MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse

Présentée par :

Samra RAHMOUNI

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : **Chimie Appliquée**

THEME :

SYNTHESE, CARACTERISATION STRUCTURALE DE COMPLEXES ET LIGANDS DERIVES DE DHA : ETUDE ELECTROCHIMIQUE, THEORIQUE ET CATHECOLASE ACTIVITE

Soutenue le : / /2018

Devant le jury composé de :

Président :	L. KAABOUB	Professeur	Université - Sétif 1
Rapporteur :	A. DJEDOUANI	Professeur	ENS- Constantine
Examinateurs :	T. Nerdjis. MOUAS	MCA	U- Constantine1
	A. BAHLOUL	MCA	Université- BBA
	S. ISSAADI	MCA	Université- Sétif 1
Membre invité :	A.BENDAAS	Professeur	Université- Sétif 1
	A.BOUCHAMA	MCA	Université- Sétif 1

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENT……..I

ABREVIATIONS IV

LISTE DES FIGURES VI

LISTE DES TABLEAUX X

LISTE DES SCHEMAS……..……XII

INTRODUCTION GÉNÉRALE..... 1

REFERENCES 3

CHAPITRE I : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.INTRODUCTION……..4

I.2.GÉNÉRALITÉS SUR L'ACIDE DÉHYDROACÉTIQUE……4

I.2.1. SYNTHESE DE L'ACIDE DEHYDROACETIQUE…….....5

I.2.2. REACTIVITE DU DHA……...7

I.2.3. LES BASES DE SCHIFF……8

I.3. QUELQUES COMPLEXES DE DHA ET DES BASES DE SCHIFF DERIVEES DU DHA……9

REFERENCES……...22

CHAPITRE II : SYNTHESE, CARACTERISATION SPECTRALE ET CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPLEXES METALLIQUES

II.1. INTRODUCTION……..25

II.2. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES SYNTHETISES..26

II.2.1.SYNTHESE DE LIGAND L (N,N'-bis(déhydroacéto) éthylènediimine)…...26

- **Mode opératoire……26**
- **Mécanisme réactionnelle……27**

II.2.2. SYNTHESE DE COMPLEXE MONONUCLEAIRE DE NICKEL [Ni $(dha)_2$ en]……27

- **Mode opératoire……28**

II.2.3. SYNTHESE DE COMPLEXE BINUCLEAIRE DE CUIVRE [Cu_2 L_2H_2O], H_2O……28

- **Mode opératoire……28**

II.3. PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES PRODUITS SYNTHETISES….29

II.4. CARACTERISATIONS SPECTRALES DES PRODUITS SYNTHETISES…29

II.4.1.ANALYSE PAR IR……29

II.4.2. ANALYSE PAR UV-Vis…… ..32

II. 5. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPLEXES…….35

II.5.1. ENREGISTREMENT DES INTENSITES……...35

II.6. RESOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE……..35

II.7. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DES COMPLEXES…36

II.7.1. DESCRIPTION STRUCTURALE DU COMPLEXE [Ni $(dha)_2$ en]……36

- **POLYÈDRE DE COORDINATION……36**
- **GEOMETRIE DU COMPLEXE……..37**
- **RESEAU CRISTALLIN……39**

II.7.2. DESCRIPTION STRUCTURALE DU COMPLEXE [Cu_2 L_2H_2O], H_2O…40

- **POLYÈDRE DE COORDINATION……...41**
- **GEOMETRIE DU COMPLEXE……45**
- **RESEAU CRISTALLIN……45**

II.8. ETUDE COMPARATIVE DU COMPLEXES……..46

- **COMPLEXE SYMETRIQUE DE NICKEL……...46**
- **COMPLEXE ASYMETRIQUE DE CUIVRE……48**

II.9. CONCLUSION……...51

REFERENCES……..……52

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUES DES COMPLEXES SYNTHETISES

III.1.INTRODUCTION……54

III.2. LA VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE……54

III.2.1. PRINCIPE……54

III.2.2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX……55

III.2.3. CONDITIONS OPERATOIRES GENERALES……..56

III.3. RESULTATS ET DISCUSSION……56

III.3.1 DOMAINE D'ELECTROACTIVITE DU DMSO……56

III.3.2. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE LIGAND H_2L……57

III.3.3. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES……58

III.3.3.1. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE COMPLEXE DE NICKEL……58

III.3.3.2. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE COMPLEXE DE CUIVRE…..……..……...63

III.4. ETUDE PAR MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE……..68

III.5. CONCLUSION……70

REFERENCES……71

CHAPITRE IV : ETUDE THEORIQUE DES COMPLEXES

IV.1. INTRODUCTION……72

PARTIE I: BREFS RAPPELS DES DIFFERENTS CONCEPTS ET OUTILS THEORIQUE UTILISE

IV.2. CHOIX DE LA METHODE DE CALCUL……73

IV.3. CONCEPTS CHIMIQUES ET INDICES DES REACTIVITE DERIVANT DE LA DFT……..……..74

A. Potentiel d'ionisation I……..……..74

B. Affinité électronique A……..74

C. Dureté globale η……74

D. Potentiel chimique Pc……74

E. Indice d'électrophilicité globale ω……74

PARTIE II : ETUDE THEORIQUE DES COMPLEXES

IV.4. RESULTATS ET DISCUSSION……..75

IV.4.1. DISTANCES ET ANGLES……75

IV.4.2. INTERPRETATION COMPARATIVE……78

IV.5. SPECTRE INFRAROUGE……80

IV.6. SPECTRE ELECTRONIQUE……...82

IV.7. LES ORBITALES MOLECULAIRES FRONTIERES (FMOs)……84

IV.8. LES INDICES DE REACTIVITE……86

IV.9. CONCLUSION……88

REFERENCES……89

CHAPITRE V : ETUDE CATALYTIQUE

V. 1.INTRODUCTION……..91

PARTIE I : QUELQUES THEORIE SUR L'ETUDE CATECHOLASE

V.2. DEFINITIONS ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES……..92

V.2.1 DEFINITION DU CATECHOL……92

V.2.2. DEFINITION DE LA QUINONE……92

V.2.3. PROPRIETES DES ENZYMES……93

V.2.3.1. METALLO-ENZYMES CONTENANT DE CUIVRE……93

V.2.4. FONCTION DE LA CATECHOL OXYDASE……94

V.2.5. ACTIVITE CATALYTIQUE……95

V.1.6. MECANISME REACTIONNEL ENZYMATIQUE……95

V.1.7. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES……96

PARTIE II : METHODE EXPERIMENTALE, SYNTHESE, RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.3. SYNTHESE DE LIGANDS……100

V.3.1. SYNTHESE DE L_1……100

V.3.2. SYNTHESE DE L_2 et L_4……100

V.3.3. SYNTHESE DE L_3……100

V.3.4. SYNTHESE DE L_5……101

V.3.4.1. DESCRIPTION STRUCTURALE DE L5……101

V.4. ETUDE CINETIQUE D'OXYDATION DU CATECHOL EN O-QUINONE EN PRESENCE DES COMPLEXES PREPARES *IN SITU*……103

V.4.1. TECHNIQUES ET APPAREILLAGES UTILISES……104

V.4.2. OXYDATION DU CATECHOL EN PRESENCE DES COMBINAISONS A BASE DE LIGANDS L1-L4 ET DIFFERENTS SELS METALLIQUES (L/M : 1/1) DANS LE METHANOL……104

V.4.3.ETUDE DE L'EFFET DE LA NATURE DU LIGAND POUR L'OXYDATION DE CATECHOL EN O- QUINONE……108

V.4.4.VITESSES D'OXYDATION DU CATECHOL EN PRESENCE DES COMBINAISONS (L/M : 1/1) A BASE DE LIGANDS L1-L5 ET DIFFERENTS SELS METALLIQUES DANS MEOH……109

V.4.5.EFFET DU SOLVANT……111
V.4.6.EFFET DE LA CONCENTRATION POUR L'ACTIVITE CATECHOLASE DANS LE METHANOL……..……112
V.5. CONCLUSION…….113
REFERENCES…….114
CONCLUSION GÉNÉRALE…….117
AVANT PROPOS
ANNEXES

A la mémoire de mes très chers parents.
A mon autre moitié et mon soutien, mon mari pour tout ce qu'il a fait pour améliorer la qualité de ce travail.
A mes yeux, mon ange, mon très cher fils Sadjid.
A mes sœurs, A mes frère, mes neveux mes nièces et
A ma deuxième famille.
A tout ceux qui j'aime et m'aiment

Je dédie ce modeste travail

Samra

Remerciement :

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات

C'est avec un réel plaisir et un grand enthousiasme que je me livre à la rédaction de cette page. Bien plus que le point final de la rédaction scientifique, cette page représente une méditation sur une période relatant dix ans de vie très riches en évènements.

Avant tout, je remercie "الله tout puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et la patience pendant la réalisation de cette thèse.

Ce travail a été réalisé aux laboratoires d'électrochimie des matériaux moléculaires et complexes, département de Génie des Procèdes, Faculté des Ingénieurs, université de Sétif, sous la direction de Mr ***A. BENDAAS*** *et Melle* ***A. DJEDOUANI*** *Je tiens à lui exprimer tout d'abord mes remerciements les plus vifs pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de m'encadrer. Je la remercie également pour sa grande disponibilité, pour la patience et pour le soutien inestimable qu'il a su m'apporter au cours de ces années.*

J'exprime mes remerciements à monsieur ***S.CHAFA*** *professeur à l'université de Sétif de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.*

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail, à ce titre je remercie

- *Monsieur Lekhmissi. KAABOUB, Professeur à l'Université de FA S.*
- *Madame Toma. Nerdjes. Mouas, Maître de conférences à l'Université de Constantine 1.*
- *Monsieur Ahmed. Bahloul, Maître de conférences à l'Université de BBA.*
- *Monsieur Saifi. Isaadi, Maître de conférences à l'Université de FAS.*

- *Monsieur Abdelaziz. Bouchama, Maître de conférences à l'Université de FAS.*

*Je remercie sincèrement et de tout mon cœur, le Professeur **A.OURARI** pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pour la partie électrochimique, et au **Dr. Djouhra AGGOUN** pour tout ses aides en électrochimie et pour la finalisation de ce travail ainsi pour tout les encouragements et les soutiens dans les moments difficile.*

Je témoigne toute ma gratitude à tous mes enseignants qui m'ont formé durant tout mon parcours d'étude.

*Je voudrais dire un grand merci au **Dr. B ANAK** (Ecole normale supérieure de Constantine) pour m'avoir aidé dans la partie théorique.*

*Je remercie également **Dr. Salima. THABTI** pour la réalisation des expériences catalytique de mes échantillons au sein de laboratoire de BBA.*

Je remercie tous mes collègues et amis qui ont contribué par leur soutien moral, leur disponibilité et leurs conseils à l'aboutissement de ce travail, tout au long de cette thèse (Houria, messaoud, chaabene, Madani….)

A ma famille, Vous avez su guider mes pas, m'aidez à devenir ce que je suis. Ma joie de vivre, ma force et mes réussites c'est à vous que je les dois, merci d'être là dans les moments de doute, merci de me supporter et quoique je puisse vous dédier ça ne sera jamais assez.

Veuillez trouvez dans ce travail l'expression de ma profonde reconnaissance, et de mon entier dévouement.

…Bref, un grand merci à tous…

ABREVIATIONS :

DHA	Acide déhydroacétique
DMF	Dimethylformamide.
DMSO	Dimethylsulfoxyde.
L	Ligand
G.O.F	Estimé de la variance (Goodness of Fit)
IR	Infra rouge
CCM	Chromatographie sur Couches Minces
V	Vitesse
COx	Catechol oxydase
PPO	Polyphénoloxydases
ΔA	Variation de l'absorbance
Δt	Variation de temps
µmol	Micro mol
K	Kelvin
Rf	Facteur de rétention
p.f	Point de fusion
ECS	Electrode Calomel Saturé
ET	Electrode de travail
EA	Electrode auxiliaire
ER	Electrode de référence
$TBAPF_4$	Tetrabutylammonium tetrafluoroborate
DFT	Density Functional Theory
TDDFT	Time Dependent Density Functional Theory
OM	Orbitale Moléculaire
B3LYP	Becke 3-parameter Lee-Yong-Parr
LANL2DZ	Los Alamos National Laboratory 2-double-z
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
FMO	Frontier Molecular Orbital
ΔE	Ecart énergétique entre l'orbitale la plus haute occupée et la plus basse vacante
pc	Potentiel chimique
η	Dureté chimique

ω	Electrophilicité
I	Potentiel d'ionisation
AE	Affinité Electronique
G6-311	Une base du type triple zêta. Dans cette base l'orbitale interne est représentée par une seule STO combinaison linéaire de 6 GTO et les orbitales de valences sont représentées par 3 STO.
STO	Slater Type Orbital
GTO	Gaussian Type Orbital
G6-31	Décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de coeur, de trois autres pour la description des électrons de valence et d'une dernière pour description des électrons de valence les plus éloignés du noyau (externe).

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Structure de DHA……3

Figure I.2: Schéma représentant les différentes voies de la synthèse de DHA…….4

Figure I.3: Structures de l'acide déhydroacetique……5

Figure I.4: Sites d'attaque nucléophiles de l'acide déhydroacétique……6

Figure I.5: Réaction de l'acide déhydroacétique en milieu acide…….6

Figure I.6: Réaction de l'acide déhydroacétique sous l'action des amines primaires……..7

Figure I.7: Complexe de $[Mn(DHA)_2.2(H_2O)]$……...9

Figure I.8: Structure de complexe de $[Zn(DHA)_2 (DMSO)_2]$…….9

Figure I.9: Structure de complexe de $[Cd(DHA)_{2.}DMSO_2]$…….10

Figure I.10: Structure de complexe de $[Cu(DHA)_2.2DMF]$……...10

Figure I.11: Structure de complexe de $[Cu(DHA)_{2.}2DMSO]$…….11

Figure I.12: Structure de complexe de $[Ni(DHA)_2]2DMSO$……..……11

Figure I.13: Structures des complexes de Co, Ni, Cu et Zn a partir de chloro-aceticacid[1-(4-hydroxy-6-methyl-2-oxo-2H-pyran-3-yl)-ethylidene]-hydrazide……...12

Figure I.14: Structures de complexes synthétisés à partir de 3-acetyl-4-[(4-aminophenyl) amino]-6-methyl-2H-pyran-2-one……13

Figure I.15: Réactions de formation de $\{RuX(CO)(EPh_3)_2L\}$ et $\{RuX_2 (EPh_3)_2L\}$……..14

Figure I.16: Réactions de formation de $RuHCl(CO)(B)(EPh_{3)2}$…….15

Figure II.17: Structures des complexes, M= Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) et Fe(III)……15

Figure II.18: Structures des complexes de4-hydroxy-3-(1-{2-(2-hydroxy-benzylidine)-aminophynilomino}-thyl)-6-methyl-pyran-2one…….16

Figure I.19: Structures des complexes synthétisés par Achut. S. Munde et coll……16

Figure I.20: Structure de complexe de Mn(III) avec bases de Schiff tétradentates……17

Figure I.21: Structures des ligands synthétisés par T. Sau-Fun et coll……...17

Figure I.22: Structures des complexes $[Pd(HL.Cl.4H_2O]$, $[Ru(HL)Cl_22H_2O]$, $[Zn (HL) (H_2O)_2Cl . 4H_2O]$……..18

Figure I.23: Structure du complexe de Ru(III) avec le DHA……..19

Figure I.24 : La structure des complexes: (a) quand M = Co(II), Mn(II) et Fe(III); (b) quand M = Cu(II) et Ni(II)……...20

Figure I.25 : Structures de complexe de Ni synthétisés par F. Wang et coll……..20

Figure II .1 : Spectre IR du ligand L……...30

Figure II. 2 : Spectre IR du complexe NiL…….30
Figure II .3: Spectre IR du complexe [Cu_2 L_2H_2O], H_2O……...31
Figure II .4: Spectre UV/Vis du ligand L……...32
Figure II .5: Spectre UV/Vis du complexe NiL……..33
Figure II .6: Spectre UV/Vis du complexe [Cu_2 L_2H_2O], H_2O……...33
Figure II.7: Vue en perspective du complexe de [Ni $(dha)_2$ en]…….35
Figure II.8: Environnement de l'atome de nickel dans la structure……...36
Figure II.9 : Vue en perspective du réseau cristallin du complexe [Ni $(dha)_2$ en]……..39
Figure II.10 : Répartition des liaisons hydrogène entre deux monomères……..39
Figure II.11: Vue en perspective du complexe de [Cu_2 L_2H_2O], H_2O……40
Figure II.12 : Environnement de l'atome de Cu1 et Cu2 dans la structure…… ..42
Figure II.13 : Répartition des liaisons hydrogène entre deux monomères……..44
Figure II.14: Vue en perspective du réseau cristallin du complexe [Cu_2 L_2H_2O], H_2O….45
Figure II.15: Structure de la molécule symetrique [Ni $(dha)_2$ en] H_2O synthétisée par Ting-Fong Lai et coll…….46
Figure II.16: Structure de la molécule asymétrique [Cu$(dha)_2$en(H_20)] synthétisée par Ting- Fong Lai et coll……...48
Figure.III. 1. Grandeurs expérimentales mesurées par voltamétrie cyclique pour un processus réversible……..54
Figure III.2 : Domaine d'électroactivité du DMSO + $TBAPF_4$ (10^{-1} M) après barbotage d'azote entre +2000 et -2000 mV/ECS à 100 mV/s……56
Figure.III.3 : Voltamogramme de **H_2L** (10^{-3}M) dans le DMSO + $TBAPF_4$ (10^{-1}M) sous atmosphère d'azote à une vitesse de balayage de 100 mV/s……57
Figure III.4: voltampérogrammes de complexe [Ni $(dha)_2$ en] et enregistré dans le DMSO + $TBAPF_4$ 0.1M, v=100mV/s……..58
Figure III.5: Evolution des courants de pics du complexe de nickel [Ni $(dha)_2$ en] en fonction de la vitesse de balayage pour le système Ni(II)/Ni(I)……...59
Figure III.6 : Représentation graphique Ep=f (Logv), Pour le complexe [Ni $(dha)_2$ en]…60
Figure III.7 : Représentation graphique Ip=f ($v^{1/2}$), Pour le complexe [Ni $(dha)_2$ en]…...61
Figure III.8 : Représentation graphique de la fonction Ipa/Ipc =f($v^{1/2}$) Pour le complexe [Ni $(dha)_2$ en]……61
Figure III.9: voltampérogrammes de complexe [Cu_2 L_2H_2O],H_2O et enregistré dans le DMSO + $TBAPF_4$ 0.1M, v=100mV/s……..…63

Figure III.10: voltampérogramme de complexe [Cu_2 L_2H_2O],H_2O enregistré entre -800 et -2000 mV/ECS, dans le DMSO + $TBAPF_4$ 0.1M, v=100mV/s……...63
Figure III.11: Evolution des courants de pics du complexe de cuivre [Cu_2 L_2H_2O],H_2O en fonction de la vitesse de balayage pour le système Cu(III)/Cu(II)……...64
Figure III.12 : Représentation graphique Ep=f (Logv), Pour le complexe [Cu_2 L_2H_2O],H_2O..……65
Figure III.13 : Représentation graphique Ip=f ($v^{1/2}$), Pour le complexe [Cu_2 L_2H_2O],H_2O……..66
Figure III.14 : Représentation graphique de la fonction Ipa/Ipc =f($v^{1/2}$) Pour le complexe [Cu_2 L_2H_2O],H_2O……..67
Figure III.15 : Image AFM en 3D(a) et en 2D(b) de la topographie des surfaces de dépôt de complexe de cuivre……..68
Figure IV.1: Géométrie optimisée du complexe (a) [Ni $(dha)_2$ en] et (b) [Cu_2 L_2H_2O],H_2O ……..73
Figure IV.2: Spectre théorique de vibration de [Ni $(dha)_2$ en]……78
Figure IV.3: Spectre théorique de vibration de [Cu_2 L_2H_2O],H_2O……78
Figure IV.4: principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre [Ni $(dha)_2$ en] et [Cu_2 L_2H_2O],H_2O……80
Figure IV.5: Schéma orbitalaire simplifié d'une molécule stable……..81
Figure IV.6: Les orbitales moléculaires HOMO et LUMO de [Ni $(dha)_2$ en](a) et [Cu_2 L_2H_2O],H_2O (b)……82
Figure V.1 : Structure chimique du catéchol et ses dérivés……88
Figure V.2 : Structure chimique de quelques dérivés de la quinone……...88
Figure V.3 : Oxydation par des enzymes de cuivre……90
Figure V.4 : cycle catalytique proposé du catechol oxydase d'ipomoea batatas……92
Figure V.5 : Structure du ligand L_1……93
Figure V.6: Structures des ligands L_2-L_4……93
Figure V.7 : Structures des ligands L_5-L_8……...94
Figure V.8 : Structures des ligands L_9-L_{12}……..95
Figure V.9 : la structure moléculaire des trois molécules indépendantes (A, B et C)……97
Figure V.10 : Structures des ligands L_1-L_5……..……...99
Figure IV.11: Réaction d'oxydation du catéchol en o-quinone……100
Figure V.12 : Oxydation du catéchol seul dans le méthanol……101

Figure V.13 : Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L_1 (0.15 L_1/0.15CuX2) dans le MeOH…….....102
Figure V.14 : Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L_2 (0.15 L_2/0.15CuX2) dans le MeOH…….103
Figure V.15 : Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L_3 (0.15 L_3/0.15CuX2) dans le MeOH…….103
Figure V.16 : Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L_4 (0.15 L_4/0.15CuX2) dans le MeOH……104
Figure V.17 : oxydation du catéchol en présence des ligands pour chaque ion……106
Figure V.18: oxydation du catechol dans différent solvant en présence des complexes préparés in situ (1 Equivalent de ligand L_1 /1 Equivalent du sel métallique)……..107
Figure V.19 : oxydation du catéchol dans le méthanol, en présence des complexes de cuivre formés avec L_1 à différentes concentrations……..108

LISTE DES TABLEAUX

Tableau. II.1: Données analytiques de ligand et des complexes synthétisé……..29

Tableau. II.2 : Résultats des analyses par IR de ligand et complexes……30

Tableau. II.3 : Résultats des analyses par UV/Vis de ligand et complexes……33

Tableau. II. 4: Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le complexe [Ni $(dha)_2$ en]……38

Tableau. II.5 : Distances interatomiques et angles de liaisons de complexe [Ni $(dha)_2$ en]…….39

Tableau. II. 6: Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le complexe [Cu_2 L_2H_2O], H_2O……42

Tableau. II.7 : Distances interatomiques et angles de liaisons de complexe [Cu_2 L_2H_2O], H_2O……...44

Tableau. II.8 : Comparaison des paramètres cristallographiques entre les deux molécules……..47

Tableau. II.9 : Distances interatomiques et Angles entourant le Ni des plans carrés des deux complexes……48

Tableau. II.10 : Comparaison des paramètres cristallographiques entre les deux molécules……..49

Tableau. II.11: Distances interatomiques et Angles entourant le Cu des pyramides des deux complexes……50

Tableau. III. 1: Les principales grandeurs contrôlées par le système Ni(II)/Ni(I)……60

Tableau. III. 2 : Les principales grandeurs contrôlées par le système Cu(III)/Cu(II)……66

Tableau. IV.1 : Principales caractéristiques calculées pour [Ni $(dha)_2$ en] et [Cu_2 L_2H_2O],H_2O……77

Tableau. IV.2 : Erreur relative (Δ) en %.....79

Tableau. IV. 1 : valeurs des bandes calculées pour [Ni $(dha)_2$ en] et [Cu_2 L_2H_2O],H_2O……..…80

Tableau. IV.4 : Les longueurs d'ondes calculées λ_{Th} et expérimentaux λ_{Th}, et la force de l'oscillateur pour [Ni $(dha)_2$ en] et [Cu_2 L_2H_2O],H_2O…….83

Tableau. IV. 5 : Énergie des orbitales frontières (eV) pour les deux complexes au niveau théorique B3LYP/6-311 G……...86

Tableau. IV.6 : l'énergie HOMO, l'énergie LUMO, le potentiel d'ionisation(I), l'affinité électronique (A), la dureté globale (η), le potentiel chimique (μ) et l'électrophilicité (ω) de [Ni $(dha)_2$ en] et [Cu_2 L_2H_2O],H_2O……87
Tableau. V. 1: Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le ligand **L_5**……..102
Tableau. V.2: Vitesses d'oxydation du catéchol en présence des différents ligands et Leurs complexes……..……..111

LISTE DES SCHEMAS

Schéma I.1: La séquence réactionnel pour la synthèse d'une base de Schiff…… ……..…7

Schéma II.1: Séquence réactionnel pour la préparation du ligand base de Schiff tetradentate……..….25

Schéma II.2: Mécanisme réactionnel pour la préparation du ligand base de Schiff tetradentate……..….26

Schéma II.3: Séquence réactionnel pour la préparation du complexe de nickel NiL…….27

Schéma II.4: Séquence réactionnel pour la préparation du complexe binucléaire de cuivre……27

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les bases de Schiff constituent un domaine de recherche en plein essor du fait du rôle important qu'elles aient joué dans le développement de la chimie de coordination. Cette dernière à attirer l'attention de nombreuses équipes de recherche à travers le monde, que ce soit sur le plan universitaire ou industriel. Cela peut être associé essentiellement à l'importance et à la diversité des applications de ce type de composés.

Les complexes bases de Schiff sont intensivement étudiés à cause de la flexibilité synthétique, sélectivité et sensibilité envers une grande variété de métaux **[1-3]**. Ils se sont révélés très utiles dans la catalyse, la biologie, la médecine comme antibiotiques, agents anti-inflammatoires et également dans l'industrie comme composés possédant des propriétés anti-corrosives… Pour cela, il faut noter que la littérature est très abondante quant aux études des propriétés physico-chimiques de divers complexes bases de Schiff symétriques et asymetriques.

L'acide déhydroacétique ou le (DHA = 3-acetyl-4-hydroxy-6-methyl-2*H*-pyran-2-one) est un produit industriel disponible utilisé comme matière première très importante dans la synthèse organique, dans le but d'obtenir des composes de coordination qui sont sujets a de nombreuses applications et porteurs de nombreux espoirs **[4,5]**. Au cours de la réalisation du présent travail, nous avons réussi à préparer deux nouveaux complexes bases de Schiff mono et bi- nucléaires dérivés du DHA, et l'étudier par voltampérométrie cyclique pour déterminer leurs comportements électrochimiques, nous avons étudié les propriétés électrochimiques des couples Ni(II)/Ni(I), Cu(II)/Cu(III), Cu(II)/Cu(I) et Cu(I)/Cu(0).

Parallèlement, dans le domaine de la chimie computationnelle, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) s'affirme de plus en plus comme une méthode fiable dans la modélisation de certains phénomènes chimiques où l'énergie d'un système électronique est déterminée **[6,7]**. Nous nous sommes intéresses aux calculs des énergies au moyen de la méthode DFT pour la détermination des structures optimisés, et aux propriétés des états excites des complexes métalliques a l'aide de la méthode TD-DFT (theorie de la fonctionnelle de densité dépendant du temps) qui présente de nombreux avantages : rapidité, absence d'hypothèses préalables au calcul, bon accord qualitatif et quantitatif avec l'expérience.

Le plan de notre travail est décrit en cinq chapitres :

Le premier chapitre expose de façon non exhaustive les travaux réalisés dans le domaine de la synthèse des complexes de bases de Schiff dérivés de l'acide déhydroacétique (DHA) symétriques et asymétriques ainsi que les applications qui leurs sont associées.

Le deuxième chapitre regroupe les résultats de la préparation des complexes et leurs caractérisations par les méthodes d'analyses physico chimiques plus l'étude cristallographique par diffraction de rayons-X.

Quant au troisième chapitre, il décrit l'étude du comportement et des caractéristiques électrochimiques des complexes préparés.

Le quatrième chapitre est divisé en deux parties : Dans la première, nous présentons un bref rappel des différents concepts et outils théorique que nous avons utilisé. La deuxième partie est consacrée à une étude théorique des complexes.

Le cinquième chapitre, est fragmenté en deux parties, une bibliographie sur l'étude catalytique de cinq ligands base de Schiff, suivie d'une partie expérimentale qui rassemble la technique utilisé, les résultats obtenus et leurs discussions détaillées. Le but de cette étude est de tester les potentialités des complexes de quelques métaux de transition préparé *in situ* en tant que catalyseurs de la réaction d'oxydation du catéchol en o-quinone en présence d'oxygène de l'air.

Références

[1] M. Revenga-Parra, T. Garcıa, E. Lorenzo, F. Pariente. Sensors and Actuators B 130 (**2008)** 730–738.

[2] A. R. Silva, J. L. Figueiredo, C. Freire, B. de Castro, Microporous and Mesoporous Materials 68 (**2004**) 83–89.

[3] S.M. Bruno, S. S. Balula, A. A. Valente, F. A. Almeida Paz, M. Pillinger, C. Sousa, J. Klinowski, C. Freire, P. Ribeiro-Claro, I.S. Gonc, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 270 (**2007**) 185–194.

[4] R. Atkins, G. Brewer, E. Kokot, G.M. Mockler and E. Sinn, lnorg.Chem, 24 (**1985)** 127-134.

[5] S.Sasaki, D. Pujol and A. Gaudemer, lnorg. Chim. Acta, 134 (**1987**) 53-57.

[6] J.P.Doucet, J. Weber, « Computer-aided molecular design: Theory and applications», Academic Press, London. (**1996**) 266.

[7] J.L. Rivail, « Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes», Deuxième édition, Savoirs Actuels, Inter-Editions / CNRS Editions, (**1994)**.

Chapitre I

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. INTRODUCTION

La chimie des complexes a été intensivement étudiée ces dernières années et a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi ces études, on note des travaux effectués sur la complexation des ions métalliques par des molécules organiques chélatantes synthétisées à partir de l'acide déhydroacétique « DHA » **[1]**, qui est notre produit de départ dans cette présente étude. Ils sont très répondus dans divers domaine et présentent des propriétés très intéressantes.

On présentera dans ce chapitre, dans un premier temps, des généralités sur l'acide déhydroacétique, l'action des amines primaires sur ce dernier, des généralités sur les complexes du DHA et les bases de Schiff derivant du DHA d'après les travaux antérieurs**.**

I.2. GÉNÉRALITÉS SUR L'ACIDE DÉHYDROACÉTIQUE

L'acide déhydroacétique (DHA) figure (I.1) est un composé organique hétérocyclique oxygéné à six chaînons, dérivé de la 2-pyrone. De formule générale $C_8H_8O_4$, son nom selon l'IUPAC est le 3-acetyl-4-hydroxy-6-méthyl-pyran-2-one. Il est issu des sources naturelles et il a été obtenu pour la première fois par chauffage de l'acétoacétate d'éthyle **[2]**.

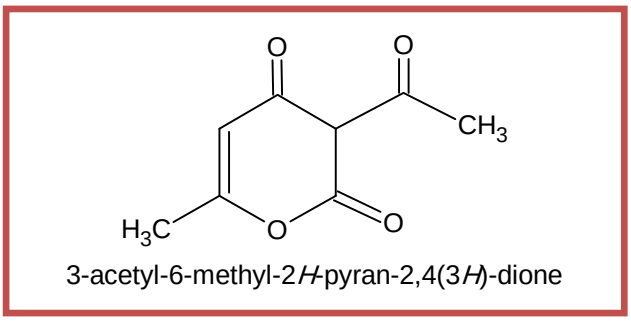


Figure I.1 : Structure de DHA.

La chimie de l'acide déhydroacétique a été largement étudiée comme modèle de *polyketide* **[3]** et aussi comme matière première pour la synthèse des produits naturels **[4,5]**. Ce composé qui a été isolé à partir de sources naturelles **[6,7]** joue un rôle important dans la synthèse organique. Il est utilisé dans la préparation de nouveaux dérivés fonctionnels à large spectre d'application **[8]**.

Il est à noter que les travaux relatifs à l'action des réactifs nucléophiles sur l'acide déhydroacétique se sont multipliés au cours de ces dernières années **[9,10]**.

I.2.1. SYNTHESE DE L'ACIDE DEHYDROACETIQUE

L'acide déhydroacétique est un composé monocyclique **[11,12]** correspond à :

- La polymérisation de quatre molécules de cétènes.
- Une déshydratation de l'acide acetyl-acétique-2,4-diacétyl.
- 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-diméthyle-2H-pyran-2-one-5-acide carboxylique (iso acide déhydroacetique) **[13]**.

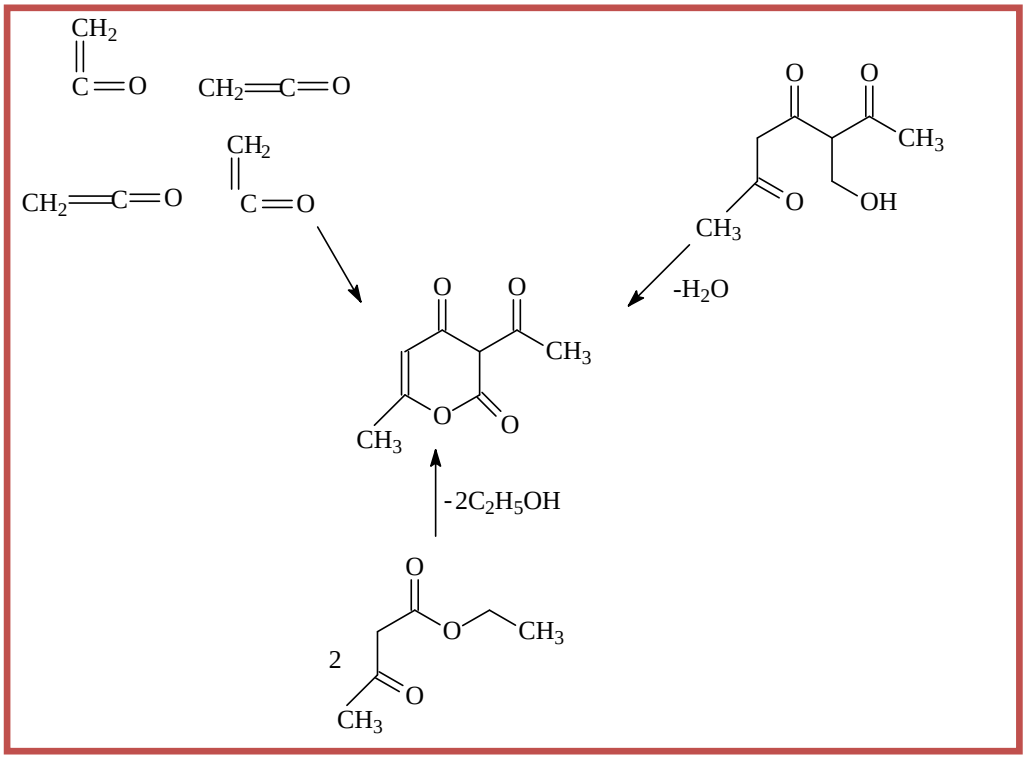


Figure I.2: Schéma représentant les différentes voies de la synthèse de DHA.

Plusieurs études ont été effectuées pour déterminer la structure du DHA **[14]**. La position 3 privilégiée de l'hydrogéne (figure (I.3) structure 1) permet de distinguer plusieurs énolisations conduisant aux autres structures (1-5). Les hydrogènes des

hydroxyles peuvent alors s'ioniser pour donner au DHA un caractère acide **[15,16]** d'où son nom usuel, l'acide déhydroacétique.

Une étude réalisé par *Berson* **[17]** sur la structure de l'acide déhydroacétique (DHA), qui a remarqué la similitude incroyable du spectre d'absorption de l'ultraviolet du DHA et de son éther éthylique, cette étude a fourni des preuves convaincantes que le DHA existe, en solution, comme une espèce complètement énolisable.

Berson a conclu que la transformation de l'acide en son éther éthylique survient avec un minimum de changement structural, c'est à dire un simple remplacement de l'hydrogène énolique par un groupe éthyle.

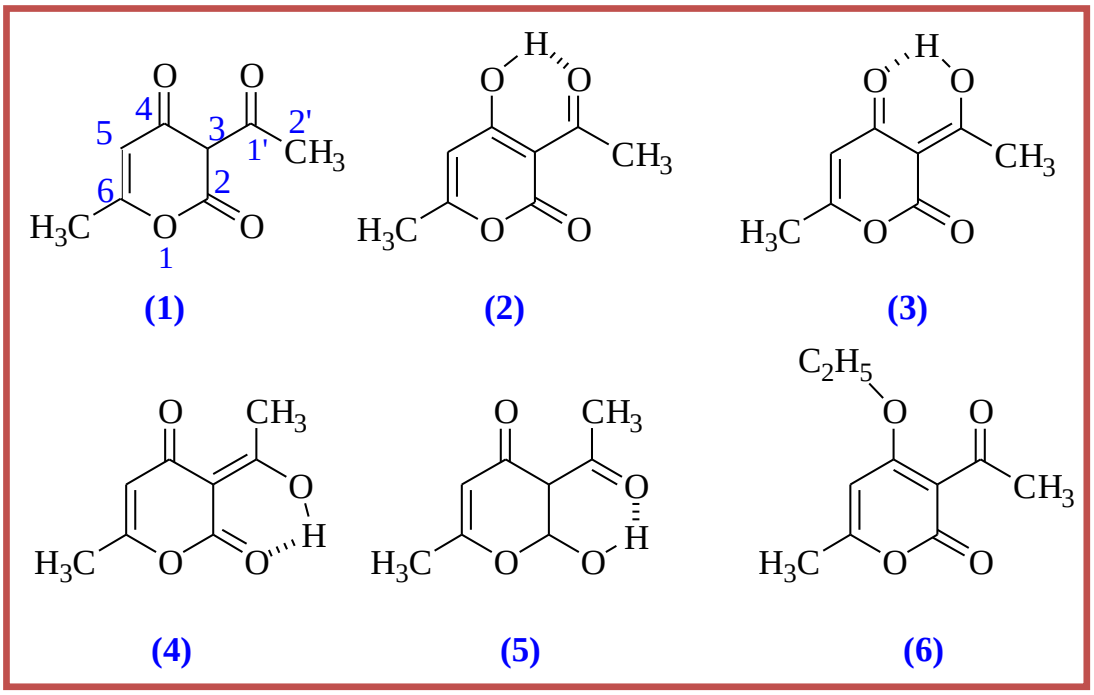


Figure I.3 : Structures de l'acide déhydroacétique.

La soumission de l'éther éthylique de l'acide déhydroacétique a des modifications chimiques (échange de deutérium au niveau du groupe 3-acétyl et hydrogénation catalytique) par *Royals* et *Leffingwell* **[18]**. Conduit a la structure 6 présenté dans la figure (I.3), en conséquence, ils ont proposé que la structure énolique du DHA soit la forme 2, faisant une corrélation simple et directe entre l'éther d'énol et l'acide.

Une étude RMN de la tautomérie de l'acide déhydroacétique **[19]** montre que le DHA est un composé complètement énolisable en solution et à l'état solide, et que dans les deux cas la forme prédominante est la forme 2.

La figure (I.4), présente plusieurs sites d'attaque nucléophile : la double liaison en position 6, le carbonyle du lactone en position 2 ou en position 4 le carbone du groupement carbonyle **[19]**.

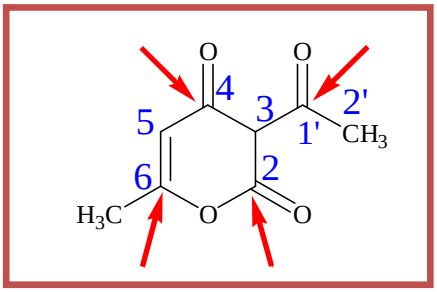


Figure I.4 : Sites d'attaque nucléophiles de l'acide déhydroacétique.

I.2.2. REACTIVITE DU DHA

Deux réactions intéressantes sont présentées sur l'acide déhydroacétique.

1. La transformation en milieu acide peut conduire à la formation du 2,6-diméthyle -4-pyrone :

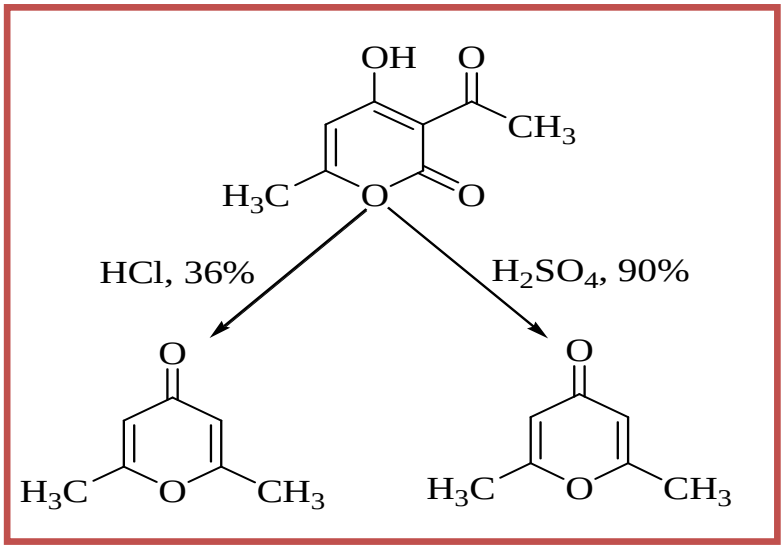


Figure I.5 : Réaction de l'acide déhydroacétique en milieu acide

2. L'action directe des amines primaires conduit au 2,6-diméthyle-4-pyridone :

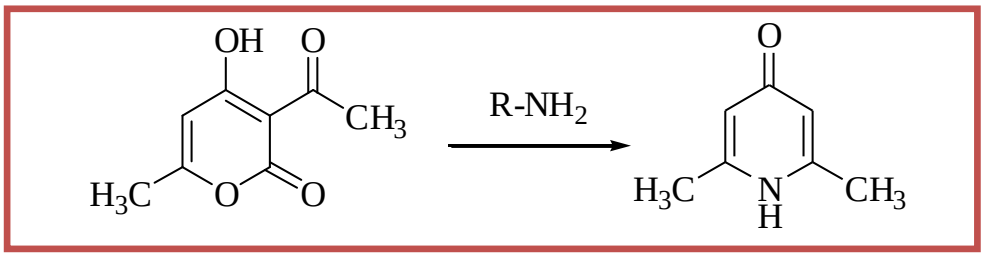


Figure I.6 : Réaction de l'acide déhydroacétique sous l'action des amines primaires.

I.2.3. LES BASES DE SCHIFF

Les molécules comportant la double liaison C=N dans l'enchaînement R-C=N-R' ont été beaucoup étudiées à cause des nombreuses propriétés de ce motif fonctionnel tant sur le plan des propriétés acido-basiques qu'oxydo-réductives, voire même photochimiques.

En 1864 le chercheur Schiff synthétisait pour la première fois les bases de Schiff **[20]**. Elles résultent de l'addition d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone suivie d'une élimination dune molécule d'eau (Schéma.1).

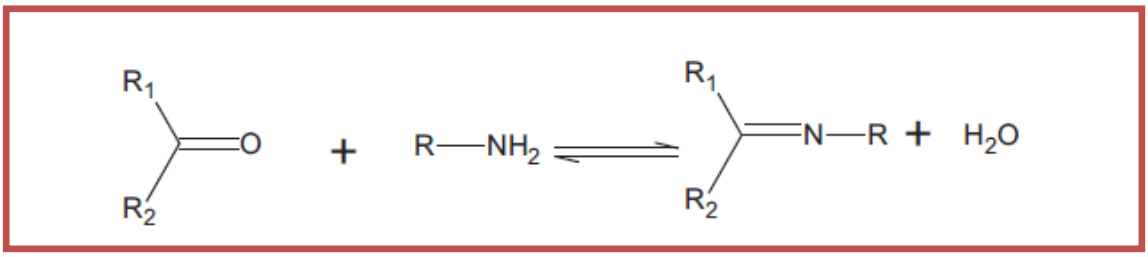


Schéma I.1: La séquence réactionnel pour la synthèse d'une base de Schiff.

Les ligands base de Schiff sont des composés ayant toujours un doublet libre d'électrons porté par l'atome d'azote qui lui confère un caractère nucléophile très fort, permet d'attaquer facilement les centres actifs de faibles densité électronique, tels que l'atome de carbone du groupement carbonyles et les ions des métaux de transitions Zn, Cu, Cd, Ni, Co…etc. **[21]**. Ainsi notons que ces électrons de ces métaux de transition occupent

l'orbitale ‘’d’’ vide en donnant un type de liaison connu sous le nom de liaison de coordination.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux bases de Schiff tétradentates pour la préparation des complexes métalliques.

I.3. QUELQUES COMPLEXES DE DHA ET DES BASES DE SCHIFF DERIVEES DU DHA

Grâce à leurs importances dans la vie humaine, les complexes sont exploités dans divers domaines, cosmétique, biologique, alimentaire et industriel parmi lesquels on cite leurs utilisations:

- Comme stabilisateur pour les produits cosmétiques et pharmaco-cinétiques. En raison de son action fongicide et de son activité bactéricide.
- Comme agent conservateur (E265) pour les courges et les fraises.
- Comme plastifiant dans une variété de résines synthétiques.
- Pour la synthèse des médicaments vétérinaires.
- Dans le domaine d'optimisation le taux de décharge des batteries ainsi que leur capacité **[22].**
- Dans le domaine de la chimie analytique (titrage, précipitation et séparation des métaux dans les mélanges) **[23]**.

M.I Ferandez et coll. **[24]** ont synthétisé des complexes de bases de schiff hétérocycliques tétradentates asymétriques de manganèse (III), dérivés de (7-amino-4-methyl-5aza-hepten-2-one) et des aldéhydes ou cétones contenant des fragments d’imidazole ,de pyrazine ou l’acide déhydroacétique, en tant que matériaux très utilisés dans le domaine biologique **[25]**, en plus de leurs propriétés magnétiques intéressantes **[26]**.

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 $[Mn(DHA)_2.2(H_2O)]$ qui a été isolé, un parmi les produits formés figure (I.7).

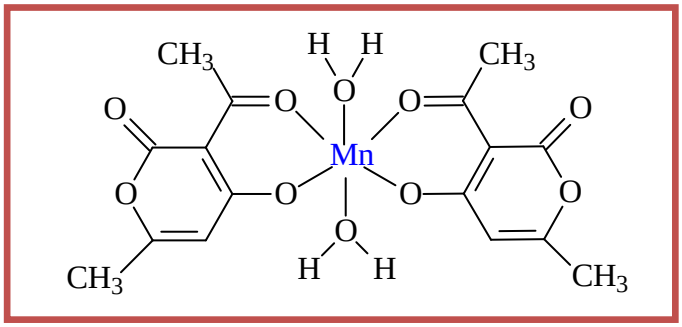


Figure I.7 : Complexe de $[Mn(DHA)_2.2(H_2O)]$.

Monica Zucolotto Chalça et coll. **[27]** ont préparés et caractérisés de nouveaux complexes de $[Zn(DHA)_2.2H_2O]$, $[Cd(DHA)_2.2H_2O]$, $[Zn(DHA)_2.2DMSO]$, $[Cd(DHA)_2.2DMSO]$, figure (I.8 et I.9).

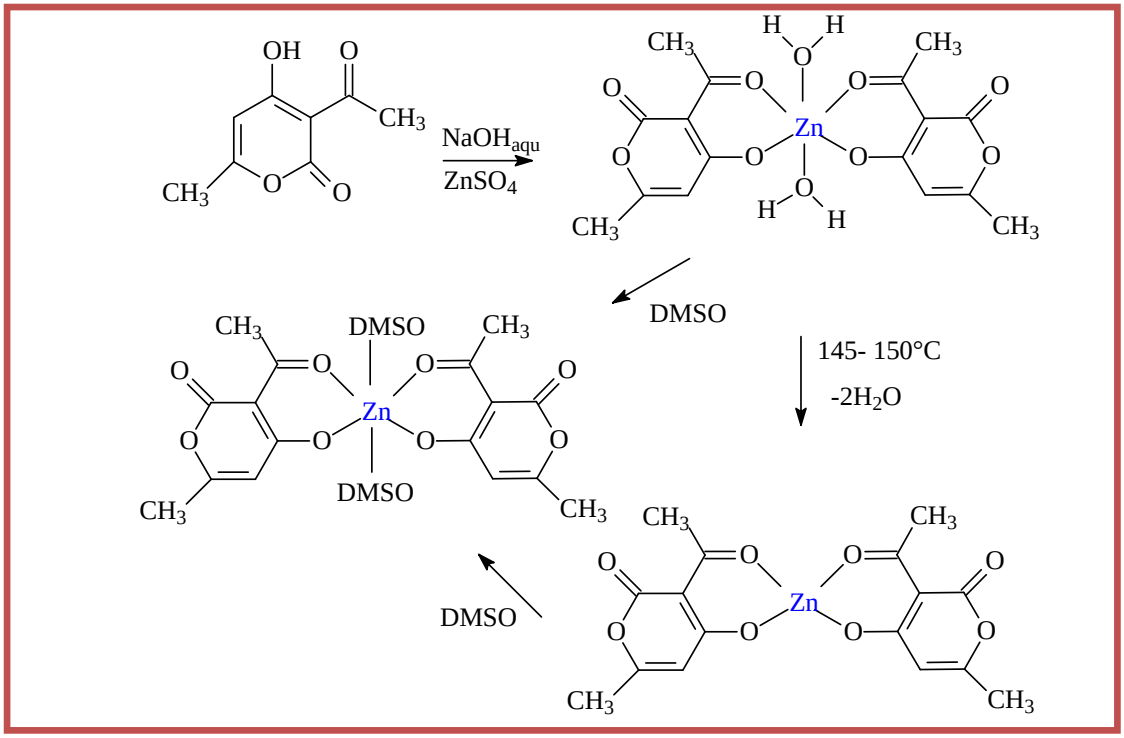


Figure I.8: Structure de complexe de $[Zn(DHA)_2\,(DMSO)_2]$.

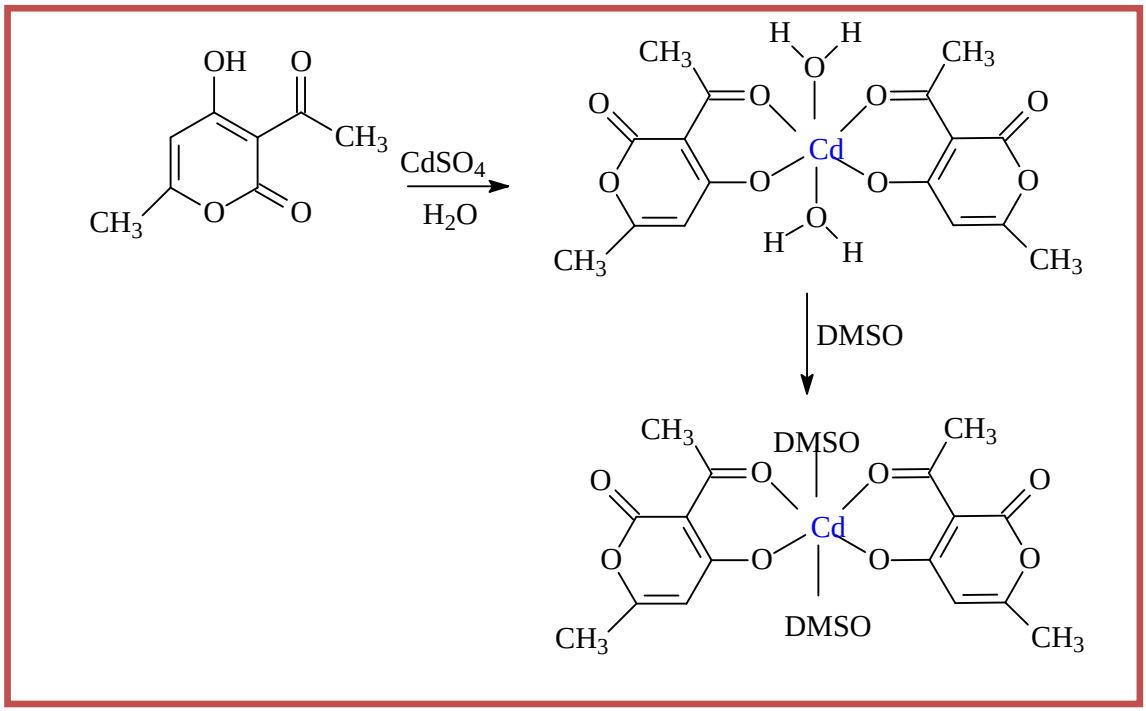


Figure I.9: Structure de complexe de [Cd(DHA)$_2$.DMSO$_2$].

