lockwood *Transition Met. Chem.*, **22** (1997) 447.
- [2] J. Eugênio, J.C. Graude, N.L. Speziali, A. Abras, M. Hörner, C.A.L. Filgueiras, *Polyhedron*, **18** (1999) 2483.
- [3] Y. Tian, C. Duan, C. Zhao, X. YOU, *Inorg. Chem.*, **36** (1997) 1247
- [4] D.X. West, H. Beraldo, A.A. Nasser, *Transition Met. Chem.*, **24** (1999) 595.
- [5] M.B. Ferrari, S. Capacchi, G. Reffo, G. Pelosi, P. Tarasconi, R. Albertini, S. Pinelli, P. Lunghi, *J. Inorg. Biochem.*, **81** (2000) 89.
- [6] M.B. Ferrari, S. Capacchi, F. Bisceglie, G. Pelosi, P. Tarasconi, *Inorg. Chim. Acta*, **312** (2001) 81.
- [7] D.X. West, A.K. El-Sawaf, G.A. Bain, *Transition Met. Chem.*, **23** (1998) 1.
- [8] A. Diaz, R. Pogni, R. Cao, R. Basosi, *Inorg. Chim. Acta*, **552** (1998) 275-276.
- [9] D.X. West, J.K. Swearingen, J. Valdés-Martinez, S. Hernandez-Ortega, A.K. El-Sawaf, F.V. Meurs, A. Castiñeiras, I. Garcia, E. Bermejo, *Polyhedron* ; **18** (1999) 2919.
- [10] M.C. Rodriguez-Argüelles, A. Sanchez, M.B. Ferrari, G.G. Fava, C. Pelizzi, G. Pelosi, R. Albertini, P. Lunghi, Pinelli, *J. Inorg. Biochem.*, **73** (1999) 7.
- [11] D.X. West, G.A. Bain, R.J. Butcher, J.P. Jasinski, Y. Li, R.Y. Pozdniakiv, J. Valdés-Martinez, R.A. Toscano, S. Hernandez-ortega, *Polyhedron*, **15** (1999) 665
- [12] M.B. Ferrari, G.G. Fava, E. Leporati, G. Pelosi, R. Rossi, P. Tarasconi, R. Albertini, A. Bonati, P. Lunghi, Pinelli, *J. Inorg. Biochem.*, **70** (1998) 145.
- [13] J. Garcia-Tojal, L. Lezama, J.L. Pizaro, M. Inausti, M.I. Arriortua ; T. Rojo, *Polyhedron*, **18** (1999) 3703..
- [14] A. Castiñeiras, I. Gaecia, E. Bermejo, D.X. West, *Polyhedron*, **19** (2000) 1873.
- [15] E. Bermejo, R. Carballo, A. Castiñeiras, R. Dominguez, C. Maichle-Mössmer,

- J.Strähle, D.X. West, Polyhedron, **18** (1999) 3695.
- [16] L.J. Ackerman, P.E. Fanwick, M.A. Green, E. John, W.E. Running, J.K. Swearingen, J.W. Webb, D.X. West, Polyhedron, **18** (1999) 2759.
- [17] S.Signorella, C.Palopoli, A. Frutos, G.Escandar, T.Tanase, L.F. Sala, Can. J.Chem., **77** (1999) 1492.
- [18] M.P. Swami, D. Gupta, M. Mohan, A.k. Ssriivastava, Prog. Nat. Acad. Sci. India., **50(A)** III (1980) 176.
- [19] A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy; Transition met. Chem., **23** (1998) 565.
- [20] D.X West, H.Beraldo, A.A. Nassara, Transition Met. Chem., **24** (1999) 25.
- [21] H. Beraldo, S.B. Kaisner, J.D.Turner, I.S. Billeh, J.S. Ives, D.X. West, transition Met. Chem., **22** (1997) 459.
- [22] P.Bera, N.Saha, S.Kumar, D.Banerjee, R.Bhattacharya, Transition Met. Chem., **24** (1999) 425.
- [23] N.T.Akinchan, R. Akinchan, P.M Drozdzewski, Y.H. yang, T.L. Klein, D.X. West, Synth. React. Inorg. M-Org. Chem., **26**(10) (1996) 1735.
- [24] I.C. Mendes, LR. Teixeira, R. Lima, T.G. Carneiro, H. Beraldo, Transition Met.Chem., **24** (1999) 655.
- [25] C.F. Bell, K.A.K Lott, N. Hearn, Polyhedron **6** (1) (1986) 39.
- [26] A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. EL-Bahnasawy, Transition Met. Chem.,**23** (1998) 649.
- [27] C.G.R. Nair, K.K. Aravindakshan, J. Inst. Chemists (India), **53** (1981) 295.
- [28] D.X. West, H Beraldo, A.A. Nassar, F.A. El-Saied, M.I. Ayad, Transition Met. Chem., **24**(1999) 421.
- [29] G.Bouet, J. Dugué, Transition Met. Chem., **14** (1989) 356.

- [30] G.Bouet, J. Dugué, F. Keller-Besrest, *Transition Met. Chem.*, **15** (1990) 5.
- [31] G.Bouet, J. *Coord. Chem.*, **15** (1986) 131.
- [32] G. Bouet, J. Dugué, *transition Met. Chem.*, **15** (1990) 257.
- [33] G.Bouet, I. Ghassan, M.A. Khan, *Transition Met. Chem.*, **21** (1996) 530.
- [34] I. Ghassan, Thèse de doctorat d'université, Université d'Angers, 1997.
- [35] Saim Özkar, Dinçer Ülkü, Leyla Tahar Yildirim *Mole. Struc.* **688** (2004) 207-211.
- [36] R. Ramesh, S. Maheswaran, *J. Inorg. Biochem.* **96** (2003) 457;
- [37] S.N. Pal, S. Pal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 2102.
- [38] B. Khera, A.K. Sharma, N.K. Kaushik, *Polyhedron* **2** (1983) 1177.
- [39] L.J. Ackerman, P.E. Fanwick, M.A. Green, E. John, W.E. Running, J.K. v Swearingen, J.W Webb, D.X West, *Polyhedron* **18** (1999) 17.
- [40] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Interscience, New York, 1971.
- [41] S.M.Ben-Saker, A.A. Maihub, S.S Hudere, M.M. El-Ajaily, *Microchem. J* **81** (2005) 191.
- [42] M.amirnasr, A.H. Mahmoudkhani, A.Gorji, S.Deaghanpour and H.R.Bijanzadeh, *Polyhedron*, **21**, (2002) 2733.

Chapitre V

*Structure électronique et transfert de charge
des complexes au ligand*

I. INTRODUCTION

Les composés des métaux de transition ayant une coordination six sont reconnus par leur géométrie octaédriques. D'où les complexes des métaux de transition dérivés de l'acide déhydroacétique (DHA) de formule $M(\text{DHA})_2(\text{L})_2$, où L peut être : H_2O , DMSO ou DMF qui sont expérimentalement observés. La coordination autour de l'atome métallique est décrite comme un octaèdre distordu une géométrie de type MO_6 , où le métal est situé au centre de l'octaèdre. Le métal est hexacoordonné, la coordination est effectuée à travers l'oxygène phénolique et l'oxygène du groupement acétyle du (DHA), formant le plan équatorial de l'octaèdre ; les positions axiales sont occupées par les deux oxygène provenant du solvant.

Un grand nombre de problèmes chimiques impliquent au simultanément les états fondamentaux et excités. Pour cette raison, les calculs des états excités ont une importance particulière en chimie. Alors, la méthode DFT offre une description extrêmement réussie pour les propriétés des atomes, des molécules et les composés de l'état solide; le formalisme de DFT a été étendu aux états excités dans le but de décrire les phénomènes photochimiques et photophysiques.

La fiabilité de l'approche TDDFT par l'obtention exacte des prédictions des énergies d'excitation et des forces de l'oscillateur sont bien documentées. Cette méthode a été utilisée avec un grand succès pour la détermination des spectres électroniques des complexes de métaux de transition avec une variété de ligands.

La caractérisation structurale et les transferts de charge de ces composés nous ont stimulé à analyser leur structure électronique et d'étudier le mode de liaison du métal avec les différents ligands. Pour cet objectif, des calculs théoriques utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité ont été effectués.

II. DETAILS DE CALCULS

Les calculs en méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT, « *Density Functional Theory* ») [1], ont été réalisés avec le programme ADF (*Amsterdam Density Functional*)^[2] sous les versions 2.3 et 2000.02 [2]. La fonctionnelle locale d'échange et de corrélation (LDA, *Local Density Approximation*) utilisée est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair [3]. Les corrections non locales pour l'échange et la corrélation ont été effectuées en utilisant respectivement les fonctionnelles Beck88 [4] et perdew86 [5] (BP). Les éléments des matrices de Fock **F** et de recouvrement **S** ont été calculés par une procédure d'intégration numérique développée par Te Velde et coll. [1c,d]. Pour tous les composés à structure électronique à couche ouverte, les calculs ont été effectués en spin polarisé.

La procédure d'optimisation de géométrie utilisée est celle développée par T. Ziegler [6]. La quasi-totalité des complexes de l'acide déhydroacétique ont été caractérisés comme des minimums sur l'hypersurface d'énergie potentielle à l'aide de calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

Toutes les orbitales atomiques sont représentés par une ou plusieurs fonctions de Slater auxquelles peuvent s'ajouter une ou deux orbitales de polarisation. L'approximation des « cœurs gelés » (les orbitales de cœur ne sont pas optimisées au cours de calcul SCF) a été appliquée pour tous les atomes [7]. Différentes bases standard sont proposées dans le logiciel ADF. L'ensemble des travaux regroupés dans cette partie a été effectué en utilisant la base IV. Le Tableau 1, donne le détail pour chaque atome utilisé la signification de cette base, c'est-à-dire le nombre de fonctions slatériennes par orbitales de cœur, par orbitales de valence et lorsqu'il y en a, par orbitales de polarisation.

Les structures moléculaires et les orbitales ont été représentées en utilisant MOLEKEL4.1 [8] Lorsqu'on a affaire à un effet de solvant, les énergies basées sur des géométries à phases gazeuses ont été calculées, en utilisant le modèle (COSMO) de Klamt et Shuurmann^[9] et introduit dans ADF par Pye et Ziegler.^[10] Des spectres d'absorption électroniques ont été prédit à l'aide de calculs de transitions en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT), méthode introduite dans le programme ADF qui utilise la fonctionnelle LB94 et les critères d'optimisation par défaut.^[11] Lorsqu'on a affaire à des éléments «lourds», il devient important d'introduire les effets relativistes dans le calcul.

Le programme ADF permet leur incorporation par la méthode quasi-relativiste basée sur l'hamiltonien de Pauli [12] ou par une méthode plus récemment développée dite ZORA (Zeroth Order Regular Approximation). [13].