Parmi les chercheurs intéressés par la complaxation de molécules de l'acide déhydroacétique A. Djedouani et coll. **[28 ,29]**. Ils ont préparés et caractérisés par RX les complexes de [Cu(DHA)$_2$.2DMF], [Cu(DHA)$_2$.2DMSO], [Ni(DHA)$_2$.2DMSO], figure (I.10, I.11 et I.12).

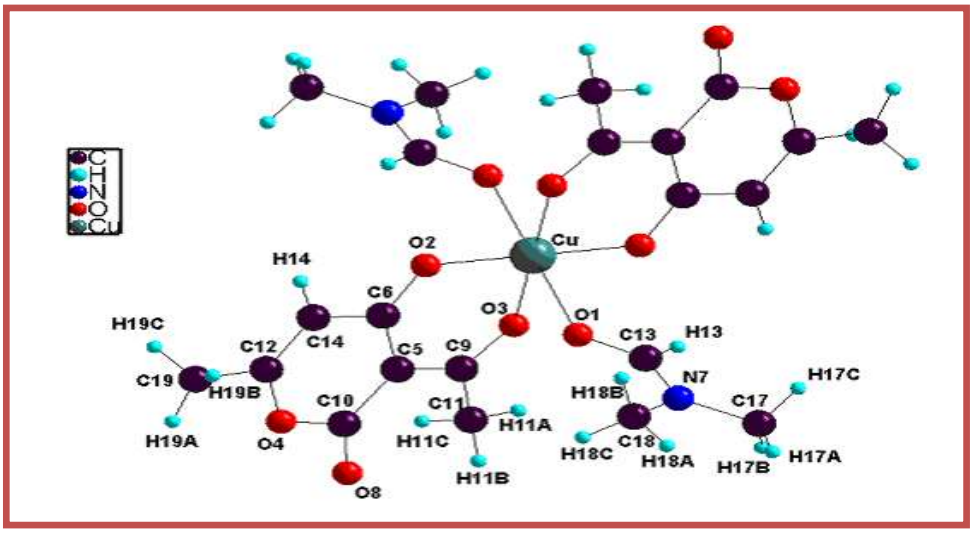


Figure I.10: Structure de complexe de [Cu(DHA)$_2$.2DMF].

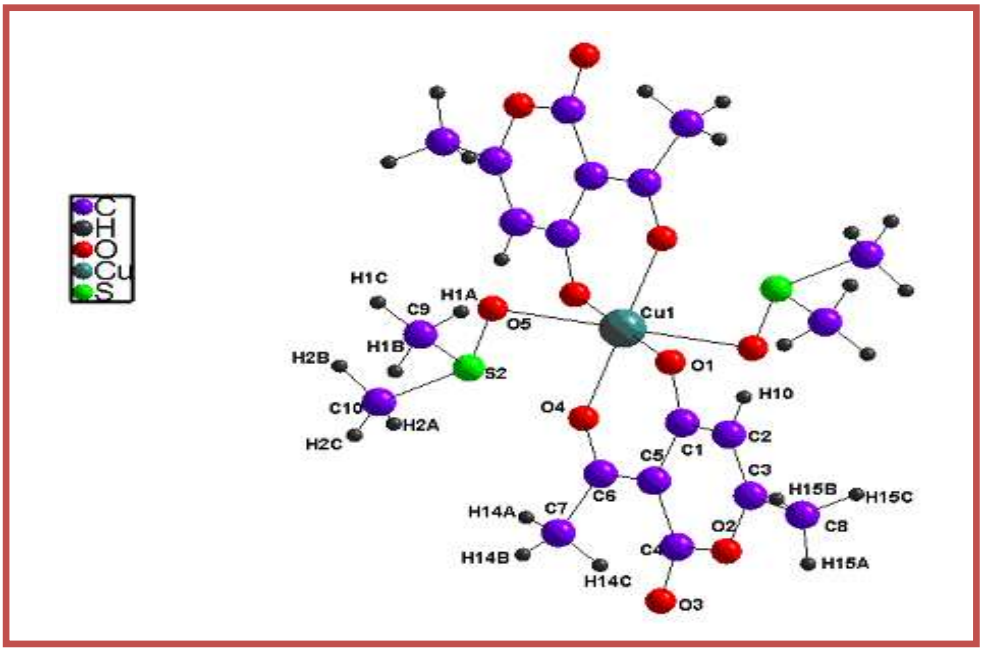


Figure I.11: Structure de complexe de [Cu(DHA)$_{2.}$2DMSO].

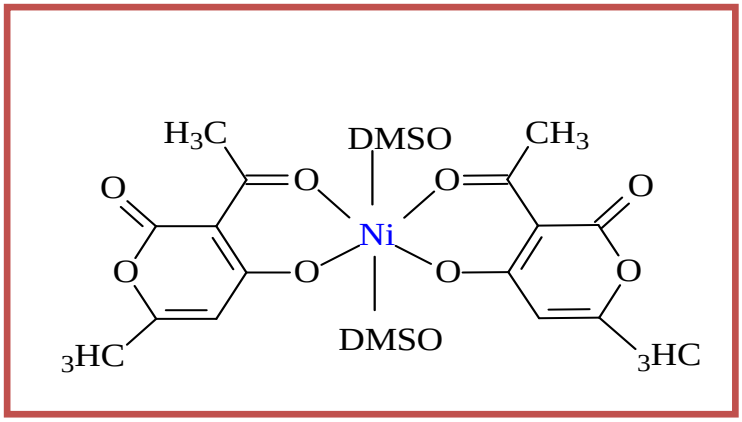


Figure I.12: Structure du complexe de [Ni(DHA)$_2$].2DMSO.

B. Nisha et D. Jai **[30]** ont synthétisé un ligand tridentate et ces complexes métalliques mentionné dans la figure (I.13). Ces composés ont montré une activité antibactériale *in vitro* contre les bactéries à gram positif Bacillus subtilis et Micrococcus luteus, les bactéries à gram négatif Pseudomonas aeruginosa, Pseudomonas mendocina, et les champignons Verticillum dahliae.

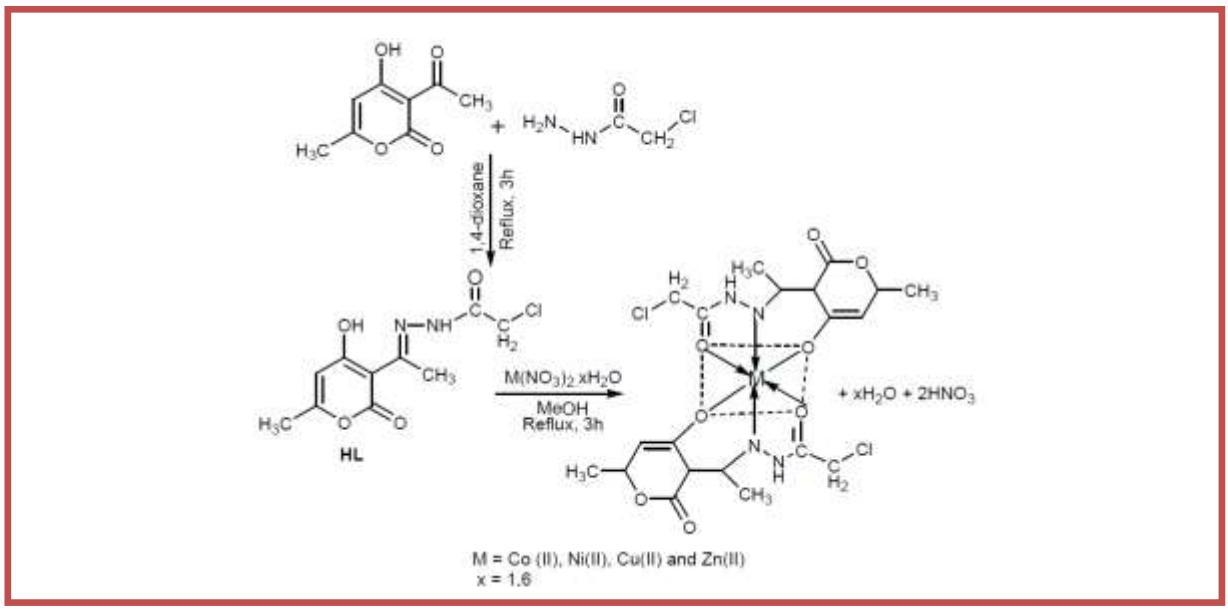


Figure I.13 : Structure de complexes de Co, Ni, Cu et Zn à partir de chloro-aceticacid[1-(4-hydroxy-6-methyl-2-oxo-2H-pyran-3-yl)-ethylidene]-hydrazide.

M.E Sanaa et coll. **[1]** ont synthétisé à partir de 3-acetyl-4-[(4-aminophenyl)amino]-6-methyl-2H-pyran-2-one une série de complexes figure (I.14), ces complexes sont caractérisés par spectroscopie IR, UV/Vis, RMN ^{13}C et ^{1}H, analyse thermique, analyse élémentaire et susceptibilité magnétique.

Une étude biologique sur ces produits de protéger les fermes de coton égyptien des larves de Spodoptera littoralis à été réalisé.

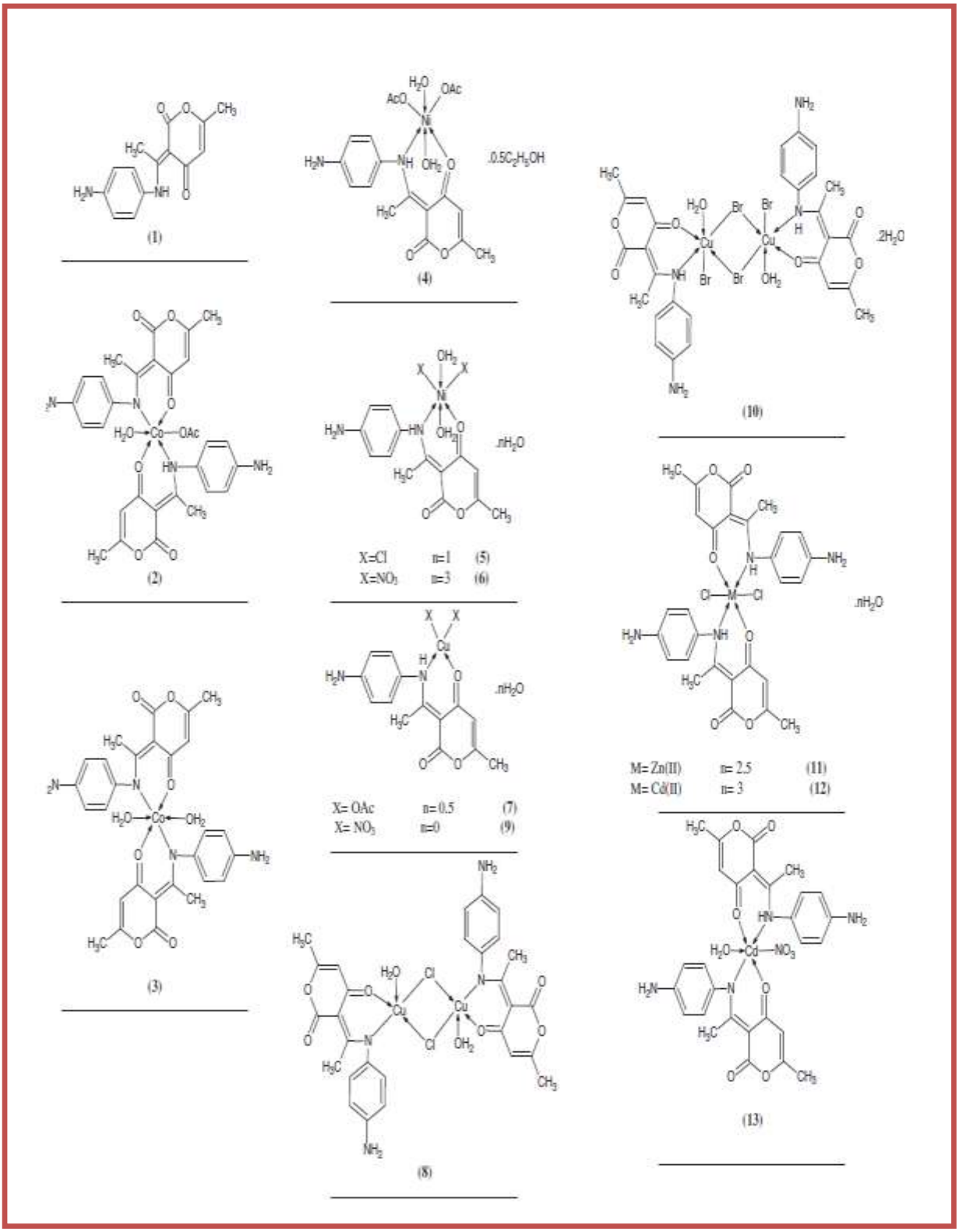


Figure I.14 : Structures des complexes synthétisés à partir de 3-acetyl-4-[(4-aminophenyl)amino]-6-methyl-2H-pyran-2-one.

Une série de complexes de Ru(II) et Ru(III) de type {RuX(CO)(EPh_3)$_2$L} (X=H, E=P ; X= Cl, E=P ou As) et {RuX_2(EPh_3)$_2$L} (X=Cl, E=P ou As ;X= Br, E=As),L= monoanion de l'acide déhydroacétique ont été synthétisés **[31]** afin d'explorer leurs activités biologiques, tel que l'influence sur l'ADN et l'activité antibactérienne, ces complexes sont testés contre cinq pathogènes bactéries, ils peuvent être utilisés pour sonder la structure de l'ADN figure (I.15).

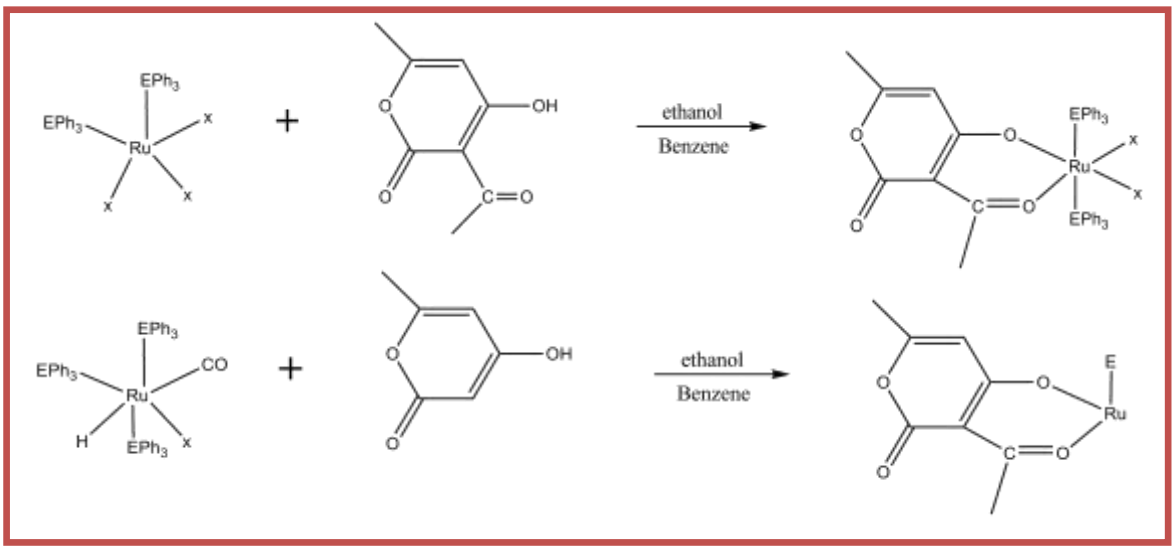


Figure I.15 : Réactions de formation de {RuX(CO)(EPh_3)$_2$L} et {RuX_2 (EPh_3)$_2$L}.

La réaction entre [RuHCl(CO)(B)($EPh_{3)2}$] ou' (E=As, B=As Ph_3 ; E=P, B= PPh_3, Py, PiP) et le DHA dans le benzène conduit à une série de complexes de Ru(II) de formule générale [RudhaTsc(CO)(B)($EPh_{3)2}$] figure (I.16) ou DHATSC= déhydroacetique thiosemicarbazone, ces complexes sont détecter comme des antibactériens et antifongiques et montre une activité dans l'inhibition de la croissance des bactéries Staphylococcus aureus, Esherichia coli, Champignon de Albicanscondida et Aspergillus de Niger, cette étude est faite par Sethuraman Kannan et coll. **[32]**.

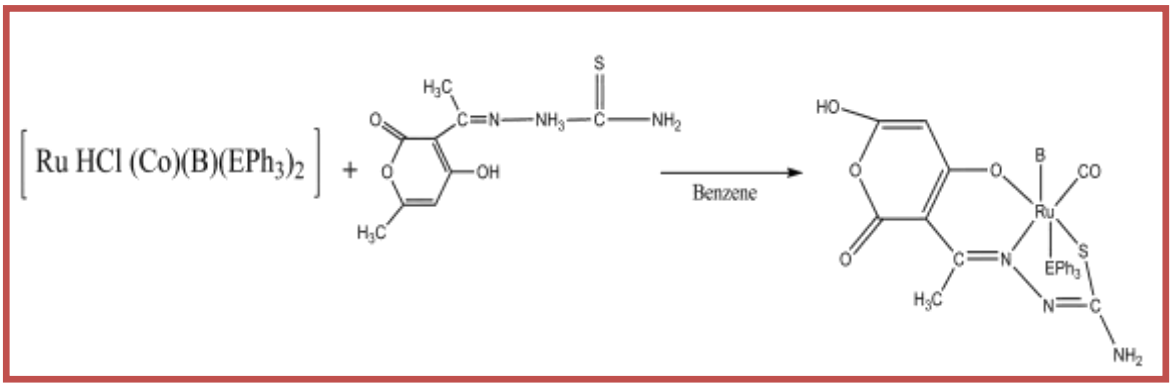


Figure I.16: Réactions de formation de RuHCl(CO)(B)($EPh_{3)2}$.

Un nouveau ligand base de Schiff tridentate ONN est préparé par Sarika M. Jadhav et coll. **[33]** a partir de la condensation de l'acide déhydroacétique, o-phenylene diamine et fluorure de benzaldehyde figure (I.17). Leur complexes sont également synthétises et caractérisés par différentes méthode d'analyse spectrales telle que : spectroscopie IR, UV/Vis, analyse élémentaire, conductivité molaire, susceptibilité magnétique, analyse thermique et diffraction des rayons X.

Tout ces complexes ont été testés pour leur activité antibactérienne contre différents bactéries telle que E coli, Staphylococcus, et aussi pour leur activité antifongicide contre : Aspergilus niger, Trichoderma.

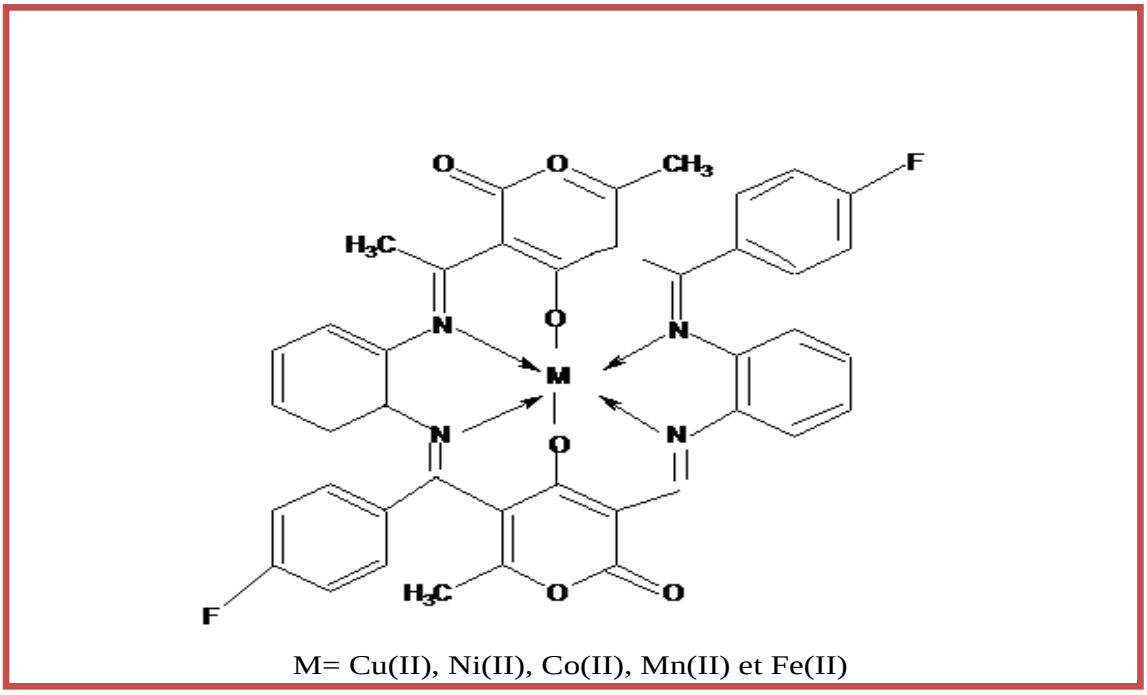


Figure II.17 : Structures de complexes, M= Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) et Fe(III).

V.A Shelke et coll. **[34]** ont synthétisés des complexes et les caractérisés par UV/Vis, FTIR, spectre RMN, diffraction RX et l'analyse thermique. Tous ces complexes ont été utilisés pour leurs activités antimicrobiennes contre E. coli, Staphylococcus, Bacillus. Et aussi pour l'activité anti fongicides tel que : Aspargilus niger, Truchoderma, Fusarium oxysporum figure (I.18).

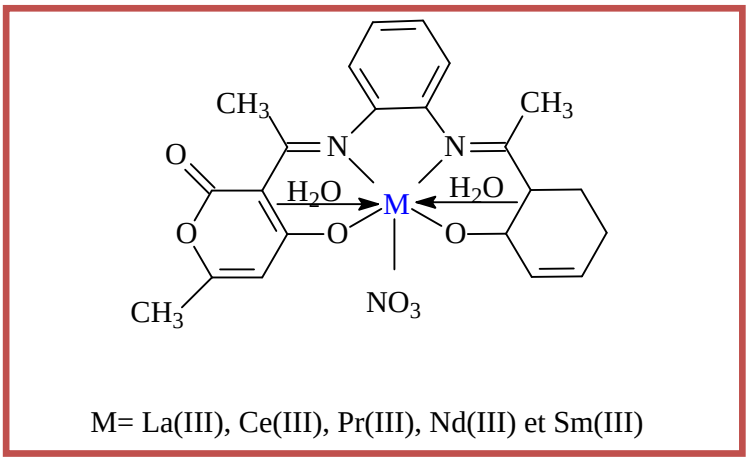


Figure I.18: Structures de complexes de 4-hydroxy-3-(1-{2-(2-hydroxy-benzylidine)-aminophynilomino}-thyl)-6-methyl-pyran-2one.

Une série de complexes tétradentates de Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) et Fe(III) figure (I.19) ont été préparé par Achut. S. Munde et coll. **[35]**, l'appliquée de cette série contre quelque bactéries (Staphylococcus, aureus, E .coli, Aspergillus, niger et trichoderma viride) montre que ces composés ont une activité antibactérienne et antifongique.

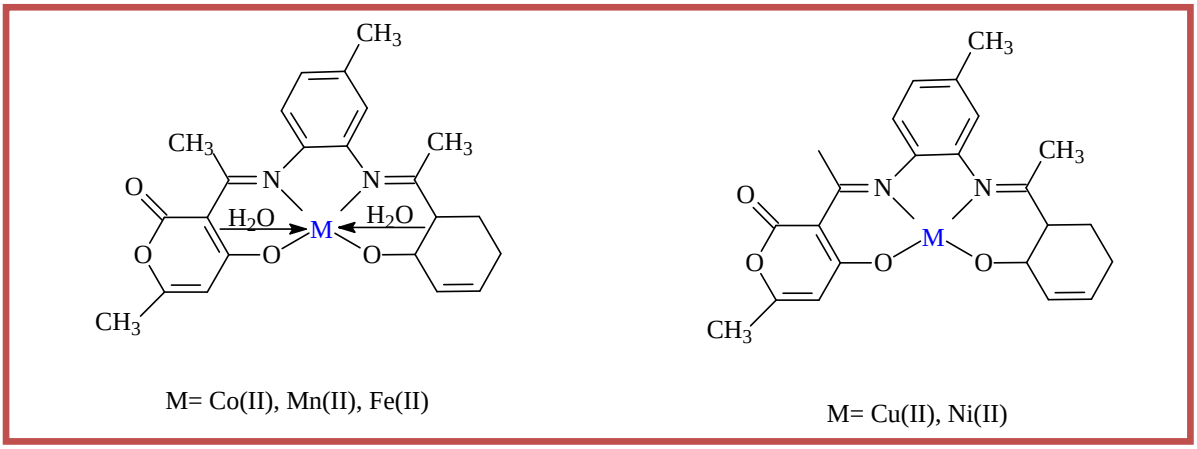


Figure I.19 : Structures de complexes synthétisés par Achut. S. Munde et coll.

R.I.Kureshy et coll. **[36]** ont également préparé et caractérisé par spectroscopie IR, UV/Vis, microanalyse, conductivité et voltammétrie cyclique une série de nouveaux complexes de Mn(III) figure (I.20), à partir de DHA, diaminocyclohexane et 2-hydroxy benzaldehyde, 5-chloro, 5-methoxy, 5-nitro, 3-tertio butyl et 5,3-ditertio butyl-2-hydroxy benzaldehyde. Ces complexes sont utilisés pour l'époxydation énantiosélective de : 1-hexane, 1-octene, et 1,2-dihydronaphtalène en utilisant de l'oxygène à la présence de 2-méthylpropanal.

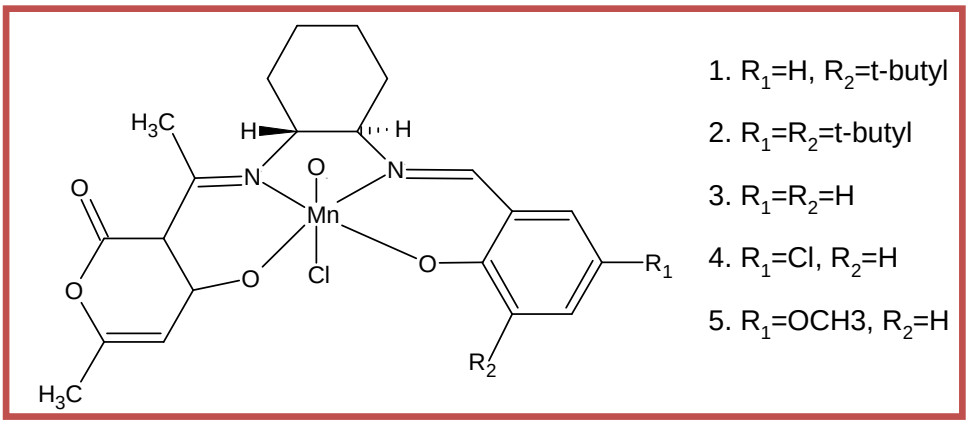


Figure I.20 : Structure de complexe de Mn(III) avec une base de Schiff tétradentates.

T. Sau-Fun et coll. **[37]** ont synthétisés des complexes de cuivre et de nickel a partir des ligands asymétrique mentionné dans la figure (I.21). Ces complexes sont obtenus par le mélange équimolaire des ligands (1, 2, 3 et 4) et des sels métallique (Cu et Ni), ils sont purifiés par la recristallisation dans ($EtOH/CHCl_3$), et caractérisés par plusieurs méthodes.

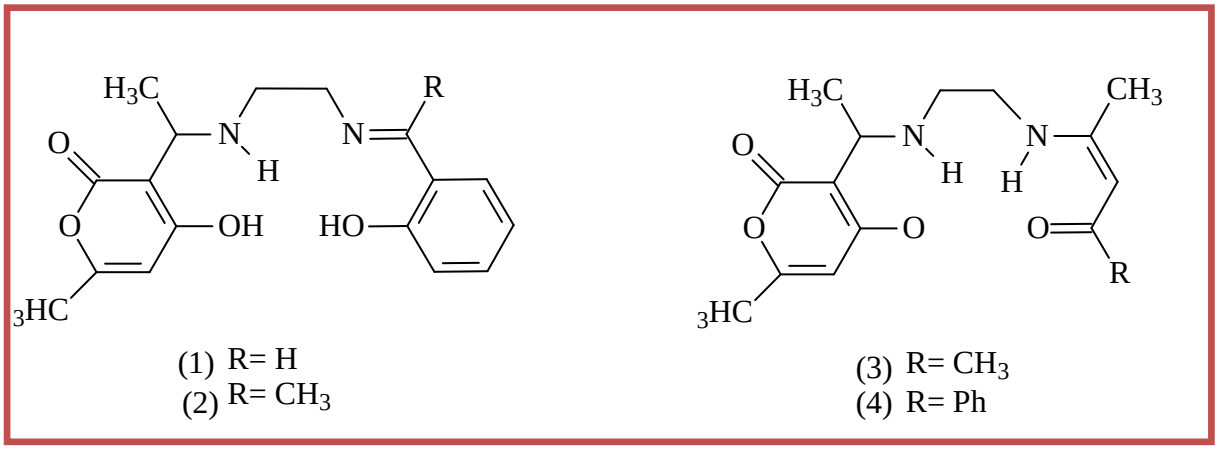


Figure I.21 : Structures de ligands synthétisés par T. Sau-Fun et coll.

Pour tester leurs activités anti fongique et anticancéreuse, des expériences ont été réalisés sur des bactéries négatives (Pseudomonas, aeruginosa et Sarcina SP) et positives (Micrococcu, lutes et Bacillus sublitis). Les complexes [Pd(HL.Cl.4H_2O], [Ru(HL)Cl_2.2H_2O], [Zn (HL) (H_2O)$_2$.Cl . 4H_2O] ont été synthétisés par Tahani I. Kashar et coll. **[38]** confirme ces activités (figure (I.22)).

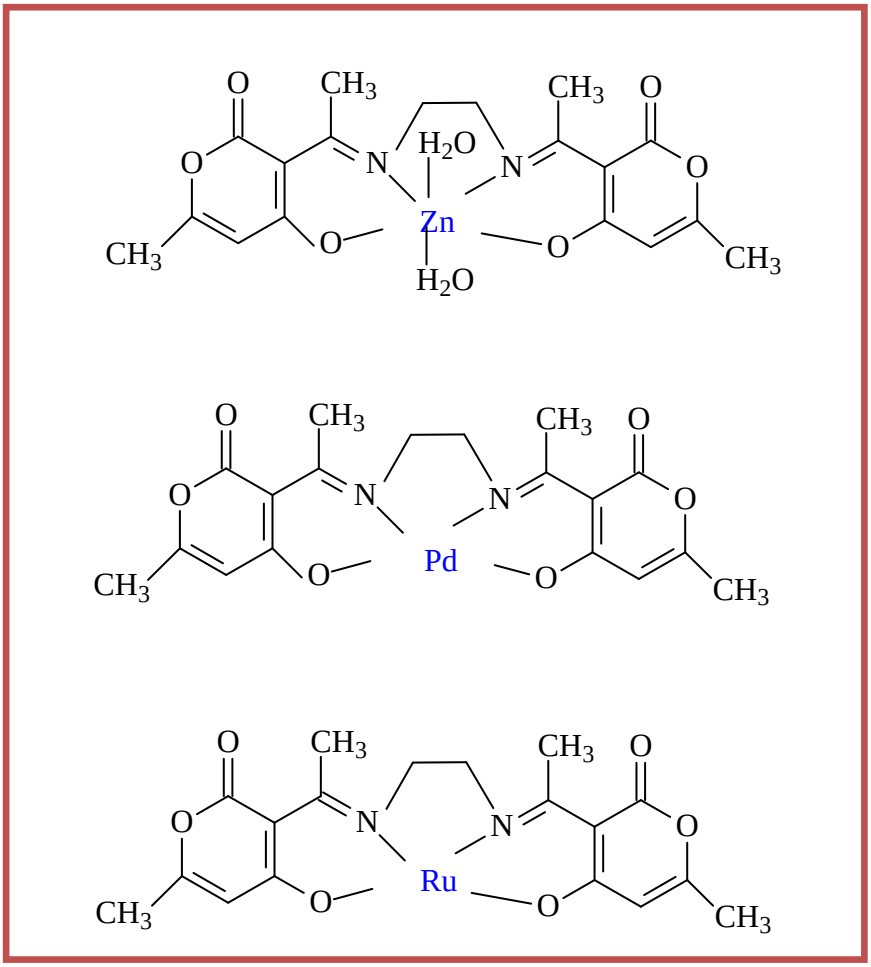


Figure I.22: Structures des complexes [Pd(HL.Cl.4H_2O], [Ru(HL)$Cl_2$2H_2O], [Zn (HL) (H_2O)$_2$Cl.4H_2O].

L'étude de complexation du Ru(III) par des ligands tétradentates a été effectuée par R.I Kureshy et coll. **[39]**, Ils ont réalisé une synthèse de complexes dérivés de bases de Schiff chiral tétradendates : NNOO, sites donneurs figure (I.23), dérivés de l'acide déhydroacétique avec 1,2 diaminocyclohexane, 1,2 diphényle éthylenediamine et 1,2 diaminipropane, utilisés pour l'époxidation énontiosélective de styrène, et du 4-chloro,4-nitro et 4-methyl styrène, en présence de molécules d'oxygène en utilisant

l'isobutyraldehyde. 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.

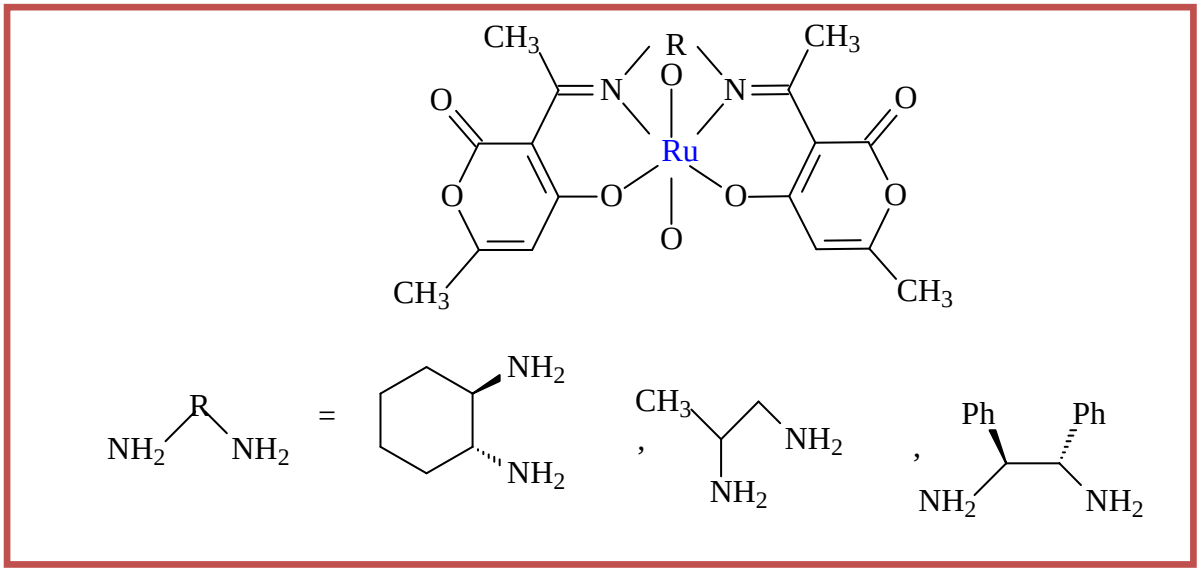


Figure I.23 : Structure du complexe de Ru(III) avec le DHA.

Les complexes de Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) et Fe(III) de 4-hydroxy-3-(1-{2-(2-hydroxybenzylidene)-aminophenylimino}-ethyl)-6-methy-pyran-2-one, obtenu à partir de l'ortho-phenylenediamine, et l'acide déhydroacétique et salicylaldéhyde ont été synthétisés et caractérisés par A. S. Munde et coll. **[40]**.

Ces auteurs ont étudié l'activité antimicrobienne de ces composés. Les données spectrales suggèrent que le ligand se comporte comme ligand tetradentate dibasique dont les dents impliquées dans la coordination du métal sont ONNO.

Dans ce cas, les données physico-chimiques suggèrent que la géométrie de ces complexes est de type carrée plan notamment pour ceux du Cu(II) et du Ni(II) et la géométrie octaédrique est observée pour Les complexes de Co(II), de Mn(II) et de Fe(III). Les données de diffraction de rayons X suggèrent le système cristallin est orthorhombique pour le système de Cu(II) et monoclinique pour Ni(II), Co(II) et le Fe(III) et tétragonal pour le complexe de Mn(II). Le ligand et leurs complexes en métal ont été examinés pour l'activité antibactérienne contre Staphylococcus aureus et Escherichia coli et l'activité fongique contre l'aspergille noire et le Trichoderma.

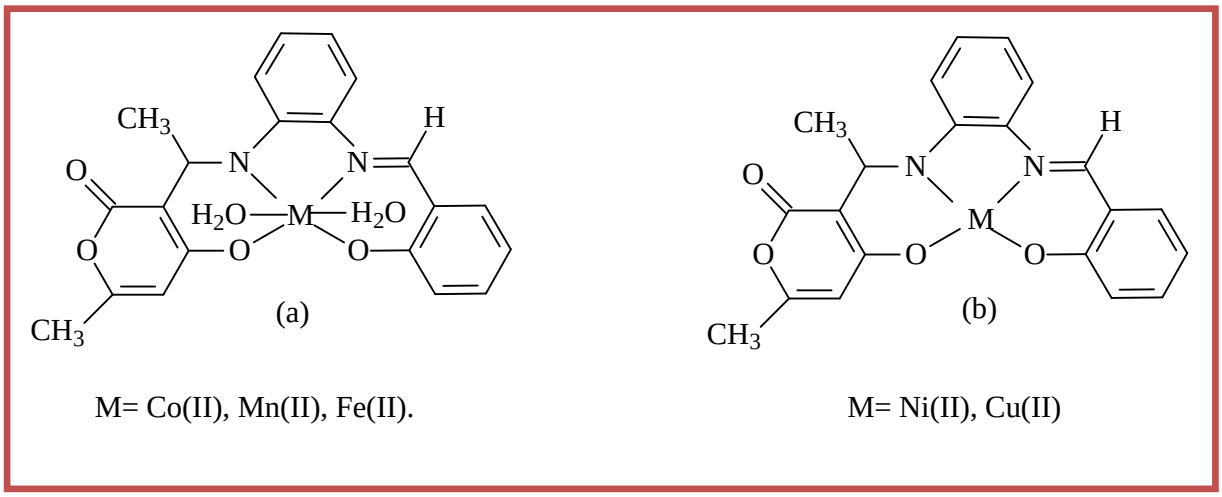


Figure I.24 : Structure des complexes : (a) M = Co(II), Mn(II) et Fe(III); (b) M = Cu(II) et Ni(II).

F. Wang et coll. **[41]** Ont préparé un complexe de nickel(II) base de Schiff tétradentate à partir de la condensation de 2 moles de l'acide déhydroacétique (DHA) avec 1 mole de propylène-1,2-diamine optiquement actif (pn). La configuration absolue du complexe a été déterminée par l'analyse structurale cristallographique des Rayon X et corrélée avec le dicroisme circulaire (CD) attestant la présence de la chiralité dans la molécule figure (I.25).

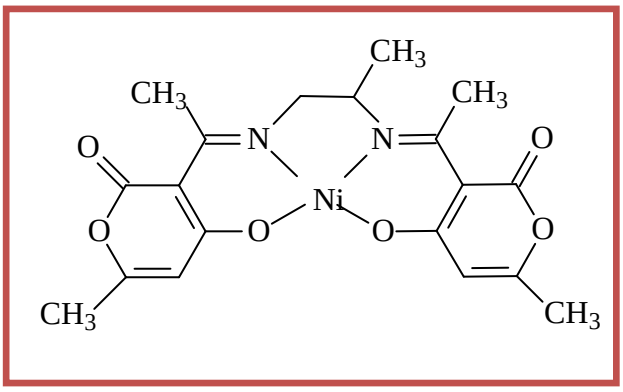


Figure I.25 : Structures de complexe de Ni synthétisés par F. Wang et coll.

Références :

[1] M. E. Sanaa, S. E. Abdou, M. A. Hytham, A. E. Eman. Arabian Journal of Chemistry. 10 (**2014**) S3816-S3825.

[2] B. A. Bumin, J. A. Ellman, J. Am. Chem. Soc. 114 (**1992**) 10997.

[3] J.P. Mayer, J. Zhang, K. BJergardE, D.M. Lenz, J.J. Gaudino, Tetrahedron Lett. 37 (**1996**) 8081.

[4] A. Ichihara, M. Miki, H. Tazaki, S. Sakamura, Tetrahedron Lett. 28 (**1987**) 1175–1178.

[5] R.L. Shone, J.R. Deason, M. Miyano, J. Org. Chem. 51 (**1986**) 268.

[6] C. Rivera, E. Pineyro, F. Giral, Experientia 32 (**1976**) 1490.

[7] M. S. R. Nair, S.T. Carey, Mycologia 71 (**1979**) 1089.

[8] M. EL Abbassi, B. Djerrari, E.M. Essassi, J. Fifani, Tetrahedron Lett. 30 (**1989**)7069.

[9] O. Kazuo, M. Kazuhisa, J. Pharm. Sci. 81 (**1992**) 581.

[10] M. Fodli, M. Amari, B. Kolli, A. Robert, M. Baudy-Floc'h, P. Le Grel, Synthesis 5 (**1999**) 811.

[11] C. Rivera, E. Pineyro, F. Giral, Experientia 32 (**1976**) 1490.

[12] M.S.R. Nair, S.T. Carey, Mycologia 71 (**1979**) 1089.

[13] E.E. Royals, J.C. Leffingwell, J Org Chem, 30 ***(1965)*** 1255.

[14] J.H. Billeman, C.M.Smith, J.Am.Chem.Soc, 74 (**1952**) 3174.

[15] Y.Rachedi, Synt. Common, 21 (**1991**) 1189.

[16] N. Ait-Baziz, Y. RachedI, J. Heterocyclic Chem, 41 (**2004**) 587.

[17] Feist. Ber, 25, (**1892**) 315.

[18] E.E. Royals, J.C. Leffingwell, J Org Chem, 30 (**1965**) 1255

[19] J.N. collie, J. Chem. Soc a) (**1891**) 609 ; b) 59 (**1891**) 617 ; c) 77 (**1891**) 973.

[20] H.S. Schiff Ann chim (paris), (**1864**)131-118.

[21] J.T. Groves, M.C. Clusky, G.A.White, R.E. Coon, J Biochem, Biophys. Res. Comm. 81(**1978)** 154-160.

[22] M.Orlandi, B.Rindone, G.Molteni, P. Rummakkoc and G. Brunow, Tetrahedron 57 **(2001)** 371-378

[23] A.A. Isse, M.G. Ferlin, A.Gennaro, Journal of Electroanalytical Chemistry 541 **(2003)** 93- 101.

[24] M.I. Fernandez, M. Fondo, A.M. Garcia-Deibe, B. Fernandez and M.J. Rodriguez Trans. Met. Chem. 27 (**2002)** 416–422.

[25] L. Que. Jr (ed), Metal Cluster in proteins, ASC Symposium Series, Washington, DC 372 (**1988**).

[26] D. Gatteschi, O.Kahn, J.S. Miller and F. Palacio, 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, Dortrecht, (**1996)**.

[27] M. Z.Chalaça, J. D. Figueroa-Villar, J. A. Ellena, E. E. Castellano 328 (**2002**) 45–52.

[28] A.Djedouani, A.Bendaas, S.Bouacida and T.Douadi, Acta Cryst E62 (**2006**) m133-m135.

[29] A.Djedouani, S.Boufas, A.Bendaas, M. Allain and G.Bouet; Acta Cryst E65 (**2009**) m1205–m1206.

[30] N.Batra and J. Devi, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research 7 (**2015)** 183-189.

[31] N.Chitrapiya, V.Mahalingam, M.Zeller, R.Jayabalan and K.Natarjan ;polyhedron 27(**2008**) 939-946.

[32] S.Kannan, M. Sivagamasundari, R.Ramesh, Yu.Liu, journal of organometallic chemistry 693(**2008**) 2251-2257.

[33] S. M. Jadhav, V. A. Shelke, S.G. Shankarwar, A. S.Munde, T. K. Chondhekar. Journal of Saudi chemical society 18(**2014**) 27-34.

[34] V.A.Shelke,S.M. Jadhav, V.R. Patharkar, S.G.Shankarwar, A.S. Munde, T.K. Chondhekar . Arabian Journal of chemistry 5 (**2012**) 501- 507.

[35] A. S. Munde, A. N. Jagdale, S. M. Jadhav et T. K. Chondhekar. J.Serb. Chem. Soc. 75 (**2010**) 349–359.

[36] R.I. Kureshy, N.H. Khan, S.H.R. Abdi, P. Layer, J. Mol. Catal. 124 (**1997**) 91.

[37] T. Sau-Fan, A. kok-Peng, Transition Met.chem, 13 (**1988**) 64-68.

[38] T. I. Kashar et A.H. El-Sehli. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 5 (**2013**) 474-483.

[39] R.I. Kureshy, N.H. Khan, S.H.R. Abdi, P. Layer, S.T. Patel, Polyhedron 18 (**1999**) 1773.

[40] A. S. Munde, A. N. Jagdale, S. M. Jadhav, and T. K. Chondhekar Journal of the Korean Chemical Society 53 (**2009)** 152- 161**.**

[41] F. Wang, H. Zhang, L. Li, H. Hao, X. Wanga and J. Chena, Tetrahedron: Asymmetry 17(**2006)** 2059–2063.

Chapitre II

SYNTHESE, CARACTERISATION SPECTRALE ET STRUCTURALE DES COMPLEXES

II.1. INTRODUCTION

L'étude des complexes métalliques des ligands dérivés de l'acide déhydroacetique « DHA » connaît depuis longtemps un développement extraordinaire. Cet intérêt est motivé par la découverte de propriétés physico-chimiques remarquables engendrées par des effets coopératifs entre les ions métalliques et des molécules organiques chélatantes, qui ne sont pas la simple juxtaposition de celles des centres métalliques isolés. De telles propriétés sont apparues dans des domaines variés comme la médecine pour le traitement de plusieurs maladies et en industrie dans la lutte contre la corrosion. Ils peuvent aussi avoir une vaste application dans le domaine du traitement des eaux.

Dans ce chapitre nous allons décrire dans un premier temps le mode de synthèse des complexes base de Schiff de nickel (Ni^{II}) et de cuivre (Cu^{II}), et pour cela, on a fait la synthèse du ligand **H_2L** (N,N'-bis(dehydroaceto) éthylènediimine) **[1].** Les produits synthétisés ont été identifiés au moyen des méthodes spectroscopiques classiques à savoir : la spectroscopie infrarouge (IR) et la spectroscopie ultraviolette visible (UV-Vis). La pureté de ces composés est contrôlée par chromatographie sur couche mince.

Dans la deuxième partie, les composés synthétisés ont été obtenus sous forme des monocristaux. L'obtention d'un monocristal pour une structure nous a permis de déterminer sa structure moléculaire par DRX. Nous avons pu ainsi connaître, sans ambiguïté, la nature des atomes coordinateurs.

II. 2. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES SYNTHETISES

La première partie consiste, au préalable, en la synthèse d'un ligand tétradentates symétrique dérivé du DHA. Le mode opératoire utilisé pour la synthèse est analogue à celui décrit par *I. Sylvestre (2005)* **[1]**. Ensuite deux complexes aux métaux de transition seront préparés à partir de ce ligand.

II.2.1. SYNTHESE DE LIGAND L (N,N'-bis(déhydroacéto) éthylènediimine)

Le schéma réactionnel de la synthèse du ligand base de Schiff tetradentate est représenté ci-après :

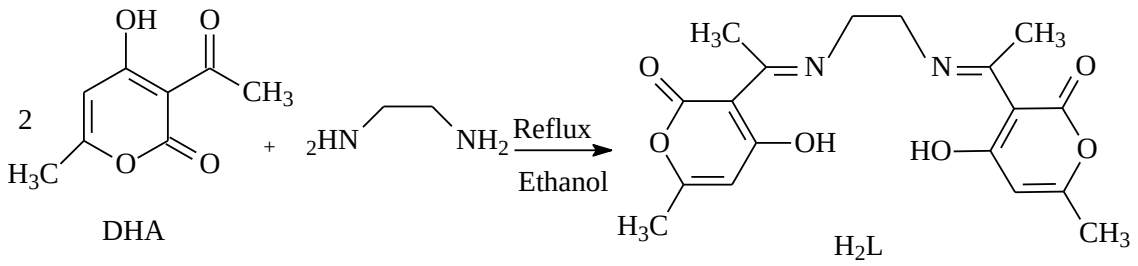


Schéma II.1 : Séquence réactionnel pour la préparation du ligand base de Schiff tetradentate.

- **Mode opératoire**

Dans un ballon de 50 ml on fait dissoudre (0,84 g, 5 mmol, 20 ml d'éthanol) de l'acide déhydroacétique. Ensuite avec une pipette pasteur on ajoute goutte à goutte (0.16 g, 2.5 mmol) de l'éthylène diamine ($NH_2(CH_2)_2NH_2$) à la solution du DHA. Le mélange réactionnel est chauffé à T=70 C^0 sous agitation magnétique et à reflux pondant 3 heures. Un précipité jaune est observé à la fin de la réaction. Le brut réactionnel est filtré, lavé avec l'éthanol, puis à l'éther éthylique, la pureté du ligand a été contrôlée par CCM, gel de silice comme phase stationnaire, en utilisant le dichlorométhane/éthanol (9.5/0.5) comme éluant. Le ligand a été séché pendant une nuit. La température de fusion est de 216 C°.

➢ **Mécanisme réactionnelle**

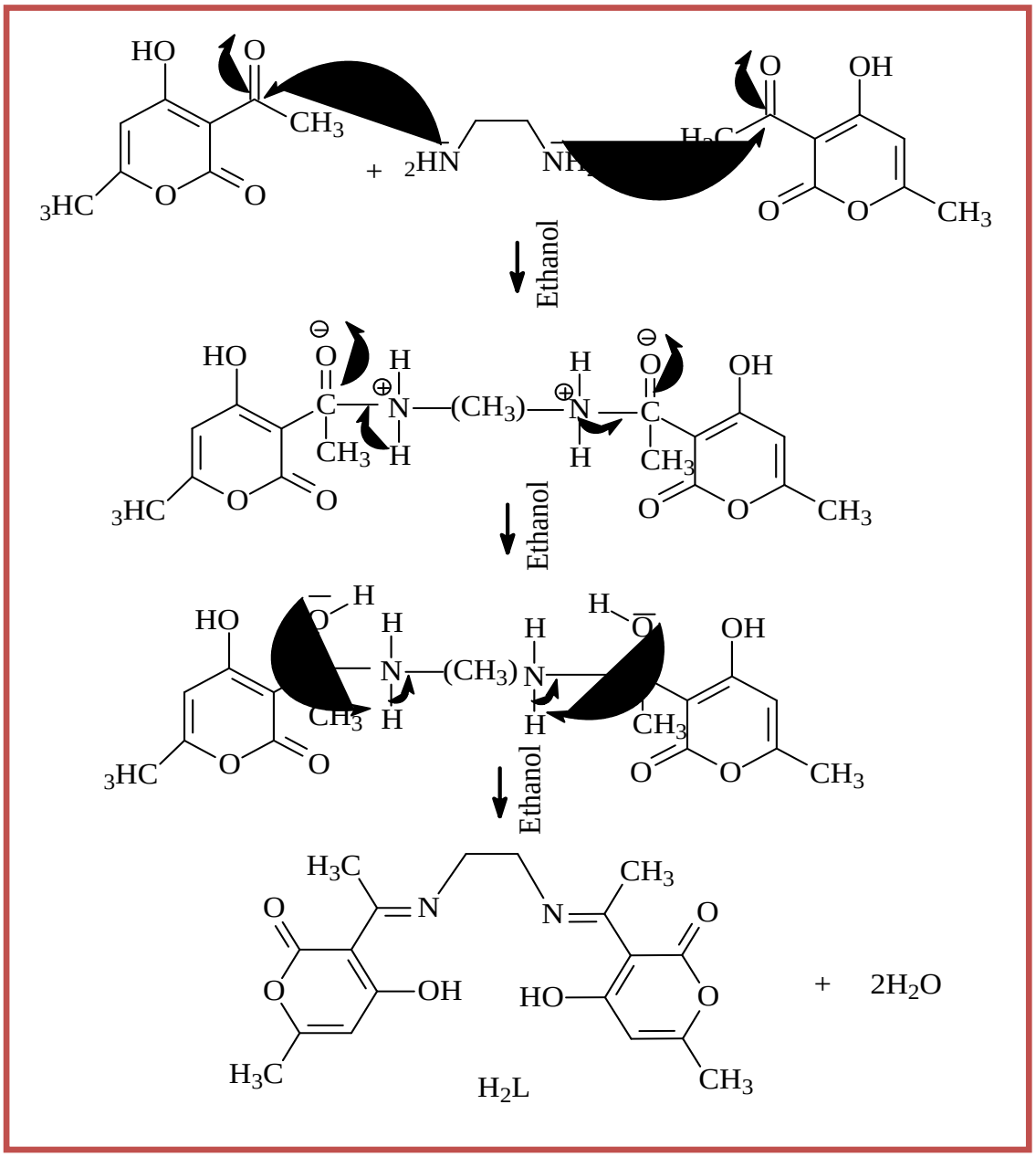


Schéma II.2: Mécanisme réactionnel pour la préparation du ligand base de Schiff tetradentate.

II.2.2. SYNTHESE DE COMPLEXE MONONUCLEAIRE DE NICKEL [Ni(dha)$_2$en]

La réaction suivante illustre l'étape réactionnelle principale de la préparation de complexe NiL.

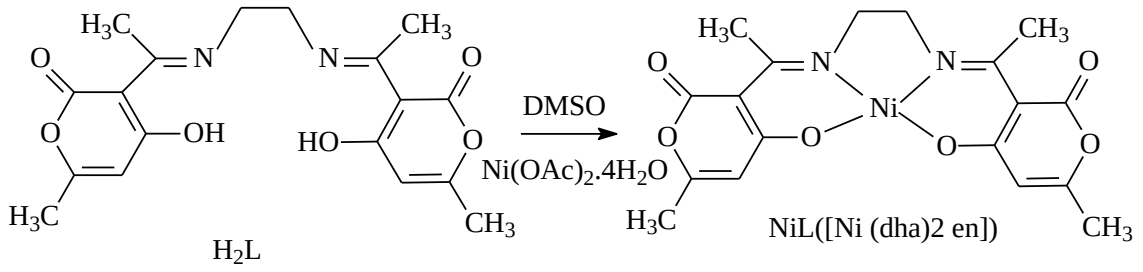


Schéma II.3: Séquence réactionnel pour la préparation du complexe de nickel NiL.

- **Mode opératoire**

Dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant, contenant 0.25 mmole du ligand **H_2L** (0.080 g) dans 10 ml de DMSO, on ajoute 0.25 mmole (0.062 g) de sel métallique hydraté $Ni(OAc)_2$. $4H_2O$ dissout dans 10 ml de DMSO. Le mélange équimolaire est porté à reflux sous agitation et sous atmosphère d'azote à T=70 C° pendant 25 heures. Une solution orange est obtenue. Après évaporation lente pendant quelques jours, on obtient des cristaux orangé. Ces derniers sont filtrés est lavés avec le DMSO, T_f° est de 293°.

II.2.3. SYNTHESE DU COMPLEXE DIMERE DE CUIVRE [Cu_2 L_2H_2O], H_2O

Le schéma réactionnel de la synthèse est représenté par l'équation suivante :

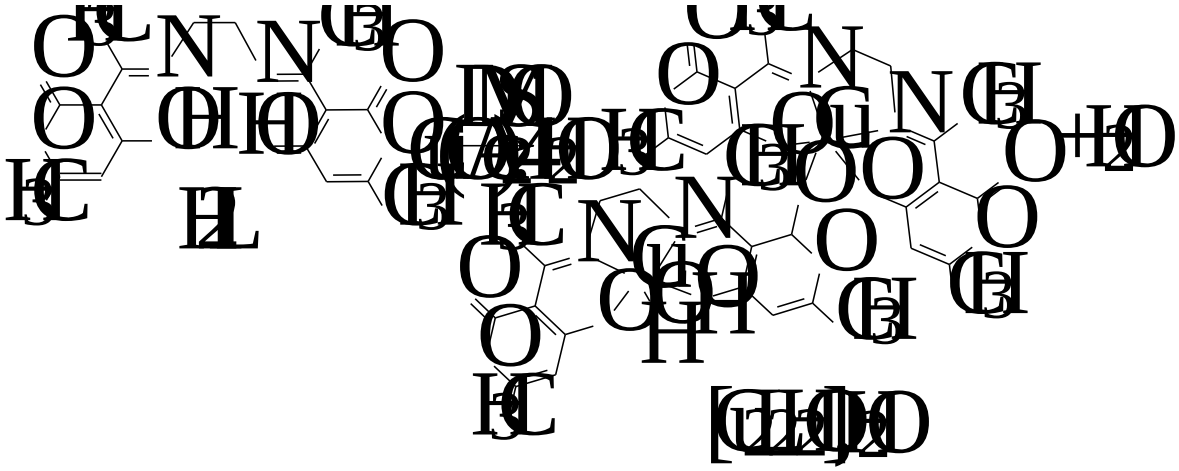


Schéma II.4: Séquence réactionnel pour la préparation du complexe binucléaire de cuivre.

- **Mode opératoire**

Dans un ballon de 50 ml, contenant (0.080 g, 0.5 mmole, 10 ml de DMSO) du ligand, on ajoute (0.1 g, 0.25 mmole, 10 ml de DMSO) de sel métallique hydraté

$Cu(OAc)_2$. $4H_2O$. Le mélange est porté au reflux sous agitation et sous atmosphère d'azote à T=70 C° pendant deux jours. Une solution bleu est obtenue et sa pureté est contrôlée par CCM (gel de silice) avec le CH_2Cl_2/MeOH (9.5/0.5, v/v) comme éluant. Après évaporation lente pendant quelques jours, on obtient des cristaux bleus. Ces derniers sont filtrés est lavés avec le DMSO, T_f est de 293C°.

II.3. PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES PRODUITS SYNTHETISES

Les produits obtenus sont des composés solides, stable à l'air. Le rendement, le point de fusion sont répertoriés dans le tableau (II.1).

Tableau II.1: Données analytiques de ligand et des deux complexes synthétisés.

	Couleur	Formule chimique	Rende -met (%)	T_f (◦C)	Masse molaire (g/mole)
H_2L	Jaune	$C_{18}H_{20}N_2O_6$	70	216	360.08
NiL	Orange	$C_{18}H_{18}N_2NiO_6$	65	293	417.05
$[Cu_2 L_2H_2O]$, H_2O	Bleu	$C_{36}H_{40}N_2Cu_2O_{14}$	75	293	879.80

II.4. CARACTERISATIONS SPECTRALES DES PRODUITS SYNTHETISES

II.4.1. ANALYSE IR

Les analyses en infra rouge ont été menées sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 1000 FTIR à double faisceau, muni d'un système d'acquisition à transformée de Fourier, le KBr est le support utilisé pour la préparation des pastilles, les spectres sont tracés entre 450 et 4000 cm^{-1}.

Les principales bandes de vibration des différents chromophores au sein des structures, sont présentées dans le tableau (II.2) ci-après. Les vibrations choisies dans ce tableau sont les plus importantes, ce sont les vibrations d'élongation des groupements fonctionnels présents au sein des structures.

En ce qui concerne la bande entre 3500-3400 cm^{-1}, elle est due à la vibration du groupement hydroxyle (OH) qui est pratiquement présent dans le ligand. Par contre, dans les complexes cette bande est liée à la présence d'une liaison hydrogène intermoléculaire à 3435 cm^{-1} pour le complexe de nickel. Par contre, dans le complexe de cuivre, cette bande à (3421 cm^{-1}) exprime la présence d'eau dans le réseau cristallin du complexe, il faut noter que les complexes bases de Schiff sont des structures hygroscopiques. Selon la littérature, cette bande est pratiquement observable dans tous les composés de cette classe.

Pour les bandes d'absorption des groupements imines (C=N) sont au voisinage de 1610 cm^{-1} , et (C—O) à 1180 cm^{-1}, où les deux hétéroatomes sont les groupements liés au métal, on remarque un déplacement bathochromique de la bande C=N (1560 cm^{-1} et 1378 cm^{-1} pour le complexe de nickel et cuivre respectivement), et un déplacement hypsochromique de C—O (1226 cm^{-1} pour les deux complexes) par rapport au ligand **[2-7]**, ceci explique la fragilité de la première bande par la diminution de sa constante de raideur et le renforcement de cette constante pour la bande C—O qui reçoit une densité électronique supplémentaire à travers le métal ce qui explique la coordination du ligand par Ni et Cu figure (II.1,2,3).

Tableau. II.2: Principales bandes IR du ligand et ses deux complexes.

Infra rouge (cm^{-1})	**Ligand**	**NiL**	**$[Cu_2 L_2H_2O]$, H_2O**
νO-H	3490	3435	3421
νC=N	1610	1560	1590
νC=O	1720	1700	1691
νC-O	1110	1226	1226
νM-O	-	694	625
νM-N	-	594	567

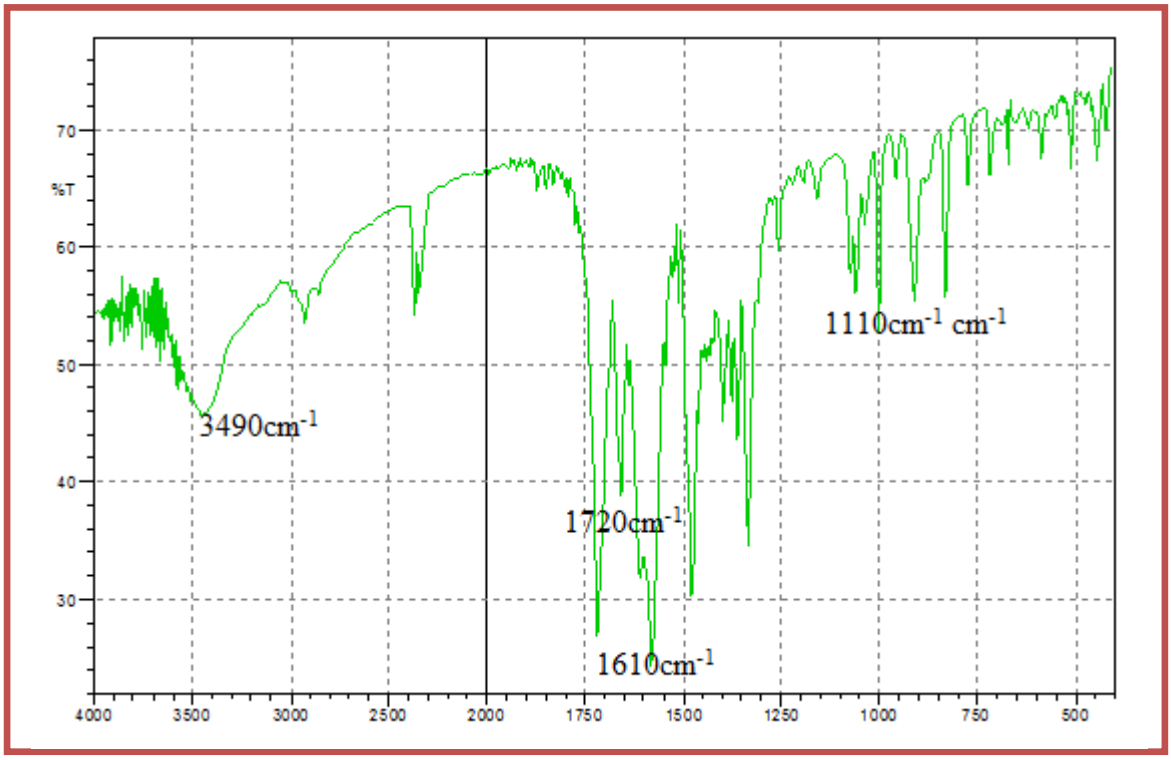


Figure II.1: Spectre IR du ligand **H_2L**.

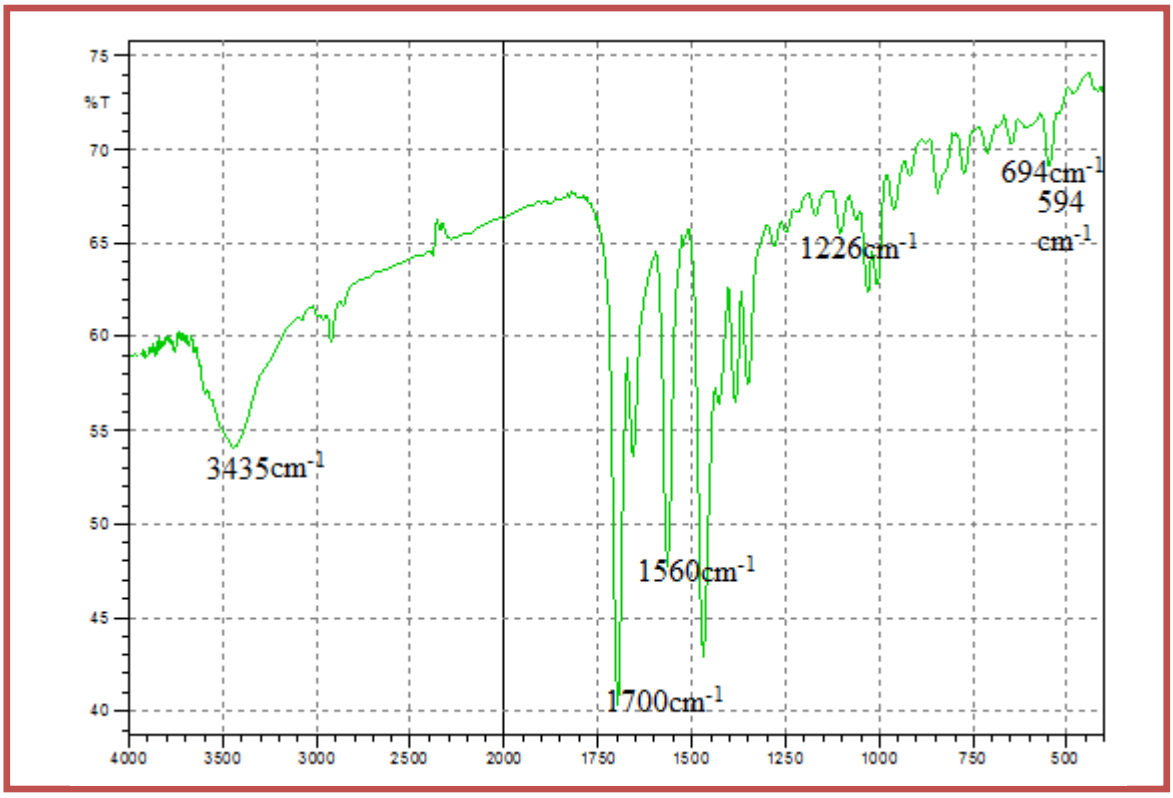


Figure II.2: Spectre IR du ligand **NiL**.

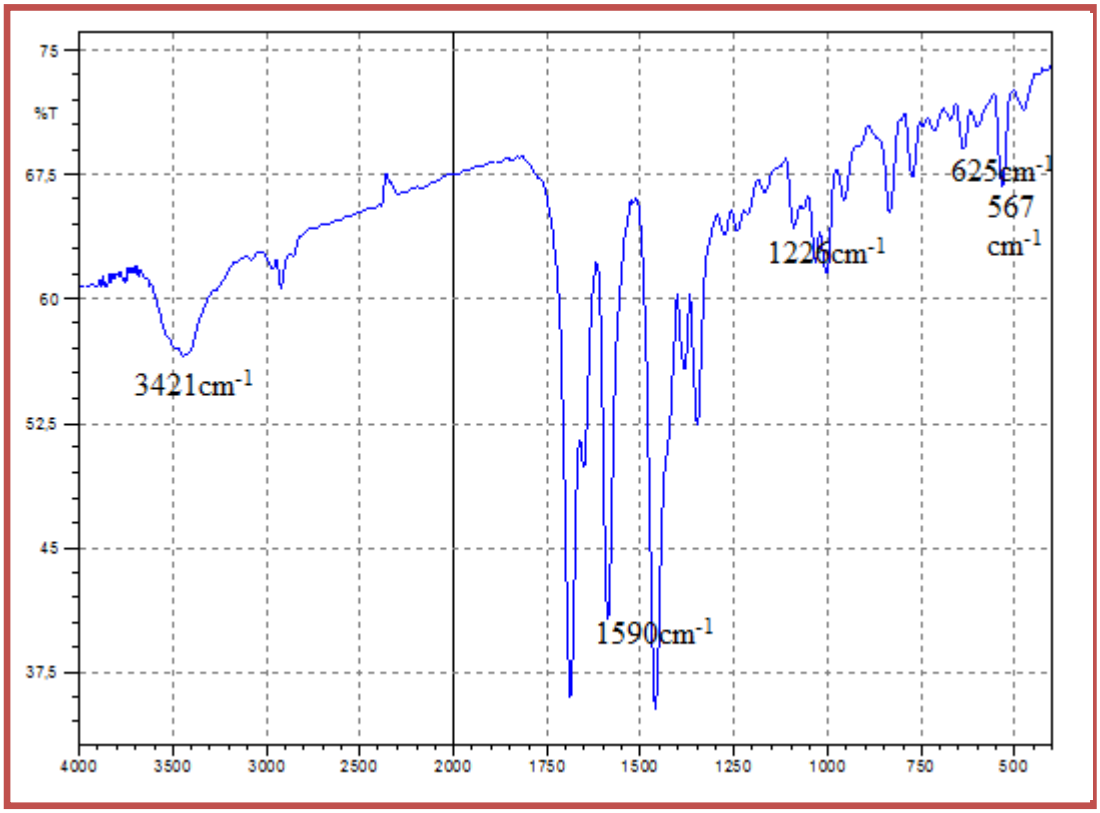


Figure II.3: Spectre IR du complexe [Cu_2 L_2H_2O], H_2O.

II.4.2. ANALYSE PAR UV-Vis

L'étude par absorption UV-Vis des complexes base de Schiff dérivées de DHA a été conduite sur un spectrophotomètre Unicam UV-300. La cellule d'étude, en quartz, est de 1 cm d'épaisseur, le solvant adéquat pour mener cette étude est le diméthylsulfoxyde (DMSO) selon la solubilité du complexe. Les spectres électroniques du ligand figure (II. 4, 5 et 6) et de ces complexes ont été tracés dans l'intervalle de 200 à 800 nm.

Le spectre UV-Vis du ligand se caractérise par la présence d'une bande d'absorption dont la longueur d'onde est vers 315.91 nm attribuée à la transition n→π* du ligand. Un déplacement bathochrome est observé pour les complexes par rapport à leur ligand dans le solvant DMSO. Les bandes, se situant à 281 et 260 nm pour NiL et [Cu_2L_2 H_2O], H_2O, sont attribuables aux transitions π→π* des chromophores azométhine. Les bandes apparaissant à 310 et 312 nm pour les deux complexes respectivement, moins intenses que les premières, sont associées aux n → π* transitions. D'autres bandes sont observées dans les spectres des complexes à 370 et 374 nm dues aux phénomènes de transfert de charge ligand-métal (LMCT) **[8-11]**. La transition d-d pour le complexe de cuivre est située à 568 nm. Il est à signaler que la transition électronique d-d n'est pas observée dans le spectre

électronique de complexe de nickel pour la concentration étudiée. Pour une concentration de 10^{-3}M cette bande est observée à 575 nm **[12]** (voir tableau (II.3)). Ces remarques corroborent de manière significative à la formation de liaisons de coordination entre le métal et le ligand pour les complexes.

Tableau II.3: Résultats des analyses par UV-Vis de ligand et complexes.

Composé	$\lambda_{max.}$(nm)
H_2L	315.91
NiL	281 310 370 575
$[Cu_2L_2H_2O]$, H_2O	260 312 374 568

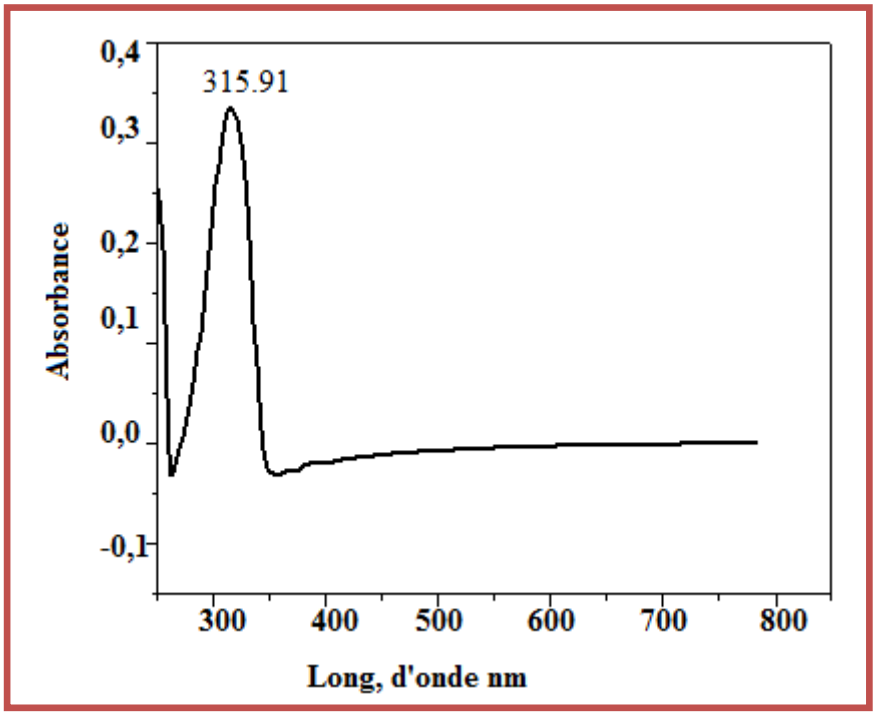


Figure II.4: Spectre UV-Vis du ligand **H_2L**.

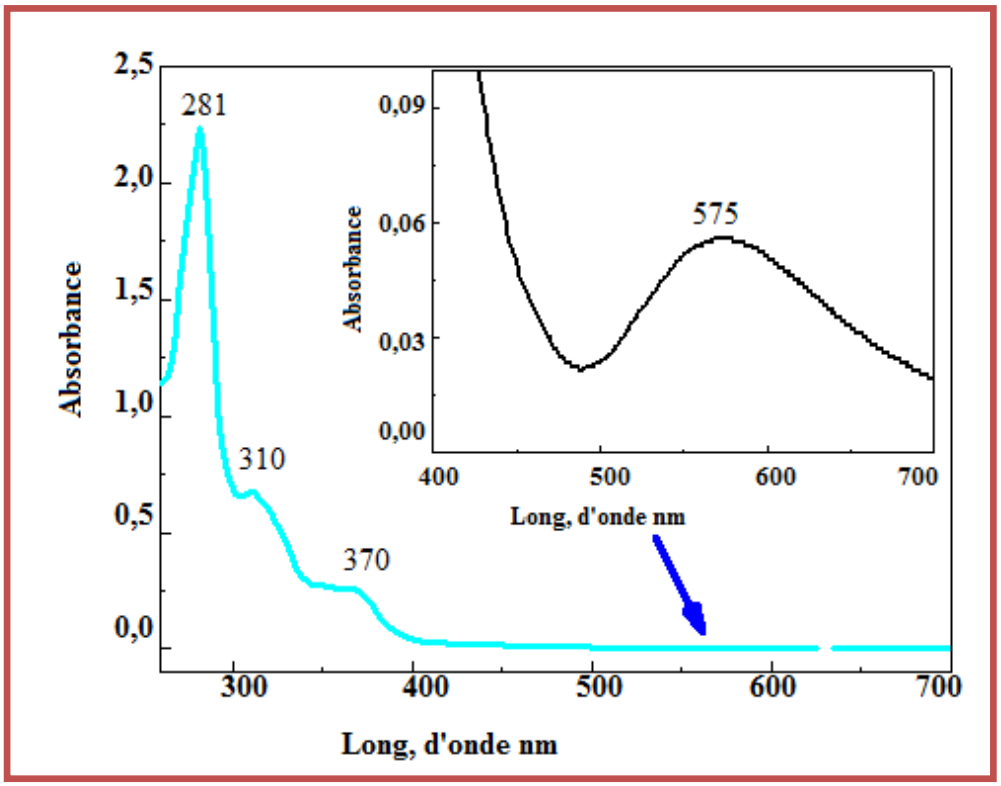


Figure II .5: Spectre UV-Vis du complexe NiL.

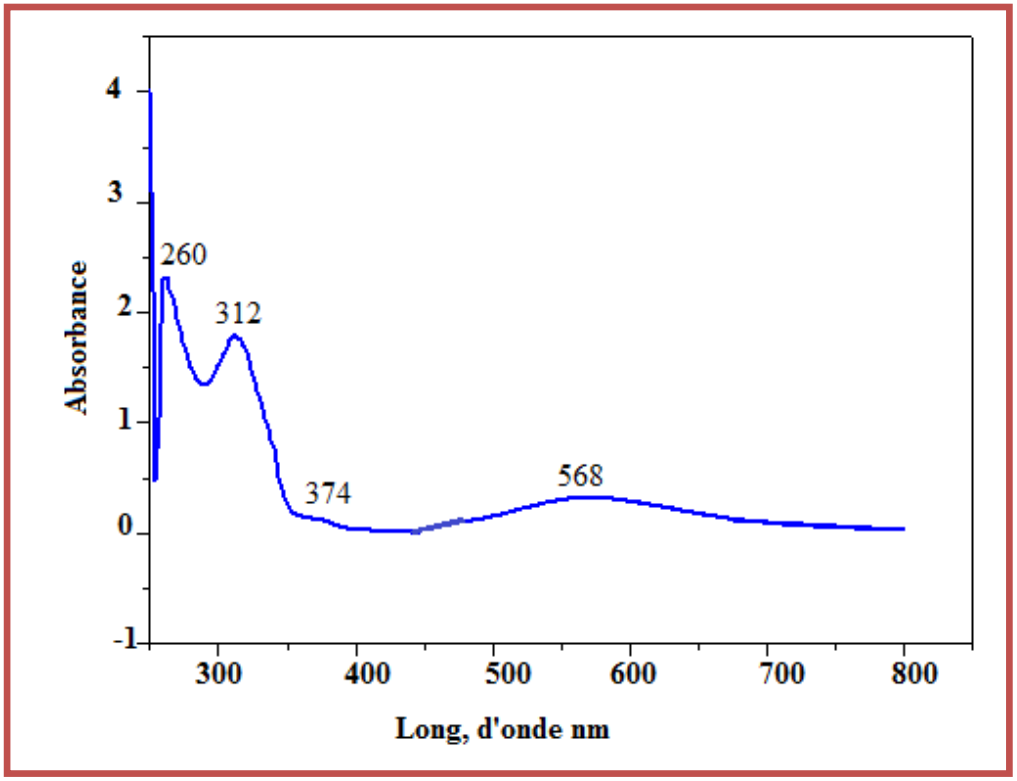


Figure II.6: Spectre UV-Vis du complexe [Cu_2 L_2H_2O], H_2O.

II. 5. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPLEXES

La diffraction des rayons X est une technique expérimentale de choix pour caractériser la structure tridimensionnelle d'un composé à l'état cristallin. La diffraction des rayons X sur un échantillon monocristallin reste la technique la plus efficace quant à la détermination de sa structure cristallographique. Il faut tout de même noter qu'il n'est toujours pas facile d'obtenir le monocristal désiré pour une étude fondamentale.

II.5.1. ENREGISTREMENT DES INTENSITES

Les intensités diffractées ont été collectées à 293 K sur un diffractomètre Bruker-Nonius à géométrie Kappa **[13]** équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, (Nonius Kappa CCD diffractometer). Le diffractomètre est également muni d'un système cryoscopique à azote liquide et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage $\omega/2\theta$ utilisant la radiation Kα de Mo (λ = 0.71073 Å) à 293 K dans un domaine angulaire en θ allant de 1.64° à 27.43°. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau (II.4).

II.6. RESOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

La structure a été déterminée après traitement de l'ensemble des données de diffraction du complexe, par les méthodes directes au moyen du programme SHELXS-97 **[14]**, et après une série d'affinement par la méthode du moindre carré grâce au programme SHELXL-97 **[15]**. Tous les atomes autres que les hydrogène ont été affinés anisotropiquement, les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions géométrique et sans affinement. Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermiques anisotropes, distances interatomiques et angles de liaisons du complexes [Ni(dha)$_2$en] et [Cu$_2$ L$_2$H$_2$O], H$_2$O sont consignés respectivement en annexe I et II.

II.7. ETUDE STRUCTURALE DES COMPLEXES

II.7.1. DESCRIPTION STRUCTURALE DU COMPLEXE [Ni $(dha)_2$ en]

Le complexe NiL cristallise dans un système monoclinique ayant le groupe d'espace $P2_1/c$ et Z = 4 (Z : nombre de motifs par maille). Sa structure est centrosymétrique, elle est constituée par une molécule neutre de [Ni$(dha)_2$en].

La figure (II.7) suivante montre la représentation en perspective du complexe mononucléaire [Ni$(dha)_2$en] avec la numérotation des atomes, les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour plus de clarté. Les principaux paramètres cristallins de la structure sont portés dans le tableau (II.4).

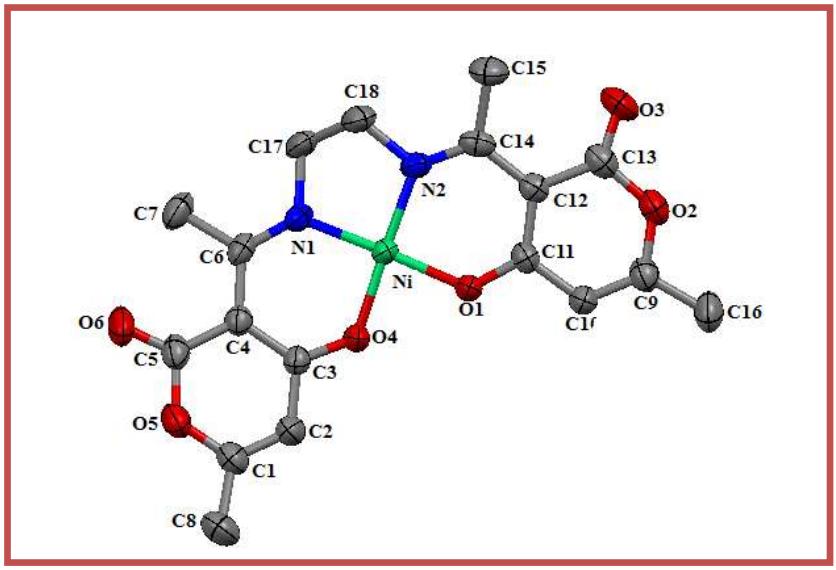


Figure II.7: Vue en perspective du complexe de [Ni $(dha)_2$ en].

- **POLYÈDRE DE COORDINATION**

Le tableau (II.5) résume les longueurs des liaisons interatomiques et les angles entourant le centre métallique. La structure du complexe NiL révèle que le nickel est tétracoordonné, la coordination de l'atome de nickel est assurée entre les deux oxygènes (O1 et O4) et les deux azotes (N1 et N2) de la base de Schiff (N_2O_2) dans une configuration *E* autour de C17–C18, ces atomes constituent le plan équatorial du polyèdre, ce qui offre au nickel une géométrie plan carré (figure (II.8)).

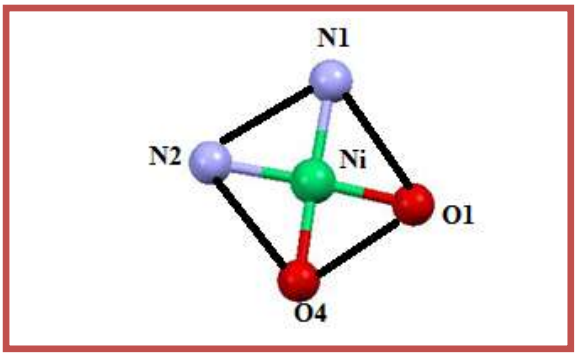


Figure II.8: Environnement de l'atome de nickel dans la structure.

Les longueurs des liaisons mettant en jeu l'atome de nickel sont comparables aux valeurs observées dans d'autres complexes de nickel-bases de Schiff **[16,17]**. On a observé aussi que les distances entre le nickel et les deux atomes d'oxygène et les deux atomes d'azote qui l'entourent sont très voisines, elles sont respectivement de 1.832(2) Å, 1.839(2) Å, 1.854(3) Å et 1.851(3) Å pour Ni─O1, Ni─O4, Ni─N1 et Ni─N2.

Les valeurs des angles N1─Ni─O4, N2─Ni─O1, O1─Ni─O4 et N1─Ni─N2 diffères de 90°(92.64° (11), 93.17° (11), 84.90° (10) et 89.33° (12)) respectivement indiquant une géométrie déforme (tableau (II.5)).

- **GEOMETRIE DU COMPLEXE**

Dans le complexe le ligand et l'atome de nickel forment le plan principal de la molécule. Les atomes N1, N2, O1 et O4 sont coplanaire ils forment le plan de base, le maximum d'écart est donné par les atomes d'oxygène (0,027 Å). L'angle dièdre entre les deux DHA est de 13.61°.

Tableau II. 4: Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le complexe [Ni $(dha)_2$ en].

Formule moléculaire	$C_{18}H_{18}N_2NiO_6$
Masse moléculaire	417.05
Température (K)	293
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Description du cristal	Aiguilles
Couleur du cristal	Orange
Radiation	Mo Kα (0.71073 Å)
a/ Å	12.905(5)
b/ Å	13.575 (5)
c/ Å	10.167 (5)
α/°	90.000 (5)
β /°	104.374 (5)
γ /°	90.000 (5)
V/Å^3	1725.4 (13)
Z	4
Densité calculée (g cm^{-3})	1.6
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	1.16
F(0 0 0)	864
Radiation	MoKα
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω scan
Reflections collectées/unique	12472/3543 [Rint = 0.038]
Limites des indices (*h, k, l)*	-15, 16; -16, 13; -12, 12
Limites d'enregistrement en θ (°)	1.6- 26.4
Nombre de variables	252
G. O. F.	1.041
Premier pic de densité électronique résiduelle, (e Å^{-3})	0.37 et -0.35
Nombre de réflexions enregistrées avec I > 2σ (I)	2555
*w*R	0.128
R	0.043

Tableau II.5 : Distances interatomiques et angles de liaisons de complexe [Ni $(dha)_2$ en].

Longueur des liaisons Å			
Ni—O1	1.832 (2)	Ni—O4	1.839 (2)
Ni—N1	1.854 (3)	Ni—N2	1.851 (3)
N1—C6	1.300 (5)	N1—C17	1.476 (4)
N2—C14	1.306 (4)	N2—C18	1.486 (4)
O1—C11	1.283 (4)	O4—C3	1.284 (4)
Angles(°)			
O1—Ni—O4	84.90 (10)	O1—Ni—N2	93.17 (11)
O4—Ni—N1	92.64 (11)	N2—Ni—N1	89.33 (12)
C3—O4—Ni	126.5 (2)	C11—O1—Ni	128.20 (2)
C6—N1—Ni	129.7 (2)	C17—N1—Ni	109.08 (2)
C14—N2—Ni	129.9 (2)	C18—N2—Ni	100.0 (2)
O4— Ni— N2	177.54(12)	O1— Ni— N1	176.99(12)
C14— N2— C18	120.0(3)	C6— N1— C17	120.4(3)
N1— C17— C18	107.5(3)	N2— C18— C17	107.7(3)

- **RESEAU CRISTALLIN**

Dans le cristal, les molécules du complexe sont– empilées en couches parallèles, selon la direction de l'axe b figure (II.9), chaque deux couches sont lies par des liaisons intermoléculaires C─H …O : C16─H16....O1, C8─H8....O3 et C17─H17....O6 avec distances de 2.478, 2.642 et 2.607 A° respectivement figure (II.10).

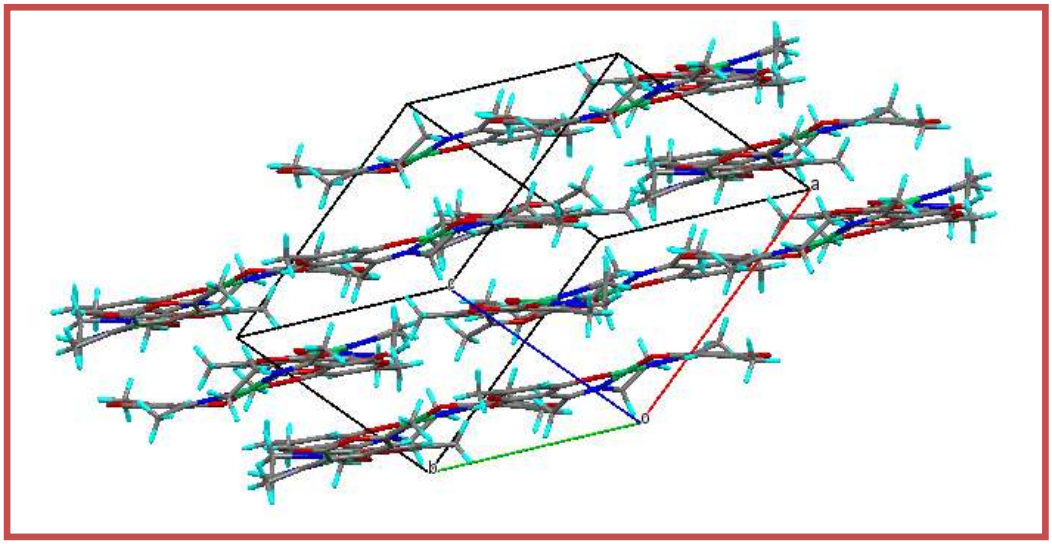


Figure II.9 : Vue en perspective du réseau cristallin du complexe [Ni $(dha)_2$ en].

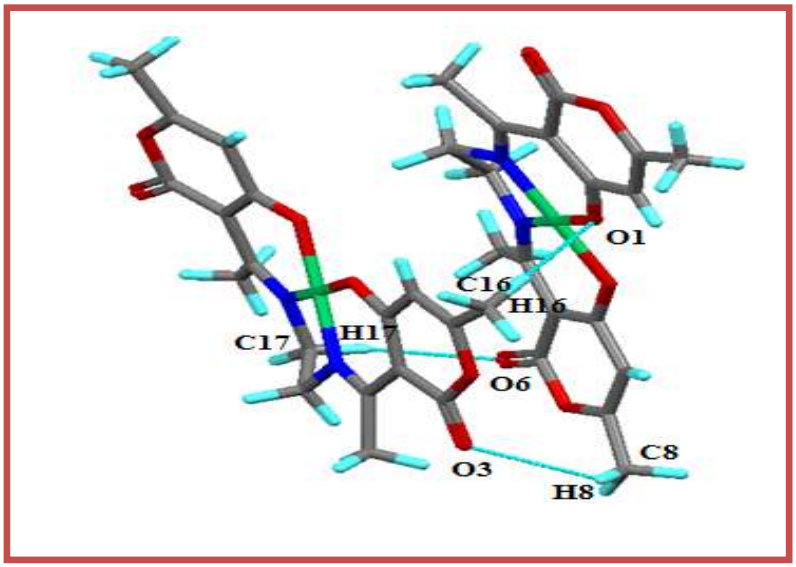


Figure II.10: Répartition des liaisons hydrogène entre deux entités.

II.7.2. DESCRIPTION STRUCTURALE DU COMPLEXE [Cu_2 L_2H_2O], H_2O

Le complexe [Cu_2 L_2H_2O], H_2O cristallise dans le système triclinique dans le groupe d'espace P-1 et Z = 2 avec une molécule d'eau. La structure est asymétrique, elle est constituée par une molécule neutre de [Cu_2 L_2H_2O] et une molécule d'H_2O dans la sphère du complexe.

La figure (II.11) montre la représentation en perspective du complexe dimère [Cu_2 L_2H_2O],H_2O avec la numérotation des atomes, les atomes d'hydrogène ont été enlevés

pour plus de clarté. Les principaux paramètres cristallins de la structure sont regroupés dans le tableau (II.6).

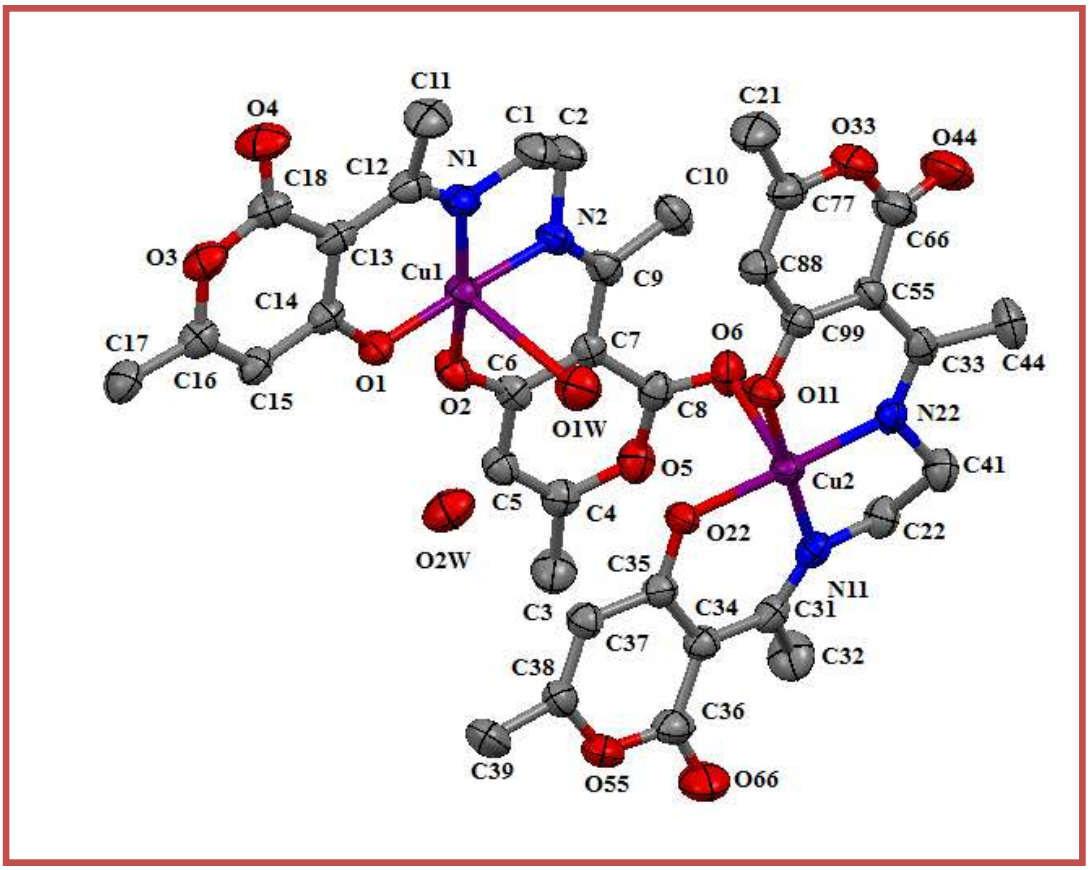


Figure II.11: Vue en perspective du complexe de $[Cu_2 L_2H_2O]$, H_2O.

- **POLYÈDRE DE COORDINATION**

Le tableau (II.7) résume les longueurs des liaisons interatomiques et les angles entourant les deux centres métalliques. La structure du complexe $[Cu_2 L_2H_2O]$, H_2O révèle que le cuivre est pentacoordonné, la coordination de l'atome Cu1 est effectuée entre les deux oxygènes et les deux azotes de la base de Schiff (N_2O_2) qui constituent le plan équatorial du polyèdre, ajouté à cela l'atome d'oxygène d'une molécule d'H_2O en position axiale du métal.

La coordination de Cu2 est effectuée aussi par deux oxygènes et les deux azotes de ligand (N_2O_2) en plan équatorial du polyèdre, alors que la position axiale est occupée

Tableau II. 6: Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le complexe $[Cu_2 L_2H_2O]$, H_2O.

Formule moléculaire	$C_{36}H_{40}N_2Cu_2O_{14}$
Masse moléculaire	879.80
Température (K)	293
Système de cristallisation	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Description du cristal	Aiguilles
Couleur du cristal	Bleu
Radiation	Mo Kα (0.71073 Å)
a/ Å	0.601(5)
b/ Å	12.928 (5)
c/ Å	14.778 (5)
α/°	70.230 (5)
β /°	88.950 (5)
γ /°	74.203 (5)
V/Å^3	1827.9 (13)
Z	2
Densité calculée (g cm^{-3})	1.599
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	1.24
F(0 0 0)	908
Radiation	MoKα
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω scan
Reflections collectées/unique	20580/11511 [Rint = 0.049]
Limites des indices (*h, k, l)*	-7, 15; -19, 19; -20, 20
Limites d'enregistrement en θ (°)	1.6- 26.4
Nombre de variables	519
G. O. F.	1.068
Premier pic de densité électronique résiduelle, (e Å^{-3})	2.03 et -1.54
Nombre de réflexions enregistrées avec I > 2σ (I)	7849
*w*R	0.243
R	0.077

par l'oxygène O6 du pyrone de l'autre moitié. Ces coordinations offrent aux deux atomes cuivriques une géométrie pyramidale à base carrée (figure (II.12)).

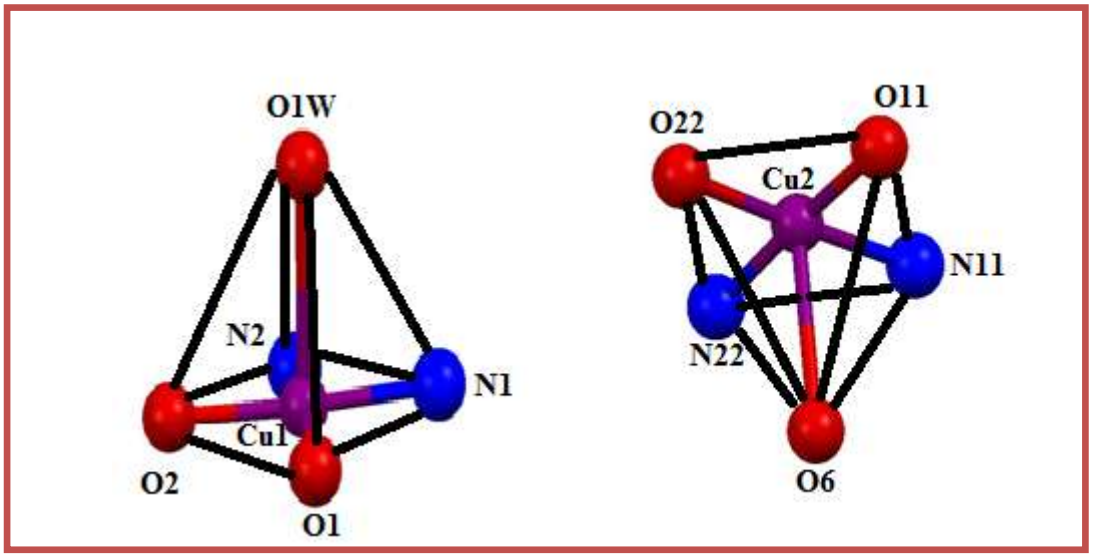


Figure II.12 : Environnement de l'atome de Cu1 et Cu2 dans la structure.

Les distances entre les atomes d'azote et d'oxygène et les centres métalliques regroupés dans le tableau (II.6) sont similaires aux valeurs trouvées dans [Cu(dha)$_2$en ($H_2$0)] **[16]** et CuII (N, N'-bis (salicylaldéhyde) -2,2'- biphényldiimine **[17]**. Les angles de liaison O2-Cu1-O1, N2-Cu1-N1, O22-Cu2-O11, N22-Cu2-N11 sont 88.85°, 88.01°, 88.08° et 87.47° respectivement. Les angles O-Cu-N qui forment le plan de base sont de 176.97° et 170.67° pour Cu1 et 177.30° et 177.46° pour Cu2 montrent une petite distorsion dans la géométrie. La distance Cu– Cu est de 6,069 (3) Å, ce qui est significativement long que les distances trouvées dans le bis (salicylaldéhydato) Cu (II) complexe (4,05 A°) **[18,19]**. En effet cette distance Cu-Cu est comparable à des distances trouvées dans de nombreux complexes de cuivre dinucléaire **[20,21]**.

Tableau II.7 : Distances interatomiques et angles de liaisons de complexe [Cu_2 L_2H_2O], H_2O.

Longueur des liaisons Å			
Cu1—O2	1.903(2)	Cu1—O1	1.914(3)
Cu1—N2	1.931(3)	Cu1—N1	1.936(3)
Cu1—O1w	2.705(3)	Cu2—O22	1.910(3)
Cu2—O11	1.910(2)	Cu2—N22	1.930(3)
Cu2—N11	1.948(3)	Cu2—O6	2.699(3)
N22—C33	1.296(4)	N22—C41	1.478(4)
N11—C31	1.293(5)	N11—C22	1.470(5)
N2—C9	1.298(5)	N2—C2	1.468(4)
N1—C1	1.478(5)	O1—C14	1.280(4)
O2—C6	1.283(4)	O22—C35	1.274(4)
O11—C99	1.279(4)	O6—C8	1.215(4)
Angles(°)			
O2—Cu1—O1	88.85(11)	O2—Cu1—N1	170.68(13)
O1—Cu1—N1	91.83(12)	N2—Cu1—N1	88.01(13)
O1—Cu1—N2	176.97(12)	O2—Cu1—N2	91.80(12)
C9—N2—Cu1	128.4(2)	O11—Cu2—N11	177.48(12)
O22—Cu2—N22	177.30(11)	O22—Cu2—O11	88.08(11)
O11—Cu2—N22	92.63(11)	O22—Cu2—N11	91.94(11)
N22—Cu2—N11	87.47(12)	C99—O11—Cu2	125.7(2)
C2 —N2—Cu1	109.5(3)	C14—O1—Cu1	126.7(2)
C6—O2—Cu1	124.2(2)	C12—N1—Cu	129.5(3)
C1—N1—Cu1	108.8(2)	C99—O11—Cu2	125.7(2)
C35—O22—Cu2	126.4(2)	C33—N22—Cu2	129.4(2)
C41—N22—Cu2	109.8(2)	C31—N11—Cu2	129.0(2)

- **GEOMETRIE DU COMPLEXE**

L'unité asymétrique de ce complexe est constituée de deux molécules qui sont parallèles et de deux atomes de cuivre, plus une molécule d'H_2O qui se trouve en position axial.

- **RESEAU CRISTALLIN**

Les deux molécules adjacentes de l'unité asymétrique sont liées entre elles par des interactions ponts hydrogène de type C─H …O d'une distance de 2.664 A°, pour former un dimère, comme le montre la figure (II.13).

Le réseau cristallin montre que les molécules sont empilées sous forme de plans parallèles selon la direction de l'axe (bc) figure (II.14).