III. RESULTATS ET DISCUSSION

Mode de liaison et considérations électroniques

La géométrie moléculaire des composés étudiés correspond à un octaèdre légèrement distordu de symétrie C_i , permettant des mélanges très importants. Le diagramme des orbitales moléculaires de l'état fondamental du $\text{Cu}(\text{DHA})_2(\text{DMSO})_2$ [1] obtenu en méthode DFT est montré sur le schéma V-1, il présente un large écart énergétique HOMO-LUMO de 1,53 eV. la HOMO occupée par un électron possède une équivalente du métal et du ligand DHA évaluée à (45 %) présentant un caractère antiliant entre l'atome de Cu et les atomes d'oxygène voisins des ligands (DHA) comme montré sur la figure V-1. Le bloc vacant antiliant constitué de deux orbitales moléculaires (LUMO et LUMO+1) situées au dessus de la HOMO, dérive

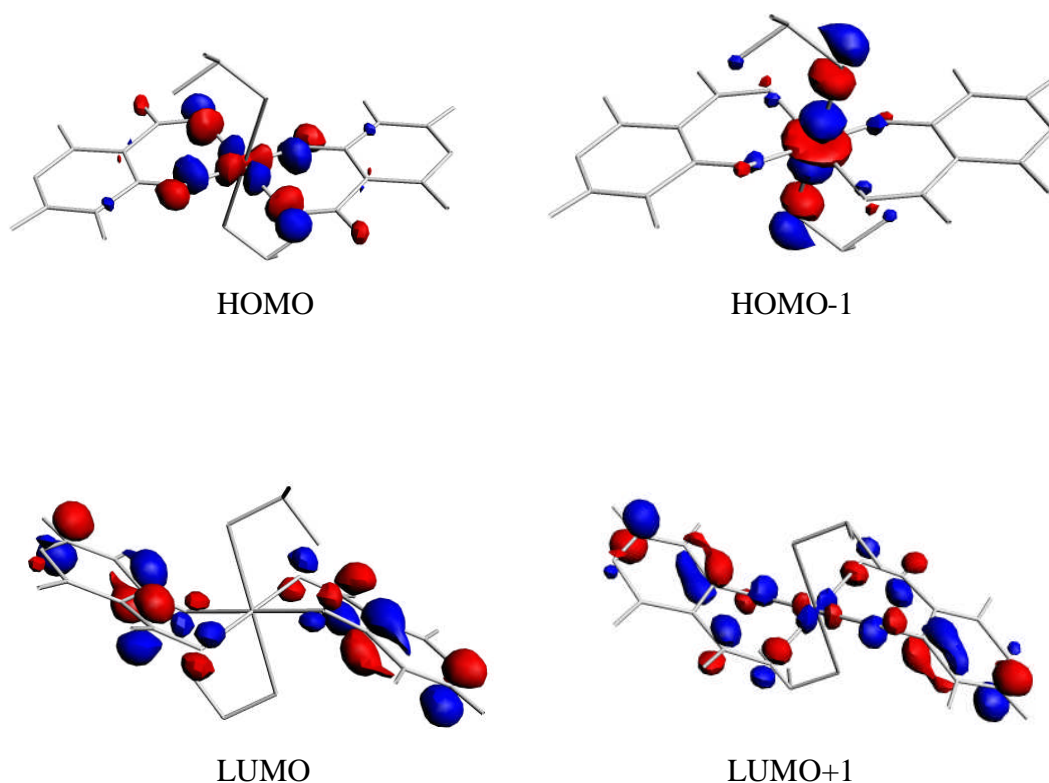


Figure V-1 : Représentation des orbitales moléculaires de **[1]**.

essentiellement des combinaisons en opposition de phase des orbitales p des ligands DHA qui affichent un caractère π^* . Comme mentionné précédemment, la HOMO est niveau antiliant M-DHA; il faut s'attendre à des allongements des liaisons M-O par une réduction. Clairement, l'addition d'un électron dans cette orbitale pour l'espèce **[1]** conduit à une déstabilisation de la HOMO et une configuration couche fermée est obtenue pour l'espèce $\text{Cu}(\text{DHA})_2(\text{DMSO})_2^-$ **[1]**⁻, qui présente un écart énergétique HOMO-LUMO de 0,92 eV. Cependant, **[1]**⁻ est isoélectrique et isostructural aux deux composés $\text{Zn}(\text{DHA})_2(\text{DMSO})_2$ **[2]** et $\text{Cd}(\text{DHA})_2(\text{DMSO})_2$ **[3]** qui présentent de larges écarts énergétiques HOMO-LUMO de 2,62 eV et 2,65 eV, respectivement. La HOMO est majoritaire en ligands DHA (80.1%) et (87.2%) pour **[2]** et **[3]**, respectivement, par contre la participation métallique est minoritaire évaluée à (8.2%) et (2.1%), respectivement. Par conséquent, un faible caractère antiliant M-L est observé pour les deux composés, ce qui explique la stabilisation de la HOMO comparativement à celle de **[1]**⁻ comme le montre le figure V-2.

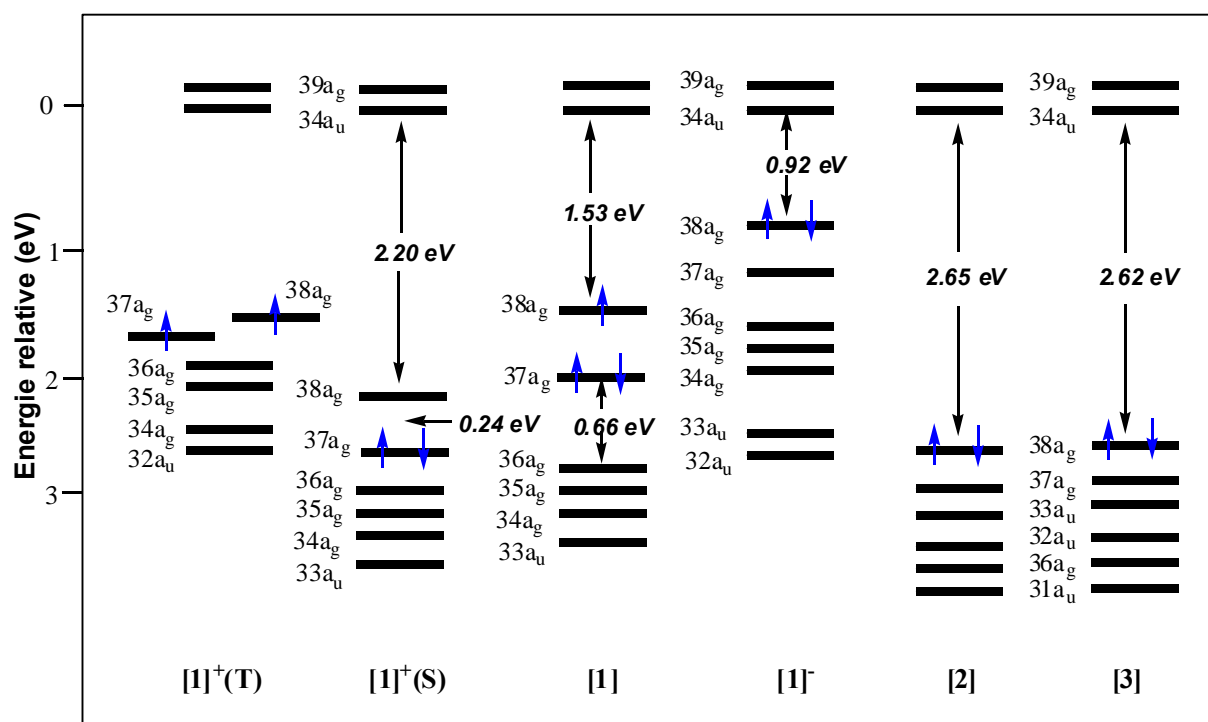


Schéma V-1 : Diagrammes des orbitales moléculaires des différentes espèces obtenus en méthode DFT.

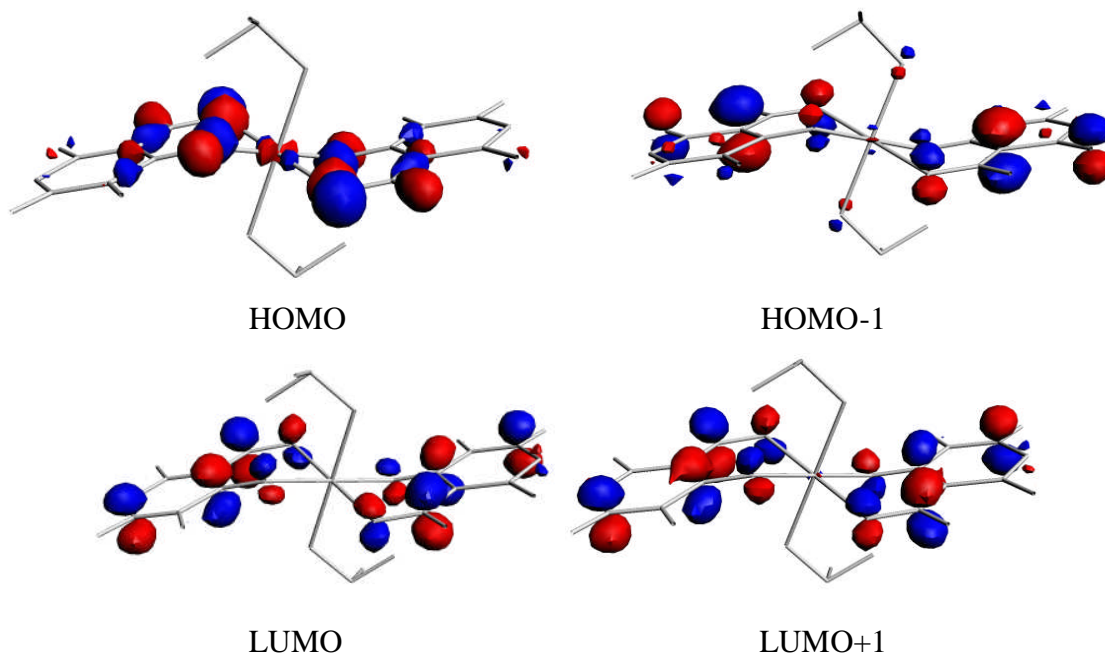


Figure V-2 : Représentation des orbitales moléculaires de [2].

Les mêmes tendances sont observées lorsque le DMSO est remplacé par des molécules de H₂O, cependant, dans ce cas les liaisons M-O₂ obtenues sont plus faibles que celles de leurs homologues avec DMSO, où les longueurs des liaisons M-O₂ bond calculées pour [2] et [3] sont de 2,091 Å et de 2,291 Å, respectivement, deviennent égales à 2,17 Å et 2,405 Å dans les complexes Zn(DHA)₂(DMSO)₂ et Cd(DHA)₂(DMSO)₂. L'oxydation de [1] donne lieu à [1]⁺ par dépopulation de l'orbitale (38a_g) qui devient la LUMO, qui génère une configuration à couche fermée en mettant en évidence un petit écart énergétique HOMO-LUMO gap de 0,24 eV. L'état triplet (37a_g)¹(38a_g)¹ de [1]⁺(T) est calculé plus stable que l'état singulet (37a_g)²(38a_g)⁰ [1]⁺(S) par 6,02 kcal/mol. Comme attendu, la HOMO est stabilisée en accord avec le raccourcissement des liaisons M-O, en compatibilité avec la diminution du caractère antilient. On note, un raccourcissement significatif de 0,31 Å de la liaison M-O₂ en parfait accord avec le caractère antilient de la HOMO-2 (37a_g) qui est principalement localisée sur le métal (34.6 %) et DMSO (36.8 %), aussi les atomes d'oxygène des ligands de DHA participent faiblement dans cette orbitale comme montré sur la figure V-1, où les distances des liaisons M-O₁ et M-O₃ sont 1,998 Å et 1,993 Å, respectivement.

Par l'utilisation de l'analyse de Mulliken, nous allons discuter du mode de coordination pour chaque type de complexe en évaluant les interactions entre le DMSO et le métal. En effet, les populations de recouvrement des liaisons Zn-O₂ and Cd-O₂ sont 0.1397 and 0.1215, respectivement, nous pouvons considérer la liaison M-DMSO est plus forte dans le complexe du Zn, que dans celui du complexe de cadmium. Il faut noter, que la distance de la liaison Zn-O₂ du DMSO (2.091 Å) est 0.007 Å plus courte que celle rencontrée dans les complexes octaédriques (2.098 Å). Tandis que, celle calculée Cd-O₂ du DMSO (2.029 Å) est 0.012 Å plus courte que celle rencontrée dans les complexes octaédriques (2.303 Å).

La population de l'orbitale moléculaire 38a_g de [1]⁻ par un électron supplémentaire qui a un caractère antilient conduit à un affaiblissement de la liaison entre l'atome de Cu et ses voisins atomes d'oxygène du ligand DHA, où la population de recouvrement moyenne de la liaison Cu-O est de 0.1685 et 0.1396 pour [1] et [1]⁻, respectivement.