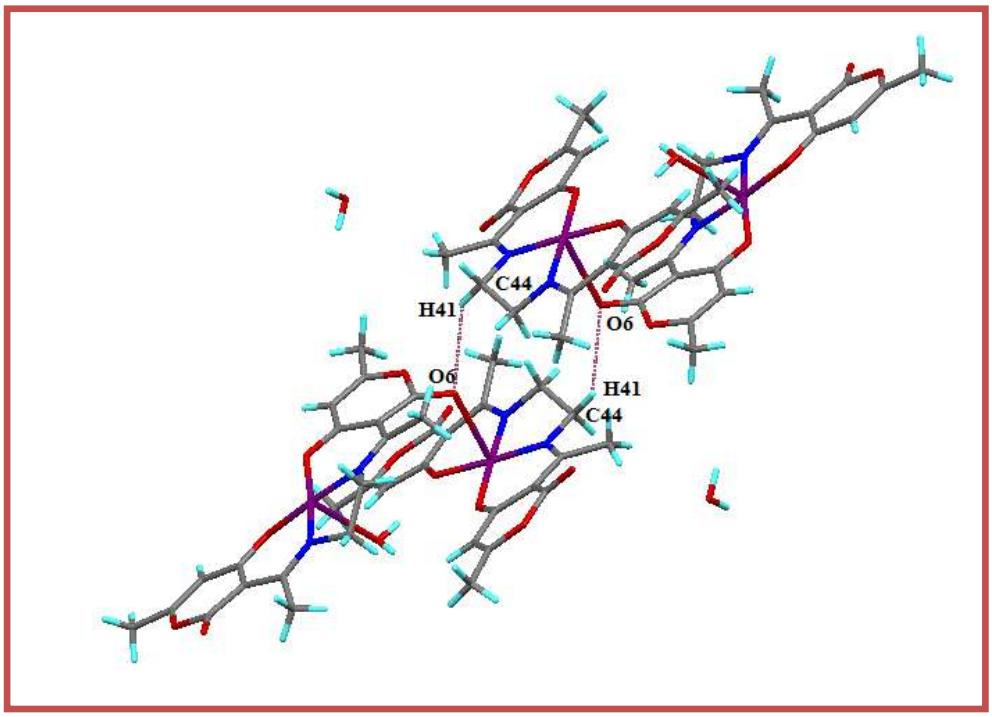


Figure II.13: Répartition des liaisons hydrogène entre deux monomères.

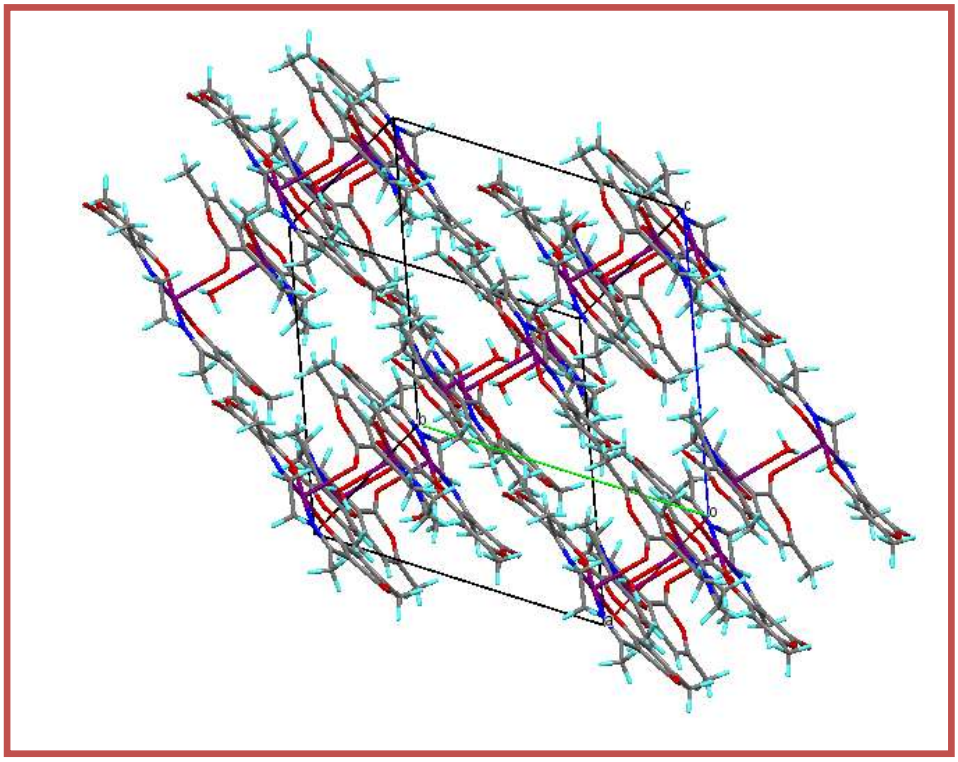


Figure II.14: Vue en perspective du réseau cristallin du complexe [Cu_2 L_2H_2O], H_2O.

II.8. ETUDE COMPARATIVE DES COMPLEXES

Deux complexes base de Schiff ont été relevés dans la littérature, l'un symétrique l'autre asymétrique, ils font l'objet d'une grande similitude, du point de vue propriétés cristallographiques, avec nos structures.

Brièvement, nous allons décrire ces deux composés, les comparer avec les notre pour pouvoir relever ces propriétés similaires.

- **COMPLEXE SYMETRIQUE DE NICKEL**

Ting- Fong Lai et coll. **[16]** ont réussis à synthétiser une structure symétrique d'un complexe de Nickel [Ni(dha)$_2$en] H_2O. L'analyse par diffraction RX sur le monocristal obtenu par évaporation lente après recristallisation dans ($CHCl_3$/EtOH) à température ambiante a montré que la structure se cristallise sous forme d'un monomère [Ni(dha)$_2$en] et une molécule d'H_2O non coordinée, l'atome de Ni est tétracoordiné ce qui lui offre une plan carré figure (II.15).

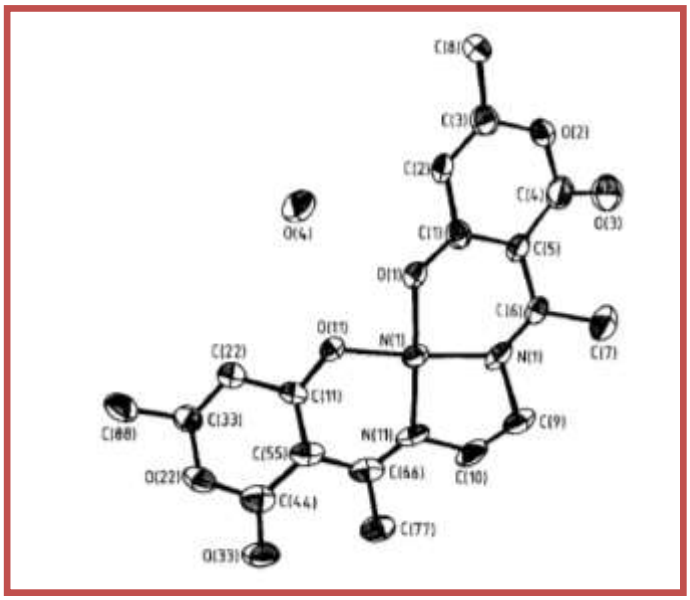


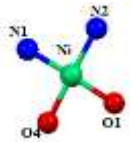
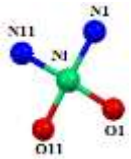
Figure II.15: Structure de la molécule symetrique [Ni $(dha)_2$ en] H_2O synthétisée par Ting-Fong Lai et coll.

Les deux oxygènes et les deux azotes de la base de Schiff (N,N'-bis(dehydroaceto) ethylenediimine) constituent le plan de coordination (N_2O_2). Nous avons remarqué qu'il y a une grande ressemblance au niveau structurale entre notre molécule et celle de Ting-Fong Lai, l'absence de la molécule d'eau dans la notre, des différences au niveau des propriétés cristallographiques sont regroupés dans les tableaux : (II.8 et II.9).

Tableau II.8 : Comparaison des paramètres cristallographiques entre les deux molécules.

Propriétés cristallographiques	**[Ni $(dha)_2$ en]**	**[Ni $(dha)_2$ en] H_2O**
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a/A°	12.905(5)	7.425(1)
b/A°	13.57(5)	18.615(4)
c/A°	10.167(5)	12.978(3)
α/°	90.000(5)	-
β/°	104.374(5)	100.73(2)
γ/°	90.000(5)	-
V/(A^3)	1725.4(13)	1762.4(6)
Z	4	4
Densité calculée (gcm^{-3})	1.6	1.640

Tableau II.9 : Distances interatomiques et Angles entourant le Ni des plans carrés des deux complexes.

Plan carré de la molécule [Ni (dha)$_2$ en]		**Plan carré de la molécule [Ni (dha)$_2$ en] H_2O**	
			
Longueur des liaisons (A°)			
Ni—O1	1.832 (2)	Ni—O1	1.828 (3)
Ni—O4	1.839 (2)	Ni—O11	1.838 (2)
Ni—N1	1.854 (3)	Ni—N1	1.859 (4)
Ni—N2	1.851 (3)	Ni—N11	1.852 (4)
Angles(°)			
O1—Ni—O4	84.90 (10)	O1—Ni—O11	84.10 (1)
O1—Ni—N2	93.17 (11)	O1—Ni—N11	92.60 (2)
O4—Ni—N1	92.64 (11)	O11—Ni—N11	93.60 (2)
N2—Ni—N1	89.33 (12)	N11—Ni—N1	89.90 (12)

- **COMPLEXE ASYMETRIQUE DE CUIVRE**

Ting- Fong Lai et coll. **[16]** ont synthétisé aussi une structure asymétrique [Cu(dha)$_2$en($H_2$0)]. L'analyse par diffraction RX sur le monocristal obtenu par évaporation lente après recristallisation dans ($CHCl_3$/ EtOH) à température ambiante a montré que la structure du dimère est pentacoordinée, la coordination des deux atomes cuivriques est assurée par les deux oxygènes et les deux azotes de la base de Schiff (N_2O_2) qui constitue le plan équatorial du polyèdre, la position axiale de Cu (A) est occupée par l'oxygène O33 de la molécule (B) et le même site pour la molécule (B) est occupé par l'oxygène O4 de la molécule d'H_2O, ce qui offre aux atomes métalliques une géométrie pyramidale à base carrée figure (II.16).

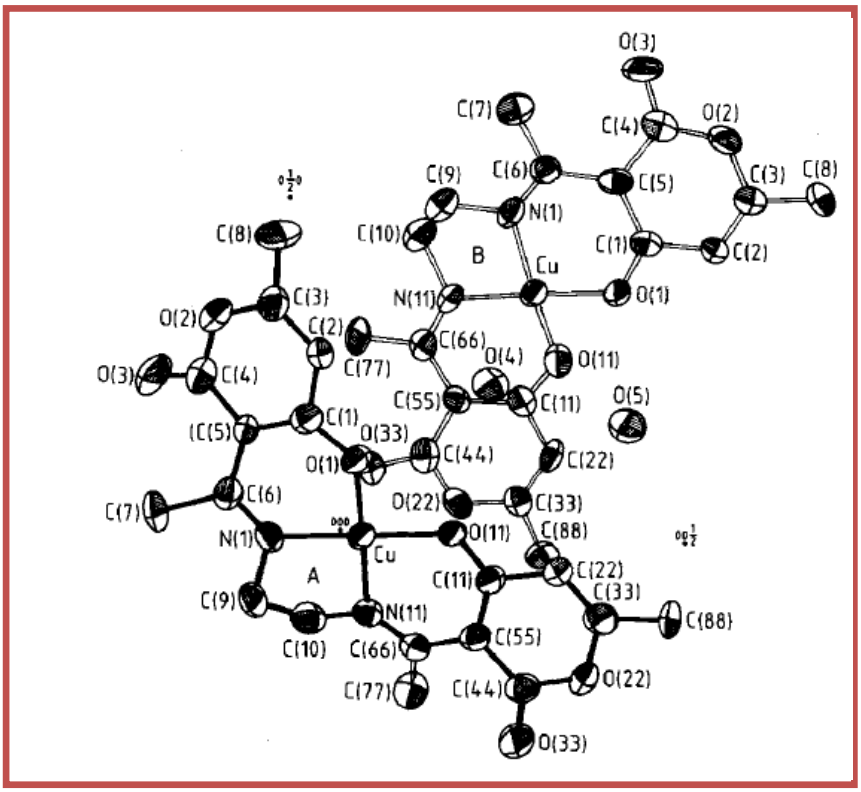


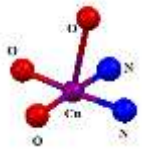
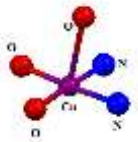
Figure II.16: Structure de la molécule asymétrique [Cu(dha)$_2$en(H$_2$0)] synthétisée par Ting- Fong Lai et coll.

Les différences au niveau des propriétés cristallographiques, telles que les paramètres de maille, le groupe d'espace ainsi que le réseau cristallin, sont présentés dans les tableaux (II.10 et II.11) suivants.

Tableau II.10 : Comparaison des paramètres cristallographiques entre les deux molécules.

Propriétés cristallographiques	[Cu(dha)$_4$en(H$_2$0)],H$_2$O	[Cu(dha)$_2$en(H$_2$0)]
Groupe d'espace	P-1	P-1
a/A°	0.601(5)	10.625(2)
b/A°	12.928 (5)	14.342(3)
c/A°	14.778 (5)	14.789(3)
α/°	70.230 (5)	107.17(1)
β/°	88.950 (5)	90.80(1)
γ/°	74.203 (5)	119.80(1)
V/(A^3)	1827.9 (13)	1833.0(5)
Z	2	4
Densité calculée (gcm^{-3})	1.599	1.594

Tableau II.11: Distances interatomiques et Angles entourant le Cu des pyramides des deux complexes.

Pyramide de la molécule $[Cu(dha)_4en(H_20)]$, H_2O		Pyramide de la molécule $[Cu(dha)_2en(H_20)]$	
			
Longueur des liaisons (A°)			
Cu1—O2	1.903(2)	Cu1—O1	1.905(4)
Cu1—O1	1.914(3)	Cu1—O11	1.906(4)
Cu1—N2	1.931(3)	Cu1—N1	1.934(4)
Cu1—N1	1.936(3)	Cu1—N11	1.941(4)
Cu1—O1w	2.705(3)	Cu1—O33	2.712(3)
Cu2—O22	1.910(3)	Cu2—O1	1.908(4)
Cu2—O11	1.910(2)	Cu2—O11	1.905(4)
Cu2—N22	1.930(3)	Cu2—N11	1.935(5)
Cu2—N11	1.948(3)	Cu2—N1	1.948(5)
Cu2—O6	2.699(3)	Cu2—OW	2.728(3)
Angles(°)			
O2—Cu1—O1	88.85(11)	O11—Cu1—O1	88.20(2)
O1—Cu1—N1	91.83(12)	O1—Cu1—N1	92.20(2)
N2—Cu1—N1	88.01(13)	N11—Cu1—N1	88.20(2)
O2—Cu1—N2	91.80(12)	O11—Cu1—N11	91.60(2)
O22—Cu2—O11	88.08(11)	O1—Cu2—O11	88.6(2)
O11—Cu2—N22	92.63(11)	O1—Cu2—N1	91.80(2)
O22—Cu2—N11	91.94(11)	O11—Cu2—N11	91.60(2)
N22—Cu2—N11	87.47(12)	N1—Cu2—N11	88.4(2)

II.9. CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre les méthodes utilisées pour la préparation des deux complexes dérivés d'une base de Schiff tetradentate, nous avons également déterminé leurs caractères analytiques.

Les descriptions structurales des deux complexes dont la structure a été déterminée par les rayons X ont montré que :

- La coordination entre le métal et le ligand se fait toujours à travers les deux oxygènes et les deux azotes de la base de Schiff.
- La structure du complexe mononucléaire NiL révèle que le nickel est tétracoordonné, et la structure du complexe dimère $[Cu_2 L_2H_2O]$, H_2O révèle que le cuivre est pentacoordonné.

Références :

[1] I. Sylvestre, J. Wolowska, E.J.L. McInnes, C.A. Kilner, M.A. Halcrow, Inorg.Chem. Acta 358 (**2005**) 1337-1341.

[2] N. Batra, J. Devi, J. Chem. Pharm. Res. 2 (**2015**) 183-189.

[3] O. Carugo, C.B. Castellani, M. Rizzi, Polyhedron 9 (**1990**) 2061-2069.

[4] T.I. Kashar, A.H. El-Sehli, J. Chem. Pharm. Res. 11 (**2013**) 474-483.

[5] G. Battaini, E. Monzani, L. Casella, L. Santagostini, R. Pagliarin, J. Biol. Inorg. Chem. 5 (**2000**) 262-268.

[6] S.M. Jadhav, V.A. Shelke, S.G. Shankarwar, A.S. Munde, T.K. Chondhekar, J.Saudi Chem. Soc. 18 (**2014**) 27-34.

[7] D.M. Fouad, A. Bayoumi, M.A. El-Gahami, S.A. Ibrahim, A.M. Hammam, Nat.Sci. 2 (**2010**) 817-827.

[8] A. Golco, M. Tumer, H. Demirelli, R.A. Wheatly, Inorg. Chim. Acta 358 (**2005**) 1785-1797.

[9] M. Tumer, Synth. React. Inorg. Met. Chem. 30 (**2000**) 1139-1158.

[10] O. Diouf, Diariatou Gningue Sall, Mohamed Lamine Gaye, Abdou Salam Sall,C. R. Chim. 10 (**2007**) 473-481.

[11] S.M. Emam, A.S. El-Tabl, H.M. Ahmed, E.A. Emad. J. Arab. http://dx.doi.org/ 10.1016/j.arabjc.(**2014**) 05.019.

[12] J. Losada, I.D. Peso, L. Beyer, Transit. Met. Chem. 25 (**2000**) 112-117.

[13] M86-E01078 APEX2 User Manual, Bruker AXS Inc., Madison, USA, (**2006)**.

[14] G.M. Sheldrick, SHELXS-97 program for crystal structure determination, Acta Crystallogr. A46 (**1990**) 467-473.

[15] G. Sheldrick, SHELXL-97, Universitat Gottingen, Gottingen, Germany, (**1999**).

[16] L.M. Shkolnikova, E.M. Yumal, E.A. Shugam, V.A. Voblikova, Zh. Strukt. Khim. 11 (**1970**) 886-890.

[17] L. Ting-Fong, T. Sau-fun, A. Kok-Peng, C.W.M. Thomas, Transit. Met. Chem. 10 (**1985**) 375-379.

[18] D. Hall, A.J. McKinnon, T.N. Waters, J. Chem. Soc. (**1965**) 425.

[19] P.D.W. Boyd, A.D. Toy, T.D. Smith, J.R. Pilbrow, J. Chem. Soc. (**1973**) 1549-1563.

[20] W.B. Tolman, Acc. Chem. Res. 30 (**1997**) 227-237.

[21] R.A. Peralta, A. Neves, A.J. Bortoluzzi, A. dos Anjos, F.R. Xavier, B. Szpoganicz, H. Terenzi, M.C.B. de Oliveira, E. Castellano, G.R. Friedermann, A.S. Mangrich, M.A. Novak, J. Inorg. Biochem. 100 (**2006**) 992-1004.

Chapitre III

ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUES DES COMPLEXES

III.1. INTRODUCTION

L'électrochimie est la discipline qui a pour objet l'étude des interfaces entre des conducteurs électroniques (métaux, polymères conducteurs…) et des conducteurs ioniques (solutions électrolytiques, sels fondus, électrolytes solides…). L'étude électrochimique de nos composés a été menée par voltampérométrie cyclique à variation linéaire de tension. C'est une méthode transitoire dans laquelle on applique à l'électrode de travail un potentiel décrit par une fonction triangulaire et symétrique du temps. Cette méthode permet notamment d'apprécier le degré de réversibilité des systèmes rédox étudiés, de déterminer dans certains cas le mécanisme à l'électrode, notamment lorsque des réactions chimiques sont associées au transfert d'électrons.

Dans ce chapitre, on va étudier le comportement électrochimique des couples redox du complexes $[Ni(dha)_2en]$ et $[Cu_2 L_2H_2O],H_2O$.

III.2. LA VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

III.2.1. PRINCIPE

Le principe général de la voltammétrie est l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudie a la sollicitation (contrainte) responsable de la production de réaction(s) électrochimique(s) en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode E (balayage de potentiel).

Pour une même réaction, la forme de la réponse voltammétrique dépend d'un facteur essentiel qui est le régime de transport diffusionnel des espèces éléctroactives en solution, régime détermine par les modalités instrumentales employées avec un dispositif d'électrode indicatrice permettant d'opérer en régime de diffusion convective, on parle de voltammétrie en régime stationnaire. L'obtention de la diffusion stationnaire impose un balayage de potentiel avec une vitesse relativement faible. Les voltammogrammes obtenus en l'absence de toute convection (régime de diffusion naturelle pure) ont pour caractéristique principale de dépendre de la vitesse de balayage de potentiel, laquelle peut être très élevée. Par ailleurs, la réalisation de balayages aller et retour donne naissance a des figures présentant une trace différent au retour et a l'aller. Cette méthode s'appelle voltammétrie cyclique **[1].**

La figure (III.1) montre les différentes grandeurs expérimentales mesurées par cette méthode :

Avec :

Epa : Potentiel de pic anodique

Epc : Potentiel de pic cathodique

E1/2 : Potentiel de demi-vague

Ipa : Courant de pic anodique

Ipc : Courant de pic cathodique

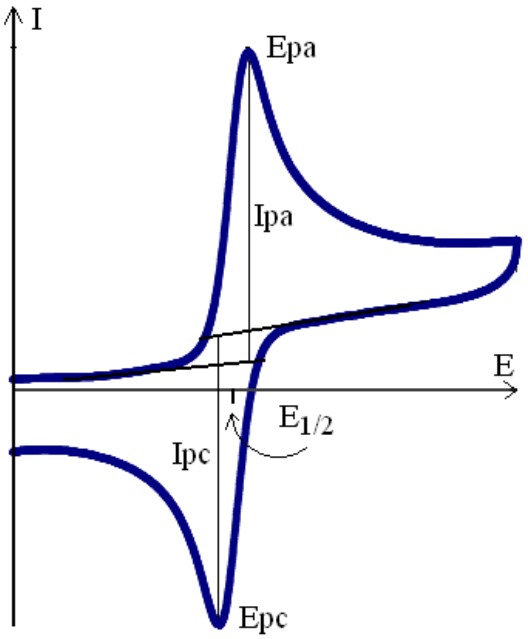


Figure III.1: Grandeurs expérimentales mesurées par voltammétrie cyclique pour un processus réversible.

III.2.2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

L'appareillage utilisé pour l'étude électrochimique consiste en un ensemble Voltalab40 (potentiostat/ galvanostat PGZ 301 de Radiometer analytical piloté par un logiciel Voltamaster4).

La cellule est munie de trois électrodes suivant un montage classique :

- L'électrode de travail (ET) est une électrode de carbone vitreux de 3 mm de diamètre. Elle est polie avant chaque utilisation, lavée à l'acétone et ensuite à l'eau distillée et enfin sécher avant chaque utilisation.
- L'électrode auxiliaire (EA) est constituée d'un fil de platine.
- comme électrode de référence (ER), nous avons utilisé une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS).

- Le solvant utilisé est le DMSO et Le Tetrabutyl ammonium tetrafluoroborate ($TBAPF_4$) a été choisi comme sel de conductibilité dans ce travail.

III.2.3. CONDITIONS OPERATOIRES GENERALES

- ✓ Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées sous atmosphère inerte (azote). Avant toute étude.
- ✓ La solution à étudier est dégazée pendant quelques minutes à l'azote. Pendant la durée de l'expérience, un léger courant d'azote est maintenu à la surface de la solution pour empêcher l'entrée d'air.
- ✓ Toutes nos mesures ont été effectuées à température ambiante.
- ✓ Les solutions d'études étaient préparées par dissolution de ligand et complexes dans un volume de 10 ml, la concentration en espèce électroactive était toujours de 10^{-3} M. quant à la concentration en sel de conductibilité, elle était dans toutes nos expériences égale à 0.1M.
- ✓ La vitesse de balayage utilisé pour les tracés des voltamogrammes cycliques était constante et égale 100 mV/s.

III.3. RESULTATS ET DISCUSSION

III.3.1 DOMAINE D'ELECTROACTIVITE DU DMSO

La figure (III.2) ci-dessous représente le domaine d'électroactivité de notre milieu de travail qui est une solution de 10 ml composé de DMSO (10^{-3} M) et de $TBAPF_4$ (10^{-1} M), enregistré entre -2000 et +2000 mV avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

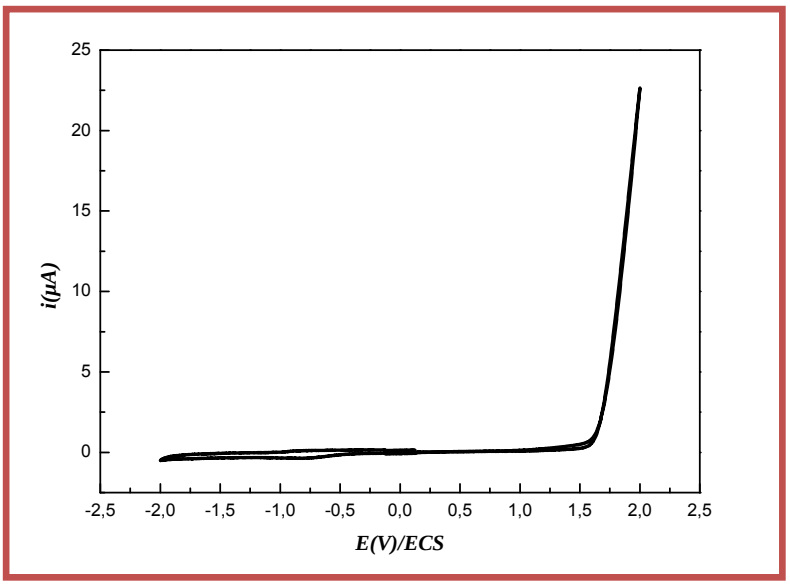
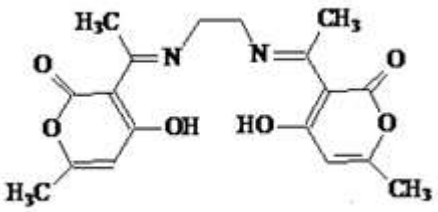


Figure III.2: Domaine d'électroactivité du DMSO + $TBAPF_4$ (10^{-1} M) après barbotage d'azote entre +2000 et -2000 mV/ECS à 100 mV/s.

III.3.2. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE LIGAND H_2L

La structure chimique du ligand **H_2L** est la suivante:



Selon le voltampérogramme du ligand **H_2L** présentée dans la figure (III.3) et tracé à 100 mV/s. On remarque qu'au cours du balayage aller, nous observons un vague anodique localisé à Epa = 1347.06 mV/ECS irréversible. Cette vague irréversible est attribué à l'oxydation du groupement (-OH) **[2]**. Quant au pic observé au balayage retour, en réduction, le potentiel est Epc = -1793.43 mV/ECS, qui est dû à la réduction du groupement azomethine.

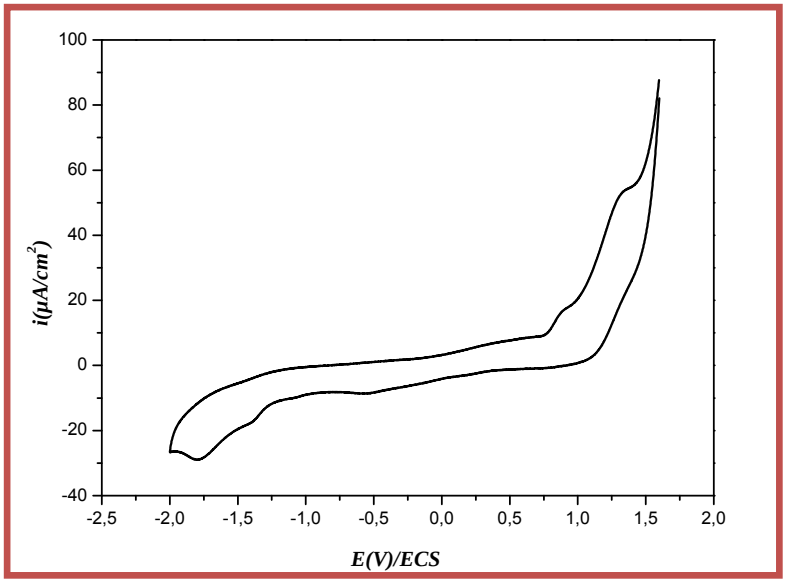


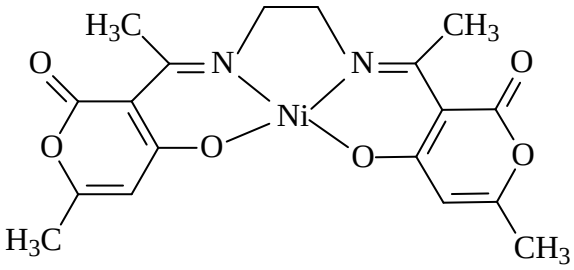
Figure III.3: Voltammogramme de **H_2L** (10^{-3}M) dans le DMSO + $TBAPF_4$ (10^{-1}M) sous atmosphère d'azote à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

III.3.3. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES

L'étude des complexes $[Ni(dha)_2en]$ et $[Cu_2\ L_2H_2O],H_2O$ a été également menée dans une solution de DMSO contenant 10^{-1}M de Tetrabutylammonium tetrafluoroborate ($TBAPF_4$) et 10^{-3}M de complexe sous atmosphère d'azote à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

III.3.3.1. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE COMPLEXE DU NICKEL

La structure de ce complexe se présente comme suit :



La figure (III.4) donnée ci-après représente le voltampérogramme de complexe de nickel enregistré entre -2200 et +1800 mV/ECS à une vitesse de balayage V=100 mV/s.

Le voltampérogramme présente deux pics d'oxydations situées respectivement à -1410 mV/ECS et +1390 mV/ECS. La première vague est due à la reoxydation de l'espèce Ni(I) à Ni(II) et la deuxième vague est due à l'oxydation du ligand. Un seul pic cathodique situé à -1460 mV/ECS qui est dû à la réduction de Ni(II) à Ni(I) **[3]**.

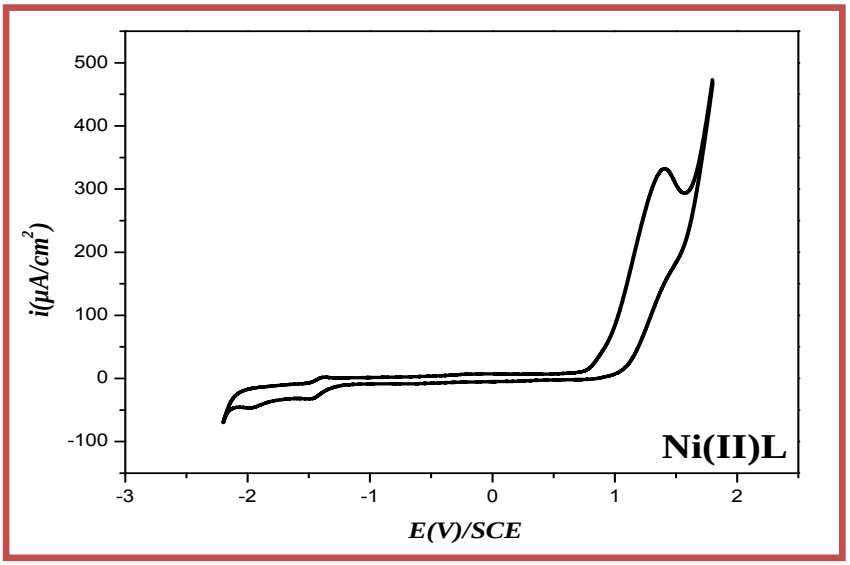


Figure III.4: voltammogramme de complexe [Ni $(dha)_2$ en] et enregistré dans le DMSO + $TBAPF_4$ 0.1M, v=100mV/s.

La figure (III.5) présente l'évolution des courants de pics du système Ni(II)/Ni(I) pour le complexe de nickel en fonction de la vitesse de balayage. Elle montre une augmentation de l'intensité des pics au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente.

Les valeurs des paramètres électrochimiques caractéristiques du voltamogramme correspondant à l'oxydation et réduction du couple Ni(II)/Ni(I) qui a été enregistrée en fonction de la vitesse de balayage dans le domaine de potentiel allant de -700 à -1800 mV/ECS sont regroupées dans le tableau (III.1).

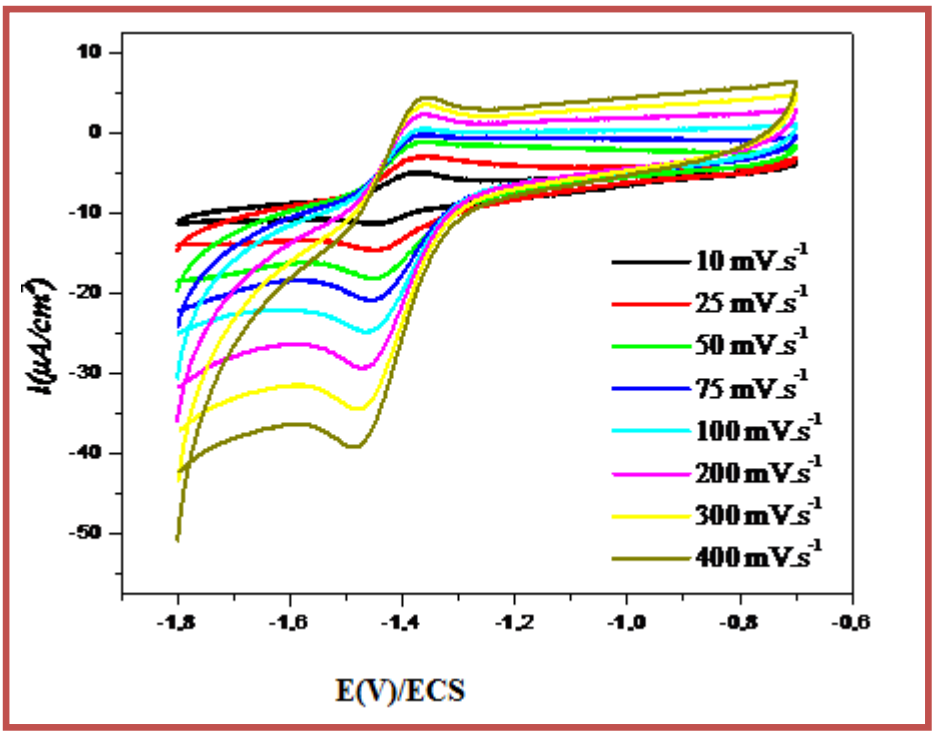


Figure III.5: Evolution des courants de pics du complexe de nickel [Ni $(dha)_2$ en] en fonction de la vitesse de balayage pour le système Ni(II)/Ni(I).

Tableau III.1: Les principales grandeurs contrôlées par le système Ni(II)/Ni(I).

v(mV/s)	$v^{1/2}(mV/s)^{1/2}$	log(v)	ipa (µA)	-ipc (µA)	-Epa (mV/ECS)	-Epc (mV/ECS)	| Epc-Epa|	Ipa/Ipc
10	3.16	1	4.76	3.57	1374.18	1445.92	71.74	0.99
25	5	1.39	7.59	7.47	1368.45	1449.45	81	0.93
50	7.07	1.69	10.11	11.17	1373.37	1452.29	78.92	0.90
75	8.66	1.87	10.38	14.25	1371.46	1458.96	87.5	0.72
100	10	2	12.09	18.28	1369.83	1460.03	90. 2	0.65
200	14.14	2.30	15.02	21.47	1364.40	1471.46	107.06	0.69
300	17.32	2.47	17.26	24.64	1360.86	1480.44	119.58	0.70
400	20	2.60	20.21	28.86	1360	1488.31	128.31	0.70

L'étude des variations du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage Ip=f ($v^{1/2}$) et Ep=f (Log(v)) figure (III.6/III.7) peut nous informer sur la nature de l'étape limitant du courant mesuré et sur le mécanisme à l'électrode.

A partir des courbes expérimentales I=f(E), on a tracé les courbes d'analyse Ip=f ($v^{1/2}$) et Ep=f (Log (v)).

Le tracé de la fonction -Epc=f (log(v)) représentée dans la figure (III.6) donne une courbe. Le tracé de la variation de l'intensité du pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage Ip=f ($v^{1/2}$) figure (III.7) permet d'obtenir une droite ce qui nous permis de dire que le processus de transfert est contrôlé par le régime diffusionnel pur.

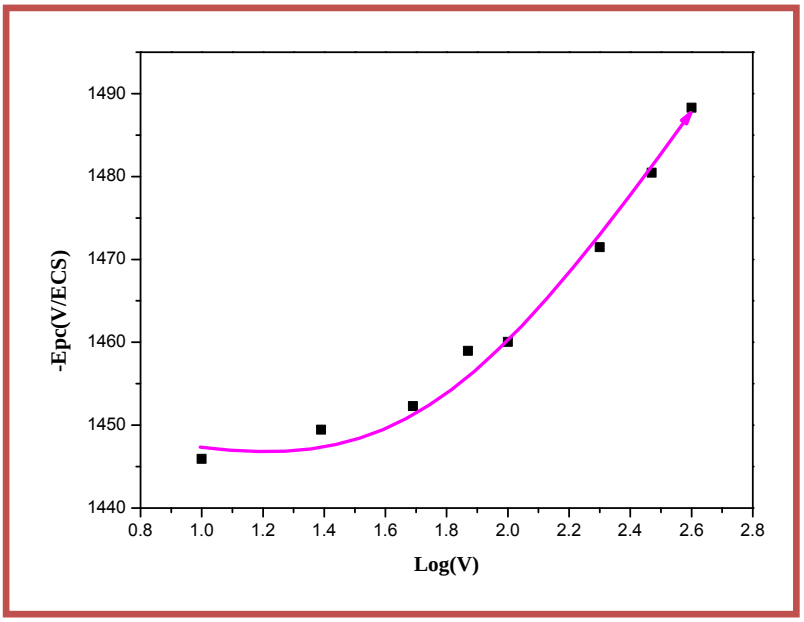


Figure III.6: Représentation graphique Ep=f (Logv), pour le complexe [Ni $(dha)_2$ en].

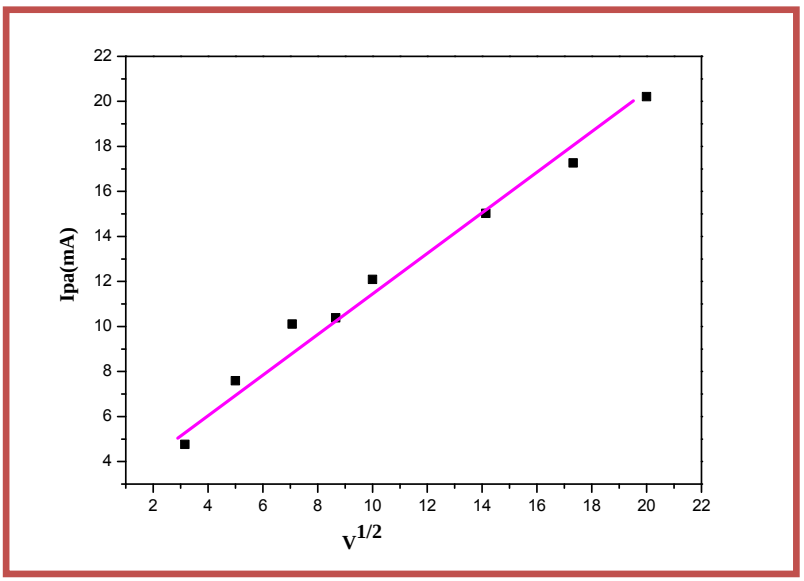


Figure III.7: Représentation graphique Ip=f ($v^{1/2}$), pour le complexe [Ni $(dha)_2$ en].

L'étude des variations des potentiels en fonction de la vitesse de balayage montre que |Epc-Epa | › 60 mV, ceci confirme que le système est quasi-réversible.

Le rapport des courants Ipa/Ipc figure (III.8) décroit en fonction de la vitesse de balayage. Ainsi $\frac{Ip_a}{Ip_c} \neq 1$, donc on peut dire qu'une réaction chimique et couplée au transfert de charge.

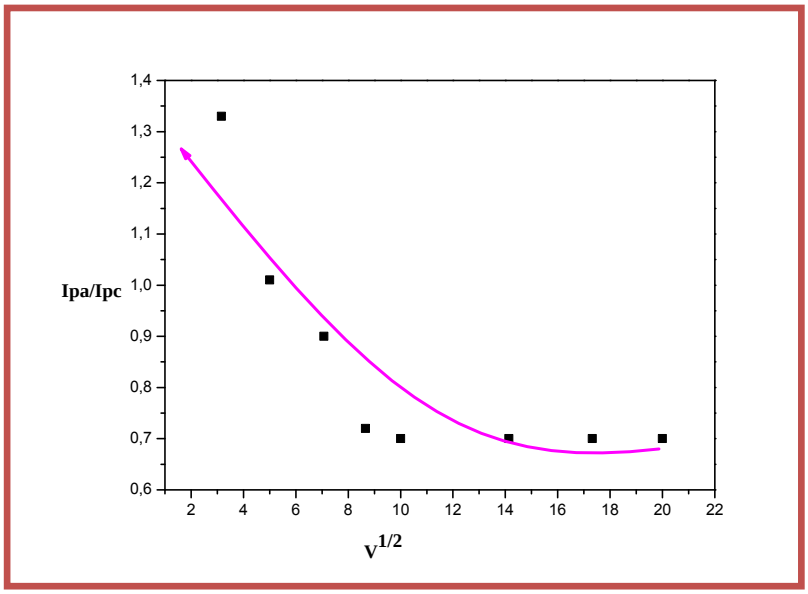
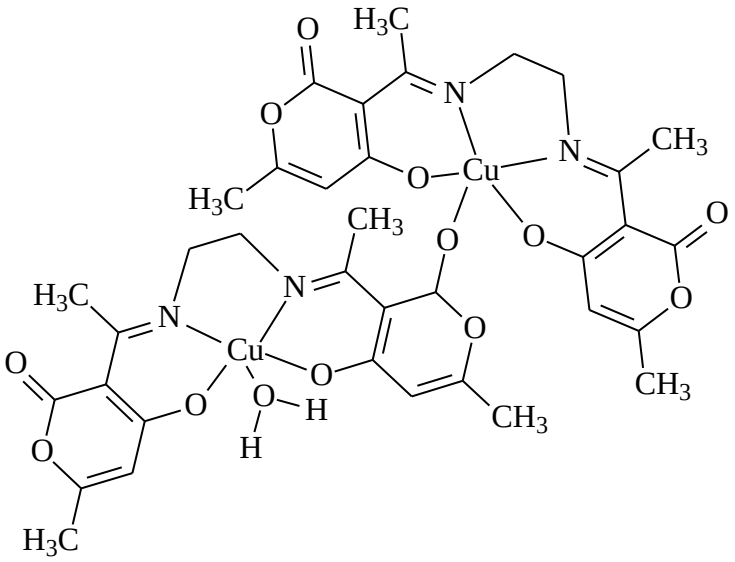


Figure III.8: Représentation graphique de la fonction Ipa/Ipc =f($v^{1/2}$) pour le complexe [Ni $(dha)_2$ en].

III.3.3.2. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE COMPLEXE DE CUIVRE

La structure chimique de ce complexe est la suivante :



Pour le complexe [Cu_2 L_2H_2O], H_2O, nous avons enregistré le voltamperogramme de ce complexe entre -2200 et +1800 mV/ECS à 100 mV/s comme il est présenté dans la figure (III.9) suivante. Les pics, observés pendant le balayage anodique, sont situés à Epa_1 = +200 et à Epa_2 = +1246 mV/ECS. La première vague d'oxydation est attribuée à l'oxydation des espèces Cu(II) en Cu(III) **[4]**. La seconde est attribuée probablement au phenoxyle.

Concernant le coté cathodique au balayage retour, on observe trois vagues de réduction. Un premier pic apparaît à Epc_1 = -1872 Mv/ECS dû à la réduction du groupement azomethine. Les deuxième et troisième pics apparaissant à Epc_2 = -1696 Mv/ecs et à Epc_3 = -1047 mV/ECS et sont successivement ceux de la réduction de Cu(II) en Cu(I) et Cu(I) en Cu(0) a cause de l'instabilité de Cu(I) **[5]**.

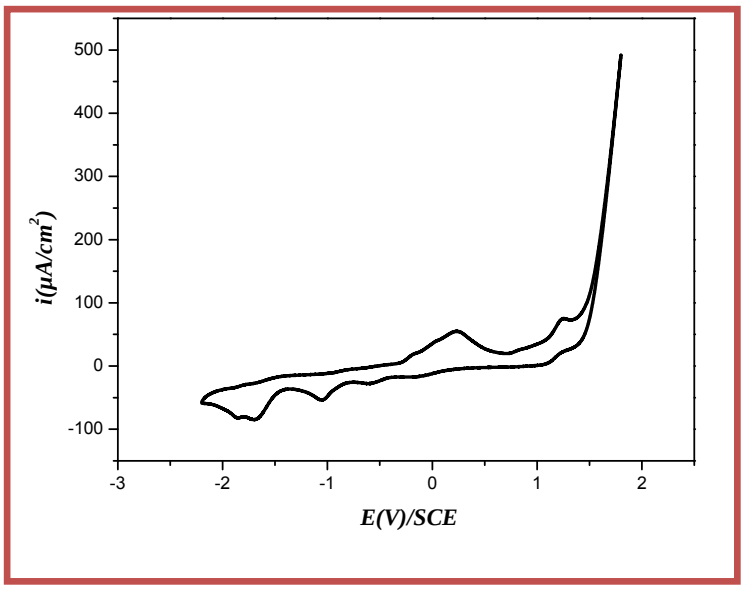


Figure III.9: Voltammogramme de complexe [Cu_2 L_2H_2O],H_2O et enregistré dans le DMSO + $TBAPF_4$ 0.1M, v=100mV/s.

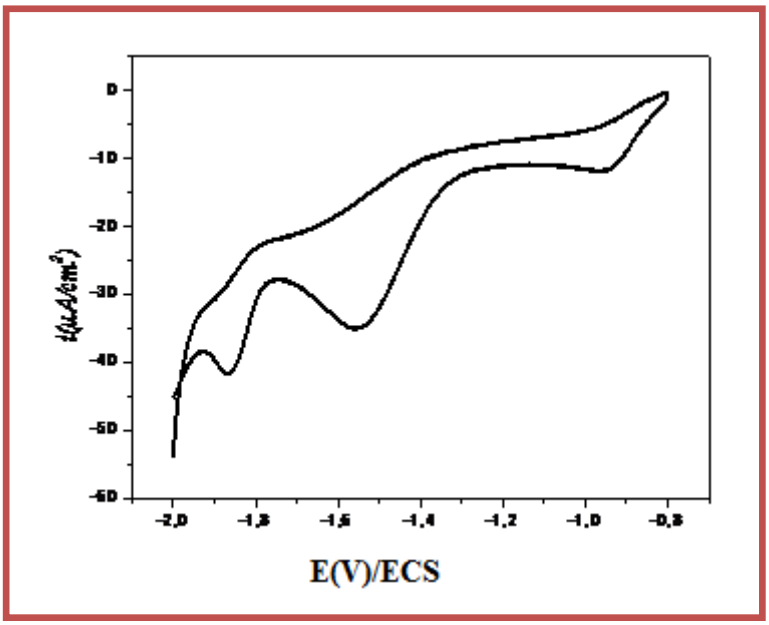


Figure III.10: Voltammogramme de complexe [Cu_2 L_2H_2O], H_2O enregistré entre -800 et -2000 mV/ECS, dans le DMSO + $TBAPF_4$ 0.1M, v=100mV/s.

Dans ce présent complexe, nous nous intéressons au couple redox de Cu(III)/Cu(II), et après avoir cerné le système redox du centre métallique Cu(II) figure (III.10), les voltamogrammes sont donnés dans la figure (III.11). Nous nous sommes amenés à

observer l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodique et cathodique en fonction des vitesses de balayage.

Les valeurs des paramètres électrochimiques caractéristiques du voltamogramme correspondant à l'oxydation et la réduction du couple Cu(III)/Cu(II) sont regroupées dans le tableau (III.2).

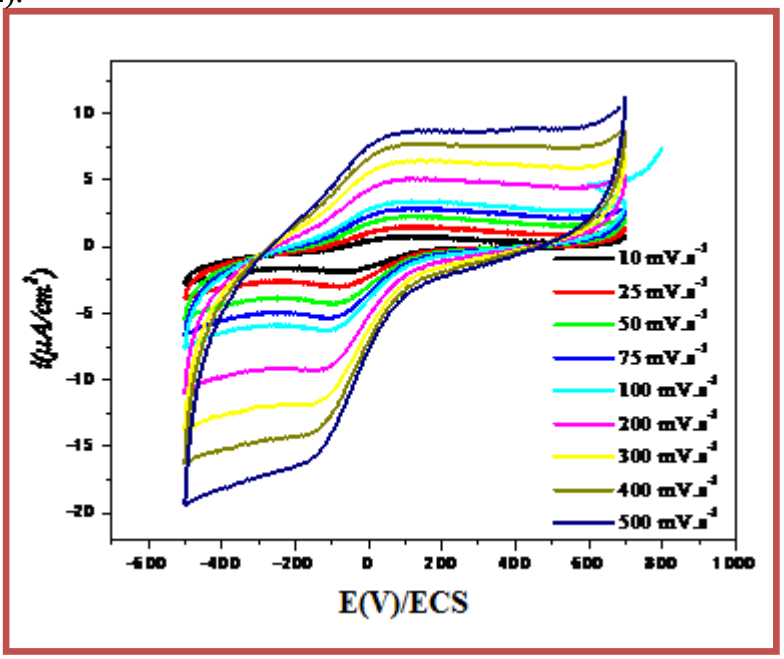


Figure III.11: Evolution des courants de pics du complexe de cuivre [Cu_2 L_2H_2O], H_2O en fonction de la vitesse de balayage pour le système Cu(III)/Cu(II).

Tableau III.2: Les principales grandeurs contrôlées par le système Cu(III)/Cu(II).

v(mV/s)	$v^{1/2}(mV/s)^{1/2}$	log(v)	Ipa (mA)	-Ipc (mA)	Epa (V/ECS)	-Epc (V/ECS)	| Epc-Epa|	Ipa/Ipc
10	3.16	1	1.16	1.96	104.38	62.41	166.79	0.59
25	5	1.39	2.16	3	95.02	81.43	176.45	0.7
50	7.07	1.69	3.28	4.52	80.68	95.48	176.16	0.7
75	8.66	1.87	4.26	6.08	75.71	106.02	181.73	0.7
100	10	2	5.17	7.3	73.07	119.48	192.55	0.7
200	14.14	2.30	8.22	10.9	71.02	139.39	210.41	0.7
300	17.32	2.47	10.42	14.31	70.15	143.18	213.33	0.7
400	20	2.60	11.98	16.35	57.85	155.76	213.61	0.7

Le tracé de Epa = f (log v) montre une droite de pente non nulle, ceci confirme que le processus est lent (Figure (III.12)).

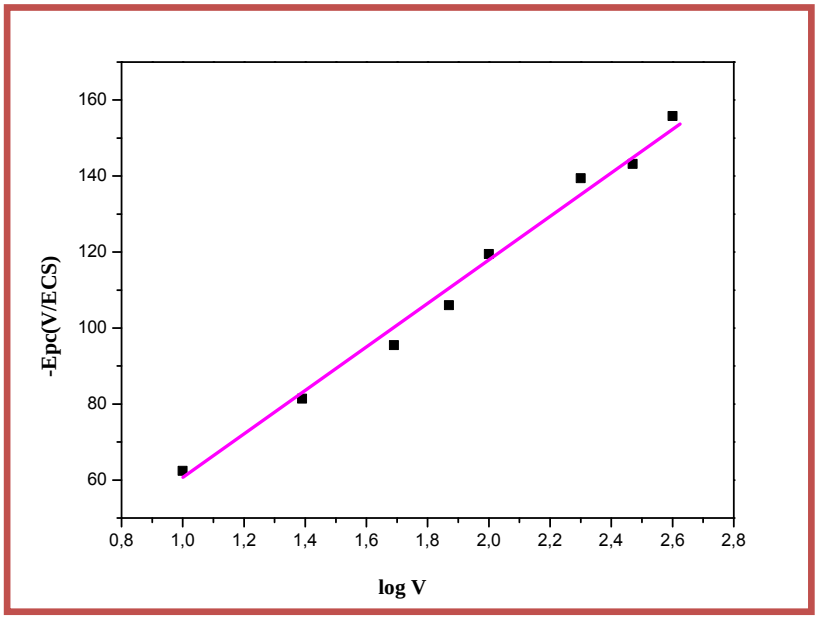


Figure III.12: Représentation graphique Ep=f (Logv), pour le complexe [Cu_2 L_2H_2O], H_2O.

La représentation graphique de la courbe Ipa = f ($v^{1/2}$) permet d'obtenir une droite qui passe par l'origine, ce qui nous permet de dire que le régime est purement diffusionnel.

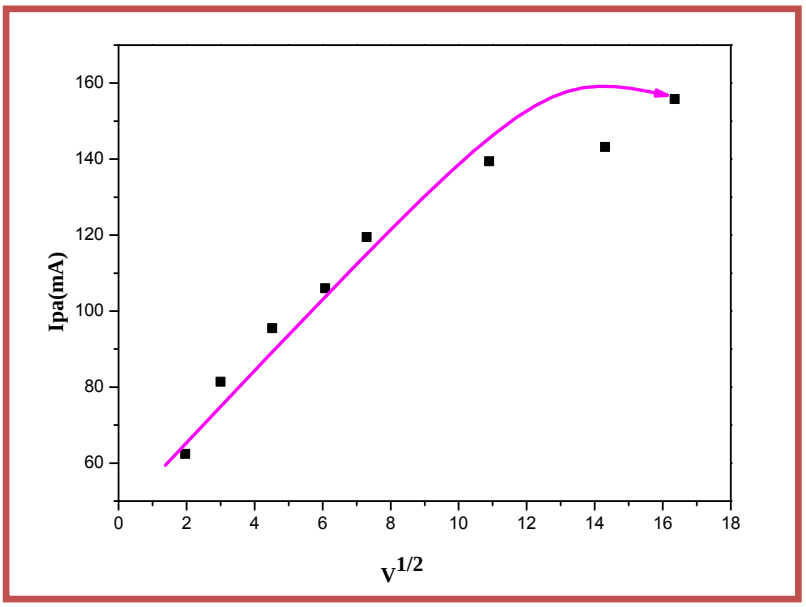


Figure III.13: Représentation graphique Ip=f ($v^{1/2}$), pour le complexe [Cu_2 L_2H_2O], H_2O.

Concernant les valeurs des différences de potentiels anodique et cathodique $|\Delta E| = |Epc - Epa|$, on voit qu'elles subissent une diminution en fonction de la vitesse de balayage de 400 mV/s ($|\Delta E|$ = 213.61 mV/ECS) jusqu'à 10 mV/s ($|\Delta E|$ = 166.79 mV/ECS), à partir de ces données, on remarque que ce système redox tend vers un système quasi réversible.

L'évolution des rapports des courants anodiques et cathodiques (Figure (III.14)), on note leur augmentation en fonction des vitesses de balayage pour par exemple le Ipa/Ipc : [10mV/s, (Ipa/Ipc =0,4), 400mV/s (Ipa/Ipc =0,53)]. Ce résultat satisfait la condition d'un système redox quasi-réversible.

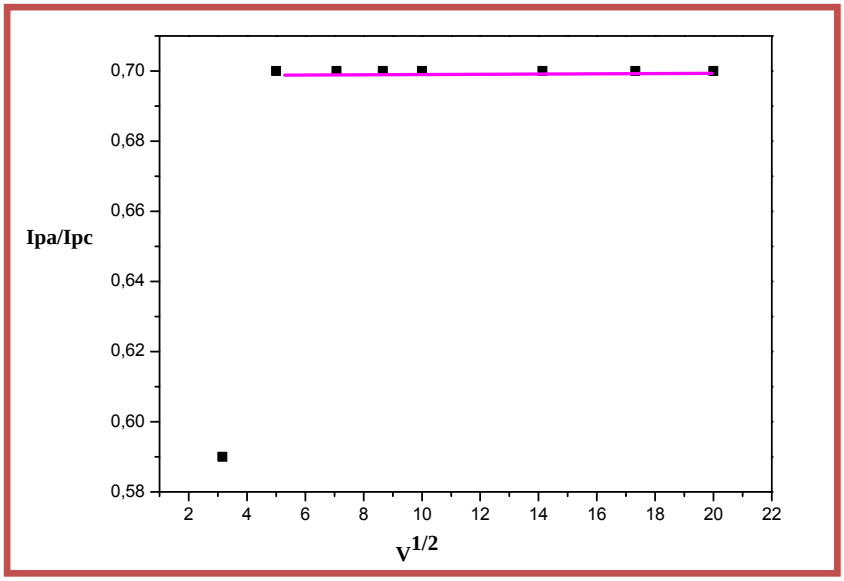


Figure III.14: Représentation graphique de la fonction Ipa/Ipc =f($v^{1/2}$) Pour le complexe [Cu_2 L_2H_2O],H_2O.

III.4. ETUDE PAR MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE

L'étude électrochimique, réalisée dans ce chapitre nous a permis d'étudier l'électrodéposition des complexes synthétisés sur l'ITO «Indium Tin Oxide », L'oxyde d'indium-étain pour voir la topographie et la morphologie des surfaces des dépôts à partir des images réalisées par microscope à force atomique (AFM) **[6,7]**.

La figure (III.15) présente des images AFM en 2D et en 3D de complexe de cuivre électrodéposé potentiostatiquement à la surface du substrat ITO, nous avons effectués des voltamogrammes pour 50 de cycles enregistrés sur une gamme de potentiel comprise entre +500 et-1800 mv.

Les deux images montrent que les dépôts ont une morphologie granulaire organisés en îlots avec la présence de quelques trous qui sont dues au dégagement des bulles d'hydrogène à la surface de l'électrode « ITO ».

Il faut noter que le complexe de nickel ne se dépose pas.

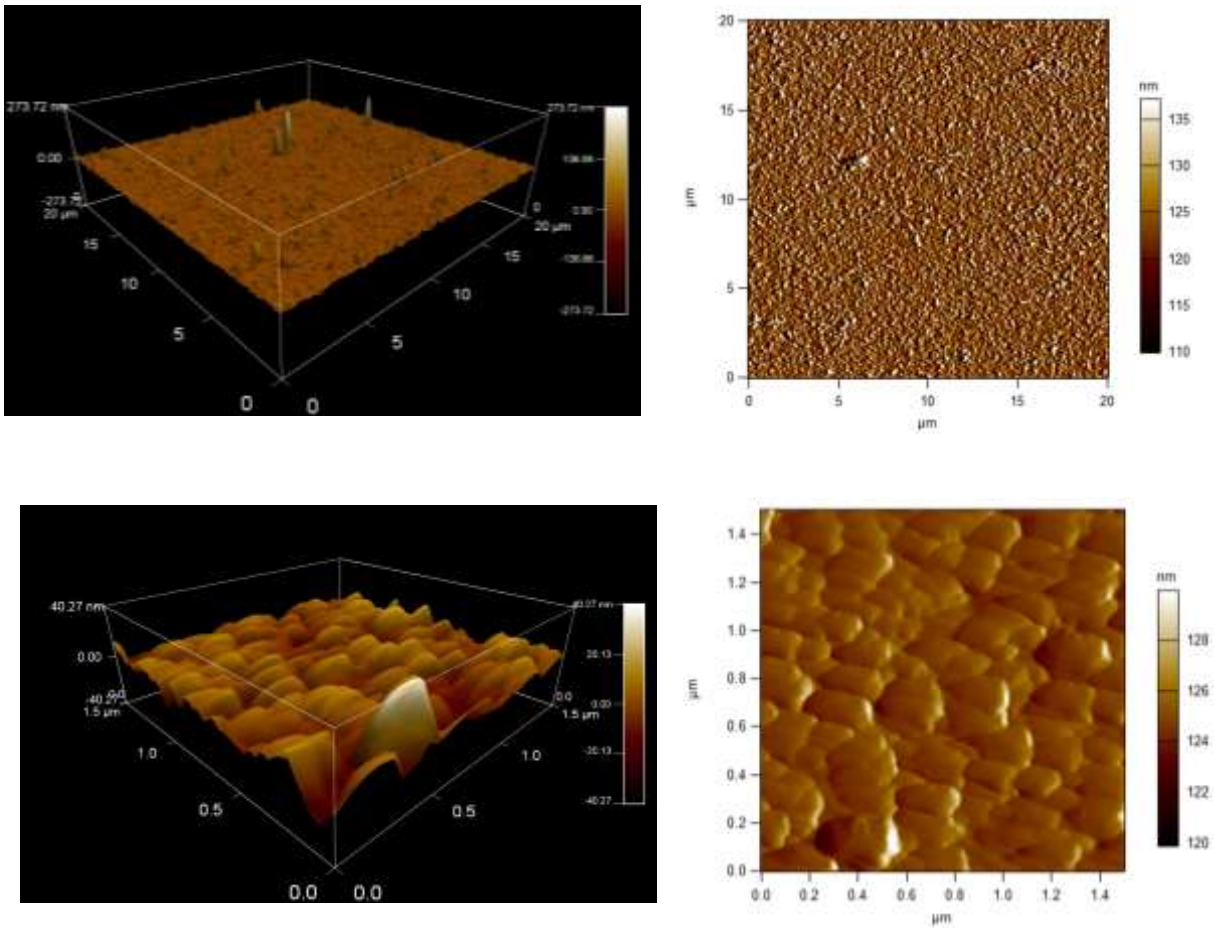


Figure III.15 : Image AFM en 3D(a) et en 2D(b) de la topographie des surfaces de dépôt de complexe de cuivre.

III.5. CONCLUSION

L'étude du comportement électrochimique du ligand $C_{18}H_{24}N_2O_6$ base de Schiff dérivé de DHA et de ses complexes par voltammétrie cyclique, présente des déplacements de potentiels des pics cathodiques et anodiques avec l'apparition de nouveaux pics pour le complexe mononucléaire de nickel et le complexe dimère de cuivre. Cette comparaison nous a permis de confirmer la réaction de complexation entre le cation métallique et les sites donneurs du ligand. Les observations menées par microscope à force atomique (AFM) pour le complexe de cuivre montrent que les dépôts ont une morphologie granulaire avec la présence de trous qui résultent de la réaction concurrente de dégagement d'hydrogène pour le complexe de cuivre.

Références

[1] B.Tremillon, Electrochimie analytique et réactions en solution Tome 2 Paris, Ed. Masson et Ci**, (1993)** 83.

[2] P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., 75(**1953**) 1190

[3] P. Mukherjee, M.G.B. Drew, A. Ghosh, Eur. J. Inorg. Chem. (**2008**) 3372.

[4] N.Raman, N. Kulandaisamy, A. S. Sundarma, K. J. Asubramaian. Tansition Métal Chemistry ; 26 (**2001**) 131-135.

[5] B. Sarkar, S. Konar, C.J. Gomez-Garcia, A. Ghosh, Inorg. Chem. 47 (**2008**) 11611.

[6] E. Barrera, M. P. Palomar, N. Batina, I. Gonzalez, J Electrochem. Soc. 147 (**2000**) 1787.

[7] N.M. Martyak, R. Seefeldt, Electrochim. Acta. 49 (**2004**) 4303.

Chapitre IV

ETUDE THEORIQUE DES COMPLEXES

IV.1. INTRODUCTION

La chimie assistée par ordinateur « Computational Chemistry » est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur; ses applications peuvent être de différentes natures, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique **[1]**.

L'utilisation des méthodes de chimie quantique **[2,3]** permet de déterminer la fonction d'onde de systèmes atomiques comme moléculaires, et ainsi prédire l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques. L'utilisation des méthodes théoriques pour l'obtention des modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « modélisation moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques, ainsi que des paramètres structuraux tels que les distances interatomiques et les angles de liaisons entre les différents atomes.

Ce chapitre est divisé en deux sections. Dans la première, nous présenterons brefs rappels des différents concepts et outils théorique que nous avons utilisé. La deuxième partie sera consacrée à une étude théorique des complexes.

PARTIE I: BREFS RAPPELS DES DIFFERENTS CONCEPTS ET OUTILS THEORIQUE UTILISE

IV.2. CHOIX DE LA METHODE DE CALCUL

Les méthodes Fonctionnelles de la Densité (**DFT**) **[4]** sont actuellement le meilleur choix pour les calculs de la structure électronique des complexes organométalliques. Ces méthodes ont montré leur efficacité pour le calcul des complexes de taille importante, comportant quelques centaines d'atomes. Ces méthodes donnent avec le temps des calculs relativement raisonnables et des résultats satisfaisants.

Il existe plusieurs logiciels de calculs dans la chimie quantique. Pour notre travail nous avons essentiellement utilisé le programme *Gaussian09* **[5]** et son interface graphique *GaussView*.

Gaussian est un logiciel utilisé par les chimistes, les ingénieurs chimistes, les biochimistes, les physiciens et d'autres chercheurs, permettant de faire des calculs de modélisation moléculaire basés sur les principes de la chimie quantique. A partir de la base des lois de la mécanique quantique, Gaussian prédit les énergies, les structures moléculaires, les fréquences de vibration, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires provenant de ces types de base de calcul.

Dans ce chapitre tous les calculs ont été réalisé a l'aide du programme *Gaussian09D* (D : *version développer en 2014 a l'université de Lyon-1 par le groupe de H. Chermette*), en utilisant la théorie fonctionnelle de la Densité (**DFT**) et les bases gaussiennes G6-311(d,p) et G6-31(d,p) et LANL2DZ. La fonctionnelle adoptée dans ce travail est la fonctionnelle hybride GD-B3lyp **[6]**. Les optimisations de géométrie sont réalisées en phase gazeuse.

IV.3. CONCEPTS CHIMIQUES ET INDICES DES REACTIVITE DERIVANT DE LA DFT

A. Potentiel d'ionisation I

C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un système. C'est-à-dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre (N électrons) au cation (N-1 électrons). **[7]**

$$I = -E_{HOMO}. \qquad \text{(IV-1)}$$

B. Affinité électronique A

C'est l'énergie gagné par système lorsqu'il capte un électron. C'est-à-dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion. **[7]**

$$A = -E_{LUMO}. \qquad \text{(IV-2)}$$

C. Dureté globale η

La dureté (hardness) absolue exprime la résistance d'un système au changement de son nombre d'électrons. **[8]**

$$\eta = -E_{HOMO} + E_{LUMO}/2. \qquad \text{(IV-3)}$$

D. Potentiel chimique Pc

Le Potentiel chimique électronique μ peut être calculés à partir des énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO. **[8]**

$$Pc = E_{HOMO} + E_{LUMO}/2. \qquad \text{(IV-4)}$$

E. Indice d'électrophilicité globale ω

L'indice d'électrophilicité globale ω est lié au potentiel chimique μ par la relation suivante **[8]** :

$$\omega = \mu^2/\eta 2 \qquad \text{(IV-5)}$$

Cet indice exprime la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire. On note que cet indice d'électrophilicité a été utilisé pour classer une série de réactifs intervenant dans les réactions de substitution électrophilique.

PARTIE II : ETUDE THEORIQUE DES COMPLEXES

Afin d'étudier les deux complexes théoriquement, nous sommes basés sur la méthode DFT, en utilisant les deux bases suivantes : 6-31G et 6-311G.

IV.4. RESULTATS ET DISCUSSION

IV.4.1. DISTANCES ET ANGLES

Les structures optimisées sont présentées dans la figure (IV.1), et les distances de liaison et les angles sont groupés dans le tableau (IV.1).

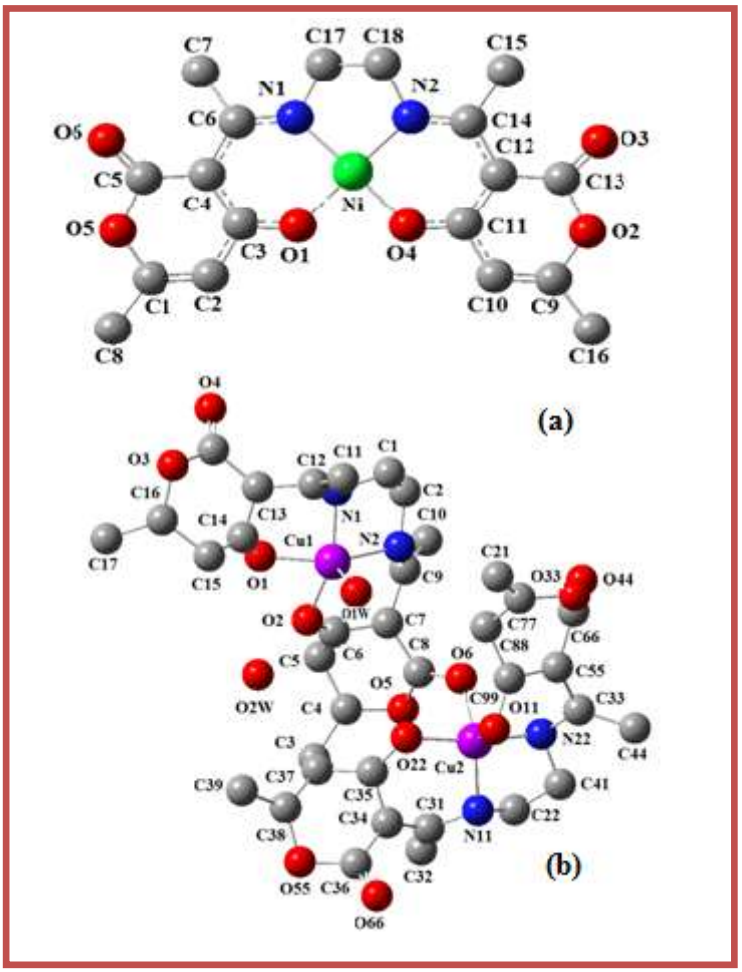


Figure IV.1: Géométrie optimisée du complexe [Ni $(dha)_2$ en] (a) et [Cu_2 L_2H_2O],H_2O (b) .

La géométrie moléculaire optimisée de complexe de nickel est une géométrie plan carrée, la coordination entre le centre métallique et le ligand est effectué a travers deux atomes d'oxygène phénoxo O_1 et O_4 et deux atomes d'azotes imino N_1 et N_2, les distances calculées avec la base 6-311G sont en bon accord avec les distances expérimentales, la différence entre les valeurs théoriques et expérimentales est de 0.014- 0.034 Å, les distances Ni-O et Ni-N sont 1.853 et 1.888 Å respectivement, ces valeurs sont comparable avec les valeurs obtenus expérimentalement 1.832- 1.839 Å et 1.854 Å respectivement.

Le dimère de cuivre est caractérisé par une unité asymétrique qui contient une molécule de complexe et une molécule d'H_2O, la structure montre que les deux atomes cuivriques sont en coordination « 4+1 » de type pyramidale a base carré, d'où le plan de base est occupé par deux atomes d'oxygène phynoxo O_1 et O_2, et deux atomes d'azotes imino N_1 et N_2 de ligand, la position axial de Cu_1 est liée par l'oxygène de la molécule d'H_2O, alors que Cu_2 est liée par l'oxygène O_6 de pyrone. L'écart entre les distances théoriques et expérimentales est de 0.034- 0.102 Å. Les distances Cu-O et Cu-N sont 1.982- 2.011 Å et 1.975-1.990 Å respectivement.

Les angles théoriques ligand-métal-ligand pour les deux complexes sont semblables avec les angles obtenus par DRX, avec une déviation de 0.1° a 1.85° pour le complexe [Ni $(dha)_2$ en], et de 0.35° a 5.25° pour le complexe[Cu_2 L_2H_2O],H_2O.

Tableau IV.1: Principales caractéristiques calculées pour [Ni $(dha)_2$ en] et [Cu_2 L_2H_2O], H_2O.

[Ni $(dha)_2$ en]			
La distance (A°)	**GD- B3Lyp/ 6-311G(d,p)**	**Expérimentale**	**GD- B3Lyp/ 6-31G(d,p)**
Ni-O1	1.853	1.832	1.856
Ni-O4	1.853	1.839	1.856
Ni-N1	1.888	1.854	1.890
Ni-N2	1.888	1.851	1.890
Angle(°)			
O4-Ni-O1	86.75	84.90	86.58
N2-Ni-N1	89.24	89.33	89.32
O1-Ni-N2	92.02	93.17	92.06
O4-Ni-N1	92.02	92.64	92.66

[Cu_2 L_2H_2O],H_2O			
Cu1—O1	1.990	1.914	1.998
Cu1—O2	1.979	1.903	2.005
Cu1—N1	1.994	1.936	2.011
Cu1—N2	2.011	1.931	2.020
Cu2—O11	1.987	1.910	1.975
Cu2—O22	1.975	1.910	1.987
Cu2—N11	1.982	1.948	2.011
Cu2—N22	1.988	1.930	2.011
Angle(°)			
O1—Cu1—N1	88.70	91.83	88.03
O1—Cu1—N2	174.94	176.97	173.80
O2—Cu1—N1	173.47	170.68	171.86
N2—Cu1—N1	87.60	88.01	87.07
O2—Cu1—O1	94.10	88.85	95.61
O2—Cu1—N2	88.70	91.80	88.07
O22—Cu2—O11	91.05	88.08	90.00
O22—Cu2—N22	174.94	177.30	173.80
O11—Cu2—N22	104.70	92.63	98.04
O22—Cu2—N11	88.08	91.94	89.23
O11—Cu2—N11	173.47	177.48	166.37
N22—Cu2—N11	87.12	87.47	87.39

IV.4.2. Interprétation comparative

Le calcul d'erreur dû à l'écart entre la valeur théorique et celle expérimentale permettra de trancher laquelle de ces deux bases est la plus adéquate à la détermination des paramètres géométrique. Afin de déterminer le meilleur base de calcul en comparant nos résultats avec l'expérience.

Ce calcul d'erreur se fait en utilisant la formule ci-dessous:

$$\Delta = \frac{\left|\mathrm{Val}_{\mathrm{exp}} - \mathrm{Val}_{\mathrm{théo}}\right|}{\mathrm{Val}_{\mathrm{exp}}}$$

Nous représentons dans le Tableau (IV.2) les valeurs du calcul des erreurs relatives produites par l'utilisation des bases 6-31G et 6-311G.

Tableau IV.2: Erreur relative (Δ) en %.

La distance (A°)	% d'erreur 6-311G(d,p)	% d'erreur 6-31G(d,p)
	[Ni (dha)$_2$ en]	
Ni-O1	0.011	0.012
Ni-O4	0.007	0.009
Ni-N1	0.018	0.019
Ni-N2	0.019	0.021
	Angle(°)	
O4-Ni-O1	0.021	0.019
N2-Ni-N1	0.001	0.000
O1-Ni-N2	0.012	0.011
O4-Ni-N1	0.006	0.000
	[Cu$_2$ L$_2$H$_2$O], H$_2$O	
Cu1—O1	0.039	0.043
Cu1—O2	0.039	0.053
Cu1—N1	0.029	0.038
Cu1—N2	0.041	0.046
Cu2—O11	0.040	0.034
Cu2—O22	0.034	0.040
Cu2—N11	0.017	0.034
Cu2—N22	0.030	0.041
	Angle(°)	
O1—Cu1—N1	0.034	0.041
O1—Cu1—N2	0.011	0.017
O2—Cu1—N1	0.016	0.006
N2—Cu1—N1	0.004	0.010
O2—Cu1—O1	0.059	0.076
O2—Cu1—N2	0.033	0.040
O22—Cu2—O11	0.033	0.021
O22—Cu2—N22	0.013	0.019
O11—Cu2—N22	0.130	0.058
O22—Cu2—N11	0.041	0.029
O11—Cu2—N11	0.022	0.062
N22—Cu2—N11	0.004	0.000

Les résultats du tableau (IV.2) conduisent aux déductions suivantes :

L'intervalle d'erreur relative ne dépasse pas 0.130 % dans le cas de la base 6-311G et 0.76 % pour la base 6-31G. On peut facilement conclure qu'il n'y a pas de différence

notable. A ce stade, on ne peut pas trancher sur la meilleure d'entre elles. Ceci nous conduit à poursuivre le reste du travail en utilisant un de ces bases.

IV.5. SPECTRE INFRAROUGE

D' après le calcul des fréquences calculées au moyen de la méthode DFT pour les complexes de nickel et de cuivre optimisées par le couple fonctionnelle / base: GD-B3Lyp/ LanL2DZ, les spectres de vibrations sont tracés dans le domaine 0 - 4000 cm^{-1} figures (IV.2s et IV.3). Les principales bandes de vibration sont présentées dans le tableau (IV.3) ci-après. Les vibrations choisies dans ce tableau sont les plus importantes, ce sont les vibrations d'élongation des groupements fonctionnels présents au sein des structures.

En ce qui concerne l'absence de la bande due à la vibration du groupement hydroxyle (OH) qui est présente dans le spectre expérimental pour le complexe de nickel est de fait que les fréquences théoriques sont calculées pour une seule molécule en phase gazeuse. Alors que cette bande apparaisse à 3432 cm^{-1} liée à la présence des molécules d'eaux dans la structure de complexe de cuivre, les bandes caractéristiques à 1701 et 1694 cm^{-1} sont attribués aux vibrations du C=O (carbonyle d'acétyle) pour les complexes [Ni $(dha)_2$ en] et [Cu_2 L_2H_2O],H_2O respectivement **[9-11]**, les vibrations C-O (phénolique) apparaissent à 1256 et 1215 cm^{-1} pour le complexe de Nickel et de Cuivre respectivement **[12,13]**.

Tableau IV. 3: valeurs des bandes calculées pour [Ni $(dha)_2$ en] et [Cu_2 L_2H_2O],H_2O.

	[Ni $(dha)_2$ en]		**[Cu_2 L_2H_2O],H_2O**	
ν (cm^{-1})	Expérimentale	GD- B3Lyp/ LanL2DZ	Expérimentale	GD- B3Lyp/ LanL2DZ
νO-H	3421	-	3435	3432
νC=O	1700	1701	1691	1694
νC=N	1560	1597	1378	1385
νC-O	1226	1256	1226	1215
νM-N	694	690	625	639
νM-O	594	591	567	577

La coordination entre le ligand et l'atome métallique est illustrée par l'apparition des bandes au voisinage de 690 et 639 cm^{-1} pour νM-N et 591 et 577 pour νM-O pour les espèces [Ni $(dha)_2$ en] et [Cu_2 L_2H_2O],H_2O respectivement **[14,15]**.

Les valeurs obtenues expérimentalement sont comparables avec les valeurs calculées, la petite différence est due aux interactions entre les molécules.

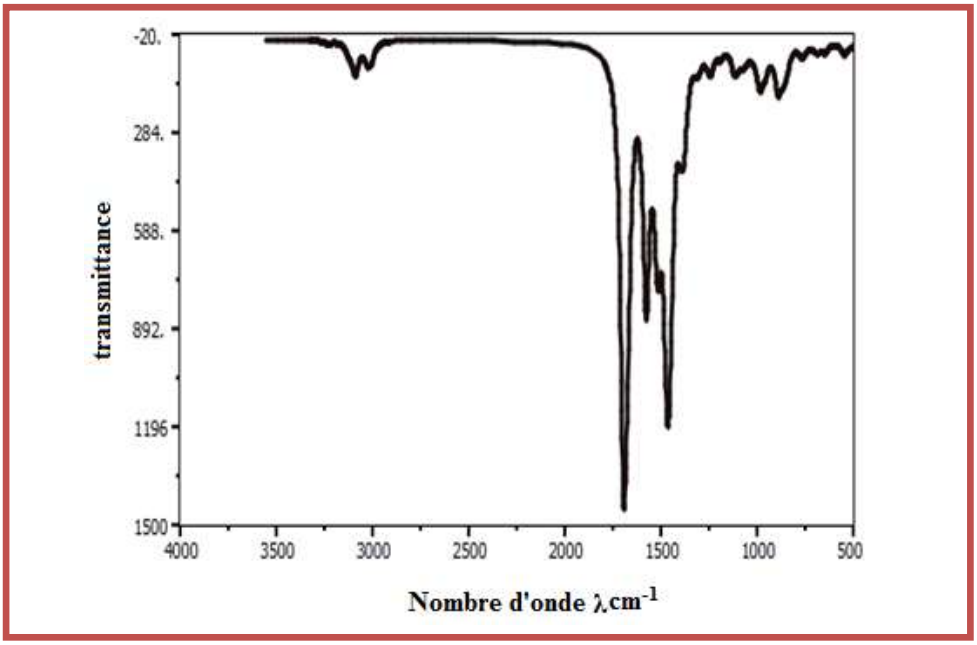


Figure IV.2: Spectre théorique de vibration de [Ni $(dha)_2$ en].

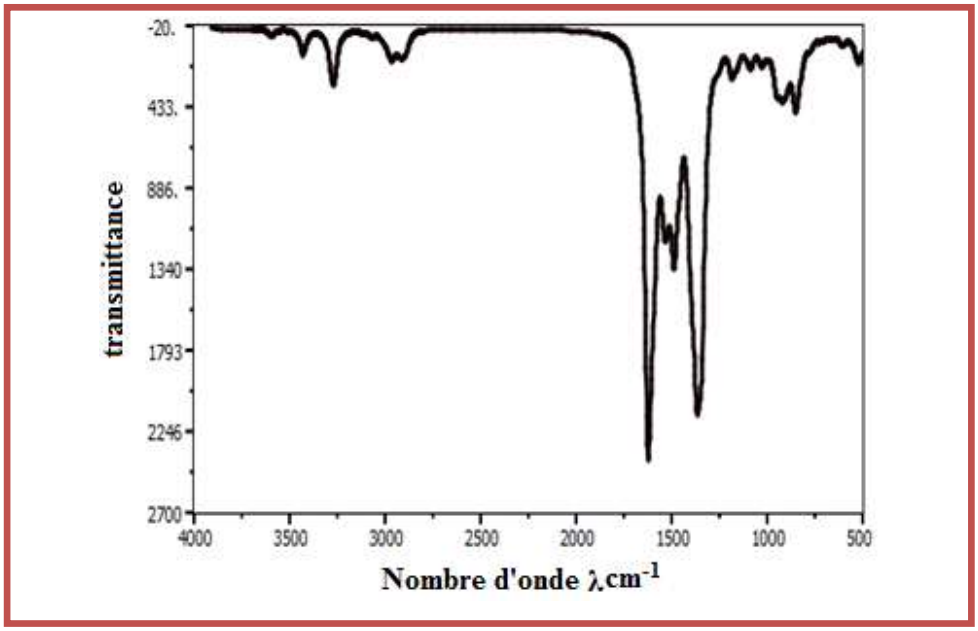


Figure IV.3: Spectre théorique de vibration de [Cu_2 L_2H_2O], H_2O.

IV.6. SPECTRE ELECTRONIQUE

Les transitions électroniques résultant de l'absorption de la lumière visible ou UV sont dites "Verticales" car la molécule n'a pas le temps de changer de géométrie entre l'état fondamental (relaxé) et l'état électronique excité (non relaxé). L'énergie des quanta ($\Delta E = h\nu = hc/\lambda$) dépend de la nature des molécules (fonctions, type de liaisons, type d'atomes, des substituant).

Les transferts de charge se font généralement du métal vers le ligand (MLCT, Metal to Ligand Charge Transfert), ou du ligand vers un autre ligand (LLCT, Ligand to Ligand Transfert de Charge). Il peut également se former d'autres états excités, centrés sur le ligand (LC, Ligand Centered), ou transition π-π^* et encore centrés sur le métal (MC, Metal centered), ou transition d-d.

Des calculs en TD-DFT (time-dependent density functional theory) ont été effectués sur les complexes monométalliques, dans le but de déterminer la nature des transitions électroniques et l'influence des substituant sur les propriétés optiques. Les spectres simulés UV-visible des deux complexes, ont été calculés. Comme montré sur la figure (IV.4) et le tableau (IV.4).

Le complexe de nickel se caractérise par la présence de trois bandes d'absorption qui présentent un bon accord avec les résultats expérimentaux, dont la longueur d'onde trouvé vers 350 nm correspond à la transition entre un mélange de l'orbitale d(M) et de l'orbitale π(L) vers l'orbitale π^*(L), c'est une transition électronique HOMO→LUMO à force d'oscillateur (f = 0.045), une deuxième bande calculée à 310 nm est attribuée a l'excitation HOMO-1 → LUMO +2 qui sont principalement des transitions n → π^*. La troisième bande calculée à 278 nm est dues aux phénomènes de transfert de charge ligand-métal de la HOMO-3→ LUMO.

Pour le complexe de cuivre, la plus faible énergie d'absorption est trouvée à 562 nm représente la transition HOMO→ LUMO+1, cette transition correspond au transfert d →d. L'absorption électronique calculée à 378 nm et à force d'oscillateur (f = 0.0012) est due à la transition HOMO→ LUMO, l'absorption est attribuée au transfert de charge de l'orbitale d Cu_1 au π ligand. Cependant, la bande remarquée a 312 nm de transition HOMO-3→ LUMO+2 est une bande caractéristique de transferts de charge intra-ligand n→π^*. Alors que la dernière énergie calculée à 260 nm montre $\pi \rightarrow \pi^*$ transfert d'HOMO-1 vers LUMO+5.

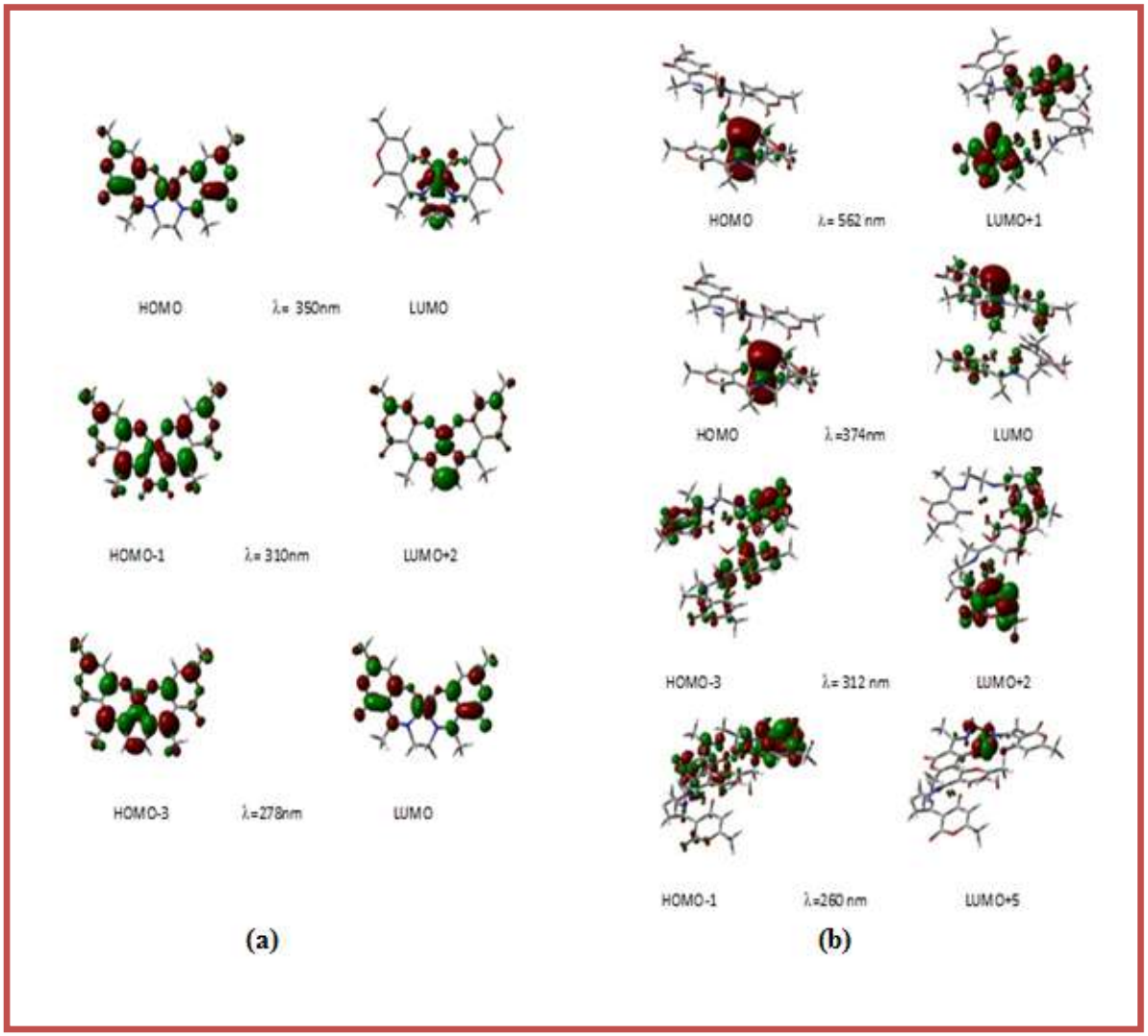


Figure IV.4: principales orbitales de départ et d'arrivée des transitions du spectre [Ni $(dha)_2$ en] et $[Cu_2 L_2H_2O],H_2O$.

Tableau IV.4 : Les longueurs d'ondes calculées λ_{Th} et expérimentaux λ_{Th}, et la force de l'oscillateur pour [Ni $(dha)_2$ en] et $[Cu_2 L_2H_2O],H_2O$.

	[Ni $(dha)_2$ en]			**$[Cu_2 L_2H_2O],H_2O$**		
	λ_{Th}	f	λ_{exp}	λ_{Th}	F	λ_{exp}
Bande 1	278	0.014	281	260	0.0015	260
Bande 2	310	0.001	310	312	0.033	312
Bande 3	350	0.046	370	374	0.0012	374
Bande 4	-	-		562	0.0003	568SS

IV.7. LES ORBITALES MOLECULAIRES FRONTIERES (FMOs)

Les orbitales frontières jouent un rôle très important pour la détermination de la façon de formation de l'état de transition entre les molécules. Ainsi pour indiquer la réactivité chimique et la stabilité dune molécule. Thermodynamiquement une molécule est dite stable, si l'écart énergétique significatif sépare les orbitales moléculaires (OM) occupées, qui sont généralement liantes et /ou non liantes, des OM vacantes qui sont généralement anti-liantes. **[16]** Cette situation générale est schématisée sur la figure (IV.6).

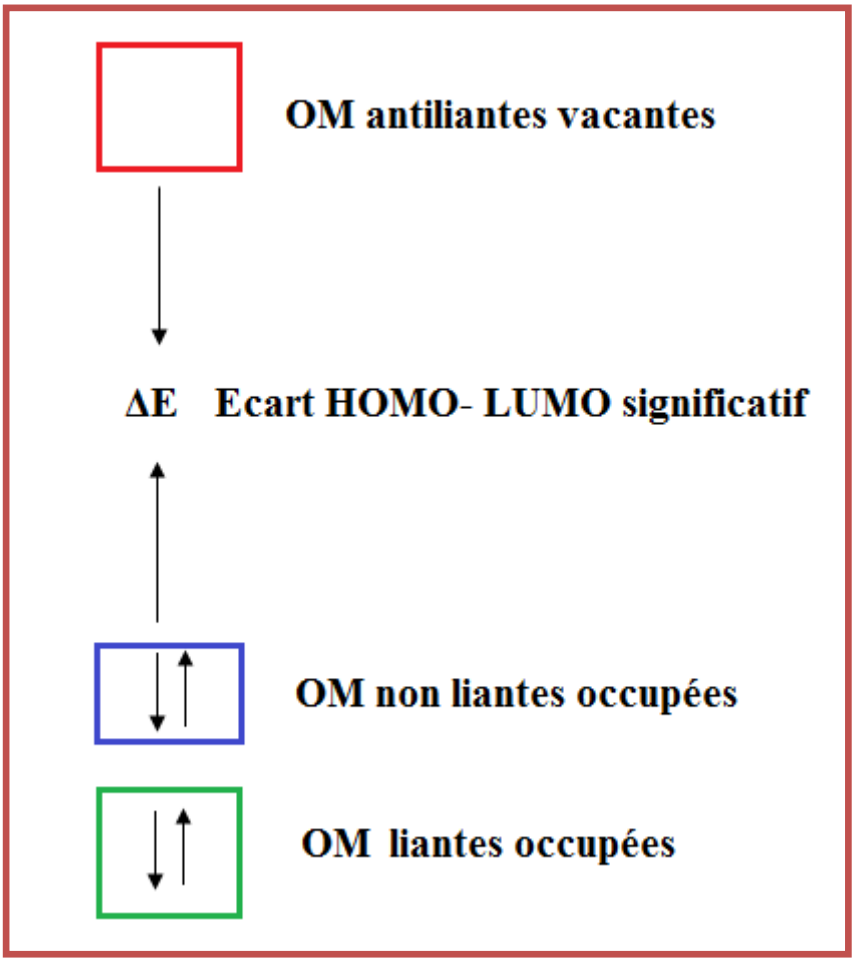


Figure IV.5: Schéma orbitalaire simplifié d'une molécule stable.

La représentation de la carte d'isodensité de l'orbitale moléculaire HOMO et LUMO figure (IV.6) d'où les charges positives et négatives sont représentées en bleu et rouge respectivement.

Pour le complexe de nickel, l'orbitale moléculaire haute occupée HOMO est condensée sur les atomes N_1, N_2, O_1, O_4, ainsi l'attaque d'un métal se fait en préférence au niveau de ces atomes. La LUMO, orbitale vacante est centré sur les atomes de ligand. Le grand écart énergétique HOMO-LUMO (ΔE= 4.22 eV) tableau (IV.5) montre une bonne stabilité de ce composé.

L'écart énergétique HOMO-LUMO pour le complexe de cuivre est de 0.47 eV. La valeur est très petite et l'interaction est plus forte. Cela est justifier expérimentalement par la réduction successive de Cu(II) en Cu(I) et Cu(I) en Cu(0) a cause de l'instabilité de Cu(I).

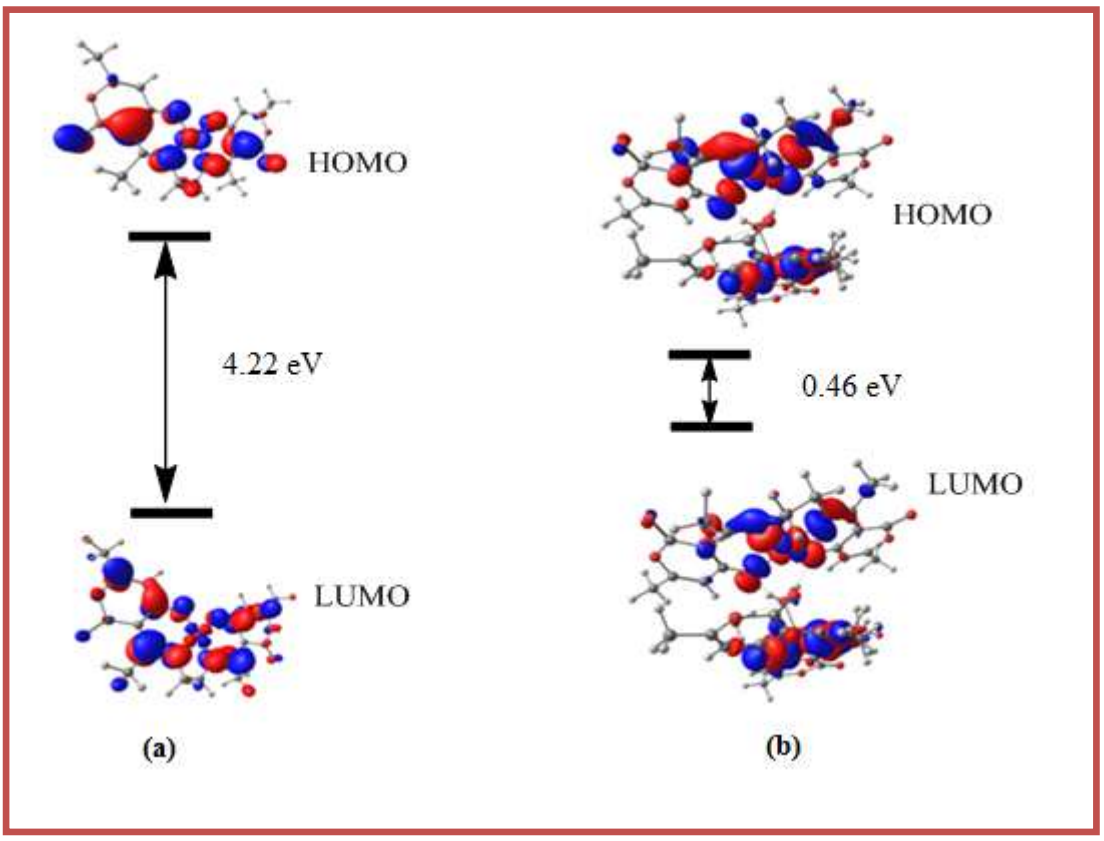


Figure IV.6: Les orbitales moléculaires HOMO et LUMO de(a) [Ni $(dha)_2$ en] et (b) [Cu_2 L_2H_2O],H_2O.

Tableau IV. 5 : Énergie des orbitales frontières (eV) pour les deux complexes au niveau théorique B3LYP/6-311 G

	[Ni (dha)$_2$ en]	[Cu$_2$ L$_2$H$_2$O],H$_2$O
E_{HOMO} (eV)	-6.13	- 4.45
E_{LUMO} (eV)	- 1.91	- 3.98
E_{gap} (eV)	4.22	0.47

IV.8. LES INDICES DE REACTIVITE

La dureté chimique (η) est associée à la stabilité et la réactivité d'un système chimique. Sur la base des orbitales moléculaires frontières, la dureté chimique correspond à l'écart entre la plus haute orbitale moléculaire occupée et la plus basse inoccupée. Chimiquement, la dureté a été donnée par l'équation (IV-3), plus l'écart énergétique HOMO-LUMO est grand, plus la moléculaire est stable ou moins réactive **[17-19].** Les valeurs de la dureté chimique calculées pour les deux complexes Tableau**(**IV.6) indiquent que le complexe [Ni (dha)$_2$ en] est le plus dur.

Le potentiel chimique électronique (μ) est défini comme le négatif de l'électronégativité d'une molécule **[20]**, d'après le Tableau **(**IV.6), la tendance dans le potentiel chimique électronique est $Cu_2L_2(H_20)_2$ > NiL.

L'indice d'électrophilicité (ω) est donné par l'équation (IV-5), il s'agit d'une mesure de la stabilisation de l'énergie après qu'un système accepte une charge électronique supplémentaire d'une autre espèce **[21,22]**, la valeur d'électrophilicité pour le complexe [Cu$_2$ L$_2$H$_2$O],H$_2$O est la plus grande est qualifient ce système comme un acide de Lewis fort.

Le moment dipolaire est une mesure de polarité d'une molécule, les valeurs (D) pour les complexes NiL et CuL$_2$.2H$_2$O sont 0.718 et 2.039 D respectivement, plus la valeur est grand, plus l'interaction dipôle-dipôle entre le ligand et le centre métallique est grand **[23]**. Les valeurs de moment dipolaire calculées pour les deux complexes Tableau **(**IV.6) indiquent que les interactions pour le complexe de cuivre sont plus fortes.

Tableau IV.6 : l'énergie HOMO, l'énergie LUMO, le potentiel d'ionisation(I), l'affinité électronique (A), la dureté globale (η), le potentiel chimique (μ) et l'électrophilicité (ω) de [Ni $(dha)_2$ en] et [Cu_2 L_2H_2O],H_2O.

	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	I (eV)	A(eV)	η(eV)	μ(eV)	ω	(D)
NiL	- 6.13	- 1.91	6.13	1.91	2.11	- 4.02	3.82	0.718
[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O	- 4.45	- 3.98	4.45	3.98	0.23	- 4.12	36.90	2.039

IV.9. CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons présenté des études théoriques sur les complexes [Ni $(dha)_2$ en] et [Cu_2 $(dha)_4$ en$(H_20)_2$]. Nous retrouvons que la comparaison entre les différents paramètres géométriques notamment les distances et les angles, nous permettons de conclure que les résultats de l'étude théorique sont en bon accord avec l'expérience.

A partir des spectres IR, on peut dire que les valeurs obtenues expérimentalement sont comparables avec les valeurs calculées, et que la petite différence c'est que les fréquences théoriques sont calculées pour une seule molécule en phase gazeuse. Ainsi que les transitions électroniques principales pour les spectres électroniques théoriques présentent un bon accord avec les résultats expérimentaux.

D'après le calcule des indices de réactivité on conclut que le complexe de nickel est plus stable que le complexe de cuivre, et que ce dernier qualifient comme un acide de Lewis fort.

Références

[1] J.P.Doucet, J. Weber, « Computer-aided molecular design: Theory and applications», Academic Press, London. (**1996)** 266.

[2] P. M. Boerrigter, G. te Velde, E. J. Baerends; Int. J. Quantum Chem, 33 (**1988**) 87.

[3] G. T.Velde, E. J. Baerends, J. Comput. Phys, 99 (**1992**) 84.

[4] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (**1965**) A1133-A1138.

[5] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A.n Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian Inc, Wallingford, CT, (**2009**).

[6] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg; J. Chem. Phys, (**2010).**

[7] T.A. Koopmans ; Physical, (**1993**) 104- 113.

[8] R. J. Parr, L. V. Szentpaly, S. Liu ; J. Am. Chem. Soc, 121 (**1999**) 1922-1924.

[9] N. Batra, J. Devi, J. Chem. Pharm. Res, 2 (**2015**) 183-189.

[10] N. SK. Agrawal, DR. Tuflani, R. Gupta, SK. Hajela, Inorg. Chim. Acta 129(**1987**) 257- 259.

[11] O.Carugo, C.B.Castellani, M.Rizzi, Polyhedron, 9 (**1990**) 2061-2069.

[12] A. Djedouani, A. Bendaâs, S. Bouacida, A. Beghidja, T. Douadi, Acta Cryst. E 62 (**2006**) m133- m135.

[13] R. G. Pearson, P. A. Stroudsberg, Dowden, Hutchinson Aand Ross, (**1973)**.

[14] G. Battaini, E. Monzani, L. Casella, L. Santagostini, R. Pagliarin, J. Biol. Inorg. Chem, 5 (**2000**) 262-268

[15] D.M. Fouad, A. Bayoumi, M. A. El-Gahami, S. A. Ibrahim, A. M. Hammam, Natural Science 2 (**2010**) 817-827.

[16] Y. Jean, F.Volatron, Les Orbitales Moléculaires en Chimie; McGraw-Hill: Paris

(**1991**).

[17] P.Geerlings, F. De Proft **,** W. Langrnaeker; Chem. Rev, 103 (**2003)** 1793-1874.

[18] D. Manna, K. T. Ghanty ; Phys. Chem, 14 (**2012)** 11060-11069.

[19] P. K. Chattaraj, B. Maiti; J.Am, Chem. Soc, 125 (**2003)** 2705-2710.

[20] R. G. Pearson, Acc. Chem. Res, 26 (**1993)** 250-255.

[21] R. G. Parr, L. Szentpaly, S. Liu; Am. Chem. Soc, 121 (**1999**) 1922-1924.

[22] T. Koopmans, Physica, 1 (**1933**) 104-113.

[23] P.K. Chattaraj, B. Maiti, J. Am. Chem. Soc. 125 (**2003**) 2705–2710.