	Composé					
	[1]⁺(T)	[1]⁺(S)	[1]	[1]⁻	[2]	[3]
Distances						
M-O ₂	1.997 2.516	2.307 (2.461)	2.291	2.091 (2.181)	2.291 (2.312)	
M-O ₁	1.998 1.890	1.966 (2.461)	2.054	2.063 (2.181)	2.290 (2.312)	
M-O ₃	1.993 1.879	1.956 (2.461)	2.083	2.056 (2.181)	2.277 (2.312)	
O ₁ -C ₁	1.257 1.256	1.252 (2.461)	1.249	1.252 (2.181)	1.254 (2.312)	
Angles						
O ₁ -M-O ₂	88.90 87.41	89.02 (2.461)	92.41	91.22 (2.181)	92.71 (2.312)	
O ₃ -M-O ₂	89.30 88.81	89.82 (2.461)	87.80	89.02 (2.181)	93.82 (2.312)	
O ₁ -M-O ₃	88.90 92.20	91.82 (2.461)	83.40	86.73 (2.181)	78.00 (2.312)	
O ₁ -M-O ₃ '	91.10 85.80	88.20 (2.461)	96.61	93.30 (2.181)	102.00 (2.312)	

Tableau 1 : Les distances (Å) et Angles (°) optimisés pour les composés **[1]⁺**, **[1]**, **[1]⁻**, **[2]** et **[3]**, les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] (a) E. J. Baerends, D. E. Ellis P. Ros, *Chem. Phys.* **2** (1973), 41. (b) E. J. Baerends, P. Ros, *Int. J. Quantum Chem.* **S12**, (1978), 169. (c) P. M. Boerrigter, G. Te Velde, E. J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.* **33**, (1988), 87. (d) G. Te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **99**, (1992), 84.
- [2] E. J. Baerends *et al.* Amsterdam Density Functional (ADF) program, version 2.3, Vrije Universiteit, Amsterdam, Pays Bas, (1997).
- [3] S. D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* **58**, (1990), 1200.
- [4] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **84**; (1986), 4524; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988), 3098.
- [5] (a) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33** (1986), 8822; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **34** (1986), 7406.
- [6] L. Verluise, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **88** (1988), 322.
- [7] M. Casida, *Recent Advances in Density Functional Methods*; D. P. Chong, Eds, World Scientific: Singapour, **1** (1995); 155.
- [8] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL4.1, Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000-2001.
- [9] A. Klamt, G. Schuurmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2** (1993), 799.
- [10] C. C. Pye, T. Ziegler, *Theor. Chem. Acta* **101**, (1999), 396.
- [11] R. van Leeuwen, E. J. Baerends, *Phys. Rev. A*, **49** (1994), 2421.
- [12] E. U. K. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, *Density Functional Theory*; R. F., Nalewajski, Eds; Springer Series Topics in Current Chemistry; Springer: Heidelberg, 1996.
- [13] S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, E. Baerends, *J. Comput. Phys.* 1999, **118**, 119.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et caractériser des complexes dérivés de l'acide déhydroacétique (DHA), avec différent métaux de transition (Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Mn (II) et Cr (III)).

Nous avons pu obtenir des monocristaux pour quatre complexes parmi l'ensemble des composés synthétisés :

- $\text{Cu(DHA)}_2 \cdot 2\text{DMF}$
- $\text{Cu(DHA)}_2 \cdot 2\text{DMSO}$
- $\text{Co(DHA)}_2 \cdot 2\text{DMF}$
- $\text{Ni(DHA)}_2 \cdot 2\text{DMF}$

La détermination de leurs structures par diffraction des rayons X a montré que la coordination dans les quatre composés est effectuée à travers l'oxygène phénolique, et l'oxygène du groupement acétyle. Le ligand garde sa configuration initiale. Dans les quatre complexes, on a remarqué une déprotonation de l'hydrogène de l'oxygène phénolique. Leurs polyèdres de coordination ont été décrits dans une géométrie octaédrique.

Les résultats obtenus nous ont permis de faire des propositions structurales des autres complexes étudiés par les techniques spectroscopiques.

Dans tous les complexes, le ligand est bidenté le métal est en coordination six présentant probablement une géométrie octaédrique les atomes coordonneurs sont l'oxygène phénolique et l'oxygène du groupement acétyle, avec deux molécules d'eau en position axiale, ils sont tous, mononucléaire, et hydratés.

A l'exception du complexe de chrome le métal est lié à trois molécules de DHA, en plus d'une molécule d'eau en dehors du complexe.

En deuxième partie, nous avons synthétisé deux ligands dérivés également de l'acide déhydroacétique :

- N-(4-aminophényl)-3-acétomido-4-hydroxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one (DHAPPA) ;
- Acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC).

Ces ligands sont caractérisés par l'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge et ultraviolette. Leurs structures ont été résolues par diffraction des rayons X.

Dans l'ensemble la molécule de DHAPPA n'est pas plane. Ainsi, elle présente deux parties planes montrant une configuration *trans*. par rapport à la liaison C=N. la molécule adopte la forme zwitterionique à l'état solide avec un groupe énolate anionique et un groupe iminium cationique. L'atome d'hydrogène lié au groupe iminium participe à une liaison hydrogène intramoléculaire forte avec l'atome énolate, ce genre de liaison est rarement observée.

Le spectre RMN H^1 montre que la DHAPPA est sous la forme phénol-imine avec deux enolisations possibles avec les deux carbonyles.

La DHATSC a montré une configuration *cis* par rapport à la liaison C01-N02 assurée par la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre N03 et H02_B. Il a également montré un caractère de double liaison partielle au niveau des liaisons C01-N01, C01-S01, C01-N02 et N02-N03 et une quasi-planéité de la structure

Ces ligands nous ont permis de complexer les métaux : cobalt (II), cuivre (II), nickel (II), et de cadmium (II) pour synthétiser neuf nouveaux complexes.

La détermination de leurs structures est fondée sur la spectroscopie infrarouge, UV Visible et l'RMN du proton et une étude thermique ; ce qui nous a permis de mettre en évidence, pour chaque composé, les atomes coordinateurs, la déprotonation ou non des atomes coordinateurs et la géométrie des complexes :

Pour la DHAPPA, le ligand s'engage d'une façon déprotonée pendant la complexation. Le ligand est bidentate, la coordination s'effectue toujours à travers l'oxygène phénolique et l'azote de l'imine.

Pour les complexes dérivés de la (DHATSC), la coordination diffère d'un sel à un autre. Le ligand est bidentate dans tous les complexes. Dans le cas de la formation des complexes de cuivre, la coordination se fait à travers l'azote de l'imine et l'oxygène phénolique, avec déprotonation de ce dernier.

Pour les complexes de cobalt et de nickel, les atomes coordinateurs sont : le soufre, l'azote de l'imine, l'oxygène phénolique, et l'azote de l'imine, et le soufre respectivement. Le ligand perd l'hydrogène de l'hydrazine au cours de la complexation.

L'ensemble des complexes présentent une géométrie octaédrique, tétraédrique ou plan carré. Les complexes binucléaires montrent la présence de ponts halogènes.

L'étude théorique décrite dans le dernier chapitre rapportent des études à l'aide de la méthode DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) de la structure électronique du complexe de formule $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{OS})_2]$, porte sur l'étude des relations entre le compte électronique, la structure moléculaire et les propriétés physico-chimique. Par la suite, ces études ont été étendues à des composés isostructuraux où le métal de transition peut être le Cd, ou le Zn. Nos études théoriques ont montré la possibilité d'oxydation ou de réduction des différentes espèces traitées ainsi que les transferts de charge intramoléculaire en accord avec les écarts énergétiques HOMO/LUMO. Notons aussi l'accord entre les données expérimentales et théoriques calculées avec la méthode DFT en utilisant la base TZP (triple zeta polarized).

Enfin, nous pensons qu'il serait possible, à partir des résultats antérieurs et de ceux de nos structure, de chercher entre la structure des complexes et leur activité.

GÉNÉRALITÉS EXPÉRIMENTALES

MATÉRIELS ET MÉTHODES

ANALYSE PAR DIFFRECTION DES RAYONS X

Au cours de ce travail, les études par diffraction X sur monocristaux ont été réalisées par un diffractomètre Kappa CCD. La radiation utilisée est la raie $K\alpha$ du molybdène ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$). Le rayonnement est filtré par un monochromateur en graphite.

➤ **Recherche et calcul des paramètres de la maille élémentaire**

La recherche de la maille élémentaire, se fait par la détermination des directions de 25 réflexions de Bragg. Les positions angulaires relevées pour ces réflexions permettent de disposer exactement dans l'espace réciproque, les 25 nœuds correspondant aux réflexions observées. Les paramètres de la maille sont alors déterminés et affinés.

➤ **Enregistrement des raies de diffraction**

Lorsque la détermination et le calcul des paramètres de la maille élémentaire sont faits, l'ordinateur du diffractomètre dispose de tous les éléments nécessaires au calcul des positions angulaire pour enregistrer l'intensité diffractée de chaque réflexion (h k l). Ces intensités correspondent à l'espace indépendant défini en fonction de la symétrie cristalline de l'échantillon étudié.

➤ **La résolution et l'affinement de la structure**

Après enregistrement des intensités diffractées par le monocristal, celles-ci sont traitées par une série de programme permettant d'obtenir les données nécessaires à la détermination structurale:

- Les indices de Miller et les intensités de chaque plan diffractant ;
- Les écarts types $\sigma(I)$.

Seules les réflexions les mieux mesurées sont sélectionnées pour la détermination structurale.

Les intensités I mesurées sont directement liées aux facteurs de structures F .

Les affinements des variables ont été réalisés par la méthode des moindres carrés, en minimisant l'expression $\sum w(|F_0| - |F_c|)^2$ où w est la pondération de chaque intensité observée. Le schéma de pondération est le suivant :

$$R = \frac{\sum [|F_0| - |F_c|]}{\sum |F_0|}$$

Enfin, l'accord entre les facteurs de structures calculés (F_c) et observés (F_0) est contrôlé par les facteurs de fiabilité R et R_w ainsi que l'estimation de la variance G.O.F (Goodness of Fit) :

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2}{\sum w|F_0|^2}}$$

ANALYSE ELEMENTAIRE

Elles ont été réalisées par le Service Central d'Analyse du C.N.R.S à Venaison, Rhône.

POINT DE FUSION

Les points de fusion ont été déterminés avec un Digital Melting Point Apparatus en utilisant la technique de capillaire, et à l'aide d'un banc Köfler.

SPECTRE INFRAROUGE

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer (Spectrum One Ft – IR) entre $4000 - 450 \text{ cm}^{-1}$. ils ont été enregistrés en pastille de KBr, (Les fréquences d'absorptions ν sont données en cm^{-1}).

SPECTRE RMN

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil JEOL GSXWB à 270MHz.

SPECTRE UV/Vis

Les spectres ultraviolet et UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-300 Unicom dans du DMF à température ambiante, avec une cellule en quartz de 1 cm d'épaisseur.

CHROMATOGRAPHIE

Les chromatographies sur couches minces (CCM), ont été effectuées sur des plaques en aluminium recouvertes de gel de silice : Silice Merck 60 F₂₅₄ (0.2mm d'épaisseur). Et ont été révélées dans la plupart des cas par une lampe UV.