Chapitre V

ETUDE CATALYTIQUE

V.1. INTRODUCTION

La chimie biomimétique est une méthode d'investigation scientifique qui consiste à imiter les lois de la nature pour créer de nouveaux composés synthétiques. A la frontière entre la chimie et la biologie, l'information peut circuler dans les deux sens. L'information chimique des systèmes biologique nous aide à comprendre comment ces derniers fonctionnent et fournit également un grand nombre d'outils nécessaires pour explorer et comprendre la biologie en général. Cependant, la chimie biomimétique est un autre aspect, dans lequel l'information de la biologie rejoint la chimie, cela inspire une nouvelle chimie basée sur les principes utilisés par la nature.

La chimie biomimétique s'est développée pour mimer les processus bio-organiques chez les enzymes naturels et comprendre leurs mécanismes d'action. Le développement des catalyseurs biomimétiques demande une très bonne compréhension des systèmes biologique, où la coordination est primordiale pour la sélectivité des réactions, et où la présence d'un co-substrat permet l'apport des électrons nécessaires à l'activation de l'oxygène. Cette chimie, transpose surtout des réactions enzymatiques à la chimie organique de synthèse, elle consiste également à étudier les systèmes biologiques et à comprendre les processus mis en œuvre (structures / mécanismes) à l'échelle moléculaire ou atomique.

L'objectif de notre travail est la recherche et la découverte de nouveaux catalyseurs pour une réaction organique connue. Dans ce chapitre nous voulons examiner les propriétés catalytiques des complexes préparés *in-situ* à base de ligands bases de Schiff dérivés de l'acide déhydroacetique avec des sels métalliques dans la réaction d'oxydation du catéchol en *o*-quinone avec le dioxygène dans des conditions douces.

PARTIE I : QUELQUES THEORIE SUR L'ETUDE CATECHOLASE.

V.2. DEFINITIONS ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

V.2.1. DEFINITION DU CATECHOL

Le catéchol est une substance organique se trouve dans les plantes telle que les feuilles, les fruits, les fleurs et les tubercules **[1]**. Il peut être libéré dans l'environnement, mais ce n'est pas un polluant environnemental.

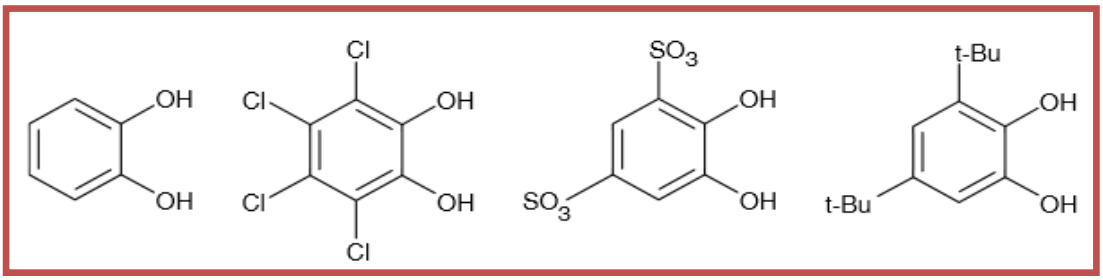


Figure V.1 : Structure chimique du catéchol et ses dérivés.

V.2.2. DEFINITION DE LA QUINONE

Egalement nommé benzoquinone de formule $C_6H_4O_2$, est un membre d'une classe de composés organiques cycliques contenant au moins deux groupements carbonyle (>C = O) soit adjacents en position 'ortho' ou séparés en position 'para' dans un cycle insaturé à six chaînons **[2,3]**.

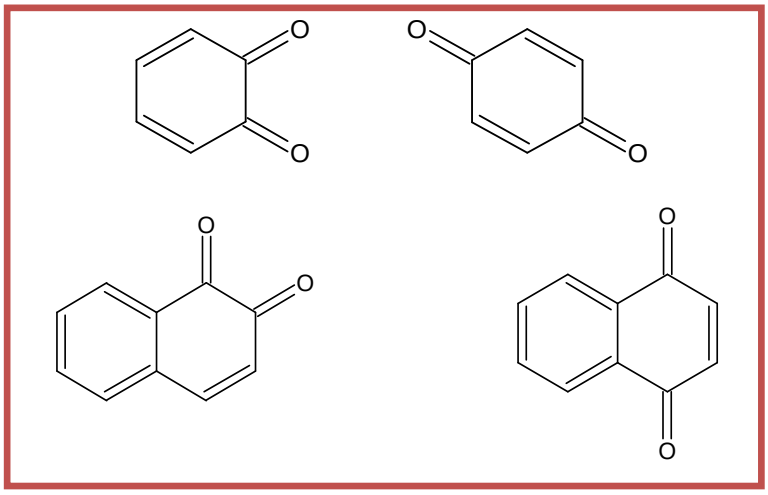


Figure V.2 : Structure chimique de quelques dérivés de la quinone.

Les o-quinones sont des réactifs très forts où ils subissent une auto-polymérisation menant à la formation d'un colorant polyphénolique brun**[4]** connu sous le nom de la mélanine qui joue un rôle dans la prévention des dommages d'organismes vivants par absorption de la lumière UV **[5,6]**.

V.2.3. PROPRIETES DES ENZYMES

Les enzymes sont des macromolécules de nature protéique. Elles jouent le rôle de catalyseurs biologiques qui ont la capacité d'accélérer les réactions chimiques dans les cellules vivantes sans être transformées.-Parmi les propriétés des enzymes **[7]** :

- ✓ **L'efficacité** : les enzymes accélèrent les réactions biochimiques en diminuant leur énergie d'activation et ne sont pas consommées au cours de la réaction, elles sont actives en faibles concentrations. Les réactions catalysées par des enzymes sont 106 à 1012 fois plus rapides que les réactions non catalysées.
- ✓ **Spécificité** : Les enzymes présentent une spécificité pour leur substrat et pour la réaction qu'elles catalysent.
- ✓ **Site actif** : le grand pouvoir catalytique des enzymes vient du fait que les substrats sont liés à une région spécifique de l'enzyme appelée site actif.

V.2.3.1.METALLO-ENZYMES CONTENANT DE CUIVRE

Les métallo-enzymes sont des protéines contenant des ions métalliques (cofacteurs métalliques), qui sont directement liés à la protéine ou enzyme liée à des composants protéiques (groupes prothétiques). Environs un tiers de toutes les enzymes connues jusqu'à présent sont des métallo-enzymes **[8]**.

Le fer et le cuivre sont les deux métaux redox les plus familiers au service des fonctions biologiques. A première vue, il semble qu'ils sont capables de catalyser des réactions similaires et joue un rôle très important dans les transporteurs d'oxygène, monooxygénases, di-oxygénases et oxydases **[9].**

Le cuivre peut être considéré comme un bioélément moderne, les complexes de cuivre ainsi que d'autres éléments de la première série de transition tels que le fer et le zinc, participent à de nombreux processus biochimiques et peuvent être utilisés en tant que catalyseurs dans de nombreuses réactions d'oxydation **[10]**. Le développement des catalyseurs d'oxydation biomimétiques, impliquant l'ion Cu(II) comme centre métallique

actif, a connu une grande attention dans les dernières décennies **[11, 12]**, et de nombreuses approches biomimétiques ont été consacrées à la synthèse de complexes d'ion Cu(II) avec divers ligands pour reproduire l'activité catalytique de systèmes biologiques contenant dans leurs sites actifs l'ion Cu(II) **[13-19]**. Le but des études est de comprendre les propriétés d'une enzyme pour activer le dioxygène moléculaire. Le cuivre est un cofacteur important pour plusieurs enzymes et l'activation du dioxygène est un processus très important dans beaucoup d'organismes vivants. Cette fonction est souvent assignée aux métalloprotéines contenant du cuivre, comme l'hémocyanine (HC) qui transporte du dioxygène dans des mollusques et des arthropodes **[20, 21]**, la tyrosinase (TYR), ou phénol *o*-monooxygènase, qui catalyse l'oxydation aérienne du phénol en *o*-diphénol, et ensuite la catalyse d'oxydation de l'*o*-diphénol en *o*-quinone par la catéchol oxydase (CO) figure (V.3) **[22-26]**.

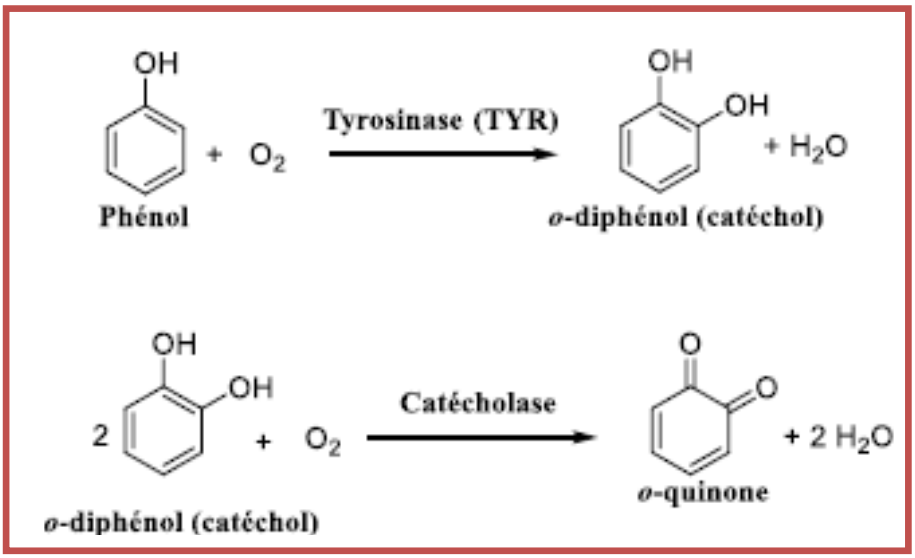


Figure V.3 : Oxydation par des enzymes de cuivre **[27].**

V.2.4. FONCTION DE LA CATECHOL OXYDASE

La catéchol oxydase (CO) est une enzyme avec un site actif qui catalyse l'oxydation d'une large gamme de diphénols (Catéchol), tels que l'acide caféique et ses dérivés, en *o*-quinones correspondantes dans un processus connu sous le nom d'activité catécholase **[28]**. L'activité enzymatique de tyrosinases et de COs présentes dans de nombreux fruits et légumes (en particulier les pommes de terre) communes, l'enzyme exposé à des conditions

environnementales différentes pour observer la vitesse de réaction. Cette enzyme catalyse la réaction du catéchol avec l'oxygène. Dans ces réactions se produit une pigmentation brune connue sous le nom benzoquinone (*o*-quinone) **[29]**.

La CO chez les plantes, est impliquée dans la protection contre les insectes et les pathogènes nocifs par la fabrication de l'*o*-quinone qui se polymérise pour donner une pigmentation brune. Par son activité hydroxylase, cette enzyme participe également dans la biosynthèse des composés phénoliques **[30]**. L'intensité de la couleur de pigment augmente à mesure que le taux de réaction augmente, en donnant un aperçu des facteurs environnementaux qui influent l'activité enzymatique **[31]**.

V.2.5. ACTIVITE CATALYTIQUE

L'activité catalytique représente l'efficacité d'un catalyseur dans une réaction donnée. Cette activité peut être illustrée par différents moyens tels que la vitesse de formation du produit, la concentration d'activité catalytique, l'activité catalytique spécifique ou le nombre de rotations du catalyseur par unité de temps rotation.

V.2.6. MECANISME REACTIONNEL ENZYMATIQUE

Le catéchol oxydase catalyse l'oxydation des o-diphénols (catéchols) aux o-quinones respectives par la réduction de quatre-électron de l'oxygène moléculaire en molécule d'eau.

Krebs et al **[32]** ont proposé un mécanisme pour le processus catalytique, basé sur des données biochimiques **[33]** spectroscopiques **[34-37]**, comme représentées sur la Figure (V.4).

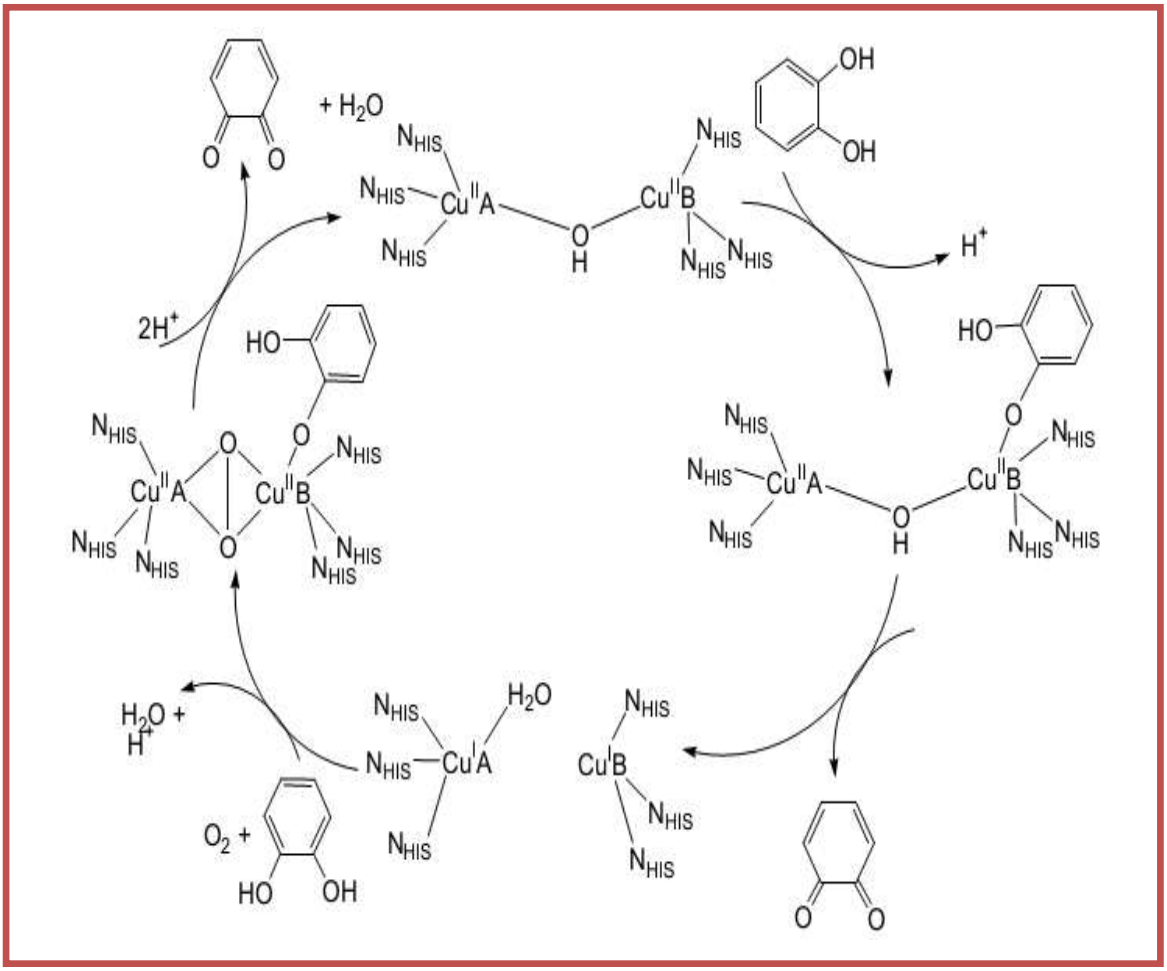


Figure V.4 : cycle catalytique proposé du catechol oxydase d'ipomoea batatas.

V.2.7. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Plusieurs études concernant la synthèse des catalyseurs d'oxydation biomimétique ont été réalisées, l'objectif de ces études est de reproduire l'activité catécholase **[38-41].**

La plupart des résultats décrits utilisent des catalyseurs dans le but d'imiter l'environnement du site actif métallique de l'enzyme catécholase et aussi de comprendre les propriétés catalytiques pour activer le dioxygène moléculaire.

En 2009 Kupán et al. **[42]**, ont étudié l'activité catécholase d'un complexe de Cu(II) à base de ligand **L1** figure (V.5) en utilisant le 3,5-di-tertbutylcatéchol comme substrat, et ils ont montré que ce complexe présente une activité catalytique importante pour la réaction d'oxydation de 3,5-di-tertbutylcatéchol en 3,5-di-tertbutylquinone, et que cette oxydation dépend de la concentration du catalyseur.

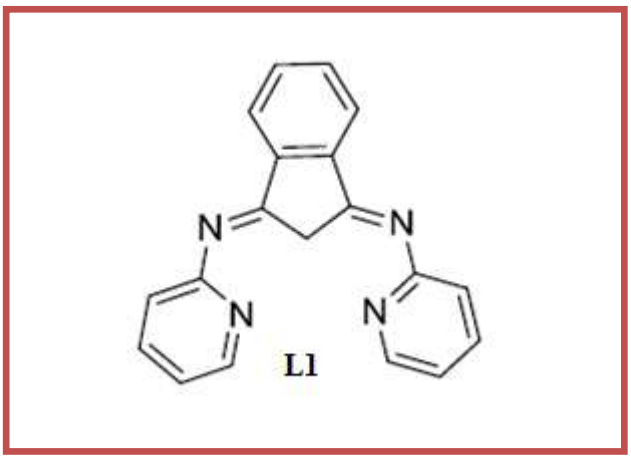


Figure V.5 : Structure du ligand L_1.

En 2008, El Kodadi et al. **[15]**, ont examiné les activités oxydantes de complexes de cuivre formés *in situ* avec de nouveaux ligands tripodes **L_2-L_4** figure (V.6). Ils ont montré que ces combinaisons sont très efficaces pour l'activité catécholase, et que les paramètres influents sont les longueurs de la chaîne latérale portant le groupe hydroxyle et la nature de l'anion dans le sel métallique.

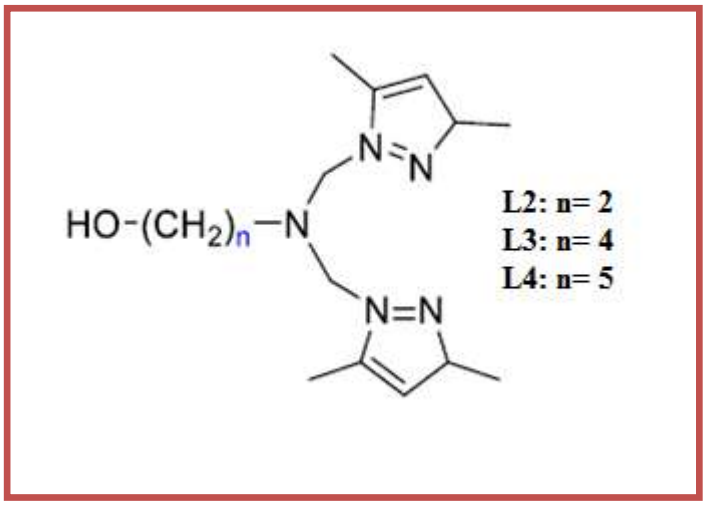


Figure V.6: Structures des ligands L_2-L_4.

En 2008, BOUABDALLAH et al **[43]** ont synthétisé un ligand tripodal : N, N-bis [(1, 5-dimethylpyrazol-3-yl) methyl] benzylamine et ils ont étudié leurs complexes de cuivre (II) (CuX_2), préparé in situ avec une solution de 3,5-di-tert-butylcatechol.

Ils ont conclu que les activités catalytiques dépendent fortement des substituants de R du ligand et du type d'anion inorganique.

En effet, la substitution avec les groupements donneur comme ($(CH_3)_2N$; OH) renvoie les complexes plus stables et plus efficaces dans la réaction d'oxydation.

En 2012 R. Saddik et al. **[19]**, ont examiné l'activité catalytique d'une série de ligands hétérocycliques à base de pyridazinone et de thiopyridazinone **L_5- L_8** figure (V.7) pour l'oxydation du catéchol en *o*-quinone. Les complexes formés *in situ* à base de ces ligands et des ions Cu(II), Fe(II) et Zn(II) ont été examinés pour l'activité catécholase. Ils ont montré que la nature du ligand et de l'ion ont un effet sur l'activité catalytique de ces complexes.

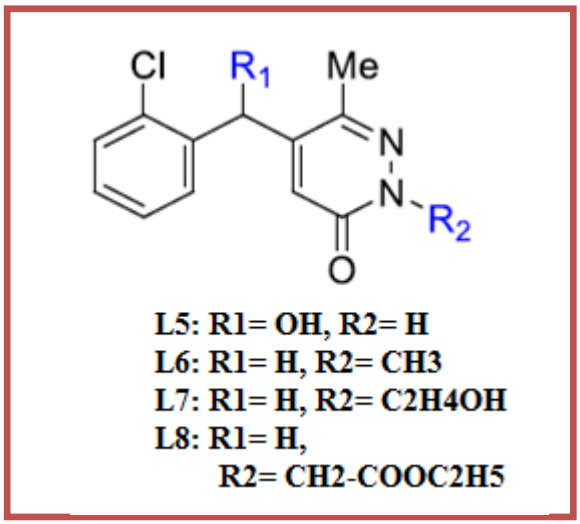


Figure V.7 : Structures des ligands L_5-L_8.

En 2015 Thabti. S et al. **[44]**, ont effectué une étude catalytique sur la capacité des complexes de cuivre avec des ligands à base de Schiff dérivés de DHA **L_9- L_{12}** figure (V.8) dans l'oxydation de catéchol, ils ont constaté que l'activité catalytique des complexes étudiés est influencée par différents paramètres : la nature du contre anion, la concentration du ligand et la nature du solvant.

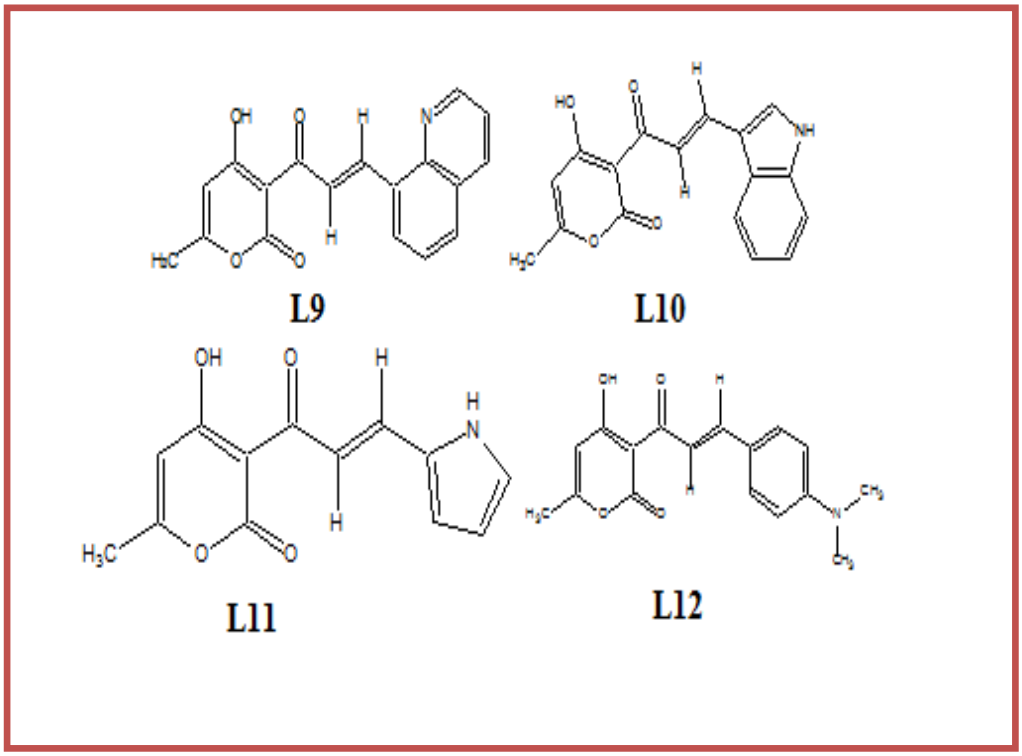


Figure V.8 : Structures des ligands L_9-L_{12}.

PARTIE II : METHODE EXPERIMENTALE, SYNTHESE, RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce travail, nous avons synthétisés cinq ligands bases de Schiff dérivés de DHA, (**L_1- L_5**), puis on a étudié leurs activités catalytiques en employant ces ligands avec des métaux de Cu (II), vers l'oxydation du catéchol en o-quinone.

V.3. SYNTHESE DES LIGANDS

Les ligands étudiés dans ce chapitre sont synthétisés selon les modes opératoires trouvés dans la littérature.

V.3.1. SYNTHESE DE L_1

Le Ligand L_1 (N,N'-bis(Déhydroaceto) éthylenediimine) est synthétise a partir d'un mélange avec un rapport molaire 1:2 de éthylendiamine et acide déhydroacetique dans une solution aqueuse d'éthanol, le melange est porte a reflux pendant trois heures **[45]**.

V.3.2. SYNTHESE DE L_2 et L_4

Un mélange de rapport 1:2 de propylène diamine pour $L_{2(}$ N,N'-propylene-diylbis [3-(1-aminoethyl)-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione], 1,2- phenylène diamine pour L_4 (N,N'-phenylene-diylbis [3-(1-aminoethyl)-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione]) et de l'acide déhydroacetique dans une solution de méthanol, le mélange est porté a reflux pendant une heur pour (L_2) et 10 heurs pour (L_4), l'évaporation du milieu réactionnel donne des cristaux jaune et orange pale pour les deux ligands respectivement **[46]**.

V.3.3. SYNTHESE DE L_3

Un mélange de 2 moles de l'acide déhydroacétique (DHA) avec 1 mole de 1,2- propylène diamine, dans une solution d'éthanol. Le produit synthétisé est déterminé par l'analyse structurale **[47]**.

V.3.4. SYNTHESE DE L_5

Le Ligand L_5 ((E)-4-Hydroxy-6-methyl-3-[1-(2 phenyl hydrazinylidene) ethyl]- 2H-pyran-2-one) est synthétise a partir d'un mélange équimolaire d'acide déhydroacetique DHA et le phenylhydrazine dans une solution aqueuse d'éthanol, le mélange est porte a reflux pendant une heure. Un précipité jaune est observé à la fin de la réaction. Après la recristallisation, des cristaux prismatiques incolores sont formés **[48]**.

V.3.4.1. DESCRIPTION STRUCTURALE DE L_5

Le ligand $C_{14}H_{14}N_2O_3$ cristallise dans un système monoclinique ayant le groupe d'espace C2/c. Le composé $\mathbf{L_5}$ figure (V.9) cristallise dans l'unité asymétrique avec trois molécules indépendantes (A, B et C). Les trois molécules existent dans une conformation trans ou E par rapport à la liaison C= N mais diffèrent dans l'orientation du phényle par rapport au DHA.

Les principaux paramètres cristallins de la structure sont portés dans le tableau (V.1). Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermiques anisotropes, distances interatomiques et angles de liaisons de ligand $\mathbf{L_5}$ sont représentés dans l'annexe III.

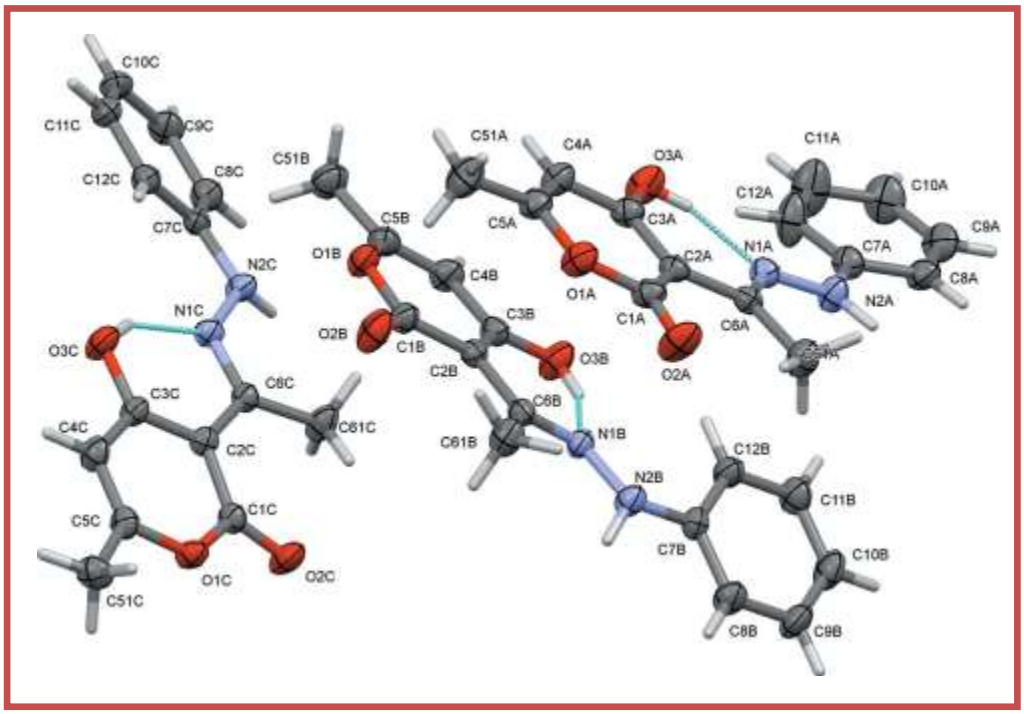


Figure V.9 : la structure moléculaire des trois molécules indépendantes (A, B et C).

Tableau V. 1: Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour le ligand **L_5**.

Formule moléculaire	$C_{14}H_{14}N_2O_3$
Masse moléculaire	258.27
Température (K)	293
Système de cristallisation	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Description du cristal	Aiguilles
Couleur du cristal	Incolore
Radiation	Mo Kα (0.71073 Å)
a/ Å	30.1064 (12)
b/ Å	17.5911 (7)
c/ Å	13.7937 (8)
β /°	92.613 (4)
V/Å^3	7297.6 (6)
Z	24
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0.10
Radiation	MoKα
Rint	0.058
Nombre de variables	524
Nombre de réflexions enregistrées avec I > 2σ (I)	37468, 7444, 4849
*w*R	0.125
R	0.048

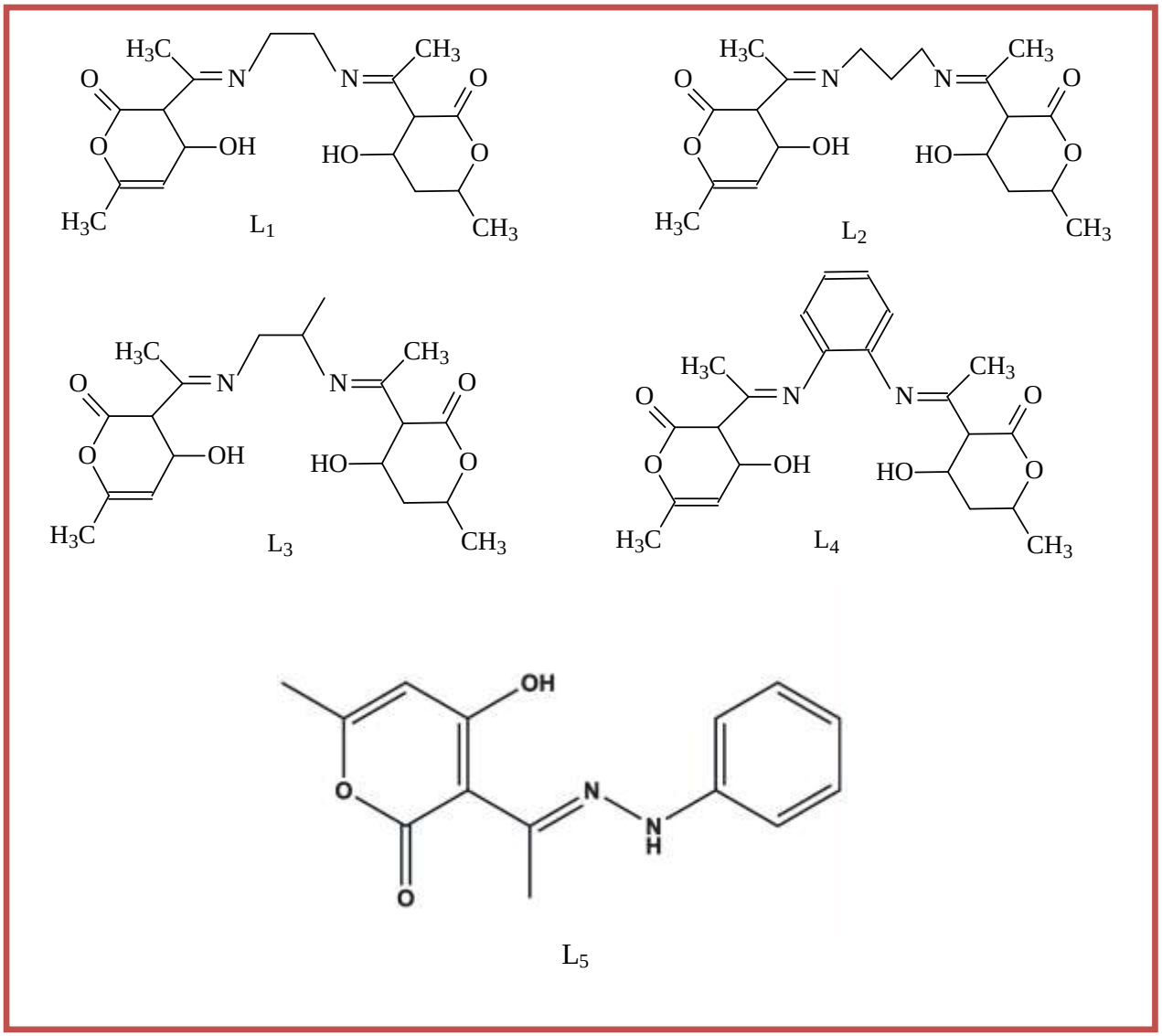


Figure V.10 : Structures des ligands L_1-L_5.

V.4. ETUDE CINETIQUE D'OXYDATION DU CATECHOL EN O-QUINONE EN PRESENCE DES COMPLEXES PREPARES *IN SITU*

Le but de cette étude est de tester les potentialités du cuivre préparés in situ en tant que catalyseurs de la réaction d'oxydation du catéchol en o-quinone en présence de l'oxygène de l'air figure (V.11).

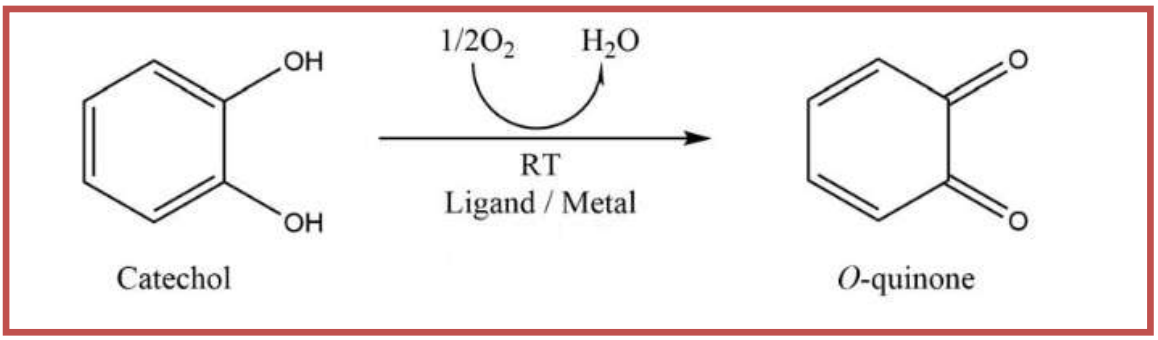


Figure (IV.11) : Réaction d'oxydation du catéchol en o-quinone.

V.4.1. TECHNIQUES ET APPAREILLAGES UTILISES

Les expériences ont été réalisées à température ambiante sur un spectromètre UV-Visible UV-1650 PC Shimadzu. Les solvants utilisés sont (Méthanol, Acétonitrile, DMF), et les sels métalliques sont ($Cu(CH_3COO)_2$, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $CuBr_2$) avec le substrat catéchol (les sels métalliques et le catéchol sont des produits commerciaux).

L'étude est basée sur une réaction modèle (oxydation du catéchol) figure (V.11) cette méthode se base sur la formation des complexes *in-situ* en mélangeant le ligand (0,15 ml (2.10^{-3}mol/l)) avec le sel métallique (0,15 ml d'une solution (2.10^{-3}mol/l)) suivi de l'addition du 2 ml d'une solution d'une même concentration de catéchol à température ambiante**.** L'activité de CO est déterminée par la mesure directe de l'absorbance des *o*-quinones, à l'aide du spectrophotomètre UV-Vis, la bande caractéristique de l'*o*-quinone est 390 nm.

V.4.2. OXYDATION DU CATECHOL EN PRESENCE DES COMBINAISONS A BASE DE LIGANDS L_1-L_5 ET DIFFERENTS SELS METALLIQUES (L/M : 1/1) DANS LE METHANOL

Notre but est de déterminer l'activité catalytique des complexes préparés *in situ* à base de ligands **L_1-L_5** avec différents sels métalliques tel que le cuivre, le fer, le cobalt et le zinc, pour l'oxydation du catéchol. Les combinaisons formées agissent comme des catalyseurs pour l'activité catécholase, à température ambiante. La solution d'un complexe dans le méthanol qui est formé *in-situ* par l'action des ligands **L_1-L_5** avec différents sels métalliques dans des conditions ambiantes.

Au début, nous avons vérifié que dans les conditions expérimentales choisies, le catéchol ne s'oxyde pas en absence du catalyseur. Le graphe de la figure (V.12) montre bien que l'absorbance d'*o*-quinone est pratiquement inactif en absence du catalyseur dans les conditions de l'expérience, ce qui montre que le catéchol ne s'oxyde pas en absence du catalyseur**.**

La vitesse de l'oxydation du catéchol seul est très faible **3.8194 10^{-10}** mol/ l. s.

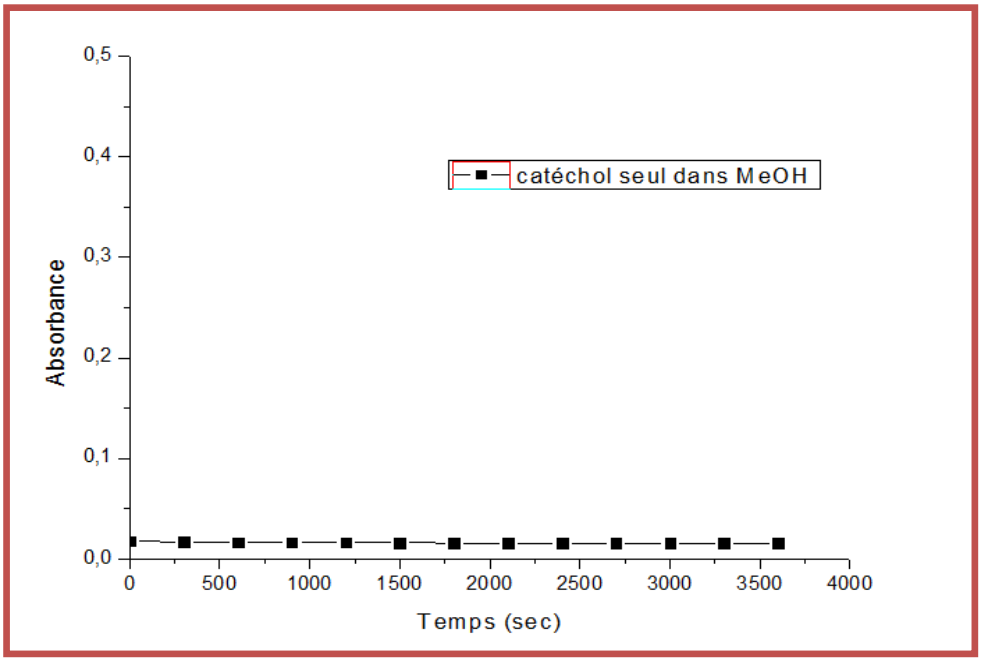


Figure V.12 : Oxydation du catéchol seul dans le méthanol.

L'évolution de l'absorbance d'*o*-quinone, montre une absorption maximale vers 390 nm dans le méthanol, l'évolution d'absorbance a été suivie par la spectroscopie UV-Vis, et les spectres sont regroupés dans les figures (V.13- V.16).

L'étude de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour l'oxydation du catéchol en présence du complexe formé par le ligand **L1** avec les six sels métalliques, est schématisée sur la Figure (V.13).

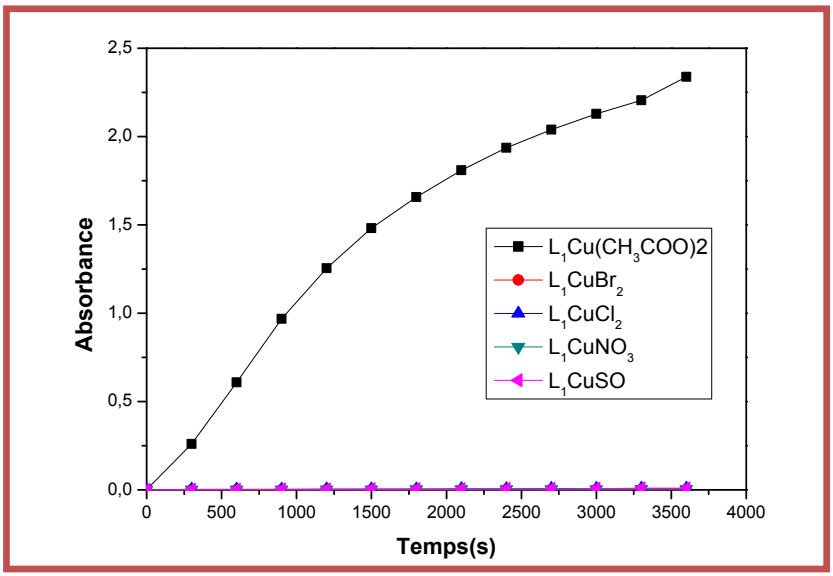


Figure V.13 : Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L_1 (0.15 L_1/0.15CuX2) dans le MeOH.

L'évolution de l'absorbance de l'*o*-quinone est importante lorsqu'on utilise comme catalyseur la combinaison du ligand **L1** et les sels métalliques $Cu(CH_3COO)_2$. En revanche, l'absorbance est faible lorsqu'on utilise comme catalyseur les autres sels métalliques avec le ligand **L1** Figure (V.13).

La figure (V.14) montre que l'absorbance de l'*o*-quinone est plus importante lorsque la réaction d'oxydation du catéchol est catalysée par le complexe formé par le ligand **L2** et le sel métallique $Cu(CH_3COO)_2$, alors que pour tous les autres sels métalliques l'absorbance est faible.

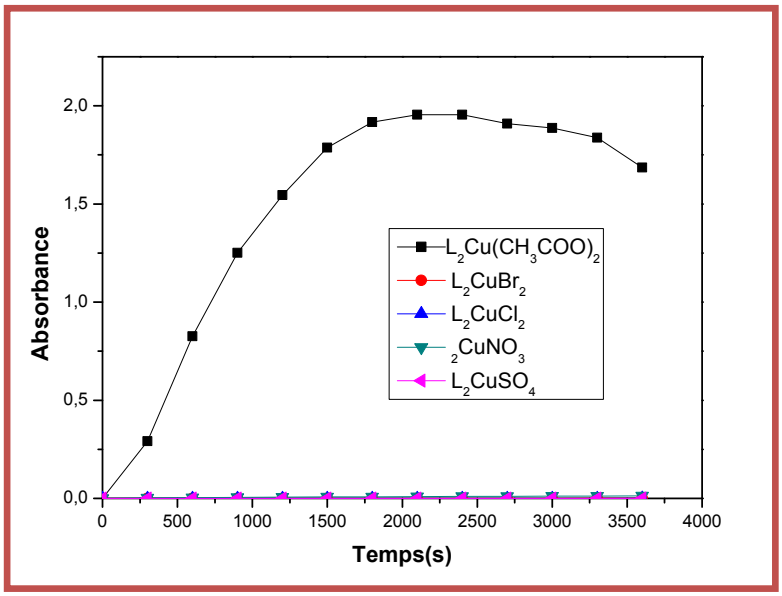


Figure V.14 : Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L_2 (0.15 L_2/0.15CuX2) dans le MeOH.

La figure suivante montre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour les anions : CH_3COO^-, Br^-, Cl^- NO_3^-et SO_4^{2-}.

On observe bien que l'absorbance en présence du complexe préparé in situ utilisant le sel de cuivre $Cu(CH_3COO)_2$ est très remarquable en comparaison avec les autres sels où les valeurs de l'absorbance sont très faibles.

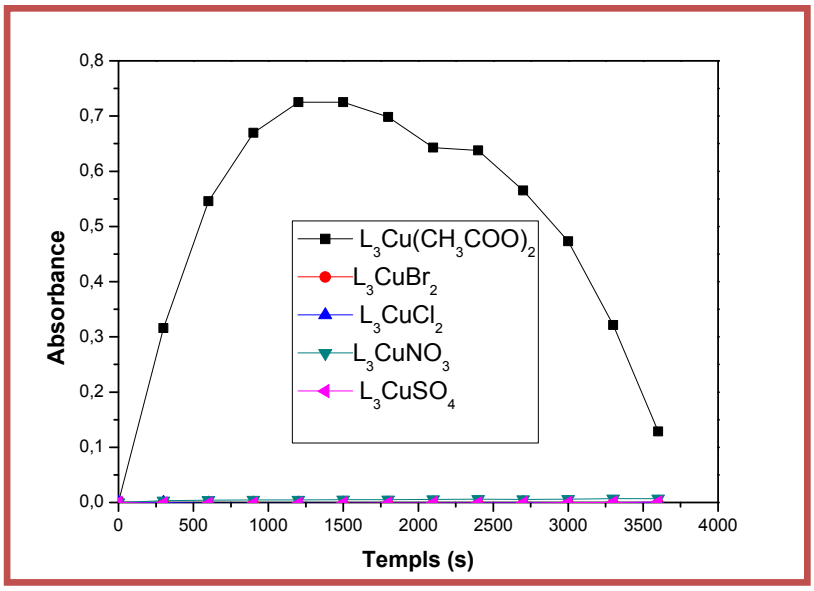


Figure V.15 : Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L_3 (0.15 L_3/0.15CuX2) dans le MeOH.

Selon les résultats présentés dans la figure (V.16), on peut constater que l'évolution de l'absorbance de l'*o*-quinone est importante pour le complexe formé avec le ligand **L4** et le sel métallique $Cu(CH_3COO)_2$, mais les autres sels métalliques présentent de faibles propriétés catalytiques pour l'oxydation de la catéchol.

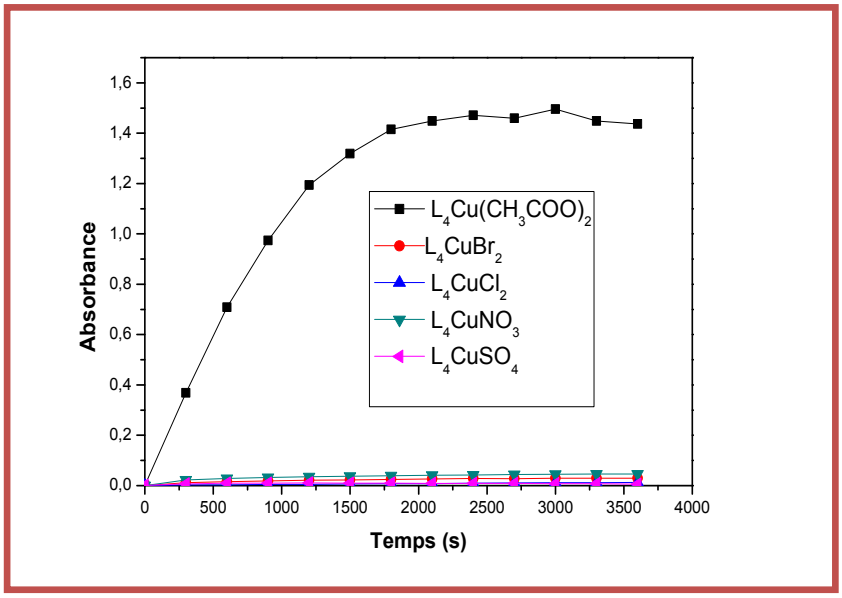


Figure V.16 : Oxydation du catéchol en présence des complexes formés avec L_4 (0.15 L_4/0.15CuX2) dans le MeOH.

Les valeurs de l'absorbance en présence du complexe préparé in situ avec le ligand $\mathbf{L_5}$ sont tous négatives. Cette remarque nous a permet de dire que $\mathbf{L_5}$ est un mauvais catalyseur. Ceci nous conduit à poursuivre le reste du travail sans l'utilisation de ce ligand.

V.4.3. ETUDE DE L'EFFET DE LA NATURE DU LIGAND POUR L'OXYDATION DE CATECHOL EN O- QUINONE

Dans cette partie on a bien fait une comparaison entre les ligands par rapport au même sel métallique.

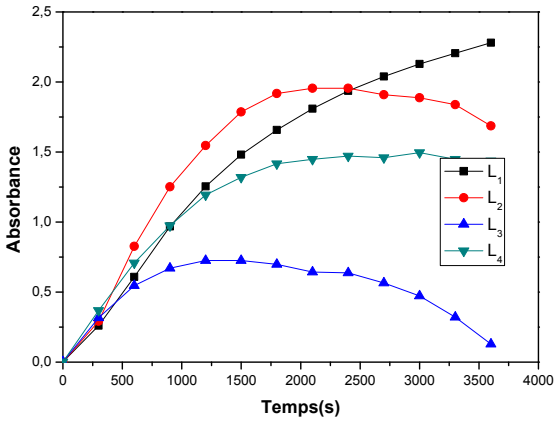
D'après la figure (V.17), il apparait clairement que les quatre ligands donnent une bonne oxydation du catechol en o-quinone en présence de l'ion acétate Les valeurs de l'absorbance atteint jusqu'à 2.33.

Pour les autres ions, sulfate, nitrate, bromure chlorure, la meilleurs absorbance est obtenu pour ligand $\mathbf{L_4}$.

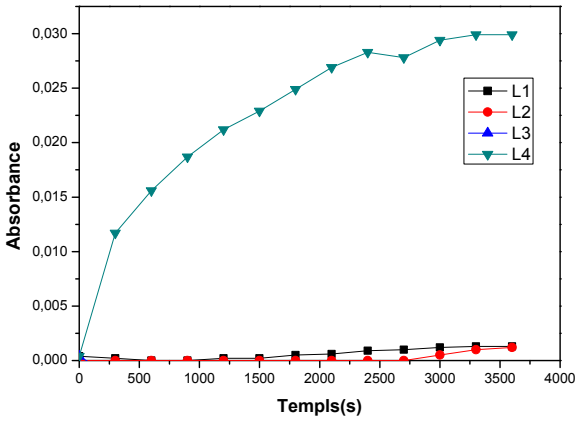
V.4.4. VITESSES D'OXYDATION DU CATECHOL EN PRESENCE DES COMBINAISONS (L/M : 1/1) A BASE DE LIGANDS L_1-L_4 ET DIFFERENTS SELS METALLIQUES DANS MEOH

Le calcul des vitesses d'oxydation du catéchol en présence des combinaisons (L/M) de différents métaux avec les ligands L_1-L_4, nous a conduit aux résultats rassemblés dans le Tableau(V.1). Les résultats que nous avons obtenus montrent bien que tous les complexes, formés *in situ* à partir des combinaisons (L/M) de différents métaux avec les ligands L_1-L_4, présentent des activités catalytiques importantes pour l'oxydation du catéchol, mais avec différentes vitesses d'oxydation variant entre 395 µmol. L^{-1}. min^{-1} pour le complexe formé avec le ligand L_1 et le sel métallique, et 0.12 µmol.L^{-1}. $min^{-1\ 1}$ pour le complexe formé avec le ligand L_3 et le sel métallique. Les meilleurs catalyseurs sont avec le sel métallique $Cu(CH_3COO)_2$. Le ligand L_1 montre une vitesse d'oxydation plus élevée pour l'anion CH_3COO^- par rapport aux autres ligands L_2, L_3 et L_4. Par contre, les valeurs de l'absorbance pour les anions NO_3^-, Br^-, Cl^- et SO_4^{2-} sont très faibles. Alors que pour les cases vide (tableau (V.2)) les ligands avec ces sel sont des mouvais catalyseurs.