ABREVIATIONS

δH_i :	Déplacement chimique du proton i
σ :	Ecart type
a :	Antisymétrique
d :	Decomposition
(d) :	Doublet
dd :	Doublet doublets
DHA :	Acide déhydroacétique
DHATSC :	Acide déhydroacétique thiosemicarbazone
DHAPPA :	N-(4-aminophényl)-3-acétimidoyl-4- hydroxy-6-méthyl-2H- pyran-2-one
DMF :	Diméthylformamide.
DMSO :	Diméthylsulfoxyde.
Et :	Ethyle
Me :	Méthyle
Rdt :	Rendement.
T_f^o :	Température de fusion.
(f) :	Faible
(F) :	Forte
G.O.F :	Estimé de la variance (Goodness of Fit)
m :	Multiplet
(m) :	Moyenne
ppm :	Partie par millions.
R :	Facteur de fiabilité
Rw :	Facteur de fiabilité
s :	Symétrie
(s) :	Singulet
U_{eqv} :	Facteur d'agitation thermique

Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés dans la synthèse chimique sont sans traitement préalable car ils présentent une pureté satisfaisante.

Acide déhydroacétique : Aldrich Chemical Company,

para-phénylènediamine : Flucka.

Thiosemicarbazone : Flucka.

Les sels des métaux utilisés sont de haute pureté presque 99% (produit prolabo).

Résumés

Résumé

SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION STRUCTURALE ET ANALYTIQUE DE LIGANDS ET COMPLEXES DÉRIVÉS DE L'ACIDE DEHYDROACÉTIQUE

Le présent travail a été réalisé en partie au laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaires et complexes, département de Génie des Procédés Université Ferhat Abbés Sétif ; Dans le cadre de la synthèse et caractérisation de nouveaux ligands et complexes et l'étude de quelques propriétés.

L'acide déhydroacétique ou le DHA est considéré comme une β -dicétone. Il réagit avec les chlorures de métaux de transition pour conduire aux complexes ML_2 , $ML_2 \cdot 2H_2O$ et $ML_3 \cdot H_2O$ où L représente le ligand. Les structures cristallographiques ont été décrites pour quatre complexes.

Base de schiff et thiosemicarbazone dérivées de l'acide déhydroacétique réagissent avec le bromure et le chlorure de cuivre (II) et les chlorures de nickel (II), cobalt (II) et cadmium (II), pour donner des complexes mononucléaire et binucléaire. L'ensemble des complexes synthétisés leurs structures est déterminée à l'aide des techniques de spectroscopie IR, UV-Visible ainsi que par l'RMN du proton. Enfin, une étude théorique de la structure électronique du complexe $Cu(DHA)_2 \cdot 2DMSO$ a été réalisée en utilisant la méthode DFT.

Mots clés :

- Acide déhydroacétique.
- Complexes.
- Base de schiff.
- Thiosemicarbazone.
- Structure cristalline.
- Etude théorique.

Abstracte

SYNTHESIS, STRUCTURAL AND ANALYTICAL CHARACTERIZATION OF COMPLEXES AND LIGANDS DERIVATIVE OF DEHYDROACETIC ACID

A part of the present work realized in the laboratory L.E.M.M.C at G.P departement of U.F.A.S, within the framework of the synthesis and study of new complexes a lot of activity.

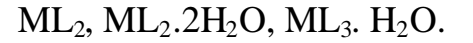
Dehydroacetic acid or D.H.A is considerate like β - diketone, react with transition metals to give the following complexes ML_2 , $ML_2 \cdot 2H_2O$ and $ML_3 \cdot H_2O$ where L is the ligand. The crystallographic structures of 4 complexes are described.

Schiff base and thiosemicarbazone derivative of dehydroacetic acid react with copper (II), nickel (II), cobalt (II) and cadmium (II) to give a mononuclear and binuclear complexes. the structures of all the compounds are determined using IR , UV-Vis methods as well as proton NMR. Finally, a theoretic study of the electronic structure of the complexe $Cu(DHA)_2 \cdot 2DMSO$ had been realised by use the DFT methode.

ملخص

تحضير و دراسة بنيوية وتحليلية لمركبات و معقدات مستخلصة من حمض ديهيدرو اسيتيك

تم إنجاز جزء من هذه الرسالة بمخبر كهر وكيمياء المواد الجزيئية و المعقدات (م.ك.م.ج. م) بجامعة فرحات عباس سطيف و الذي يدمج ضمن بحث متواصل علي معقدات جديدة ذات استعمالات عديدة. حمض D.H.A يمكن اعتباره ثنائي كيتون يتفاعل مع المعادن لنقالة لاعطاء المعقدات



تمت دراسة اربعة معقدات بالاشعة السينية.

قواعد شيف و تيوسميكربازون تتفاعل مع كلوريدات النحاس الكوبالت النيكل و الكاديوم لاعطاء معقدات احادية و ثنائية

مجموع المعقدات المحضرة تم دراسة نبيتها عن طريق

IR, UV-Vis و كذلك RMN البرتون.

و أخيرا دراسة نظرية للبنية الالكترونية لمعقد النحاس أجريت باستعمال طريقة
.DFT

Annexes

Annexe 1

Tableau 1 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes du complexe
Cu(DHA)₂.2DMF.

<i>Atome</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U (eq)</i>
Cu1	0.0000	0.0000	0.0000	0.03273(16)
O2	-0.09587(18)	-0.0609(2)	0.18489(15)	0.0370(3)
O3	0.21482(18)	0.02648(19)	0.08594(16)	0.0376(3)
O4	0.1567(2)	-0.2604(2)	0.54466(16)	0.0442(4)
C5	0.1752(2)	-0.1128(2)	0.31190(19)	0.0303(4)
C6	-0.0076(2)	-0.1174(2)	0.2946(2)	0.0306(4)
N7	0.3223(3)	-0.4708(2)	-0.1329(2)	0.0431(4)
O8	0.4112(2)	-0.1950(2)	0.47537(19)	0.0533(5)
C9	0.2739(2)	-0.0305(2)	0.2059(2)	0.0321(4)
C10	0.2597(3)	-0.1857(3)	0.4424(2)	0.0370(4)
C11	0.4568(3)	-0.0024(3)	0.2304(3)	0.0501(6)
H11A	0.5002	0.0555	0.1452	0.075
H11B	0.5370	-0.1055	0.2492	0.075
H11C	0.4523	0.0612	0.3129	0.075
C12	-0.0184(3)	-0.2597(3)	0.5285(2)	0.0383(4)
C13	0.2488(3)	-0.3213(3)	-0.1090(3)	0.0417(5)
H13	0.2859	-0.2383	-0.1701	0.050
C14	-0.1013(3)	-0.1900(3)	0.4111(2)	0.0385(4)
H14	-0.2245	-0.1885	0.4045	0.046
O1	0.1371(2)	-0.2817(2)	-0.0148(2)	0.0563(5)
C17	0.4533(4)	-0.5074(4)	-0.2475(3)	0.0618(7)
H17A	0.4908	-0.6238	-0.2479	0.093
H17B	0.5562	-0.4594	-0.2330	0.093
H17C	0.4017	-0.4640	-0.3393	0.093
C18	0.2689(4)	-0.6044(3)	-0.0459(4)	0.0629(7)
H18A	0.3358	-0.7054	-0.0785	0.094
H18B	0.1417	-0.6004	-0.0552	0.094
H18C	0.2932	-0.5975	0.0546	0.094
C19	-0.0962(4)	-0.3451(4)	0.6534(3)	0.0547(6)
H19A	-0.0051	-0.3841	0.7240	0.082
H19B	-0.1406	-0.4359	0.6218	0.082
H19C	-0.1943	-0.2715	0.6969	0.082

Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermiques anisotropes du complexe $Cu(DHA)_2 \cdot 2DMF$.

<i>Atome</i>	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu1	0.0283(2)	0.0446(2)	0.0263(2)	0.00367(13)	-0.00569(12)	-0.01112(13)
O2	0.0275(6)	0.0543(9)	0.0284(6)	0.0050(6)	-0.0051(5)	-0.0080(6)
O3	0.0334(7)	0.0484(9)	0.0328(7)	0.0077(6)	-0.0085(5)	-0.0156(6)
O4	0.0425(8)	0.0570(10)	0.0310(7)	0.0095(7)	-0.0064(6)	-0.0086(7)
C5	0.0298(8)	0.0341(9)	0.0267(8)	-0.0005(7)	-0.0059(6)	-0.0055(7)
C6	0.0303(9)	0.0340(9)	0.0274(8)	-0.0039(7)	-0.0017(6)	-0.0052(7)
N7	0.0442(10)	0.0386(10)	0.0457(10)	0.0033(8)	0.0025(8)	-0.0100(7)
O8	0.0418(9)	0.0731(12)	0.0445(9)	0.0132(8)	-0.0171(7)	-0.0139(8)
C9	0.0299(8)	0.0357(10)	0.0321(9)	-0.0021(7)	-0.0061(7)	-0.0083(7)
C10	0.0374(10)	0.0407(11)	0.0310(9)	0.0019(8)	-0.0068(7)	-0.0035(8)
C11	0.0358(11)	0.0694(17)	0.0481(13)	0.0139(11)	-0.0142(9)	-0.0223(10)
C12	0.0397(10)	0.0433(11)	0.0311(9)	-0.0007(8)	0.0015(7)	-0.0074(8)
C13	0.0385(10)	0.0374(11)	0.0505(12)	-0.0002(9)	-0.0032(9)	-0.0114(8)
C14	0.0336(10)	0.0488(12)	0.0323(10)	0.0009(8)	-0.0008(7)	-0.0082(8)
O1	0.0571(11)	0.0471(10)	0.0637(12)	-0.0094(8)	0.0108(9)	-0.0090(8)
C17	0.0580(16)	0.0574(16)	0.0616(16)	0.0020(13)	0.0152(13)	0.0021(12)
C18	0.0698(18)	0.0437(14)	0.0740(19)	0.0051(13)	0.0122(14)	-0.0163(12)
C19	0.0584(15)	0.0638(16)	0.0402(12)	0.0110(11)	0.0037(10)	-0.0156(12)

Tableau 3 : Distances (Å) interatomiques du complexe $Cu(DHA)_2 \cdot 2DMF$.

Atome 1	Atome2	Distance
Cu1	O2	1.9175(16)
Cu1	O2	1.9175(16)
Cu1	O3	1.9361(17)
Cu1	O3	1.9361(17)
O2	C6	1.270(2)
O3	C9	1.258(2)
O4	C12	1.361(3)
O4	C10	1.400(3)
C5	C6	1.431(3)
C5	C9	1.436(3)
C5	C10	1.450(3)
C6	C14	1.438(3)
N7	C13	1.326(3)
N7	C17	1.447(3)
N7	C18	1.455(3)
O8	C10	1.207(3)
C9	C11	1.505(3)
C11	H11A	0.9800
C11	H11B	0.9800
C11	H11C	0.9800
C12	C14	1.336(3)
C12	C19	1.485(3)
C13	O1	1.222(3)
C13	H13	0.9500
C14	H14	0.9500
C17	H17A	0.9800
C17	H17B	0.9800
C17	H17C	0.9800
C18	H18A	0.9800
C18	H18B	0.9800
C18	H18C	0.9800
C19	H19A	0.9800
C19	H19B	0.9800
C19	H19C	0.9800

Tableau 4 : Angles (°) de liaisons du complexe *Cu(DHA)₂·2DMF*.