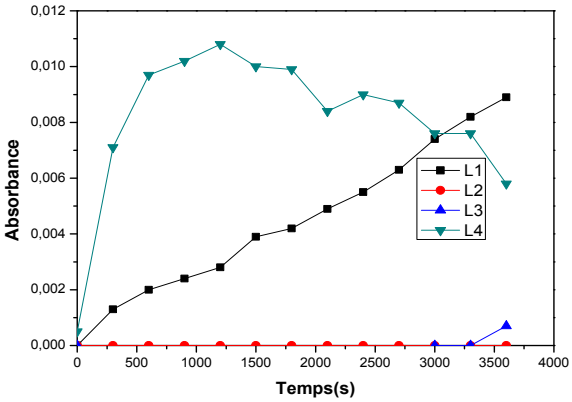
On peut expliquer ces résultats par la nature du ligand et du sel métallique. Les ligands sont différents dans la nature des ponts liées les deux DHA. Le ligand L_1 montre de bons résultats pour l'activité catécholase, il convient de noter que la nature de l'anion influence sur l'activité catalytique.



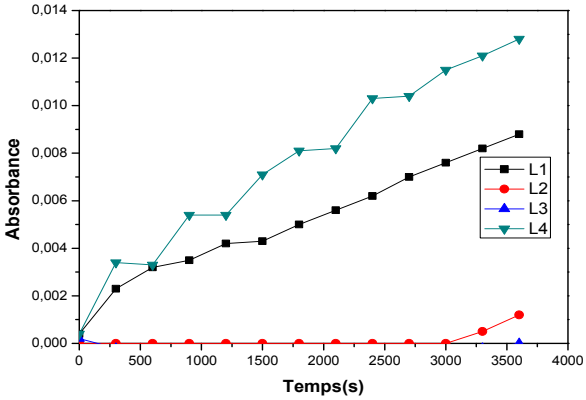
(a)Oxydation du catechol en présence de CH_3COO^-



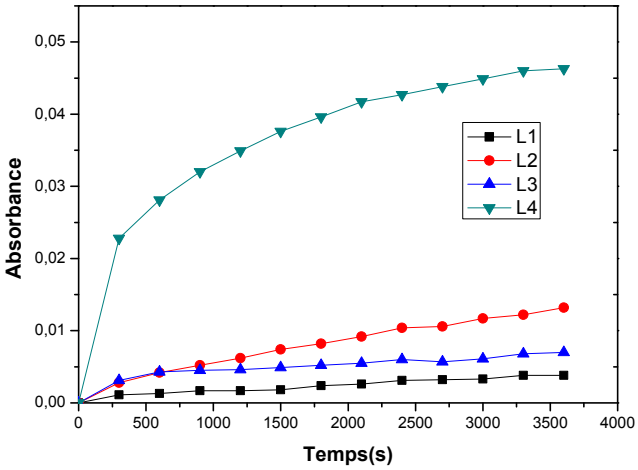
(b)Oxydation du catechol en présence de Br^-



(c)Oxydation du catechol en présence de Cl^-



(d)Oxydation du catechol en présence de NO_3^-



(e)Oxydation du catechol en présence de SO_4^-

Figure V.17 : oxydation du catéchol en présence des ligands pour chaque ion.

Tableau V.2: Vitesses d'oxydation du catéchol en présence des différents ligands et leurs complexes.

	Vitesse (µmol L^{-1} min^{-1}).			
Sel (2.10^{-3} M)	**L_1**	**L_2**	**L_3**	**L_4**
$Cu(CH_3COO)_2$	395	290	22.10	250
$CuBr_2$	0.15	0.20	----	5.12
$CuCl_2$	1.45	0.20	----	2.15
$Cu(NO_3)_2$	0.70	2.13	1.20	8.038
$CuSO_4$	1.54	----	0.12	0.937

V.4.5. EFFET DU SOLVANT

Afin de montrer l'effet du solvant sur la réaction d'oxydation du catéchol, nous avons réalisé les mêmes expériences dans les mêmes conditions expérimentales pour les combinaisons (L/M : 1/1), en utilisant comme solvant le méthanol (CH_3OH), l'acétonitrile (CH_3CN) et le Diméthyleformamide (DMF, C_3H_7NO). Selon la figure (V.18). L'évolution de l'absorbance d'o-quinone est plus importante lorsqu'on utilise le solvant MeOH pour le complexe de cuivre formés avec les ligands **L_1** et le sel métallique $Cu(CH_3COO)_2$, avec une vitesse d'oxydation de 395µmol.L^{-1}.min^{-1} .

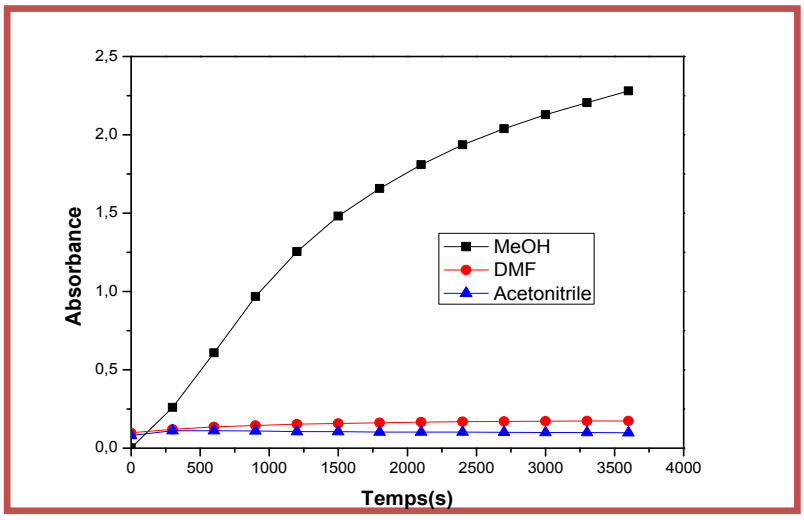


Figure V.18: oxydation du catechol dans différent solvant en présence des complexes préparés in situ (1 Equivalent de ligand L_1 /1 Equivalent du sel métallique).

V.4.6.EFFET DE LA CONCENTRATION POUR L'ACTIVITE CATECHOLASE DANS LE METHANOL

L'évolution de l'oxydation du catéchol en *o* - quinone est suivie par le changement du rapport du ligand : **L_1**/ $Cu(CH_3COO)_2$ .Trois essais de concentration ont été effectués dans le rapport :1/1 ; 1/2 et 2/1 figure (V.19).

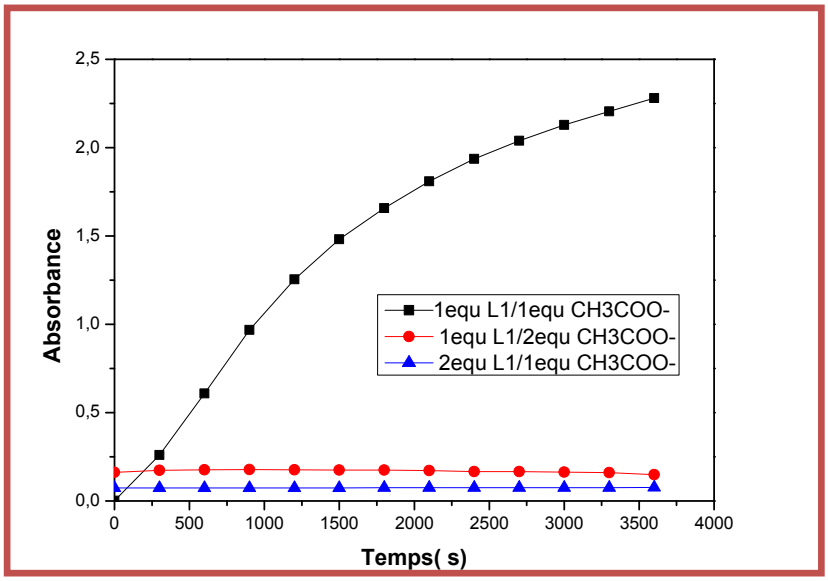


Figure V.19 : oxydation du catéchol dans le méthanol, en présence des complexes de cuivre formés avec L_1 à différentes concentrations.

Lorsqu'on utilise un équivalent du ligand avec un équivalent de sel métallique l'évolution de l'absorbance d'*o*-quinone est importante pour les complexes de cuivre formés pour le ligand **L1** et le sel métallique Cu(CH3COO)2. Par contre l'absorbance reste assez faible lorsqu'on utilise un équivalent du ligand avec deux équivalents de sel métallique, ou deux équivalents du ligand avec un équivalent de sel métallique figures (V.19).

V.5. CONCLUSION :

Dans ce chapitre nous avons évalué les possibilités des complexes formés *in situ*, en tant que catalyseurs de la réaction d'oxydation du catéchol en *o*-quinone en présence d'oxygène, en ajoutant des ligands bases de Schiff dérivés de l'acide déhydroacetique (DHA) aux sels métalliques. Les résultats obtenus montrent que les complexes **L_1-L_4** catalysent l'oxydation du catéchol avec différents vitesse d'oxydation. Et nous avons examiné les paramètres influençant l'activité catalytique des complexes étudiés. Alors que le ligand L_5 est un mauvais catalyseur.

En conclusion, nous avons trouvé un catalyseurs efficace pour la réaction d'oxydation du catéchol, le meilleure combinaison est: $L_1/Cu(CH_3COO)_2$ dans le solvant MeOH avec un équivalent de sel métallique et un équivalent de ligand. Et nous avons montré que les paramètres qui influençant l'oxydation du catéchol sont :

- ✓ la nature et la concentration du ligand.
- ✓ la nature du métal et de l'anion lié au métal.
- ✓ la nature du solvant.
- ✓ la concentration du substrat catéchol.

Références :

[1] A. Rompel, C. Gerdemann, B. Krebs, Febs Lett, 445 **(1999)** 103.

[2] G. Cottier, F.Bazire, Sigma Aldrich Chimie, USA **(1996)**.

[3] A. M.Mayer, E. Harel, Phytochem. 18**(1979)** 193-215

[4] I. A. Koval. Copper complexes as biomimetic models of catechol oxidase : mechanistic studies. Thèse de doctorat, **(2006)** 10-20.

[5] H. Adams, S. Clunas, D. E. Fenton, Inorg Chem Comm, 4 **(2001)** 667-670

[6] M. K. Panda, M. M. Shaikh, R. J. Butcher, P. Ghosh, Inorganica Chimica Acta, 372 **(2011)** 145–151.

[7] G. Carrea, S. Riva, Chemie International Edition, 39 (**2000**) 2226-2254.

[8] R.H. Holm, P. Kennepohl, E.I. Solomon, Chemical Reviews, 96 (**1996**) 2239-2314.

[9] J. Frausto da Silva, R. Williams, The biological chemistry of the elements. Clarendon, in, Oxford, **1991**.

[10] E.T. Adman, Copper protein structures, Advances in protein chemistry, 42 (**1991**) 145-197.

[11] P. Gamez, P.G. Aubel, W.L. Driessen, J. Reedijk, Chemical Society Reviews, 30 (**2001**) 376-385.

[12] T. Punniyamurthy, L. Rout,Coordination Chemistry Reviews, 252 (**2008**) 134-154.

[13] N. Boussalah, R. Touzani, I. Bouabdallah, S. El Kadiri, S. Ghalem, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 306 (**2009**) 113-117.

[14] A. Zerrouki, R. Touzani, S. El Kadiri, Arabian journal of chemistry, 4 (**2011**) 459-464.

[15] M. El Kodadi, F. Malek, R. Touzani, A. Ramdani, Catalysis Communications, 9 (**2008**) 966-969.

[16] I. Bouabdallah, R. Touzani, I. Zidane, A. Ramdani, Catalysis Communications, 8 (**2007**) 707-712.

[17] Y. Toubi, R. Touzani, S. Radi, S. El Kadiri, J Mater Environ Sci, 3 (**2012**) 328-341.

[18] R. Saddik, M. Khoutoul, N. Benchat, B. Hammouti, S. El Kadiri, R. Touzani, Research on Chemical Intermediates, 38 (**2012**) 2457-2470.

[19] R. Saddik, F. Abrigach, N. Benchat, S. El Kadiri, B. Hammouti, R. Touzani, Research on Chemical Intermediates, 38 (**2012**) 1987-1998.

[20] M.E. Cuff, K.I. Miller, K.E. van Holde, W.A. Hendrickson, Journal of molecular

biology, 278 (**1998**) 855- 870.

[21] V. Amore, B. Gaetani, M.A. Puig, R. Fochetti, Journal of Insect Science, 11(**2011**) 153.

[22] M.T.H. Khan, Molecular design of tyrosinase inhibitors: A critical review of promising novel inhibitors from synthetic origins, Pure and Applied Chemistry, 79 (**2007**) 2277- 2295.

[23] T.-F. Jiang, T.-T. Liang, Y.-H. Wang, W.-H. Zhang, Z.-H. Lv, Immobilized capillary tyrosinase microreactor for inhibitor screening in natural extracts by capillary electrophoresis, Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, 84 (**2013**) 36-40.

[24] I. Varndell, 65 (**1981**) 153-162.

[25] C. Eicken, B. Krebs, J.C. Sacchettini, Current opinion in structural biology, 9 (**1999**) 677-683.

[26] C. Gerdemann, C. Eicken, A. Magrini, H.E. Meyer, A. Rompel, F. Spener, B. Krebs, Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Protein Structure and Molecular Enzymology, 1548 (**2001**) 94-105.

[27] M. Fontecave, J.-L. Pierre, Coordination chemistry reviews, 170 (**1998**) 125-140.

[28] A. Rompel, H. Fischer, D. Meiwes, K. Büldt-Karentzopoulos, R. Dillinger, F. Tuczek, H. Witzel, B. Krebs, JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry, 4 (**1999**) 56-63.

[29] R. Yoruk, M.R. Marshall, a review1, Journal of Food Biochemistry, 27 (**2003**) 361 422.

[30] L. Vámos-Vigyázó, N.F. Haard, Critical Reviews in Food Science & Nutrition, 15 (**1981**) 49-127.

[31] J. Zawistowski, C. Biliaderis, N.M. Eskin, Polyphenol oxidase, Oxidative enzymes in foods, (**1991**) 217-273.

[32] N. Hakulinen, C. Gasparetti, H. Kaljunen, K. Kruus, J. Rouvinen, J Biol Inorg Chem 18 **(2013)** 917–929.

[33] D. E.Wilcox, A. G. Porras, Y. T.Hwang, K.Lerch, M. E. Winkler, E. I. Solomon, J Am Chem Soc, 107**(1985)** 4015-4027.

[34] C. Eicken, F.ZIppel, K.Büldt-Karentzopoulos, B. Krebs, Febs Lett, 436**(1998)** 293-299.

[35] C. Eicken, B.Krebs, Sacchettini, J. C. Curr Opin Struct Biol, 9 **(1999)** 677-683

[36] S. CHERIOT**.** Rôle des produits de la réaction de Maillard dans l'inhibition de

l'oxydation enzymatique des phénols et des lipides. Thèse Doctorat Paris, **(2007)**.

[37] A. M. Ramadan, M. M. Ibrahim, I. M. EL-Mehasseb, Journal of Coordination Chemistry, 65, 13**(2012)** 2256–2279.

[38] N. Boussalah, R. Touzani, I. Bouabdallah, S. El Kadiri, S., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 306 (**2009**) 113-117.

[39] A. Zerrouki, R. Touzani, S. El Kadiri, Arabian journal of chemistry, 4 (**2011**) 459-464.

[40] M. El Kodadi, F. Malek, R. Touzani, A. Ramdani, Catalysis Communications, 9 (**2008**) 966-969.

[41] I. Bouabdallah, R. Touzani, I. Zidane, A. Ramdani, Catalysis Communications, 8 (**2007**) 707-712.

[42] Á. Kupán, J. Kaizer, G. Speier, M. Giorgi, M. Réglier, F. Pollreisz, journal of inorganic biochemistry, 103 (**2009**) 389-395.

[43] I. Bouabdallah, R. Touzani, I. Zidane, A. Ramdani, J. Mar. Chim. Heterocycl, 6 **(2007)**21.

[44] S.Thabti, A. Djedouani, S. Rahmouni, R.Touzani, A.Bendaas, H.Mousser, A. Mousser, Journal of Molecular Structure 1102 (**2015**) 295-301

[45] Sau-fun Tan, Kok-Peng Ang, Transition Met.13(**1988**) 64-68.

[46] Marina. Cindric, Tanja Kajfez, Novak, Krunoslav Uzarevic, Journal of Molecular Structure 750 (**2005**) 135–141.

[47] Fang Wang, Hui Zhang, Li Li, Hong-Qing Hao, Xian-Ying Wanga and Jian-Gu Chena, Tetrahedron: Asymmetry 17(**2006)** 2059–2063.

[48] S. Rahmouni, A. Djedouani,b, R. Touzani, S. Fleutotf and A. Bendaas, IUCr Data 1 (**2016**) 160729

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Au cours du présent travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux complexes bases de Schiff dérivés de l'acide déhydroacetique, avec des rendements acceptables et qui sont facilement préparés dans des conditions normales.

Ces composés sont identifiés et caractérisés au moyen des méthodes physico-chimiques habituelles : l'ultraviolet et l'infrarouge. Nous avons pu obtenir des monocristaux pour les deux complexes : $[Ni(DHA)_2$ en] et $[Cu_2\ L_2H_2O],H_2O$, l'analyse par DRX nous révèle que la molécule symétrique de nickel se cristallise dans un système monoclinique, alors que le dimère asymétrique de cuivre cristallise dans le système triclinique. Les deux structures montrent que la coordination est effectuée à travers les atomes d'oxygène phénolique et les atomes d'azote iminique.

Les complexes préparés ont été étudiés par voltampérométrie cyclique sous atmosphère d'azote en vue de déterminer leurs différentes propriétés électrochimiques.

Des calculs théoriques utilisant la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectues pour déterminer la structure électronique optimisé pour les deux complexes. Ainsi, les différents modes de vibration infrarouge, et discuter les transferts de charges, afin de comparer les résultats obtenus aux données expérimentales disponibles.

Nous avons synthétisés cinq ligands bases de Schiff qui sont obtenus à partir de l'acide déhydroacetique et les ponts suivants : éthylène diamine, propylène diamine, 1,2- propylène diamine et orto-phénylène diamine respectivement pour (L_1-L_4) et le phenylhydrazine pour L_5, l'activité catécholase de ces ligands avec différents sels métalliques de cuivre a était examinée. Les combinaisons formées agissent comme des catalyseurs à température ambiante. Nous avons trouvé que L_1 est un catalyseur efficace pour la réaction d'oxydation du catéchol tandis que L_5 est un mauvais catalyseur. Nous avons également montré que l'activité catécholase des combinaisons étudiées sont influencées par plusieurs paramètres tels que : la nature et la concentration du ligand ainsi que l'effet du solvant.

Comme perspectives à ce travail, on peut proposer ce qui suit :

- ✓ L'étude des propriétés magnétiques des complexes synthétisés.

- ✓ La synthétise des complexes symétriques et non symétriques avec d'autres types de ligand comportant des chaînes latérales plus longues (composés tentio-actifs), ou des composés aromatiques polycycliques en vue d'élargir la surface de la délocalisation électronioque.
- ✓ Orienter le travail vers la synthèse de complexes doués de propriétés magnétiques en vue d'élaborer des films ayant des propriétés magnétiques susceptibles d'être appliqués dans le stockage de l'information.

Appareillage :

- ***RAYONS X (RX) :***

Les data des rayons X sont collecté à 293 K dans un Diffractomètre Bruker-Nonius et goniomètre Kappa CCD, equippé par le graphite monochromateur utilisant Mo/Ka radiation (λ= 71073 Å). Les Structures sont analysés par les méthodes direct et raffiné par F2 avec la méthode full-matrix least-squares utilisant les programmes SHELX97 package.G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. 1990, A46, 467.

- ***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.

- ***INFRA ROUGE :***

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

- ***SPECTRE UV-VIS***

Les spectres ultraviolets et UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV PROB SCHIMADZU 1700 dont le domaine 200–900 nm à température ambiante, avec une cellule en quartz de 1cm 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 F_{254} (0.2mm d'épaisseur). Et ont été révélées dans la plupart des cas par une lampe UV.

ANNEXE I

ANNEXE II

ANNEXE 1

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes du complexe de nickel.

	x	*y*	*z*	U_{eq}
Ni	0.26906 (4)	0.26585 (3)	0.01553 (4)	0.03687 (17)
O4	0.2864 (2)	0.13241 (17)	0.0439 (2)	0.0452 (6)
O2	0.0287 (2)	0.46054 (19)	0.3030 (3)	0.0535 (7)
O5	0.3785 (2)	−0.07381 (19)	−0.1902 (3)	0.0553 (7)
O1	0.1744 (2)	0.25640 (16)	0.1226 (2)	0.0419 (6)
O6	0.4631 (3)	0.0297 (2)	−0.2909 (3)	0.0721 (9)
O3	0.0802 (3)	0.5862 (2)	0.2012 (3)	0.0705 (9)
N2	0.2454 (2)	0.3995 (2)	−0.0135 (3)	0.0413 (7)
C3	0.3232 (3)	0.0712 (2)	−0.0295 (3)	0.0369 (8)
C12	0.1327 (3)	0.4270 (2)	0.1387 (3)	0.0373 (7)
N1	0.3693 (2)	0.2704 (2)	−0.0872 (3)	0.0406 (7)
C4	0.3857 (3)	0.0976 (3)	−0.1202 (3)	0.0382 (8)
C11	0.1281 (3)	0.3264 (2)	0.1711 (3)	0.0374 (8)
C5	0.4141 (3)	0.0217 (3)	−0.2043 (4)	0.0490 (9)
C1	0.3217 (3)	−0.0980 (3)	−0.0988 (4)	0.0487 (9)
C2	0.2975 (3)	−0.0298 (3)	−0.0174 (4)	0.0478 (9)
C10	0.0660 (3)	0.2966 (3)	0.2628 (4)	0.0423 (8)
C14	0.1868 (3)	0.4600 (3)	0.0374 (4)	0.0421 (8)
C8	0.2890 (4)	−0.2028 (3)	−0.1091 (5)	0.0703 (13)
H8A	0.3175	−0.2349	−0.1767	0.105*
H8B	0.2124	−0.2071	−0.1344	0.105*
H8C	0.3160	−0.2345	−0.0230	0.105*
C6	0.4163 (3)	0.1987 (3)	−0.1345 (3)	0.0408 (8)
C13	0.0823 (3)	0.4975 (3)	0.2097 (4)	0.0491 (9)
C15	0.1729 (4)	0.5648 (3)	−0.0133 (4)	0.0595 (11)
H15A	0.2132	0.5747	−0.0798	0.089*
H15B	0.1980	0.6091	0.0614	0.089*

H15C	0.0985	0.5772	−0.0536	0.089*
C16	−0.0458 (4)	0.3429 (3)	0.4244 (5)	0.0674 (12)
H16A	−0.0700	0.4043	0.4529	0.101*
H16B	−0.0030	0.3090	0.5018	0.101*
H16C	−0.1064	0.3030	0.3825	0.101*
C17	0.3980 (3)	0.3737 (3)	−0.1063 (4)	0.0545 (11)
H17A	0.4235	0.3800	−0.1880	0.065*
H17B	0.4543	0.3954	−0.0295	0.065*
C9	0.0193 (3)	0.3621 (3)	0.3251 (4)	0.0465 (9)
C7	0.5064 (3)	0.2212 (3)	−0.2011 (4)	0.0576 (11)
H7A	0.5166	0.2912	−0.2029	0.086*
H7B	0.4886	0.1961	−0.2922	0.086*
H7C	0.5710	0.1906	−0.1503	0.086*
C18	0.2994 (4)	0.4349 (3)	−0.1178 (4)	0.0582 (11)
H18A	0.3184	0.5038	−0.1028	0.070*
H18B	0.2520	0.4281	−0.2078	0.070*
H2	0.252 (3)	−0.042 (3)	0.029 (4)	0.064 (13)*
H10	0.060 (3)	0.2351 (9)	0.273 (3)	0.033 (9)*

Tableau 2. Facteurs d'agitation thermique anisotrope de complexe de nickel

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ni	0.0477 (3)	0.0291 (2)	0.0399 (3)	−0.00447 (19)	0.0222 (2)	0.00002 (18)
O4	0.0629 (17)	0.0310 (13)	0.0527 (15)	0.0011 (11)	0.0355 (13)	0.0003 (11)
O2	0.0623 (17)	0.0432 (15)	0.0604 (17)	0.0105 (13)	0.0253 (14)	−0.0077 (12)
O5	0.0711 (19)	0.0453 (16)	0.0557 (16)	0.0145 (14)	0.0274 (14)	−0.0017 (12)
O1	0.0547 (16)	0.0288 (12)	0.0511 (14)	−0.0012 (10)	0.0299 (12)	−0.0012 (10)
O6	0.100 (2)	0.065 (2)	0.071 (2)	0.0237 (17)	0.0583 (19)	0.0064 (15)
O3	0.093 (2)	0.0324 (16)	0.094 (2)	0.0087 (15)	0.0374 (19)	−0.0077 (14)
N2	0.0515 (19)	0.0325 (16)	0.0427 (17)	−0.0081 (13)	0.0171 (14)	0.0022 (12)
C3	0.0375 (19)	0.0375 (19)	0.0386 (18)	0.0035 (15)	0.0149 (15)	0.0014 (14)
C12	0.0374 (18)	0.0331 (18)	0.0405 (18)	0.0006 (14)	0.0077 (15)	−0.0018 (14)

N1	0.0483 (18)	0.0388 (16)	0.0400 (16)	−0.0071 (13)	0.0210 (14)	0.0017 (13)
C4	0.0379 (19)	0.0411 (19)	0.0377 (18)	0.0049 (15)	0.0136 (15)	0.0020 (14)
C11	0.0394 (19)	0.0352 (19)	0.0382 (18)	0.0025 (14)	0.0109 (15)	−0.0043 (14)
C5	0.052 (2)	0.053 (2)	0.047 (2)	0.0173 (18)	0.0209 (18)	0.0071 (17)
C1	0.052 (2)	0.039 (2)	0.058 (2)	0.0076 (17)	0.0191 (19)	0.0007 (17)
C2	0.052 (2)	0.036 (2)	0.063 (3)	0.0021 (17)	0.029 (2)	0.0013 (17)
C10	0.051 (2)	0.0340 (19)	0.048 (2)	0.0012 (16)	0.0241 (18)	0.0011 (16)
C14	0.046 (2)	0.0307 (18)	0.045 (2)	−0.0045 (15)	0.0029 (17)	0.0005 (14)
C8	0.086 (3)	0.039 (2)	0.092 (4)	0.005 (2)	0.034 (3)	−0.008 (2)
C6	0.037 (2)	0.053 (2)	0.0356 (18)	−0.0006 (16)	0.0154 (16)	0.0064 (15)
C13	0.049 (2)	0.040 (2)	0.056 (2)	0.0048 (17)	0.0103 (19)	−0.0075 (17)
C15	0.072 (3)	0.039 (2)	0.069 (3)	0.003 (2)	0.021 (2)	0.0143 (19)
C16	0.075 (3)	0.070 (3)	0.070 (3)	0.018 (2)	0.043 (3)	0.002 (2)
C17	0.073 (3)	0.044 (2)	0.058 (2)	−0.019 (2)	0.038 (2)	−0.0004 (18)
C9	0.048 (2)	0.046 (2)	0.047 (2)	0.0088 (17)	0.0151 (18)	−0.0011 (17)
C7	0.050 (2)	0.072 (3)	0.059 (3)	0.000 (2)	0.030 (2)	0.012 (2)
C18	0.087 (3)	0.037 (2)	0.061 (3)	−0.008 (2)	0.039 (2)	0.0065 (18)

Tableau 3. Longueurs des liaisons (Å) de complexe de nickel.

Ni—O1	1.832 (2)	C12—C11	1.409 (5)
Ni—O4	1.839 (2)	C12—C13	1.446 (5)
Ni—N2	1.851 (3)	C12—C14	1.452 (5)
Ni—N1	1.854 (3)	N1—C6	1.300 (5)
O4—C3	1.284 (4)	N1—C17	1.476 (4)
O2—C9	1.365 (4)	C4—C5	1.443 (5)
O2—C13	1.398 (5)	C4—C6	1.446 (5)
O5—C1	1.358 (4)	C11—C10	1.431 (5)
O5—C5	1.395 (5)	C1—C2	1.330 (5)
O1—C11	1.283 (4)	C1—C8	1.481 (5)
O6—C5	1.210 (4)	C10—C9	1.321 (5)
O3—C13	1.208 (4)	C14—C15	1.509 (5)

N2—C14	1.306 (4)	C6—C7	1.514 (5)
N2—C18	1.486 (4)	C16—C9	1.488 (5)
C3—C4	1.413 (4)	C17—C18	1.500 (6)
C3—C2	1.422 (5)		

Tableau 4. Angles (°) de complexe de nickel.

O1—Ni—O4	84.90 (10)	O1—C11—C12	125.3 (3)
O1—Ni—N2	93.17 (11)	O1—C11—C10	115.5 (3)
O4—Ni—N2	177.54 (12)	C12—C11—C10	119.2 (3)
O1—Ni—N1	176.99 (12)	O6—C5—O5	113.8 (3)
O4—Ni—N1	92.64 (11)	O6—C5—C4	128.5 (4)
N2—Ni—N1	89.33 (12)	O5—C5—C4	117.7 (3)
C3—O4—Ni	126.5 (2)	C2—C1—O5	120.5 (3)
C9—O2—C13	122.8 (3)	C2—C1—C8	127.3 (4)
C1—O5—C5	122.8 (3)	O5—C1—C8	112.1 (3)
C11—O1—Ni	128.2 (2)	C1—C2—C3	121.4 (3)
C14—N2—C18	120.0 (3)	C9—C10—C11	121.2 (3)
C14—N2—Ni	129.9 (2)	N2—C14—C12	121.0 (3)
C18—N2—Ni	110.0 (2)	N2—C14—C15	119.3 (3)
O4—C3—C4	124.6 (3)	C12—C14—C15	119.7 (3)
O4—C3—C2	116.5 (3)	N1—C6—C4	120.5 (3)
C4—C3—C2	119.0 (3)	N1—C6—C7	119.7 (3)
C11—C12—C13	118.4 (3)	C4—C6—C7	119.7 (3)
C11—C12—C14	121.3 (3)	O3—C13—O2	113.6 (3)
C13—C12—C14	120.3 (3)	O3—C13—C12	129.0 (4)
C6—N1—C17	120.4 (3)	O2—C13—C12	117.4 (3)
C6—N1—Ni	129.7 (2)	N1—C17—C18	107.5 (3)
C17—N1—Ni	109.8 (2)	C10—C9—O2	120.7 (3)
C3—C4—C5	118.4 (3)	C10—C9—C16	127.5 (4)
C3—C4—C6	121.4 (3)	O2—C9—C16	111.8 (3)
C5—C4—C6	120.1 (3)	N2—C18—C17	107.7 (3)

ANNEXE II

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes du complexe de cuivre.

	x	*y*	*z*	U_{eq}
Cu2	0.16762 (4)	0.50415 (3)	0.44430 (3)	0.03471 (14)
Cu1	−0.08042 (4)	0.93419 (3)	0.10289 (3)	0.03677 (14)
O3	−0.5239 (2)	1.1695 (2)	−0.1474 (2)	0.0481 (6)
O6	0.3254 (3)	0.6367 (2)	0.36225 (19)	0.0493 (6)
O11	0.0181 (2)	0.6279 (2)	0.4414 (2)	0.0441 (6)
O5	0.3635 (2)	0.5785 (2)	0.2397 (2)	0.0463 (6)
O22	0.0981 (2)	0.5117 (2)	0.32320 (19)	0.0380 (5)
O2W	−0.1894 (3)	0.6884 (3)	0.0806 (3)	0.0621 (8)
H12W	−0.183 (6)	0.759 (3)	0.049 (4)	0.093*
H22W	−0.276 (2)	0.711 (5)	0.074 (5)	0.093*
O1	−0.1981 (2)	0.9296 (2)	0.00851 (19)	0.0405 (5)
O55	0.1567 (3)	0.2671 (2)	0.2011 (2)	0.0529 (7)
O2	0.0565 (2)	0.8286 (2)	0.06735 (19)	0.0432 (6)
O33	−0.0310 (3)	0.8607 (3)	0.5754 (2)	0.0580 (8)
O1W	−0.1387 (3)	0.7570 (3)	0.2399 (2)	0.0580 (7)
H11W	−0.0766	0.6978	0.2715	0.087*
H21W	−0.1652	0.7938	0.2786	0.087*
N22	0.2440 (3)	0.4999 (2)	0.5635 (2)	0.0352 (6)
O4	−0.5365 (3)	1.2827 (2)	−0.0661 (3)	0.0613 (8)
N11	0.3158 (3)	0.3732 (2)	0.4503 (2)	0.0371 (6)
O44	0.1569 (4)	0.7765 (3)	0.6623 (3)	0.0777 (11)
O66	0.3293 (4)	0.1523 (3)	0.2979 (3)	0.0709 (10)
C12	−0.3237 (3)	1.1201 (3)	0.0789 (3)	0.0412 (8)
C55	0.0992 (3)	0.6768 (3)	0.5676 (2)	0.0360 (6)
N1	−0.2090 (3)	1.0606 (3)	0.1242 (2)	0.0401 (6)
C8	0.2946 (3)	0.6601 (3)	0.2774 (3)	0.0390 (7)
N2	0.0341 (3)	0.9335 (3)	0.2033 (2)	0.0413 (6)

C37	0.0432 (3)	0.4492 (3)	0.2050 (3)	0.0398 (7)
H37	−0.0229	0.5176	0.1788	0.048*
C13	−0.3660 (3)	1.1047 (3)	−0.0080 (3)	0.0375 (7)
C41	0.3519 (4)	0.3930 (3)	0.6047 (3)	0.0452 (8)
H41A	0.3173	0.3318	0.6444	0.054*
H41B	0.4150	0.4042	0.6446	0.054*
C16	−0.4676 (3)	1.0728 (3)	−0.1688 (3)	0.0408 (7)
C9	0.1428 (3)	0.8570 (3)	0.2459 (3)	0.0370 (7)
C34	0.2388 (3)	0.3332 (3)	0.3183 (3)	0.0370 (7)
C35	0.1287 (3)	0.4331 (3)	0.2863 (3)	0.0363 (6)
C4	0.3306 (3)	0.5808 (3)	0.1504 (3)	0.0391 (7)
C44	0.2721 (4)	0.5408 (4)	0.7093 (3)	0.0538 (10)
H44A	0.2840	0.4610	0.7449	0.081*
H44B	0.2171	0.5861	0.7424	0.081*
H44C	0.3561	0.5561	0.7037	0.081*
C6	0.1545 (3)	0.7559 (3)	0.1249 (2)	0.0337 (6)
C38	0.0579 (4)	0.3671 (3)	0.1668 (3)	0.0422 (7)
C99	0.0107 (3)	0.6954 (3)	0.4889 (2)	0.0338 (6)
C18	−0.4770 (3)	1.1899 (3)	−0.0713 (3)	0.0419 (8)
C7	0.1946 (3)	0.7593 (3)	0.2145 (2)	0.0323 (6)
C11	−0.4171 (4)	1.2029 (4)	0.1181 (3)	0.0561 (11)
H11A	−0.3992	1.1779	0.1868	0.084*
H11B	−0.5060	1.2055	0.1035	0.084*
H11C	−0.4055	1.2779	0.0890	0.084*
C77	−0.1199 (4)	0.8734 (3)	0.5044 (3)	0.0460 (8)
C88	−0.1006 (4)	0.7962 (3)	0.4602 (3)	0.0409 (7)
H88	−0.1603	0.8077	0.4100	0.049*
C22	0.4176 (3)	0.3622 (3)	0.5219 (3)	0.0419 (7)
H22A	0.4710	0.4130	0.4924	0.050*
H22B	0.4745	0.2842	0.5455	0.050*
C19	−0.5378 (4)	1.0713 (3)	−0.2536 (3)	0.0500 (9)
H19A	−0.5339	1.1357	−0.3090	0.075*

H19B	−0.6280	1.0756	−0.2414	0.075*
H19C	−0.4972	1.0016	−0.2655	0.075*
C15	−0.3601 (3)	0.9947 (3)	−0.1170 (3)	0.0384 (7)
H15	−0.3217	0.9307	−0.1339	0.046*
C1	−0.1663 (4)	1.0734 (4)	0.2135 (3)	0.0538 (10)
H1A	−0.1991	1.0249	0.2686	0.065*
H1B	−0.2015	1.1522	0.2102	0.065*
C14	−0.3025 (3)	1.0080 (3)	−0.0349 (3)	0.0353 (6)
C33	0.2080 (3)	0.5708 (3)	0.6099 (2)	0.0365 (7)
C36	0.2488 (4)	0.2463 (3)	0.2758 (3)	0.0484 (9)
C10	0.2178 (4)	0.8723 (4)	0.3244 (3)	0.0495 (9)
H10A	0.2137	0.9517	0.3078	0.074*
H10B	0.3080	0.8277	0.3308	0.074*
H10C	0.1794	0.8472	0.3844	0.074*
C32	0.4763 (4)	0.2393 (4)	0.3941 (4)	0.0598 (11)
H32A	0.5407	0.2739	0.4063	0.090*
H32B	0.4884	0.2281	0.3332	0.090*
H32C	0.4866	0.1667	0.4445	0.090*
C66	0.0826 (4)	0.7679 (4)	0.6060 (3)	0.0514 (9)
C39	−0.0304 (5)	0.3697 (4)	0.0885 (4)	0.0606 (11)
H39A	−0.0726	0.3100	0.1130	0.091*
H39B	0.0204	0.3582	0.0364	0.091*
H39C	−0.0958	0.4426	0.0654	0.091*
C5	0.2286 (3)	0.6650 (3)	0.0943 (3)	0.0397 (7)
H5	0.2060	0.6639	0.0342	0.048*
C3	0.4194 (4)	0.4862 (4)	0.1249 (3)	0.0576 (11)
H3A	0.3914	0.4911	0.0618	0.086*
H3B	0.4166	0.4140	0.1711	0.086*
H3C	0.5076	0.4922	0.1252	0.086*
C31	0.3403 (3)	0.3167 (3)	0.3915 (3)	0.0389 (7)
C21	−0.2338 (5)	0.9772 (4)	0.4853 (4)	0.0641 (12)
H21A	−0.3009	0.9742	0.4444	0.096*

H21B	−0.2056	1.0444	0.4540	0.096*
H21C	−0.2682	0.9800	0.5452	0.096*
C2	−0.0166 (5)	1.0393 (4)	0.2251 (4)	0.0606 (12)
H2A	0.0155	1.0999	0.1814	0.073*
H2B	0.0132	1.0270	0.2906	0.073*

Tableau 2. Facteurs d'agitation thermique anisotrope du complexe de cuivre.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu2	0.0366 (2)	0.0308 (2)	0.0360 (2)	−0.00543(15)	−0.00191(17)	−0.01364(17)
Cu1	0.0367 (2)	0.0373 (2)	0.0383 (3)	−0.00749(16)	0.00389 (17)	−0.01788(18)
O3	0.0385(12)	0.0339(12)	0.0606(18)	−0.0005 (9)	−0.0026 (12)	−0.0096 (11)
O6	0.0538(15)	0.0566(16)	0.0334(13)	−0.0167 (12)	−0.0005 (11)	−0.0093 (11)
O11	0.0431(13)	0.0384(12)	0.0522(16)	−0.0004 (10)	−0.0076 (11)	−0.0255 (12)
O5	0.0416(12)	0.0501(15)	0.0411(14)	−0.0083 (10)	0.0025 (11)	−0.0116 (11)
O22	0.0427(12)	0.0325(11)	0.0382(13)	−0.0032 (9)	−0.0069 (10)	−0.0167 (10)
O2W	0.0519(15)	0.0421(15)	0.080 (2)	−0.0036 (12)	0.0003 (16)	−0.0130 (15)
O1	0.0417(12)	0.0331(11)	0.0399(13)	0.0027 (9)	−0.0070 (10)	−0.0142 (10)
O55	0.0727(18)	0.0397(13)	0.0512(17)	−0.0114 (12)	0.0030 (14)	−0.0254 (12)
O2	0.0345(11)	0.0558(15)	0.0403(14)	−0.0032 (10)	0.0011 (10)	−0.0255 (12)
O33	0.0745(19)	0.0498(16)	0.060 (2)	−0.0153 (14)	0.0098 (16)	−0.0343 (15)
O1W	0.0526(16)	0.0571(17)	0.063 (2)	−0.0105 (13)	−0.0015 (14)	−0.0222 (15)
N22	0.0360(13)	0.0341(13)	0.0317(14)	−0.0106 (10)	−0.0042 (11)	−0.0057 (10)
O4	0.0475(14)	0.0378(14)	0.092 (3)	0.0047 (11)	−0.0054 (15)	−0.0267 (15)
N11	0.0353(13)	0.0313(12)	0.0382(15)	−0.0057 (10)	−0.0006 (11)	−0.0066 (11)
O44	0.097 (2)	0.066 (2)	0.085 (3)	−0.0220 (18)	−0.017 (2)	−0.044 (2)
O66	0.084 (2)	0.0463(16)	0.077 (2)	0.0051 (15)	−0.0016 (18)	−0.0331 (17)
C12	0.0468(17)	0.0313(15)	0.047 (2)	−0.0116 (13)	0.0213 (15)	−0.0151 (13)
C55	0.0450(16)	0.0399(16)	0.0293(15)	−0.0172 (13)	0.0061 (13)	−0.0158 (13)
N1	0.0488(16)	0.0333(13)	0.0411(16)	−0.0091 (11)	0.0095 (13)	−0.0187 (12)
C8	0.0378(15)	0.0399(17)	0.0373(17)	−0.0149 (12)	0.0041 (13)	−0.0079 (13)
N2	0.0486(16)	0.0373(14)	0.0429(17)	−0.0113 (12)	−0.0025 (13)	−0.0204 (13)

C37	0.0403(16)	0.0394(17)	0.0400(18)	−0.0077 (13)	0.0013 (14)	−0.0168 (14)
C13	0.0357(15)	0.0280(14)	0.0457(19)	−0.0085 (11)	0.0122 (13)	−0.0097 (12)
C41	0.0417(17)	0.0472(19)	0.0395(19)	−0.0066 (14)	−0.0031 (14)	−0.0102 (15)
C16	0.0341(15)	0.0376(16)	0.046 (2)	−0.0087 (12)	0.0056 (14)	−0.0104 (14)
C9	0.0421(16)	0.0440(17)	0.0339(16)	−0.0226 (13)	0.0080 (13)	−0.0168 (13)
C34	0.0392(15)	0.0333(15)	0.0374(17)	−0.0077 (12)	0.0080 (13)	−0.0131 (13)
C35	0.0396(16)	0.0320(14)	0.0379(17)	−0.0104 (12)	0.0048 (13)	−0.0127 (13)
C4	0.0385(16)	0.0401(16)	0.0415(18)	−0.0146 (13)	0.0094 (14)	−0.0153 (14)
C44	0.052 (2)	0.074 (3)	0.0329(18)	−0.0148 (18)	−0.0032 (15)	−0.0183 (18)
C6	0.0287(13)	0.0426(16)	0.0348(16)	−0.0136 (11)	0.0053 (11)	−0.0172 (13)
C38	0.0544(19)	0.0414(17)	0.0346(17)	−0.0165 (14)	0.0073 (15)	−0.0157 (14)
C99	0.0397(15)	0.0314(14)	0.0327(15)	−0.0104 (11)	0.0047 (12)	−0.0137 (12)
C18	0.0333(15)	0.0363(16)	0.055 (2)	−0.0102 (12)	0.0057 (14)	−0.0144 (15)
C7	0.0301(13)	0.0373(15)	0.0328(15)	−0.0158 (11)	0.0055 (11)	−0.0114 (12)
C11	0.057 (2)	0.048 (2)	0.061 (3)	−0.0017 (17)	0.018 (2)	−0.0275 (19)
C77	0.060 (2)	0.0368(17)	0.043 (2)	−0.0143 (15)	0.0142 (17)	−0.0152 (15)
C88	0.0433(17)	0.0369(16)	0.0428(19)	−0.0082 (13)	0.0021 (14)	−0.0165 (14)
C22	0.0347(15)	0.0436(18)	0.0403(18)	−0.0068 (13)	−0.0019 (13)	−0.0089 (15)
C19	0.0489(19)	0.0407(18)	0.048 (2)	−0.0033 (15)	−0.0069 (16)	−0.0067 (16)
C15	0.0371(15)	0.0330(15)	0.0374(17)	−0.0037 (12)	0.0021 (13)	−0.0074 (13)
C1	0.063 (2)	0.050 (2)	0.055 (3)	−0.0092 (18)	0.007 (2)	−0.032 (2)
C14	0.0340(14)	0.0298(14)	0.0386(17)	−0.0073 (11)	0.0064 (12)	−0.0091 (12)
C33	0.0390(16)	0.0445(17)	0.0294(15)	−0.0211 (13)	0.0050 (12)	−0.0100 (13)
C36	0.061 (2)	0.0379(18)	0.049 (2)	−0.0127 (15)	0.0153 (18)	−0.0203 (16)
C10	0.059 (2)	0.063 (2)	0.040 (2)	−0.0285 (18)	0.0066 (17)	−0.0247 (18)
C32	0.0395(18)	0.066 (3)	0.064 (3)	0.0046 (17)	0.0021 (18)	−0.025 (2)
C66	0.062 (2)	0.050 (2)	0.055 (2)	−0.0245 (18)	0.0087 (19)	−0.0278 (19)
C39	0.083 (3)	0.058 (3)	0.054 (3)	−0.027 (2)	0.000 (2)	−0.030 (2)
C5	0.0366(15)	0.0448(18)	0.0384(18)	−0.0088 (13)	0.0008 (13)	−0.0171 (14)
C3	0.055 (2)	0.055 (2)	0.055 (3)	−0.0007 (18)	0.0088 (19)	−0.022 (2)
C31	0.0384(15)	0.0305 (14)	0.0383 (18)	−0.0047 (12)	0.0060 (13)	−0.0040 (12)

C21	0.080 (3)	0.044 (2)	0.063 (3)	−0.001 (2)	0.016 (2)	−0.026 (2)
C2	0.067 (3)	0.050 (2)	0.075 (3)	−0.0095 (19)	−0.004 (2)	−0.039 (2)

Tableau 3. Longueurs des liaisons (Å) de complexe de cuivre.

Cu2—O22	1.910(3)	C55—C99	1.420(5)
Cu2—O11	1.910(2)	C55—C66	1.441(5)
Cu2—N22	1.930(3)	C55—C33	1.478(5)
Cu2—N11	1.948(3)	N1—C1	1.478(5)
Cu1—O2	1.903(2)	C8—C7	1.457(5)
Cu1—O1	1.914(3)	N2—C9	1.298(5)
Cu1—N2	1.931(3)	N2—C2	1.468(4)
Cu1—N1	1.936(3)	C37—C38	1.334(5)
O3—C16	1.369(4)	C37—C35	1.441(5)
O3—C18	1.370(5)	C13—C14	1.429(4)
O6—C8	1.215(4)	C13—C18	1.452(5)
O11—C99	1.279(4)	C41—C22	1.513(5)
O5—C4	1.360(5)	C16—C15	1.337(5)
O5—C8	1.386(4)	C16—C19	1.477(6)
O22—C35	1.274(4)	C9—C7	1.457(4)
O1—C14	1.280(4)	C9—C10	1.514(5)
O55—C38	1.365(5)	C34—C35	1.428(4)
O55—C36	1.393(5)	C34—C36	1.443(5)
O2—C6	1.283(4)	C34—C31	1.462(5)
O33—C77	1.361(5)	C4—C5	1.350(5)
O33—C66	1.400(5)	C4—C3	1.483(5)
N22—C33	1.296(4)	C44—C33	1.509(5)
N22—C41	1.478(4)	C6—C7	1.416(5)
O4—C18	1.221(4)	C6—C5	1.430(5)

N11—C31	1.293(5)	C38—C39	1.488(6)
N11—C22	1.470(5)	C99—C88	1.442(5)
O44—C66	1.208(5)	C77—C88	1.338(5)
O66—C36	1.220(5)	C77—C21	1.487(5)
C12—N1	1.300(5)	C15—C14	1.450(5)
C12—C13	1.462(5)	C1—C2	1.523(6)
C12—C11	1.510(4)	C32—C31	1.507(5)

Tableau 4. Angles (°) du complexe de cuivre.