Atome1-Atome2-Atome3	Angle
O2-Cu1-O2	180.0
O2-Cu1-O3	90.24(7)
O2-Cu1-O3	89.76(7)
O2-Cu1-O3	89.76(7)
O2-Cu1-O3	90.24(7)
O3-Cu1-O3	180.0
C6-O2-Cu1	126.18(13)
C9-O3-Cu1	128.58(13)
C12-O4-C10	122.67(16)
C6-C5-C9	121.34(17)
C6-C5-C10	119.27(17)
C9-C5-C10	119.31(17)
O2-C6-C5	125.47(17)
O2-C6-C14	116.60(17)
C5-C6-C14	117.92(17)
C13-N7-C17	121.8(2)
C13-N7-C18	120.4(2)
C17-N7-C18	117.7(2)
O3-C9-C5	123.32(17)
O3-C9-C11	114.13(17)
C5-C9-C11	122.53(18)
O8-C10-O4	113.91(18)
O8-C10-C5	128.74(19)
O4-C10-C5	117.32(18)
C9-C11-H11A	109.5
C9-C11-H11B	109.5
H11A-C11-H11B	109.5
C9-C11-H11C	109.5
H11A-C11-H11C	109.5
H11B-C11-H11C	109.5
C14-C12-O4	121.42(18)
C14-C12-C19	127.0(2)
O4-C12-C19	111.60(19)
O1-C13-N7	125.4(2)
O1-C13-H13	117.3
N7-C13-H13	117.3
C12-C14-C6	121.25(19)
C12-C14-H14	119.4
C6-C14-H14	119.4
N7-C17-H17A	109.5
N7 C17 H17B	109.5
H17A C17 H17B	109.5
N7 C17 H17C	109.5
H17A C17 H17C	109.5
H17B C17 H17C	109.5
N7 C18 H18A	109.5
N7 C18 H18B	109.5
H18A C18 H18B	109.5
N7 C18 H18C	109.5
H18A C18 H18C	109.5
H18B C18 H18C	109.5
C12 C19 H19A	109.5
C12 C19 H19B	109.5
H19A-C19-H19B	109.5
C12-C19-H19C	109.5
H19A-C19-H19C	109.5
H19B-C19-H19C	109.5

Annexe 2

Tableau 1 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes du complexe
Cu(DHA)₂.2DMSO

ATOME	x	y	z	U (eq)
Cu1	0.5000	0.0000	0.5000	0.03405(14)
S	0.26246(5)	0.28460(9)	0.52512(3)	0.04128(16)
C1	0.53500(16)	0.2493(3)	0.64456(12)	0.0299(4)
O1	0.54387(13)	0.2333(2)	0.56826(9)	0.0371(3)
O4	0.41403(13)	-0.1231(2)	0.58814(8)	0.0380(3)
C5	0.47775(16)	0.1029(3)	0.69603(12)	0.0304(4)
C4	0.48153(19)	0.1375(3)	0.78275(13)	0.0371(4)
C6	0.41331(16)	-0.0740(3)	0.66195(12)	0.0314(4)
C2	0.58786(18)	0.4336(3)	0.68266(13)	0.0355(4)
H10	0.6201	0.5402	0.6496	0.043
O3	0.44104(19)	0.0298(3)	0.83545(11)	0.0549(5)
C3	0.59196(19)	0.4560(3)	0.76269(14)	0.0378(5)
C7	0.3364(2)	-0.2098(4)	0.71193(15)	0.0463(5)
H14A	0.3018	-0.3214	0.6775	0.069
H14B	0.2752	-0.1224	0.7340	0.069
H14C	0.3823	-0.2741	0.7569	0.069
C8	0.6496(2)	0.6285(4)	0.81064(16)	0.0537(6)
H15A	0.6385	0.6053	0.8688 0.081	
H15B	0.6158	0.7649	0.7942 0.081	
H15C	0.7324	0.6289	0.8005 0.081	
S2	0.26246(5)	0.28460(9)	0.52512(3)	0.04128(16)
C10	0.1303(3)	0.1422(4)	0.53260(18)	0.0627(7)
H2A	0.1467	-0.0009	0.5528 0.094	
H2B	0.0911	0.1339	0.4787 0.094	
H2C	0.0805	0.2156	0.5703 0.094	
C9	0.2009(3)	0.5258(4)	0.48884(19)	0.0553(7)
H1A	0.2626	0.6281	0.4794 0.083	
H1B	0.1493	0.5826	0.5294 0.083	
H1C	0.1568	0.5000	0.4376 0.083	
O5	0.32269(14)	0.1883(3)	0.45458(10)	0.0495(4)
O2	0.54145(14)	0.3136(3)	0.81273(9)	0.0442(4)

Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermiques anisotropes du complexe $Cu(DHA)_2 \cdot 2DMSO$.

<i>Atome</i>	<i>U11</i>	<i>U22</i>	<i>U33</i>	<i>U23</i>	<i>U13</i>	<i>U12</i>
Cu1	0.0418(2)	0.0360(2)	0.0249(2)	-0.00401(13)	0.00931(14)	-0.00900(14)
C1	0.0288(9)	0.0321(9)	0.0290(9)	-0.0014(7)	0.0054(7)	0.0016(7)
O1	0.0475(8)	0.0372(7)	0.0273(7)	-0.0031(6)	0.0115(6)	-0.0098(6)
O4	0.0451(8)	0.0405(8)	0.0290(7)	-0.0026(6)	0.0093(6)	-0.0106(6)
C5	0.0300(9)	0.0340(10)	0.0274(9)	0.0006(8)	0.0045(7)	-0.0005(7)
C4	0.0401(10)	0.0407(10)	0.0308(10)	0.0001(8)	0.0044(8)	-0.0019(8)
C6	0.0305(9)	0.0329(9)	0.0311(10)	0.0013(8)	0.0058(7)	-0.0009(7)
C2	0.0367(10)	0.0334(9)	0.0367(11)	-0.0035(9)	0.0074(8)	-0.0039(8)
O3	0.0767(13)	0.0616(11)	0.0270(8)	0.0036(7)	0.0114(8)	-0.0182(9)
C3	0.0353(10)	0.0397(10)	0.0383(12)	-0.0054(9)	0.0013(9)	-0.0012(8)
C7	0.0519(13)	0.0505(13)	0.0375(12)	-0.0005(10)	0.0148(10)	-0.0151(10)
C8	0.0590(15)	0.0550(14)	0.0469(14)	-0.0142(12)	-0.0009(11)	-0.0153(12)
S2	0.0423(3)	0.0476(3)	0.0340(3)	-0.0003(2)	0.0018(2)	0.0051(2)
C10	0.0685(17)	0.0524(14)	0.0695(19)	-0.0055(13)	0.0297(14)	-0.0141(13)
C9	0.0642(17)	0.0466(13)	0.0562(17)	0.0056(11)	0.0151(13)	0.0085(11)
O5	0.0479(9)	0.0568(10)	0.0445(10)	-0.0029(8)	0.0108(7)	0.0107(7)
O2	0.0544(9)	0.0510(9)	0.0273(7)	-0.0028(6)	0.0008(7)	-0.0123(7)

Tableau 3 : Distances (Å) inter atomiques du complexe $Cu(DHA)_2 \cdot 2DMSO$.

Atome1-Atome2	Distance
Cu1-O1	1.9088(16)
Cu1-O1	1.9089(16)
Cu1-O4	1.9509(14)
Cu1-O4	1.9510(14)
C1-O1	1.265(2)
C1-C5	1.433(3)
C1-C2	1.447(3)
O4-C6	1.252(2)
C5-C4	1.440(3)
C5-C6	1.445(3)
C4-O3	1.210(3)
C4-O2	1.391(3)
C6-C7	1.504(3)
C2-C3	1.321(3)
C2-H10	0.9500
C3-O2	1.366(3)
C3-C8	1.487(3)
C7-H14A	0.9800
C7-H14B	0.9800
C7-H14C	0.9800
C8-H15A	0.9800
C8-H15B	0.9800
C8-H15C	0.9800
S2-O5	1.5045(17)
S2-C9	1.776(3)
S2-C10	1.784(3)
C10-H2A	0.9800
C10-H2B	0.9800
C10-H2C	0.9800
C9-H1A	0.9800
C9-H1B	0.9800
C9-H1C	0.9800

Tableau 4 : Angles (°) de liaisons du complexe $Cu(DHA)_2 \cdot 2DMSO$.

Atome1-Atome2-Atome3	Angles(°)
O1 Cu1 O1	180.0 3
O1 Cu1 O4	90.24(7)
O1 Cu1 O4	89.77(7)
O1 Cu1 O4	89.77(7)
O1 Cu1 O4	90.23(7)
O4 Cu1 O4	180.0
O1 C1 C5	126.16(17)
O1 C1 C2	116.31(17)
C5 C1 C2	117.54(18)
C1 O1 Cu1	127.82(13)
C6 O4 Cu1	129.99(13)
C1 C5 C4	119.26(18)
C1 C5 C6	121.00(18)
C4 C5 C6	119.71(17)
O3 C4 O2	113.49(19)
O3 C4 C5	128.7(2)
O2 C4 C5	117.82(17)
O4 C6 C5	122.96(17)
O4 C6 C7	114.44(18)
C5 C6 C7	122.56(18)
C3 C2 C1	121.0(2)
C3 C2 H10	119.5
C1 C2 H10	119.5
C2 C3 O2	121.91(19)
C2 C3 C8	127.1(2)
O2 C3 C8	111.00(19)
C6 C7 H14A	109.5
C6 C7 H14B	109.5
H14A C7 H14B	109.5
C6 C7 H14C	109.5
H14A C7 H14C	109.5
H14B C7 H14C	109.5
C3 C8 H15A	109.5
C3 C8 H15B	109.5
H15A C8 H15B	109.5
C3 C8 H15C	109.5
H15A C8 H15C	109.5
H15B C8 H15C	109.5
O5 S2 C9	106.33(12)
O5 S2 C10	105.91(12)
C9 S2 C10	97.00(15)
S2 C10 H2A	109.5
S2 C10 H2B	109.5
H2A C10 H2B	109.5
S2 C10 H2C	109.5
H2A C10 H2C	109.5
H2B C10 H2C	109.5
S2 C9 H1A	109.5
S2 C9 H1B	109.5
H1A C9 H1B	109.5
S2 C9 H1C	109.5
H1A C9 H1C	109.5
H1B C9 H1C	109.5
C3 O2 C4	122.26(17)

Annexe 3

Tableau 1 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes du complexe
Co(DHA)₂.2DMF

ATOME	x	y	z	U (eq)
Co	0.0000	0.5000	0.5000	0.03248(16)
O1	0.2189(2)	0.5242(2)	0.59493(17)	0.0403(4)
O4	-0.0924(2)	0.4333(2)	0.69282(16)	0.0383(4)
C8	-0.0066(3)	0.3766(3)	0.8000(2)	0.0318(4)
O3	0.1536(2)	0.2341(2)	1.04572(18)	0.0455(4)
O5	0.1214(3)	0.2435(2)	0.4772(2)	0.0472(4)
N1	0.3128(3)	0.0425(3)	0.3692(2)	0.0410(5)
C9	0.2366(3)	0.1969(3)	0.3847(3)	0.0385(5)
H5	0.2727	0.2790	0.3202	0.046
O2	0.4081(3)	0.2984(3)	0.9751(2)	0.0562(5)
C3	0.1751(3)	0.3812(3)	0.8157(2)	0.0325(4)
C2	0.2761(3)	0.4658(3)	0.7112(2)	0.0333(4)
C5	-0.0204(3)	0.2354(3)	1.0312(2)	0.0399(5)
C4	0.2579(3)	0.3081(3)	0.9432(2)	0.0385(5)
C1	0.4581(4)	0.4934(4)	0.7352(3)	0.0526(7)
H14A	0.5033	0.5520	0.6516	0.079
H14B	0.5373	0.3867	0.7532	0.079
H14C	0.4521	0.5594	0.8162	0.079
C7	-0.1010(3)	0.3032(3)	0.9151(2)	0.0389(5)
H15	-0.2229	0.3027	0.9086	0.047
C6	-0.1001(4)	0.1505(4)	1.1551(3)	0.0537(7)
H16A	-0.0107	0.1120	1.2245	0.081
H16B	-0.1429	0.0559	1.1255	0.081
H16C	-0.1991	0.2276	1.1971	0.081
C10	0.4432(4)	-0.0027(4)	0.2560(4)	0.0614(8)
H17A	0.4836	-0.1228	0.2619	0.092
H17B	0.5439	0.0507	0.2637	0.092
H17C	0.3903	0.0332	0.1657	0.092
C11	0.2619(5)	-0.0917(4)	0.4603(4)	0.0627(8)
H18A	0.3332	-0.1970	0.4330	0.094
H18B	0.1365	-0.0919	0.4512	0.094
H18C	0.2816	-0.0765	0.5579	0.094

Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes du complexe $Co(DHA)_2 \cdot 2DMF$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Co	0.0313(2)	0.0386(3)	0.0280(2)	-0.00102(15)	-0.00336(15)	-0.00787(17)
O1	0.0371(9)	0.0507(10)	0.0358(8)	0.0048(7)	-0.0065(7)	-0.0169(8)
O4	0.0301(8)	0.0537(10)	0.0308(8)	0.0004(7)	-0.0037(6)	-0.0085(7)
C8	0.0339(10)	0.0325(10)	0.0288(9)	-0.0062(7)	-0.0012(8)	-0.0048(8)
O3	0.0466(10)	0.0531(11)	0.0344(8)	0.0073(7)	-0.0060(7)	-0.0072(8)
O5	0.0490(10)	0.0411(10)	0.0493(10)	-0.0056(8)	0.0063(8)	-0.0059(8)
N1	0.0403(11)	0.0361(10)	0.0452(11)	0.0010(8)	0.0028(8)	-0.0072(8)
C9	0.0362(11)	0.0367(12)	0.0436(12)	-0.0006(9)	-0.0013(9)	-0.0113(9)
O2	0.0466(11)	0.0748(14)	0.0474(11)	0.0112(9)	-0.0168(9)	-0.0142(10)
C3	0.0341(10)	0.0347(11)	0.0289(10)	-0.0048(8)	-0.0035(8)	-0.0057(8)
C2	0.0336(11)	0.0329(11)	0.0341(10)	-0.0035(8)	-0.0046(8)	-0.0067(8)
C5	0.0465(13)	0.0394(12)	0.0329(11)	-0.0023(9)	0.0031(9)	-0.0077(10)
C4	0.0404(12)	0.0405(12)	0.0333(11)	-0.0013(9)	-0.0036(9)	-0.0051(9)
C1	0.0398(13)	0.0679(19)	0.0539(16)	0.0124(13)	-0.0137(11)	-0.0226(13)
C7	0.0373(12)	0.0444(13)	0.0348(11)	-0.0037(9)	0.0022(9)	-0.0091(10)
C6	0.0621(17)	0.0563(17)	0.0399(13)	0.0059(11)	0.0077(12)	-0.0123(13)
C10	0.0604(18)	0.0524(17)	0.0619(18)	-0.0008(13)	0.0171(14)	0.0027(14)
C11	0.072(2)	0.0410(15)	0.071(2)	0.0087(13)	0.0133(16)	-0.0115(14)

Tableau 3 : Distances (Å) inter atomiques du complexe *Co(DHA)*₂.2DMF.

Atome1 Atome2	Distance
Co O4	2.0050(18)
Co O4	2.0051(18)
Co O1	2.0295(19)
Co O1	2.0296(19)
Co O5	2.168(2)
Co O5	2.169(2)
O1 C2	1.249(3)
O4 C8	1.267(3)
C8 C3	1.433(3)
C8 C7	1.438(3)
O3 C5	1.360(3)
O3 C4	1.405(3)
O5 C9	1.239(3)
N1 C9	1.313(3)
N1 C10	1.447(4)
N1 C11	1.454(3)
C9 H5	0.9500
O2 C4	1.207(3)
C3 C2	1.446(3)
C3 C4	1.448(3)
C2 C1	1.507(3)
C5 C7	1.339(3)
C5 C6	1.487(4)
C1 H14A	0.9800
C1 H14B	0.9800
C1 H14C	0.9800
C7 H15	0.9500
C6 H16A	0.9800
C6 H16B	0.9800
C6 H16C	0.9800
C10 H17A	0.9800
C10 H17B	0.9800
C10 H17C	0.9800
C11 H18A	0.9800
C11 H18B	0.9800
C11 H18C	0.9800

Tableau 4 : Angles (°) de liaisons du complexe *Co(DHA)₂.2DMF*.

Atome1-Atome2-Atome3	Angles(°)
O4 Co O4	180.0
O4 Co O1	85.71(7)
O4 Co O1	94.29(7)
O4 Co O1	94.29(7)
O4 Co O1	85.71(7)
O1 Co O1	179.999(1)
O4 Co O5	91.50(8)
O4 Co O5	88.50(8)
O1 Co O5	91.92(8)
O1 Co O5	88.08(8)
O4 Co O5	88.50(8)
O4 Co O5	91.50(8)
O1 Co O5	88.08(8)
O1 Co O5	91.92(8)
O5 Co O5	179.998(1)
C2 O1 Co	130.90(15)
C8 O4 Co	128.64(15)
O4 C8 C3	125.3(2)
O4 C8 C7	116.8(2)
C3 C8 C7	117.8(2)
C5 O3 C4	122.56(19)
C9 O5 Co	123.76(16)
C9 N1 C10	121.7(2)
C9 N1 C11	121.3(2)
C10 N1 C11	116.9(2)
O5 C9 N1	124.9(2)
O5 C9 H5	117.6
N1 C9 H5	117.6
C8 C3 C2	121.8(2)
C8 C3 C4	119.5(2)
C2 C3 C4	118.7(2)
O1 C2 C3	123.0(2)
O1 C2 C1	114.5(2)
C3 C2 C1	122.5(2)
C7 C5 O3	121.5(2)
C7 C5 C6	126.8(2)
O3 C5 C6	111.7(2)
O2 C4 O3	113.5(2)
O2 C4 C3	129.2(2)
O3 C4 C3	117.3(2)
C2 C1 H14A	109.5
C2 C1 H14B	109.5
H14A C1 H14B	109.5
C2 C1 H14C	109.5
H14A C1 H14C	109.5
H14B C1 H14C	109.5
C5 C7 C8	121.3(2)
C5 C7 H15	119.4
C8 C7 H15	119.4
C5 C6 H16A	109.5
C5 C6 H16B	109.5
H16A C6 H16B	109.5
C5 C6 H16C	109.5
H16A C6 H16C	109.5
H16B C6 H16C	109.5
N1 C10 H17A	109.5

N1 C10 H17B	109.5
H17A C10 H17B	109.5
N1 C10 H17C	109.5
H17A C10 H17C	109.5
H17B C10 H17C	109.5
N1 C11 H18A	109.5
N1 C11 H18B	109.5
H18A C11 H18B	109.5
N1 C11 H18C	109.5
H18A C11 H18C	109.5
H18B C11 H18C	109.5

Annexe 4

Tableau 1 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes du complexe
Ni(DHA)₂.2DMF

ATOME	x	y	z	U (eq)
C(01)	0.5462(7)	0.0081(9)	0.7664(7)	0.0615(14)
C(02)	0.7248(5)	0.0363(5)	0.7902(4)	0.0416(9)
C(03)	0.8265(5)	0.1193(5)	0.6868(4)	0.0394(9)
C(04)	0.7450(6)	0.1920(6)	0.5578(4)	0.0490(11)
C(05)	1.0064(5)	0.1255(5)	0.7019(4)	0.0393(9)
C(06)	1.1011(6)	0.1977(6)	0.5862(4)	0.0460(10)
C(07)	1.0212(6)	0.2645(6)	0.4694(4)	0.0473(10)
C(08)	1.1013(8)	0.3489(8)	0.3452(6)	0.0610(13)
C(09)	1.2342(5)	-0.2980(6)	0.8837(4)	0.0441(10)
C(10)	1.4447(8)	-0.4965(8)	0.7574(7)	0.0693(15)
C(11)	1.2581(10)	-0.5888(8)	0.9563(8)	0.0720(16)
N(01)	1.3106(4)	-0.4529(5)	0.8694(4)	0.0484(9)
O(01)	0.7821(4)	-0.0220(4)	0.9092(3)	0.0479(7)
O(02)	1.0934(3)	0.0702(4)	0.8107(3)	0.0458(7)
O(03)	0.5944(4)	0.2009(5)	0.5255(4)	0.0678(10)
O(04)	0.8484(4)	0.2646(4)	0.4554(3)	0.0554(8)
O(05)	1.1141(4)	-0.2515(4)	0.9742(3)	0.0522(8)
Ni(01)	1.0000	0.0000	1.0000	0.0407(3)
H(01A)	0.470(8)	0.114(9)	0.763(7)	0.09(2)
H(01B)	0.554(8)	-0.051(8)	0.686(7)	0.09(2)
H(01C)	0.525(7)	-0.061(7)	0.840(6)	0.071(16)
H(06)	1.220(6)	0.198(5)	0.603(4)	0.044(11)
H(08A)	1.041(8)	0.478(9)	0.308(7)	0.10(2)
H(08B)	1.087(7)	0.300(7)	0.258(6)	0.073(16)
H(08C)	1.225(7)	0.340(6)	0.362(5)	0.064(14)
H(09)	1.281(6)	-0.220(6)	0.810(5)	0.048(11)
H(10A)	1.553(7)	-0.568(7)	0.801(6)	0.073(16)
H(10B)	1.467(8)	-0.387(8)	0.686(7)	0.093(19)
H(10C)	1.398(8)	-0.554(8)	0.694(7)	0.09(2)
H(11A)	1.243(11)	-0.673(11)	0.912(9)	0.13(3)
H(11B)	1.200(9)	-0.531(8)	1.029(7)	0.09(2)
H(11C)	1.357(12)	-0.660(14)	0.994(10)	0.17(4)

Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermiques anisotropes du complexe $Ni(DHA)_2 \cdot 2DMF$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(01)	0.051(3)	0.073(4)	0.062(3)	0.014(3)	-0.014(2)	-0.022(3)
C(02)	0.045(2)	0.038(2)	0.043(2)	-0.0048(19)	-0.0025(17)	-0.0089(18)
C(03)	0.043(2)	0.040(3)	0.034(2)	-0.0020(17)	-0.0036(16)	-0.0054(17)
C(04)	0.052(3)	0.052(3)	0.041(2)	-0.002(2)	0.0004(19)	-0.008(2)
C(05)	0.046(2)	0.035(2)	0.036(2)	-0.0053(18)	0.0013(17)	-0.0065(17)
C(06)	0.049(2)	0.050(3)	0.038(2)	-0.0006(19)	0.0022(18)	-0.011(2)
C(07)	0.054(2)	0.046(3)	0.042(2)	-0.007(2)	0.0029(19)	-0.011(2)
C(08)	0.069(3)	0.065(4)	0.047(3)	0.005(3)	0.008(2)	-0.016(3)
C(09)	0.045(2)	0.046(3)	0.043(2)	-0.003(2)	0.0024(19)	-0.013(2)
C(10)	0.069(3)	0.061(4)	0.069(4)	-0.004(3)	0.018(3)	-0.002(3)
C(11)	0.083(4)	0.051(4)	0.075(4)	0.006(3)	0.023(3)	-0.012(3)
N(01)	0.0470(19)	0.041(2)	0.053(2)	-0.0035(18)	0.0095(16)	-0.0050(17)
O(01)	0.0512(16)	0.053(2)	0.0404(16)	0.0059(14)	-0.0015(13)	-0.0159(14)
O(02)	0.0418(15)	0.056(2)	0.0396(16)	0.0003(13)	-0.0055(12)	-0.0097(13)
O(03)	0.0530(19)	0.093(3)	0.057(2)	0.0132(18)	-0.0187(16)	-0.0172(18)
O(04)	0.0551(18)	0.067(2)	0.0411(16)	0.0083(15)	-0.0018(14)	-0.0103(16)
O(05)	0.0553(17)	0.048(2)	0.0524(18)	-0.0063(15)	0.0047(14)	-0.0101(14)
Ni(01)	0.0420(5)	0.0447(6)	0.0355(5)	-0.0019(3)	-0.0010(3)	-0.0094(3)

Tableau 3 : Distances (Å) inter atomiques du complexe $Ni(DHA)_2 \cdot 2DMF$.

Atome1 Atome2	Distance
C(01)-C(02)	1.488(6)
C(01)-H(01A)	0.95(7)
C(01)-H(01B)	0.94(7)
C(01)-H(01C)	0.90(6)
C(02)-O(01)	1.268(5)
C(02)-C(03)	1.435(6)
C(03)-C(05)	1.425(6)
C(03)-C(04)	1.450(6)
C(04)-O(03)	1.217(5)
C(04)-O(04)	1.394(5)
C(05)-O(02)	1.279(5)
C(05)-C(06)	1.437(6)
C(06)-C(07)	1.335(6)
C(06)-H(06)	0.95(4)
C(07)-O(04)	1.358(5)
C(07)-C(08)	1.485(6)
C(08)-H(08A)	1.10(7)
C(08)-H(08B)	0.97(6)
C(08)-H(08C)	0.98(5)
C(09)-O(05)	1.249(5)
C(09)-N(01)	1.306(6)
C(09)-H(09)	1.01(5)
C(10)-N(01)	1.454(6)
C(10)-H(10A)	1.02(6)
C(10)-H(10B)	1.11(7)
C(10)-H(10C)	0.94(6)
C(11)-N(01)	1.443(7)
C(11)-H(11A)	0.88(8)
C(11)-H(11B)	0.91(7)
C(11)-H(11C)	0.94(10)
O(01)-Ni(01)	2.001(3)
O(02)-Ni(01)	1.983(3)
O(05)-Ni(01)	2.107(3)
Ni(01)-O(02)	1.983(3)
Ni(01)-O(01)	2.001(3)
Ni(01)-O(05)	2.107(3)

Tableau 4 : Angles (°) de liaisons du complexe *Ni(DHA)₂·2DMF*.

Atome1-Atome2-Atome3	Angles(°)
C(02)-C(01)-H(01A)	107(4)
C(02)-C(01)-H(01B)	108(4)
H(01A)-C(01)-H(01B)	116(5)
C(02)-C(01)-H(01C)	103(3)
H(01A)-C(01)-H(01C)	115(5)
H(01B)-C(01)-H(01C)	107(5)
O(01)-C(02)-C(03)	122.3(4)
O(01)-C(02)-C(01)	114.4(4)
C(03)-C(02)-C(01)	123.2(4)
C(05)-C(03)-C(02)	123.0(4)
C(05)-C(03)-C(04)	118.7(4)
C(02)-C(03)-C(04)	118.3(4)
O(03)-C(04)-O(04)	113.8(4)
O(03)-C(04)-C(03)	128.7(4)
O(04)-C(04)-C(03)	117.6(4)
O(02)-C(05)-C(03)	125.4(4)
O(02)-C(05)-C(06)	116.1(4)
C(03)-C(05)-C(06)	118.5(4)
C(07)-C(06)-C(05)	121.1(4)
C(07)-C(06)-H(06)	125(3)
C(05)-C(06)-H(06)	114(3)
C(06)-C(07)-O(04)	121.1(4)
C(06)-C(07)-C(08)	126.5(4)
O(04)-C(07)-C(08)	112.4(4)
C(07)-C(08)-H(08A)	120(3)
C(07)-C(08)-H(08B)	112(3)
H(08A)-C(08)-H(08B)	96(4)
C(07)-C(08)-H(08C)	107(3)
H(08A)-C(08)-H(08C)	111(4)
H(08B)-C(08)-H(08C)	111(4)
O(05)-C(09)-N(01)	124.5(4)
O(05)-C(09)-H(09)	124(3)
N(01)-C(09)-H(09)	112(3)
N(01)-C(10)-H(10A)	108(3)
N(01)-C(10)-H(10B)	113(3)
H(10A)-C(10)-H(10B)	116(4)
N(01)-C(10)-H(10C)	108(4)
H(10A)-C(10)-H(10C)	112(5)
H(10B)-C(10)-H(10C)	99(5)
N(01)-C(11)-H(11A)	116(5)
N(01)-C(11)-H(11B)	99(4)
H(11A)-C(11)-H(11B)	135(6)
N(01)-C(11)-H(11C)	110(6)
H(11A)-C(11)-H(11C)	87(7)
H(11B)-C(11)-H(11C)	106(7)
C(09)-N(01)-C(11)	122.0(4)
C(09)-N(01)-C(10)	120.9(4)
C(11)-N(01)-C(10)	116.9(5)
C(02)-O(01)-Ni(01)	130.4(3)
C(05)-O(02)-Ni(01)	127.6(3)
C(07)-O(04)-Ni(01)	123.0(3)
C(09)-O(05)-Ni(01)	123.7(3)
O(02)-Ni(01)-O(02)	180.000(1)
O(02)-Ni(01)-O(01)	92.37(11)
O(02)#1-Ni(01)-O(01)	87.63(11)
O(02)-Ni(01)-O(01)	87.63(11)
O(02)-Ni(01)-O(01)	92.37(11)
O(01)-Ni(01)-O(01)	180.0

O(02)-Ni(01)-O(05)	88.33(12)
O(02)-Ni(01)-O(05)	91.67(12)
O(01)-Ni(01)-O(05)	91.27(12)
O(01)-Ni(01)-O(05)	88.73(12)
O(02)-Ni(01)-O(05)	91.67(12)
O(02)-Ni(01)-O(05)	88.33(12)
O(01)-Ni(01)-O(05)	88.73(12)
O(01)-Ni(01)-O(05)	91.27(12)
O(05)-Ni(01)-O(05)	180.000(1)

Annexe 5

Tableau 1 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes du ligand



ATOME	x	y	z	U (eq)
O001	0.93202(8)	0.43700(14)	0.63560(12)	0.0634(5)
O002	1.07837(7)	0.16292(17)	0.58699(11)	0.0612(4)
O003	1.01885(8)	-0.01448(16)	0.62302(14)	0.0727(5)
N004	0.84971(8)	0.24075(16)	0.65317(12)	0.0478(4)
H004	0.8633	0.3246	0.6566	0.057
N005	0.57689(9)	0.19897(19)	0.72484(19)	0.0740(7)
H00A	0.5454	0.2540	0.6942	0.089
H00B	0.5667	0.1406	0.7679	0.089
C006	0.96227(9)	0.20296(18)	0.62107(13)	0.0445(5)
C007	0.76299(10)	0.1246(2)	0.73722(15)	0.0549(5)
H007	0.7970	0.0659	0.7715	0.066
C008	0.72845(9)	0.3056(2)	0.61793(15)	0.0496(5)
H008	0.7394	0.3693	0.5717	0.060
C009	0.78012(9)	0.21909(18)	0.66865(15)	0.0450(5)
C010	0.87684(11)	0.0034(2)	0.62284(18)	0.0596(6)
H01A	0.8304	-0.0089	0.6354	0.089
H01B	0.9089	-0.0498	0.6708	0.089
H01C	0.8787	-0.0260	0.5550	0.089
C011	0.64352(10)	0.20430(19)	0.70493(17)	0.0517(5)
C012	0.69575(11)	0.1173(2)	0.75472(17)	0.0596(6)
H012	0.6849	0.0531	0.8007	0.072
C013	1.08810(10)	0.2988(2)	0.57703(16)	0.0563(6)
C014	0.66069(10)	0.2980(2)	0.63557(16)	0.0535(5)
H014	0.6266	0.3561	0.6007	0.064
C015	1.01736(10)	0.1087(2)	0.61122(14)	0.0529(5)
C016	0.89627(9)	0.1507(2)	0.63437(13)	0.0448(5)
C017	1.04091(10)	0.3905(2)	0.59506(16)	0.0578(5)
H017	1.0507	0.4834	0.5918	0.069
C018	0.97534(10)	0.3481(2)	0.61945(14)	0.0495(5)
C019	1.15578(12)	0.3313(3)	0.5458(2)	0.0778(7)
H01D	1.1804	0.2479	0.5388	0.117
H01E	1.1834	0.3878	0.5967	0.117
H01F	1.1470	0.3790	0.4820	0.117

Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermiques anisotropes du Ligand $C_{14}H_{14}O_3N_2$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O1	0.0559(9)	0.0477(9)	0.0939(11)	-0.0025(7)	0.0330(8)	0.0066(6)
O2	0.0438(8)	0.0677(10)	0.0754(10)	-0.0024(7)	0.0196(7)	0.0111(7)
O3	0.0636(10)	0.0562(9)	0.1031(12)	0.0126(8)	0.0284(9)	0.0245(8)
N4	0.0437(9)	0.0429(9)	0.0600(10)	0.0004(7)	0.0182(7)	0.0056(6)
N5	0.0444(10)	0.0556(12)	0.1295(19)	0.0029(11)	0.0359(11)	0.0013(8)
C6	0.0386(10)	0.0490(11)	0.0466(10)	-0.0011(7)	0.0099(8)	0.0093(8)
C7	0.0468(11)	0.0518(11)	0.0685(13)	0.0074(10)	0.0171(9)	0.0076(9)
C8	0.0462(11)	0.0490(11)	0.0555(11)	0.0004(8)	0.0143(8)	0.0094(8)
C9	0.0405(10)	0.0435(10)	0.0527(10)	-0.0020(8)	0.0133(8)	0.0060(8)
C10	0.0545(12)	0.0485(12)	0.0798(14)	-0.0070(10)	0.0227(10)	0.0058(9)
C11	0.0407(10)	0.0421(10)	0.0758(14)	-0.0117(9)	0.0201(9)	0.0002(8)
C12	0.0513(12)	0.0495(11)	0.0829(15)	0.0056(10)	0.0254(10)	0.0006(9)
C13	0.0448(11)	0.0711(15)	0.0546(12)	-0.0031(10)	0.0133(9)	0.0041(10)
C14	0.0411(10)	0.0522(11)	0.0661(13)	-0.0051(9)	0.0077(9)	0.0100(8)
C15	0.0441(11)	0.0625(13)	0.0543(11)	0.0014(9)	0.0145(8)	0.0130(9)
C16	0.0433(10)	0.0471(11)	0.0449(9)	0.0024(8)	0.0108(7)	0.0102(8)
C17	0.0478(11)	0.0585(12)	0.0701(13)	-0.0025(10)	0.0187(10)	-0.0007(9)
C018	0.0449(10)	0.0540(12)	0.0516(10)	-0.0022(8)	0.0137(8)	0.0061(9)
C19	0.0484(12)	0.099(2)	0.0912(17)	0.0032(15)	0.0265(12)	0.0002(13)

Tableau 3 : Distances (Å) inter atomiques du Ligand $C_{14}H_{14}O_3N_2$.

Atome1	Atome2	Distance
O001	C018	1.259(2)
O002	C013	1.352(3)
O002	C015	1.396(2)
O003	C015	1.213(3)
N004	C016	1.323(2)
N004	C009	1.428(2)
N005	C011	1.377(2)
C006	C016	1.428(3)
C006	C018	1.442(3)
C006	C015	1.441(2)
C007	C012	1.378(3)
C007	C009	1.386(3)
C008	C009	1.391(3)
C008	C014	1.389(3)
C010	C016	1.489(3)
C011	C014	1.389(3)
C011	C012	1.397(3)
C013	C017	1.339(3)
C013	C019	1.493(3)
C017	C018	1.440(3)
H004	N004	0.860
H00A	N005	0.860
H00B	N005	0.860
H007	C007	1.386
H008	C008	0.930
H01A	C010	0.960
H01B	C010	0.960
H01C	C010	0.960
H012	C011	1.397
H014	C014	0.930
H017	C017	0.930
H01F	C019	0.960
H01E	C019	0.960
H01D	C019	0.960

Tableau 4 : Angles (°) de liaisons du Ligand $C_{14}H_{14}O_3N_2$

Atome1-Atome2-Atome3	Angles(°)
C013 O002 C015	122.53(16)
C016 N004 C009	129.46(17)
C016 C006 C018	121.32(16)
C016 C006 C015	119.29(18)
C018 C006 C015	119.37(17)
C012 C007 C009	120.20(18)
C009 C008 C014	120.72(19)
C008 C009 C007	118.99(17)
C008 C009 N004	117.47(17)
C007 C009 N004	123.32(17)
N005 C011 C014	120.65(19)
N005 C011 C012	121.1(2)
C014 C011 C012	118.27(18)
C007 C012 C011	121.39(19)
C017 C013 O002	121.70(19)
C017 C013 C019	125.7(2)
O002 C013 C019	112.61(18)
C011 C014 C008	120.42(18)
O003 C015 O002	113.96(17)
O003 C015 C006	128.49(19)
O002 C015 C006	117.53(19)
N004 C016 C006	117.03(18)
N004 C016 C010	119.46(17)
C006 C016 C010	123.43(16)
C013 C017 C018	121.3(2)
O001 C018 C017	119.64(19)
O001 C018 C006	123.35(18)
C017 C018 C006	116.98(17)

Annexe 6

Tableau 1 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes du ligand



ATOME	x	y	z	U (eq)
C(01)	0.8398(2)	0.84021(13)	-0.06580(16)	0.0481(4)
C(02)	0.6692(2)	0.57488(12)	-0.12470(13)	0.0382(3)
C(03)	0.5753(3)	0.58328(16)	-0.25038(16)	0.0550(5)
C(04)	0.6844(2)	0.47351(12)	-0.05572(13)	0.0391(3)
C(05)	0.5794(2)	0.38059(13)	-0.09661(14)	0.0422(4)
C(06)	0.8011(2)	0.46501(14)	0.05298(13)	0.0445(4)
C(07)	0.8212(3)	0.36437(17)	0.11487(16)	0.0555(5)
C(08)	0.7279(3)	0.27780(16)	0.07119(16)	0.0543(5)
C(09)	0.7308(4)	0.1673(2)	0.1232(3)	0.0782(7)
N(01)	0.8343(3)	0.92954(14)	-0.12980(17)	0.0686(5)
N(02)	0.7513(2)	0.75486(11)	-0.12425(13)	0.0502(4)
N(03)	0.75039(19)	0.65686(11)	-0.06875(12)	0.0449(3)
O(01)	0.46120(17)	0.37392(10)	-0.18333(12)	0.0565(3)
O(02)	0.89688(17)	0.54664(12)	0.10398(11)	0.0563(3)
O(03)	0.60896(16)	0.28527(10)	-0.03226(11)	0.0521(3)
S(01)	0.94890(8)	0.83136(4)	0.07415(4)	0.0634(2)
H(01A)	0.885(3)	0.990(2)	-0.103(2)	0.069(6)
H(01B)	0.776(3)	0.928(2)	-0.202(2)	0.079(7)
H(02A)	0.686(3)	0.7630(18)	-0.196(2)	0.062(6)
H(02B)	0.857(5)	0.609(3)	0.056(3)	0.132(12)
H(03A)	0.483(4)	0.634(3)	-0.260(3)	0.105(10)
H(03B)	0.538(4)	0.516(2)	-0.284(2)	0.096(8)
H(03C)	0.655(4)	0.613(3)	-0.301(3)	0.112(10)
H(07)	0.904(3)	0.365(2)	0.186(2)	0.077(7)
H(09A)	0.816(4)	0.166(2)	0.203(3)	0.109(10)
H(09B)	0.618(4)	0.149(2)	0.132(3)	0.097(9)
H(09C)	0.756(4)	0.114(3)	0.070(3)	0.111(11)

Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermiques anisotropes du Ligand $C_9H_{11}O_3N_2S$

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(01)	0.0498(10)	0.0412(9)	0.0487(9)	-0.0073(7)	0.0008(7)	-0.0057(7)
C(02)	0.0375(8)	0.0377(8)	0.0378(7)	-0.0049(6)	0.0048(6)	0.0015(6)
C(03)	0.0750(14)	0.0395(9)	0.0421(9)	-0.0031(7)	-0.0052(9)	-0.0062(9)
C(04)	0.0377(8)	0.0408(8)	0.0382(7)	-0.0027(6)	0.0074(6)	0.0021(6)
C(05)	0.0421(9)	0.0389(8)	0.0458(8)	0.0010(7)	0.0098(7)	0.0021(7)
C(06)	0.0425(9)	0.0535(9)	0.0372(8)	-0.0010(7)	0.0084(6)	0.0019(7)
C(07)	0.0587(11)	0.0637(12)	0.0418(9)	0.0100(8)	0.0062(8)	0.0073(9)
C(08)	0.0555(11)	0.0577(11)	0.0523(10)	0.0156(8)	0.0175(8)	0.0091(9)
C(09)	0.0847(19)	0.0664(15)	0.0874(18)	0.0324(13)	0.0273(15)	0.0096(13)
N(01)	0.0851(14)	0.0428(9)	0.0616(11)	0.0017(8)	-0.0191(9)	-0.0187(9)
N(02)	0.0594(9)	0.0369(7)	0.0454(8)	-0.0009(6)	-0.0079(7)	-0.0059(6)
N(03)	0.0490(8)	0.0386(7)	0.0422(7)	-0.0031(5)	-0.0005(6)	-0.0039(6)
O(01)	0.0546(8)	0.0463(7)	0.0599(7)	-0.0015(6)	-0.0066(6)	-0.0084(6)
O(02)	0.0572(8)	0.0624(8)	0.0417(6)	-0.0027(6)	-0.0053(5)	-0.0060(6)
O(03)	0.0531(7)	0.0414(6)	0.0615(8)	0.0085(5)	0.0120(6)	0.0001(5)
S(01)	0.0834(4)	0.0579(3)	0.0411(3)	-0.0073(2)	-0.0035(2)	-0.0215(2)

Tableau 3 : Distances (Å) inter atomiques du Ligand $C_9H_{14}O_3N_3S$

Atome1 Atome2	Distance
C(01)-N(01)	1.322(2)
C(01)-N(02)	1.357(2)
C(01)-S(01)	1.6793(18)
C(02)-N(03)	1.291(2)
C(02)-C(04)	1.472(2)
C(02)-C(03)	1.499(2)
C(03)-H(03A)	0.95(3)
C(03)-H(03B)	0.93(3)
C(03)-H(03C)	1.02(4)
C(04)-C(06)	1.403(2)
C(04)-C(05)	1.429(2)
C(05)-O(01)	1.223(2)
C(05)-O(03)	1.382(2)
C(06)-O(02)	1.317(2)
C(06)-C(07)	1.422(2)
C(07)-C(08)	1.329(3)
C(07)-H(07)	0.94(3)
C(08)-O(03)	1.364(2)
C(08)-C(09)	1.483(3)
C(09)-H(09A)	1.03(3)
C(09)-H(09B)	0.95(3)
C(09)-H(09C)	0.96(4)
N(01)-H(01A)	0.87(3)
N(01)-H(01B)	0.87(3)
N(02)-N(03)	1.366(2)
N(02)-H(02A)	0.89(2)
O(02)-H(02B)	0.95(4)

Tableau 4 : Angles (°) de liaisons du Ligand $C_9H_{14}O_3N_3S$

Atome1-Atome2-Atome3	Angles(°)
N(01)-C(01)-N(02)	113.79(16)
N(01)-C(01)-S(01)	123.51(13)
N(02)-C(01)-S(01)	122.69(14)
N(03)-C(02)-C(04)	114.01(13)
N(03)-C(02)-C(03)	121.92(15)
C(04)-C(02)-C(03)	124.02(14)
C(02)-C(03)-H(03A)	111.4(19)
C(02)-C(03)-H(03B)	113.3(17)
H(03A)-C(03)-H(03B)	111(2)
C(02)-C(03)-H(03C)	110.8(18)
H(03A)-C(03)-H(03C)	105(3)
H(03B)-C(03)-H(03C)	105(2)
C(06)-C(04)-C(05)	117.62(14)
C(06)-C(04)-C(02)	121.23(14)
C(05)-C(04)-C(02)	121.15(14)
O(01)-C(05)-O(03)	113.75(14)
O(01)-C(05)-C(04)	127.90(15)
O(03)-C(05)-C(04)	118.34(14)
O(02)-C(06)-C(04)	123.65(15)
O(02)-C(06)-C(07)	116.04(15)
C(04)-C(06)-C(07)	120.30(16)
C(08)-C(07)-C(06)	120.38(17)
C(08)-C(07)-H(07)	124.6(15)
C(06)-C(07)-H(07)	115.0(15)
C(07)-C(08)-O(03)	120.34(16)
C(07)-C(08)-C(09)	127.9(2)
O(03)-C(08)-C(09)	111.8(2)
C(08)-C(09)-H(09A)	109.5(17)
C(08)-C(09)-H(09B)	109.1(18)
H(09A)-C(09)-H(09B)	110(3)
C(08)-C(09)-H(09C)	110.2(19)
H(09A)-C(09)-H(09C)	113(3)
H(09B)-C(09)-H(09C)	105(3)
C(01)-N(01)-H(01A)	123.1(15)
C(01)-N(01)-H(01B)	118.7(17)
H(01A)-N(01)-H(01B)	118(2)
C(01)-N(02)-N(03)	119.59(14)
C(01)-N(02)-H(02A)	121.2(14)
N(03)-N(02)-H(02A)	119.1(14)
C(02)-N(03)-N(02)	119.81(13)
C(06)-O(02)-H(02B)	105(2)
C(08)-O(03)-C(05)	122.80(14)

ملخص

تحضير و دراسة بنيوية وتحليلية لمركبات و معقدات مستخلصة من حمض ديهيدرو اسيتيك

تم إنجاز جزء من هذه الرسالة بمخبر كهر وكيمياء المواد الجزيئية و المعقدات (م.ك.م.ج. م) بجامعة فرحات عباس سطيف و الذي يدمج ضمن بحث متواصل علي معقدات جديدة ذات استعمالات عديدة. حمض D.H.A يمكن اعتباره ثنائي كيتون يتفاعل مع المعادن الناقلة لاعطاء المعقدات ML_2 , $ML_2 \cdot 2H_2O$, $ML_3 \cdot H_2O$. تمت دراسة اربعة معقدات بالاشعة السينية. قواعد شيف و تيوسميكربازون تتفاعل مع كلوريدات النحاس الكوبالت النيكل و الكاديوم لاعطاء معقدات احادية و ثنائية..... مجموع المعقدات المحضرة تم دراسة نبيتها عن طريق IR , UV-Vis و كذلك RMN البرتون. و أخيرا دراسة نظرية للبنية الالكترونية لمعقد النحاس أجريت باستعمال طريقة .DFT

Abstracte

SYNTHESIS, STRUCTURAL AND ANALYTICAL CHARACTERIZATION OF COMPLEXES AND LIGANDS DERIVATIVE OF DEHYDROACETIC ACID

A part of the present work realized in the laboratory L.E.M.M.C at G.P departement of U.F.A.S, within the framework of the synthesis and study of new complexes a lot of activity.

Dehydroacetic acid or D.H.A is considerate like β - diketone, react with transition metals to give the following complexes ML_2 , $ML_2 \cdot 2H_2O$ and $ML_3 \cdot H_2O$ where L is the ligand. The crystallographic structures of 4 complexes are described.

Schiff base and thiosemicarbazone derivative of dehydroacetic acid react with copper (II), nickel (II), cobalt (II) and cadmium (II) to give a mononuclear and binuclear complexes. the structures of all the compounds are determined using IR , UV-Vis methods as well as proton NMR. Finally, a theoric study of the electronic structure of the complexe $Cu(DHA)_2 \cdot 2DMSO$ had been realised by use the DFT methode.

Keys words : dehydroacetic acid, Complexes, Schiff base de, Thiosemicarbazone, Structures, theoric study.

Amel DJEDOUANI

Laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaires et complexes,

Département de génie des procédés Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'Université de Sétif.