O22—Cu2—O11	88.08(11)	N2—C9—C10	120.1(3)
O22—Cu2—N22	177.30(11)	C7—C9—C10	120.4(3)
O11—Cu2—N22	92.63(11)	C35—C34—C36	118.0(3)
O22—Cu2—N11	91.94(11)	C35—C34—C31	122.6(3)
O11—Cu2—N11	177.48(12)	C36—C34—C31	119.5(3)
N22—Cu2—N11	87.47(12)	O22—C35—C34	125.7(3)
O2—Cu1—O1	88.85(11)	O22—C35—C37	115.7(3)
O2—Cu1—N2	91.80(12)	C34—C35—C37	118.6(3)
O1—Cu1—N2	176.97(12)	C5—C4—O5	120.4(3)
O2—Cu1—N1	170.68(13)	C5—C4—C3	126.9(4)
O1—Cu1—N1	91.83(12)	O5—C4—C3	112.7(3)
N2—Cu1—N1	88.01(13)	O2—C6—C7	125.4(3)
C16—O3—C18	122.6(3)	O2—C6—C5	116.3(3)
C99—O11—Cu2	125.7(2)	C7—C6—C5	118.3(3)
C4—O5—C8	122.3(3)	C37—C38—O55	121.3(3)
C35—O22—Cu2	126.4(2)	C37—C38—C39	125.7(4)
C14—O1—Cu1	126.7(2)	O55—C38—C39	112.9(3)
C38—O55—C36	122.1(3)	O11—C99—C55	125.6(3)
C6—O2—Cu1	124.2(2)	O11—C99—C88	115.5(3)
C77—O33—C66	122.5(3)	C55—C99—C88	118.9(3)
C33—N22—C41	120.7(3)	O4—C18—O3	113.1(3)
C33—N22—Cu2	129.4(2)	O4—C18—C13	127.5(4)

C41—N22—Cu2	109.8(2)	O3—C18—C13	119.4(3)
C31—N11—C22	121.4(3)	C6—C7—C8	117.8(3)
C31—N11—Cu2	129.0(2)	C6—C7—C9	123.5(3)
C22—N11—Cu2	108.2(2)	C8—C7—C9	118.7(3)
N1—C12—C13	120.6(3)	C88—C77—O33	120.3(3)
N1—C12—C11	120.2(4)	C88—C77—C21	126.7(4)
C13—C12—C11	119.2(3)	O33—C77—C21	113.0(3)
C99—C55—C66	117.5(3)	C77—C88—C99	121.4(4)
C99—C55—C33	123.5(3)	N11—C22—C41	109.0(3)
C66—C55—C33	119.0(3)	C16—C15—C14	121.1(3)
C12—N1—C1	121.2(3)	N1—C1—C2	109.3(3)
C12—N1—Cu1	129.5(3)	O1—C14—C13	125.4(3)
C1—N1—Cu1	108.8(2)	O1—C14—C15	116.1(3)
O6—C8—O5	113.5(3)	C13—C14—C15	118.5(3)
O6—C8—C7	128.0(3)	N22—C33—C55	119.7(3)
O5—C8—C7	118.4(3)	N22—C33—C44	119.6(3)
C9—N2—C2	122.0(3)	C55—C33—C44	120.6(3)
C9—N2—Cu1	128.4(2)	O66—C36—O55	113.4(3)
C2—N2—Cu1	109.5(3)	O66—C36—C34	127.9(4)
C38—C37—C35	120.8(3)	O55—C36—C34	118.7(3)
C14—C13—C18	117.3(3)	O44—C66—O33	113.5(4)
C14—C13—C12	122.8(3)	O44—C66—C55	127.9(4)
C18—C13—C12	119.9(3)	O33—C66—C55	118.6(4)
N22—C41—C22	107.9(3)	C4—C5—C6	121.7(3)
C15—C16—O3	120.7(4)	N11—C31—C34	120.1(3)
C15—C16—C19	127.5(3)	N11—C31—C32	120.1(4)
O3—C16—C19	111.7(3)	C34—C31—C32	119.7(3)
N2—C9—C7	119.4(3)	N2—C2—C1	108.4(3)

ANNEXE III

Journal of Molecular Structure 1148 (2017) 238–246

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: http://www.elsevier.com/locate/molstruc

Synthesis, X-ray crystal structures, electrochemistry and theoretical investigation of a tetradentate nickel and copper Schiff base complexes

Samra Rahmouni [a], Amel Djedouani [b, c], Barkahem Anak [c, d], Salima Tabti [e], Abderrahmen Bendaas [a], Mustapha Bencharif [c, d], Michel François [f], Solenne Fleutot [f], Franck Rabilloud [g, *]

[a] Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et Complexes (LEMMC), Département de Génie des procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Algeria
[b] Laboratoire de Physicochimie Analytique et Cristallochimie des Matériaux Organométalliques et Biomoléculaires, Constantine1, Algeria
[c] Ecole normale supérieure de Constantine, Ville Universitaire Ali Mendjli, Constantine 3, Algeria
[d] Laboratoire de chimie des matériaux de Constantine, Faculté des Sciences Exactes, Université des frères Mentouri-Constantine, 25000, Algeria
[e] Faculté des sciences et technologie, département SM, Université de Mohamed el Bachir el Ibrahimi, El Anasser, Bordj Bou-Arréridj, 34000, Algeria
[f] Institut Jean Lamour UMR 7198, Parc de Saurupt, CS 14234, F 54042, Nancy, France
[g] Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Institut Lumière Matière, F-69622, Villeurbanne, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 30 June 2017
Accepted 14 July 2017
Available online 15 July 2017

Keywords:
Metal complexes
Crystallography electrochemistry
Quantum chemical calculations (DFT)

ABSTRACT

New tetradentate mononuclear nickel(II) [NiL] and pentadentate binuclear copper(II) **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O** Schiff base complexes have been synthesized. The crystal structures of [NiL] and **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O** have been determined by X-ray diffraction method showing distorted square-planar geometry for [NiL] and distorted tetragonal pyramid geometry for **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O**. In both complexes, the dehydroacetic acid functional group engages in a deprotonated manner and coordination occurs through the nitrogen atoms of the imine function and the phenolic oxygen. Density Functional Theory calculations are carried out for the determination of the optimized structures. The fundamental vibrational wave numbers are calculated and a good agreement between observed and calculated wave numbers is achieved.
© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

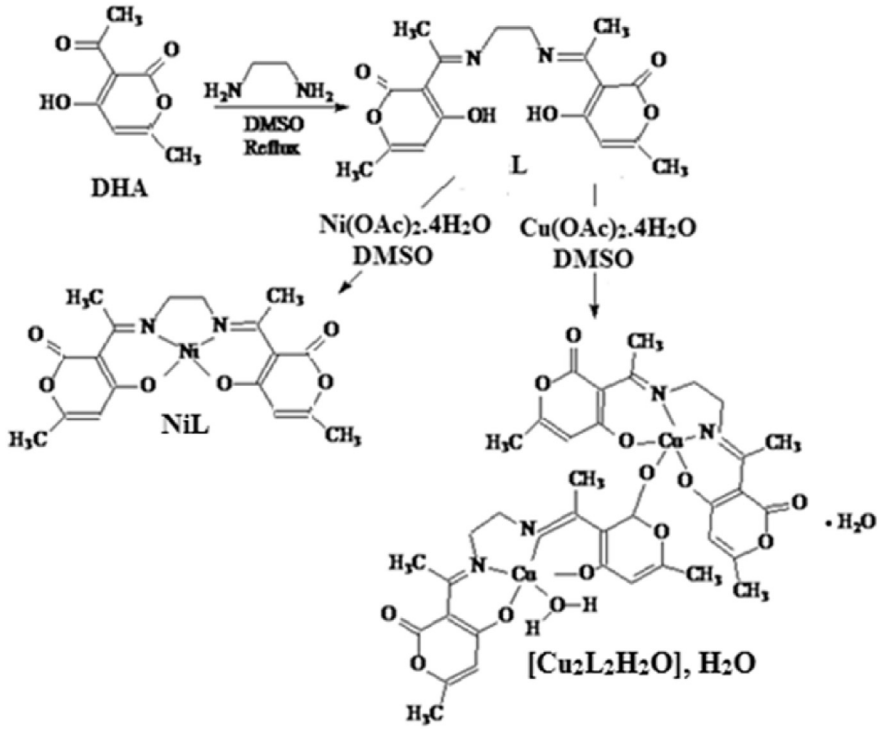
1. Introduction

Schiff base ligands that containing oxygen and nitrogen donors set represent one of the most widely utilized classes of ligands and have been of research interest in different aspects in recent decades, because of the versatility of their steric and electronic properties, which can be modified by choosing the appropriate amine precursors and ring substituents. Metal complexes with Schiff bases as ligands have played a considerable attention in the development of coordination chemistry because they have high stability and important properties in different oxidation states [1–4]. Some complexes with tetradentate N_2O_2 donor Schiff base ligands have been extensively studied in the past years [5,6]. Therefore, Schiff base ligands derived from dehydroacetic acid (dha = 3-acetyl-4-hydroxy-6-methyl-2H-pyrone-2-one) are widely used to coordinate various metal ions because of the high stability of their complexes [5–8]. Furthermore, studies have shown that such compounds and their complexes have very interesting biological activity such as antimicrobial, antifungal, antitumor and herbicides [9–17], pharmacological [18,19] and medicinal properties [20,21].

In this work, synthesis of [NiL] and **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O** complexes is reported using (N,N'-bis(dehydroaceto)ethylenediimine) as Ligand (L) (Scheme 1). Single crystal X-Ray Diffraction and quantum chemical calculations are used in order to confirm the structure of complexes. The spectral study using FT-IR, and UV–visible analyses are also investigated in order to find a correlation between molecular structure and vibrational frequencies of complexes. Electrochemical investigation of complexes is also performed.

* Corresponding author.
E-mail address: franck.rabilloud@univ-lyon1.fr (F. Rabilloud).

http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.032
0022-2860/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.



Scheme 1. Reaction way leading to the formation of the nickel and copper Schiff base complexes.

2. Experimental

2.1. Reactants

All reactants and solvents were analytical grade and used without further purification. Ethylendiamine and dehydroacetic acid was purchased from Sigma-Aldrich. Nickel and copper hydrated acetate (Prolabo) were used as received.

2.2. Measurements

The IR spectra were obtained on a Shimadzu FTIR-Affinity-1 spectrometer with KBr pellets in the 4000-400 cm^{-1} region. The electronic absorption spectra were carried out on a Shimadzu UV1800 spectrophotometer using DMSO as solvent. The melting point complexes were determined with a Kofler Banc 7779 apparatus. Cyclic voltammetry was performed with a VoltaMaster 4 software under a nitrogen atmosphere in a one-compartment electrolysis cell consisting of a glassy carbon working electrode (GC), a platinum wire counter electrode and all potentials are expressed versus the saturated solution of calomel electrode (SCE). Cyclic voltammograms were monitored at scan rates of 400, 300, 200, 100, 75, 50, 25 and 10 mV s^{-1} and recorded in DMSO. The concentrations of the complexes were maintained at 10^{-3} M, and each solution contained 0.1 M tetrabutylammonium perchlorate ($TBAPF_4$) as the electrolyte.

2.3. Crystal data collection and processing

X-ray single-crystal diffraction data were collected at 293 K on a Diffractomer Bruker-Nonius and goniometre Kappa CCD, equipped with a graphite monochromator using Mo/Ka radiation (λ = 0.71073 Å). Cell refinement and data reduction were carried out with the APEX2 Software [22]. Structures were solved by direct methods and refined on F^2 by full-matrix least-squares method, using SHELX97 package [23]. All non-H atoms were refined anisotropically by the full matrix least squares method on F^2 using SHELXL [24] and the H atoms were included at the calculated positions and constrained to ride on their parent atoms.

2.4. Computational studies

The geometry of complexes, in the gas phase, have been fully optimized within the density functional theory method (DFT) using the GAUSSIAN 09 program package [25], as DFT methods [26] are very effective in modeling compounds and have good experimental correlations with the IR frequencies. DFT calculations were performed using the hybrid Becke's three parameter and the Lee–Yang–Parr functional (B3LYP) [27,28], one of the most popular density functional method, and using 6-311G(d,p) and LANL2DZ basis sets.

2.5. Synthesis and characterization

2.5.1. Synthesis of the ligand (L)

The (N,N'-bis(dehydroaceto)ethylenediimine) ligand was prepared by the reaction of one mole of ethylendiamine with two mole of dehydroacetic acid in absolute EtOH according to the literature [29].

2.5.2. Synthesis of [NiL]

$Ni(OAc)_2.4H_2O$ (0.062 g, 0.25 mmol, 10 mL DMSO) was slowly added to the ligand (0.080 g, 0.25 mmol, 10 mL DMSO), under nitrogen atmosphere and refluxing conditions. The reflux was maintained for 25 h. By slow evaporation of the orange solution, single orange crystals of [NiL] were removed by filtration and then dried in vacuum. Yield: 65%; mp = 293 °C; FT-IR (KBr pellets, ν cm^{-1}): 3435 (O–H); 1560 (C=N); 1180 (C–O), 1643 (C=O); UV/Vis: DMSO, λ(nm) 281, 310, 370, 575.

2.5.3. Synthesis of [$Cu_2L_2H_2O$], H_2O

To a solution of ligand (0.25 mmol, 0.08 g, DMSO) was added $Cu(OAc)_2.4H_2O$ (0.062 g, 0.25 mmol, 10 mL DMSO) with a 1: 2 stiochiometric, under nitrogen atmosphere and refluxing conditions and kept at an appropriate temperature and then allowed to stand for two days. Single blue crystals of complex [$Cu_2L_2H_2O$], H_2O were removed by filtration and then dried in vacuum.

Yild: 75%; mp = 293 °C; IR (KBr pellets, ν cm^{-1}): 3421(O–H); 1378 (C–N); 1226 (C–O); 1691 (C=O); UV/Vis: DMSO, λ nm 260, 312, 374, 568.

3. Results and discussion

3.1. Infrared spectra

The infrared spectra of [NiL] and **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O** were analyzed in the region 4000–500 cm^{-1}. Fig. 1 shows a band at 3435 cm^{-1} assigned to intermolecular hydrogen bonded ν(OH) for [NiL] and band at 3421 cm^{-1} assigned to the OH vibration of aqua and coordinated water molecular for **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O**. The bands due to lactone carbonyl ν(C=O) and ν(C–O) were found at 1700 cm^{-1} and 1226 cm^{-1} (for [NiL] [30–32]) and 1691 cm^{-1} and 1226 cm^{-1} (for **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O** [33,34]). However, the absorption bands appearing at 1560 and 1378 cm^{-1} are assigned to the ν(C=N) stretching for both complexes respectively. Lower frequency region above 694 and 594 cm^{-1} in the spectra of [NiL] [15,35] and 625 and 567 cm^{-1} in the spectra of the [$Cu_2L_2H_2O$], H_2O were tentatively assigned to ν(M–N) and ν(M–O) vibrations.

3.2. Electronic absorption spectra

The formation of the metal complexes was also confirmed by UV–vis analysis since their electronic spectra, recorded as DMSO solution in the wavelength range 800–200 nm. For the [NiL] complex λ_{max} were observed at 281, 310, 370 and 575 nm assignable to $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ and metal to ligand (MLCT) charge transfer transitions, respectively [36,37]. The last peak located at 575 nm obtained with a concentration of 10^{-3} M was ascribed to the d–d electronic transitions which are usually known by their weaker intensities [38].

[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O complex gave four bands at λ_{max} at 260, 312, 374 and 568 nm assigned to $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, metal to ligand (MLCT) charge transfer and d-d transitions. These results are in good agreement with the literature [39,40].

3.3. X-ray crystal structure

3.3.1. Crystal structure of [NiL]

The main crystal parameters are reported in Table 1. The structure of one structural unit and atoms numbering scheme are given in Fig. 2. The complex [NiL] is crystallized in a monoclinic system in $P2_1/c$ space group and with a four unit per cell (Z = 4). The complex has distorted square-planar geometry connected via two phenolic oxygen O_1 and O_4 and imine nitrogen N_1 and N_2 atoms in E configuration around the C_{17}–C_{18} bond, with an average of 92.92° in the six-membered metallocycle and 89.32° in the five membered metallocycle.

The two (dha) rings of the complex are not coplanar with the above coordination plane ($O_1N_2N_1O_4$) and make dihedral angle of 13.61°. The distances between the coordinated nitrogen and oxygen atoms and the metal center do not significantly differ (Table 2), and they are similar to the values found in the Ni^{II}–*N*,*N'*-bis(salicylaldehyde) ethylenediimine complex (Ni–O) = 1.83 Å,(Ni–N) = 1.86 Å [41], in the [NiL, H_2O] (Ni–O) = 1.833(4) Å, (Ni–N) = 1.856(4) Å [42]. The bond angles O_1–Ni–O_4, O_1–Ni–N_2, N_2–Ni–N_1, O_4–Ni–N_1 are 84.90(10), 93.17(11), 89.33(12) and 92.64(13) degrees respectively. The atoms N_1, N_2, O_1 and O_4 are coplanar and define the basal plane. The maximum of deviation is given by the oxygen atoms (0.027 Å).

In the crystal, individual molecules are packed in layers parallel, in which the molecules of the second layer are oriented in a nearly perpendicular fashion to each other (Fig. 3a), each two layers are linked by intermolecular hydrogen bonds between adjacent molecules (Fig. 3b).

*3.3.2. Crystal structure of **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O***

The main crystal parameters are reported in Table 1. The bond distances and angles are listed in Table 2 and the structure and the numbering scheme are given in Fig. 2. The complex [$Cu_2L_2H_2O$], H_2O crystallizes in a triclinic system with a P-1 space group and we note the presence of two molecules per unit cell. [$Cu_2L_2H_2O$], H_2O is binuclear, the structure reveals that the two Cu(II) center is "4 + 1" coordinated, exhibiting a highly distorted tetragonal pyramid geometry in which the basal plane is occupied by two oxygen atoms from the phenolates and two nitrogen atoms from the imine groups of the ligand, the axial position of Cu1 is occupied by O1w atom of water molecular and one pyrone oxygen from another moiety, in axial positions from Cu2. One Molecule of water links the two ligands.

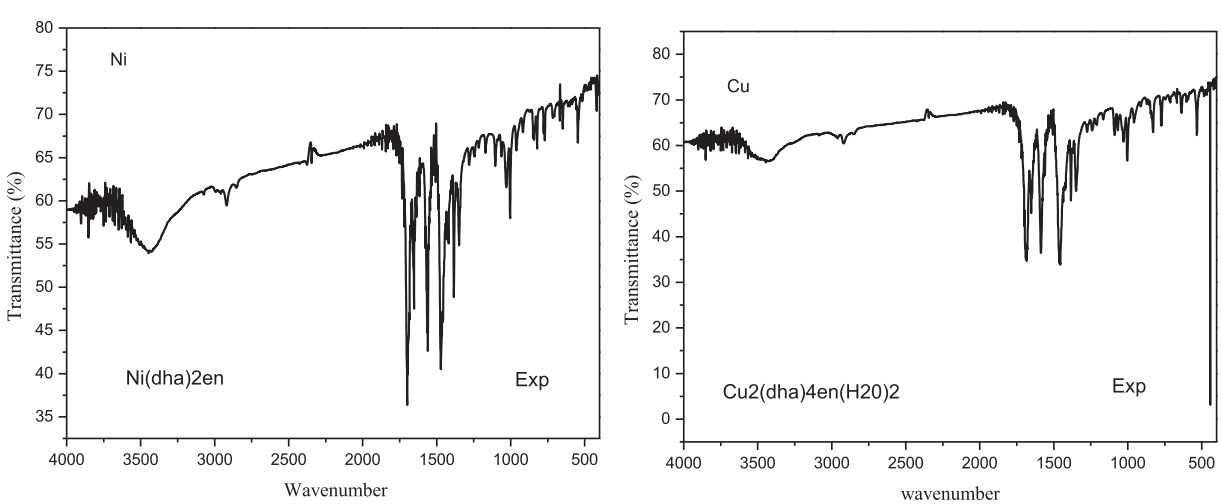


Fig. 1. Infrared spectrum of (a) [NiL] and (b) **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O**.

Table 1
Crystallographic data for [NiL] and **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O**.

Compound	[NiL]	**[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O**
Molecular formula	$C_{18}H_{18}N_2NiO_6$	$C_{36}H_{40}Cu_2N_4O_{14}$
Molecular weight	417.05	879.80
Temperature (K)	293	293
Radiation	Mo $K\alpha$ radiation($\lambda = 0.71073$ Å)	Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å)
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Crystal colour	Orange	Blue
Space group	$P2_1/c$	P-1
a(Å)	12.905 (5)	0.601(5)
b(Å)	13.575 (5)	12.928(5)
c(Å)	10.167 (5)	14.778(5)
Alpha°	90.000 (5)	70.230 (5)°
Beta°	104.374 (5)	88.950 (5)°
Gamma°	90.000 (5)	74.203 (5)°
Z	4	2
V/A^3	1725.4 (13)	1827.9 (13)
D_{calc}(g cm^{-3})	1.606	1.599
Crystal description	needle	needle
Absorption coefficient (mm^{-1})	1.16	1.24
F(000)	864	908
Reflections collected/ unique	12472/3543[$R_{int} = 0.038$]	20580/11511 [$R_{int} = 0.049$]
Range/indices (h,k,l)	−15, 16; −16, 13; −12, 12	−7, 15; −19, 19; −20, 20
$Teta_{limit}$	1.6–26.4	1.6–26.4
No.of observed data, I > 2σ(I)	2555	7849
No.of variables	252	519
No.of restraints	2	4
Goodness of fit on F^2	1.041	1.068
Largestdiff. Peak and hole (eA^{-3})	0.37 and −0.35	2.03 and −1.54
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.043	0.077
$wR(F^2)$	0.128	0.243
Maximum Δ/σ	<0.001	0.276

The distances between nitrogen and oxygen atoms and the metal center (Table 2) are similar to the values found in the [Cu(dha)$_2$en(H$_2$0)] [41] and Cu^{II} (*N,N′*-bis(salicylaldehyde)-2,2′-biphenyldiimine [42]. The bond angles O2–Cu1–O1, N2–Cu1–N1, O22–Cu2–O11, N22–Cu2–N11 are 88.85°, 88.01°, 88.08° and 87.47° respectively. The O–Cu–N angles in the basal plane are of 176.97 and 170.67° for Cu1 and 177.30 and 177.46 for Cu2 showing a small distortion in the geometry.

In fact, the packing analysis in the unit cell shows that two molecules of the complex are not close one to another, and a dimeric structure (face to face) is formed considering the weak inter-dimer electrostatic Cu2–O6 (pyrone) (Fig. 4a,b). In the dimer, the Cu···Cu distances is of 6.069(3) Å, which is significantly long than those distances found in the bis(salicylaldehydato) Cu(II) complex (4.05 Å) [43,44]. Indeed this Cu···Cu distance is comparable to those distances found in many dinuclear Cu(II) oxygen bridged complexes [45–48]. A water molecule serves as a link between the two ligands via two hydrogen bonds.

3.4. Electrochemical studies

Curve A (Fig. 5) shows the cyclic voltammograms of [NiL] complex in DMSO solution in the potential ranges of +1.8 to −2.2 V. The cyclovoltammograms of the nickel complex display quasi-reversible reductive response (Ep_c at −1.46 V) during cathodic scan, attributed to the Ni^{II}/Ni^{I} couple. During the anodic potential scan, the complex shows an irreversible oxidative response at +1.39 V that may be assigned to the oxidation of the Schiff base.

As can be seen also, a well-defined redox peak with formal potential of −1.41 V versus SCE electrode was observed (Fig. 5B). These anodic and cathodic peaks are due to redox reaction of the Ni(II)/Ni(I) couple at the electrode surface. The potential was cycled between −0.7 and −1.8 V for the Ni(II)/Ni(I) redox system in DMSO solution and a large peak-to-peak separation (ΔE = 110 mV), indicating a quasi-reversible nature for the Ni^{II}/Ni^{I} reductive response. The electrochemical behavior and the data are in agreement with those reported for related complexes [49].

Fig. 6 shows the cyclic voltammograms of **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O** complex in DMSO solution in the potential ranges of +1.8–−2.2 V. The cyclovoltammogram of the copper complex display irreversible reductive responses (Ep_c at −0.95 and −1.55 V, respectively) during cathodic scan, attributed to the Cu^{II}/Cu^{I} couple. During the anodic potential scan, the complex shows an oxidative response at −0.10 V with very thin size (Fig. 6B) and high peak current and irreversible oxidative responses at +1.24 V (Fig. 6A). The response at −0.10 V is typical of the anodic stripping of copper. Therefore, it may be inferred that the Cu(II) complex undergo reduction to their

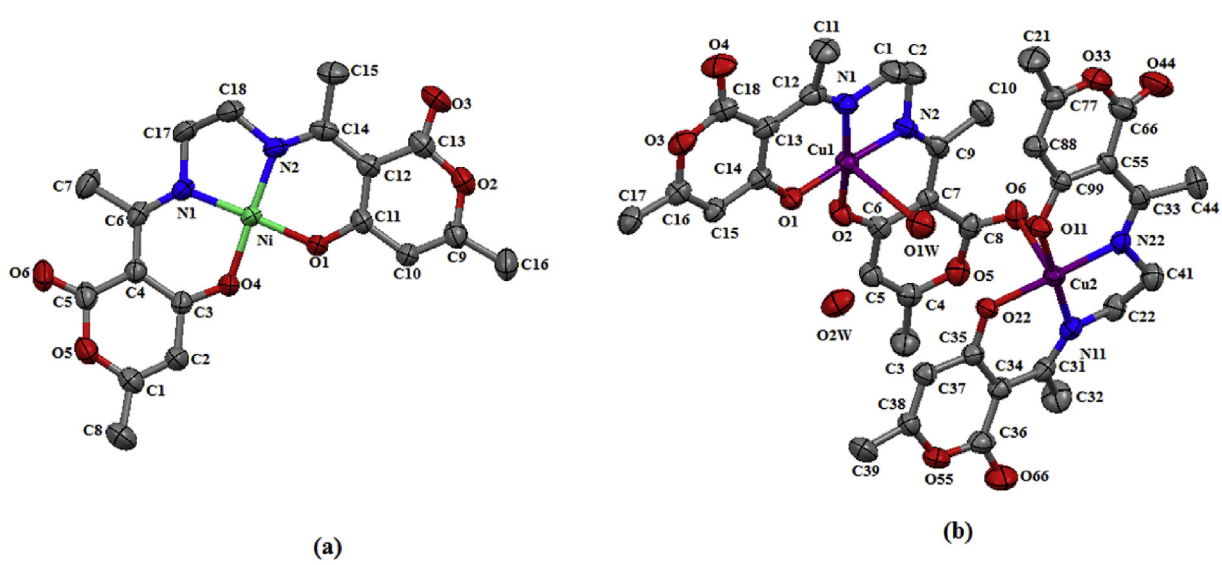


Fig. 2. The molecular structure of the [NiL] (a) and **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O** (b).

Table 2
Selected bond distances (Å) and angles (°) for [NiL] and **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O** complexes.

Bond lengths (Å)		Bond angles (°)	
[NiL]			
Ni–O1	1.832 (2)	O1–Ni–O4	84.90 (10)
Ni–O4	1.839 (2)	O1–Ni–N2	93.17 (11)
Ni–N1	1.854 (3)	O4–Ni–N1	92.64 (11)
Ni–N2	1.851 (3)	N2–Ni–N1	89.33 (12)
N1–C6	1.300 (5)	C3–O4–Ni	126.5 (2)
N1–C17	1.476 (4)	C11–O1–Ni	128.20 (2)
N2–C14	1.306 (4)	C6–N1–Ni	129.7 (2)
N2–C18	1.486 (4)	C17–N1–Ni	109.08 (2)
O1–C11	1.283 (4)	C14–N2–Ni	129.9 (2)
O4–C3	1.284 (4)	C18–N2–Ni	100.0 (2)
		O4– Ni– N2	177.54(12)
		O1– Ni– N1	176.99(12)
		C14– N2– C18	120.0(3)
		C6– N1– C17	120.4(3)
		N1– C17– C18	107.5(3)
		N2– C18– C17	107.7(3)
[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O			
Cu1–O2	1.903(2)	O2–Cu1–O1	88.85(11)
Cu1–O1	1.914(3)	O1–Cu1–N1	91.83(12)
Cu1–N2	1.931(3)	O1–Cu1–N2	176.97(12)
Cu1–N1	1.936(3)	O2–Cu1–N1	170.68(13)
Cu1–O1w	2.705(3)	N2–Cu1–N1	88.01(13)
Cu2–O22	1.910(3)	O2–Cu1–N2	91.80(12)
Cu2–O11	1.910(2)	C9–N2–Cu1	128.4(2)
Cu2–N22	1.930(3)	C2– N2 Cu1	109.5(3)
Cu2–N11	1.948(3)	C14 –O1 Cu1	126.7(2)
Cu2–O5	2.699(3)	C6 –O2 –Cu1	124.2(2)
N22–C33	1.296(4)	C12 –N1– Cu1	129.5(3)
N22–C41	1.478(4)	C1– N1–Cu1	108.8(2)
N11–C31	1.293(5)	O22–Cu2–N22	177.30(11)
N11–C22	1.470(5)	O22–Cu2–O11	88.08(11)
C12–N1	1.300(5)	O11–Cu2–N22	92.63(11)
N2–C9	1.298(5)	O22–Cu2–N11	91.94(11)
N2–C2	1.468(4)	O11–Cu2–N11	177.48(12)
N1–C1	1.478(5)	N22–Cu2–N11	87.47(12)
O1–C14	1.280(4)	C99–O1–Cu2	125.7(2)
O2–C6	1.283(4)	C35– O22–Cu2	126.4(2)
O22–C35	1.274(4)	C33–N22 –Cu2	129.4(2)
O11–C99	1.279(4)	C41– N22– Cu2	109.8(2)
O6–C8	1.215(4)	C31– N11– Cu2	129.0(2)
		C22– N11– Cu2	108.2(2)

respective Cu(I) complex which subsequently undergo disproportionation to Cu^0 and Cu^{II}. The instability of the Cu(I) complex is in agreement with the literature [50]. The oxidative responses around 1.24 V may be due to the Cu^{II}/Cu^{III} couple.

4. Computational methods

The ground state optimizations of complexes [NiL] and **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O** have been carried out in the framework of DFT using the global hybrid B3LYP functional in combination with 6-311G (d,p) basis sets for C,N,O and H, and LANL2DZ pseudo potential and basis set [51] for Ni and Cu metals. In the following, Gen refers to Lanl2dz (for Cu, Ni) and 6-311G(d,p) (for N,O,H,C). Electronic excited states calculations have been performed in the framework of the time-dependent density functional theory (TDDFT) using B3LYP and the Gen basis set. Excited states and charge transfer character of electronic transitions were characterized by plotting the electron density and using the Natural transition orbitals (NTOs) [52,53].

4.1. Optimized structure

The optimization structures and the geometrical parameters such as bond lengths, and bond angles are given in Table 3. Concerning the complex of [NiL] the metal-ligand bond distances are slightly longer than the experimental values within 0.014–0.034 Å range. The calculated bond distances of Ni–O and Ni–N are 1.853 and 1.880 Å respectively compared to the experimental values of 1.832–1.839 Å and 1.854 Å respectively. The binuclear complex of **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O** is characterized by its asymmetric unit containing one complex molecule and one water molecule. The structure reveals that the two Cu(II) center is "4 + 1" coordinated, exhibiting a distorted tetragonal pyramid geometry in which the basal plane is occupied by two oxygen atoms from the phenolates and two nitrogen atoms from the imine groups of the ligand, the axial position of Cu1 is occupied by O1w atom of water molecular and one pyrone oxygen from another moiety, in axial positions from Cu2. The **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O** complex has a square-planar geometry connected via two phenolic oxygen O_2 and O_5 and imine nitrogen N_8 and N_{11}. For [NiL] the calculated values are in good agreement with the experiments, since all differences between the theoretical and experimental bond lengths are in 0.034–0.08 Å. The calculated ligand-metal-ligand bond angles for the two complexes are almost similar to the experimental values with slight deviations within for 0.09–1.85°of the complex [NiL] and 0.41°–5.28° for the complex [$Cu_2L_2H_2O$], H_2O.

4.2. Harmonic vibrational frequencies

Experimental and calculated IR spectra of [NiL] and **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O** are shown in Fig. 7a,b. A rigorous analysis for modes of vibration with B3LYP level is mentioned in Table 4. The calculated values are globally in good agreement with the experimental data. The experimental FTIR band at 3435 cm^{-1} assigned to intermolecular hydrogen bonded ν(OH) for **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O** is calculated at 3432 cm^{-1} at B3LYP/Gen level. The lactone ν(C–O) stretch vibration

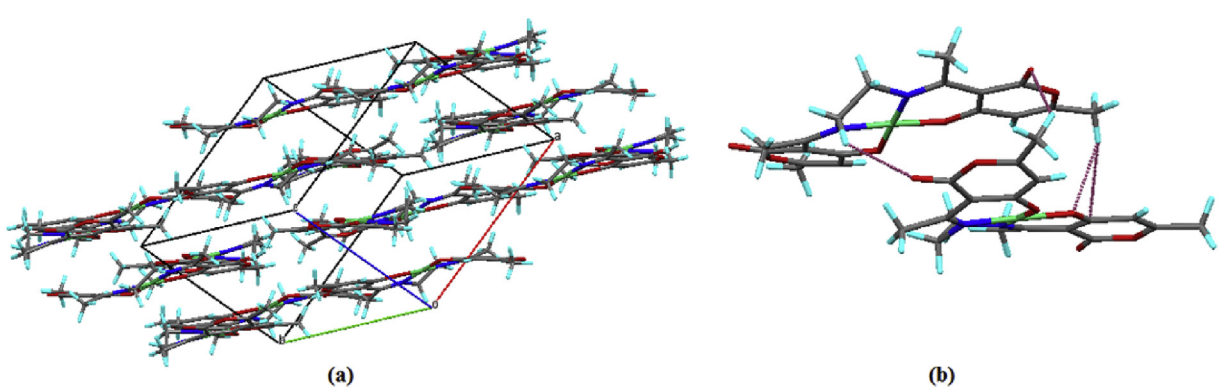


Fig. 3. Cell packing (a) and hydrogen bonding (b) for [NiL].

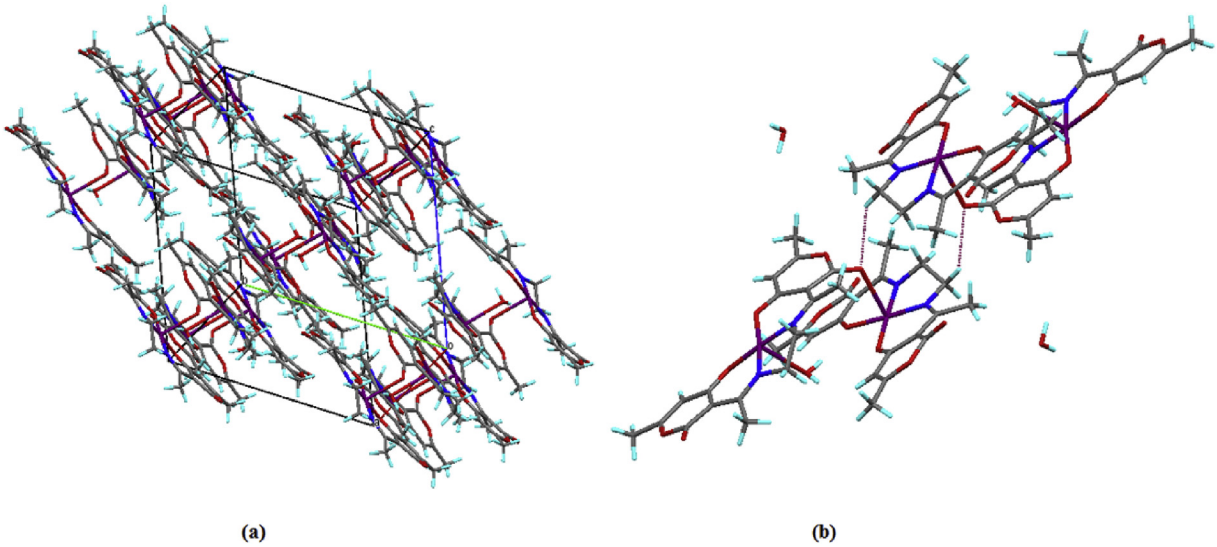


Fig. 4. Cell packing (a) and hydrogen bonding (b) for **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O**.

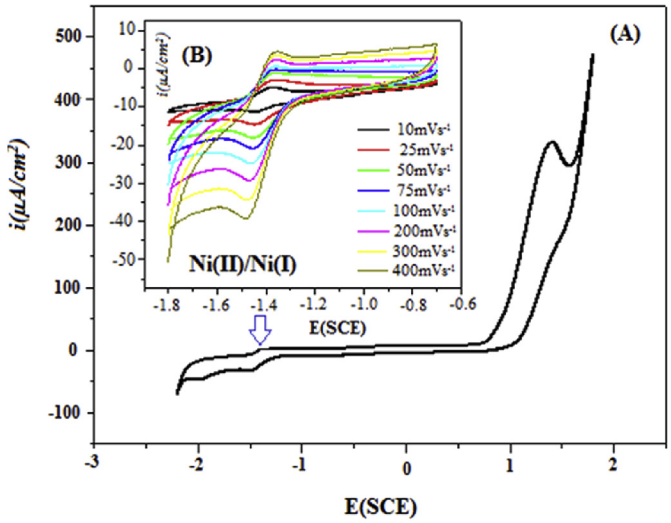


Fig. 5. Cyclic voltammogram of [NiL] in the range +1.8 to −2.2 V (**A**); and in the range −0.7 to −1.8 at different scan rates for (**B**).

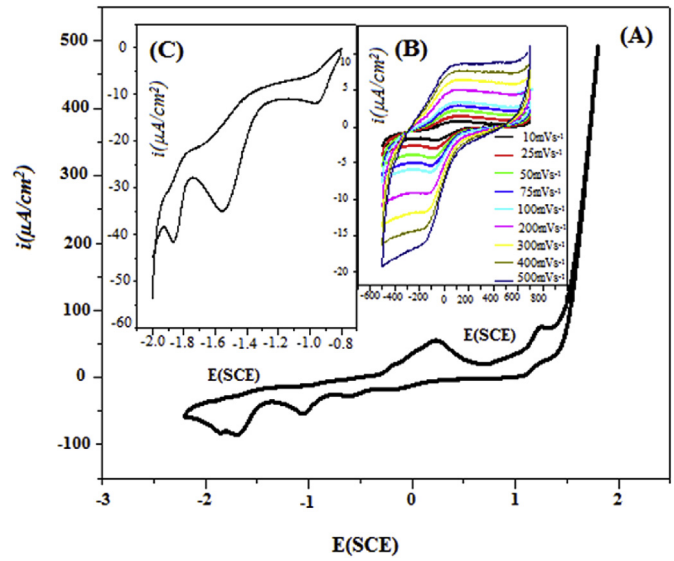


Fig. 6. Cyclic voltammogram of [$Cu_2L_2H_2O$], H_2O in the range +1.8−−2.2 V (A); −0.6−−2.0 (C) and +0.5−−0.5 at different scan rates for (B).

appears in the region 1226 cm^{-1} in experiment, while it is calculated at 1256 cm^{-1} for complex [NiL] and 1215 cm^{-1} for **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O**. The frequency for carbonyl ν(C=O) has been calculated at 1701 cm^{-1} for the complex of Ni and 1694 cm^{-1} for complex of Cu, in excellent agreement with experimental data of 1700 cm^{-1} and 1691 cm^{-1} respectively. The experimental data of the ν(C=N) stretching vibration is 1378 cm^{-1} for the complex of Cu metal and 1560 cm^{-1} for the complex of Ni metal, these bands have been calculated at 1385 cm^{-1} and 1597 cm^{-1}. The lower frequency region above 594 cm^{-1} for [NiL] and 567 cm^{-1} for **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O** is the characteristic region for identification of ν(M—O) and ν(M—N) while these bands were computed at 591 cm^{-1} for complex of Ni and 577 cm^{-1} for complex of Cu respectively.

4.3. Uv–vis absorption

Absorption wavelengths in gas phase have been simulated at TDDFT/B3LYP level. Main electronic transitions can be found in Table 5, while the excited states and charge transfer character of electronic transitions are characterized by plotting the Natural Transition Orbitals for main states in Fig. 8.

For the complex [NiL], three absorption features have been calculated in the visible region, in good agreement with the well resolved experimental data. The NTO analysis shows that this transition is an absorption band at the 350 nm that originates mainly in the HOMO → LUMO electronic transition, a second band calculated at 310 nm with a main contribution from HOMO-1 → LUMO + 2 transition which is primarily π → d, a third transition is calculated at 278 nm due to the transfer charge from n→π and mainly originates from the HOMO-3 → LUMO. For the [$Cu_2L_2H_2O$], H_2O the lowest energy absorption is calculated at 562 nm and originates from the HOMO → LUMO + 1 transition associated to a charge transfer (CT) from d_{Cu1} orbitals to ligand and a Cu2 transfer MLCT, while the second transition calculated at 374 nm is attributed to d_{Cu1} to π ligand charge transfer. The

Table 3
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O** and [NiL].

	B3LYP/Gen	Exp
[NiL]		
Bond length (Å)		
Ni–O2	1.853	1.832
Ni–O5	1.853	1.839
Ni–N11	1.888	1.854
Ni–O2	1.853	1.832
Angles (°)		
O5–Ni– N11	92.02	93.17
O2– Ni –N8	92.02	92.64
O5– Ni –O2	86.75	84.90
N8– Ni –N11	89.24	89.33
[$Cu_2L_2H_2O$], H2O		
Bond length(Å)		
Cu1– O7	1.990	1.914
Cu1–O5	1.979	1.903
Cu1–N17	1.994	1.936
Cu1–N15	2.011	1.931
Cu2– O8	1.987	1.910
Cu2–O10	1.975	1.910
Cu2–N22	1.982	1.948
Cu2–N24	1.988	1.930
Angles (°)		
O15–Cu1–O17	87.60	88.01
N15–Cu1–O5	89.98	88.95
O5–Cu1–N17	94.10	88.85
O7–Cu1–N17	88.70	91.80
O7–Cu1–N15	174.94	177.3
N17–Cu1–O5	173.47	170.68
O24–Cu2–N22	87.12	87.47
N22–Cu2–O8	89.98	88.95
O10–Cu2–N24	88.08	91.94
O10–Cu2–N22	91.058	88.08
N24–Cu2–O8	173.48	177.48

absorption band at 312 nm mainly involved the HOMO-3→LUMO+2 transition it can be characterized by n-π^* as shown in Fig. 8. Finally, the absorption at 260 nm presents an obvious $\pi \rightarrow d$ character and mainly originates from HOMO-1 → LUMO + 5.

Table 4
Comparison of the experimental and calculated vibrational frequencies (cm^{-1}) for [NiL] and **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O** complexes.

Assignement (cm^{-1})	**[NiL]**		**[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O**	
	B3LYP	Exp	B3LYP	Exp
ν (O_w–H) (stretching)	–	–	3512	3435
ν (C=O) (stretching)	1701	1700	1694	1691
ν (C=N) (stretching)	1597	1560	1385	1378
ν(C–O) (stretching)	1256	1226	1215	1226
ν(M–O) (stretching)	690	694	639	625
ν(M–N) (stretching)	591	594	577	567

Table 5
Experimental λ_{exp}(nm) and calculated λ_{Th}(nm) wavelengths and *f* oscillator strength for [NiL] and **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O**.

	[NiL]				**[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O**			
	B3LYP				B3LYP			
	λ_{Th}	f	λ_{exp}	Major contribution	λ_{Th}	f	λ_{exp}	Major contribution
Band I	278	0.014	281	H – 3 → L	260	0.0015	260	H – 1 → L + 5
Band II	310	0.001	310	H – 1 → L + 2	312	0.033	312	H – 3 → L + 2
Band III	350	0.046	370	H → L	374	0.0012	374	H → L + 4
Band IV	–	–	–	–	562	0.0003	568	H → L + 1

5. Conclusion

In this paper, we have described the [NiL] and [$Cu_2L_2H_2O$], H_2O complexes. The metal center has square-planar coordination geometry for the complex of Ni metal and square pyramidal coordination geometry for the complex of Cu metal. The redox behavior was investigated by cyclic voltammetry. The metal complexes show both anodic and cathodic peaks which are due to redox reaction of the Ni^{II}/Ni^{I}, Cu^{II}/Cu^{I} and Cu^{0}/Cu^{II} at the electrode surface for NiL and [$Cu_2L_2H_2O$], H_2O respectively. The theoretical study for both

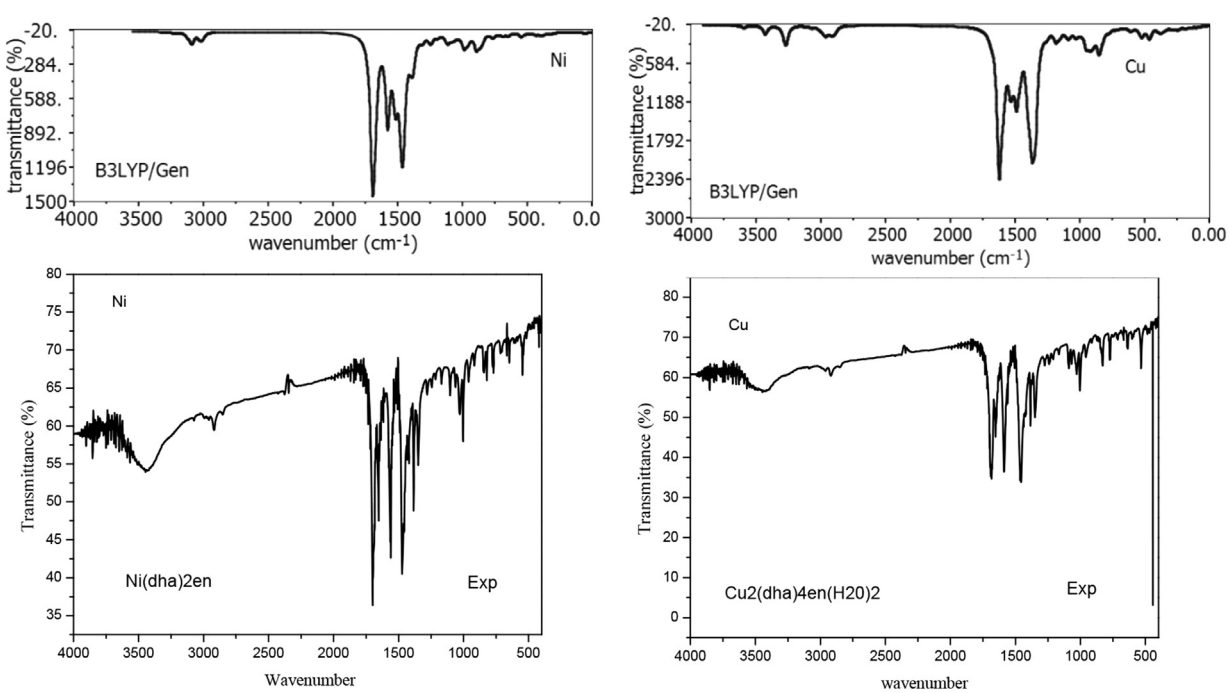


Fig. 7. Simulated versus experimental infrared spectra of [NiL]and **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O**.

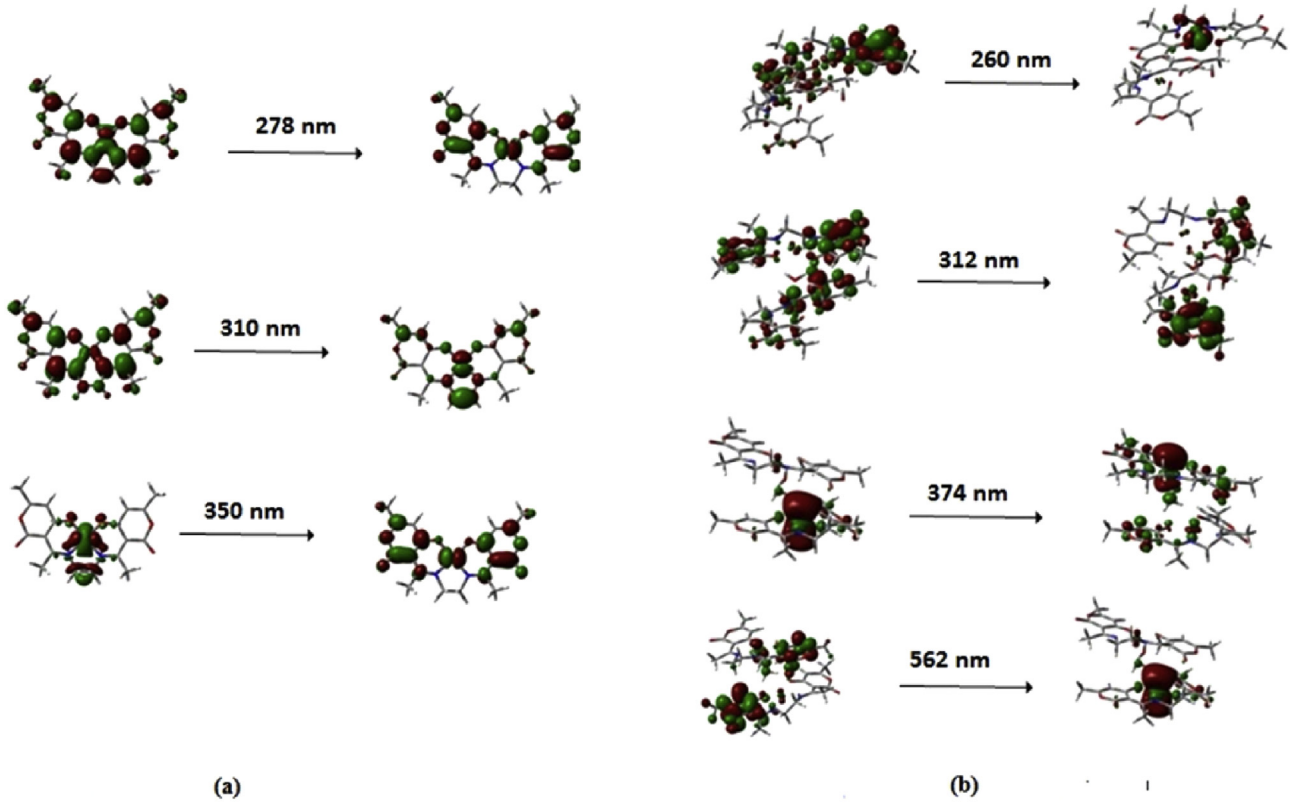


Fig. 8. Contour plots of the natural transition orbitals (NTOs) for both [NiL] **(a)** and **[$Cu_2L_2H_2O$], H_2O (b)**.

complexes on structural parameters, IR spectra, and UV–vis absorption gives values in excellent agreement with the experimental data.

Acknowledgement

We are grateful to MESRS and DGRSDT (Algeria) for financial support. We gratefully acknowledge support from the PSMN (Pôle Scientifique de Modélisation Numérique) computing center at Lyon, France.

References

[1] I. Sylvestre, J. Wolowska, E.J.L. McInnes, C.A. Kilner, M.A. Halcrow, Inorg. Chem. Acta 358 (2005) 1337–1341.
[2] M. Thirumavalavan, P. Akilan, P. Amudha, M. Kandaswamy, Polyhedron 23 (2004) 519–527.
[3] N. Mondal, S. Mitra, V. Gramlich, S.O. Ghodsi, K.M.A. Malik, Polyhedron 20 (2001) 135–141.
[4] M. Amirnasr, K.J. Schenk, S. Meghdadi, M. Morshedi, Polyhedron 25 (2006) 671–677.
[5] A. Bouchama, A. Bendaàs, C. Chiter, A. Beghidja, A. Djedouani, Acta Cryst. E 63 (2006) m2397.
[6] A. Djedouani, A. Bendaàs, S. Bouacida, A. Beghidja, T. Douadi, Acta Cryst. E 62 (2006) m133–m135.
[7] M. Cindric, V. Vrdoljak, T.K. Novak, M. Curic, A. Brbot-Saranovic, B. Kamenar, J. Mol. Struct. 701 (2004) 111–118.
[8] M.Z. Chalaca, J.D. Figueroa-Villar, J.A. Ellena, E.E. Castellano, Inorg. Chim. Acta 328 (2002) 45–52.
[9] S.M. Jadhav, V.A. Shelke, S.G. Shankarwar, A.S. Munde, T.K. Chondhekar, J. Saudi Chem. Soc. 18 (2014) 27–34.
[10] S.A. Munde, N.A. Jagdale, M.S. Jadhav, K.T. Chondhekar, J. Serb. Chem. Soc. 75 (2010) 349–359.
[11] R.I. Kureshy, N.H. Khan, S.H.R. Abdi, P. Iyer, S.T. Patel, Polyhedron 18 (1999) 1773–1777.
[12] R.I. Kureshy, N.H. Khan, S.H.R. Abdi, P. Iyer, J. Mol. Catal. 124 (1997) 91–97.
[13] P.V. Rao, A.V. Narasaiah, Indian J. Chem. A 42 (2003) 1896–1899.
[14] D.T. Puerta, S.M. Cohen, Inorg. Chem. 42 (2003) 3423–3430.
[15] G. Battaini, E. Monzani, L. Casella, L. Santagostini, R. Pagliarin, J. Biol. Inorg. Chem. 5 (2000) 262–268.
[16] 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.W.J. Howe, B.C. Finzel, K.D. Watenpaugh, J. Med. Chem. 32 (1996) 4630–4642.
[17] T.I. Kashar, A.H. El-Sehli, J. Chem. Pharm. Res. 5 (2013) 474–483.
[18] S. Thaisrivongs, D.L. Romero, R.A. Tommasi, M.N. Janakirman, J.W. Strohbach, S.R. Turner, C. Biles, R.R. Morge, P.D. Johnson, P.A. Aristoff, P.K. Tomich, J.C. Lymn, M.M. Horng, K.T. Chong, R.R. Hinshaw, W.J. Howe, B.C. Finzel, K.D. Watenpaugh, J. Med. Chem. 39 (1996) 4630–4642.
[19] P.A. Wolf, W.M. Westveer, Arch. Biochem. 28 (1950) 201–206.
[20] S.G. Shirodkar, P.S. Mane, T.K. Chondhekar, Indian, J. Chem. 40 (2001) 1114–1117.
[21] V.A. Shelke, S.M. Jadhav, V.R. Patharkar, S.G. Shankarwar, A.S. Munde, T.K. Chondhekar, J. Saudi. Chem. Soc. 5 (2012) 501–507.
[22] M86-E01078 APEX2 User Manual, Bruker AXS Inc., Madison, USA, 2006.
[23] G.M. Sheldrick, SHELXS-97 program for crystal structure determination, Acta Crystallogr. A46 (1990) 467–473.
[24] G. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, Göttingen, Germany, 1999.
[25] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A.n Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian Inc, Wallingford, CT, (2009).
[26] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133–A1138.
[27] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648–5652.
[28] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1998) 785–789.
[29] T. Sau-fun, A. Kok-Peng, Transit. Met. 13 (1988) 64–68.
[30] N. Batra, J. Devi, J. Chem. Pharm. Res. 2 (2015) 183–189.
[31] N.S.K. Agrawal, D.R. Tuflani, R. Gupta, S.K. Hajela, Inorg. Chim. Acta 129 (1987) 257–259.
[32] O. Carugo, C.B. Castellani, M. Rizzi, Polyhedron 9 (1990) 2061–2069.
[33] Tahani I. Kashar, Amal H. El-Sehli, J. Chem. Pharm. Res. 5 (11) (2013) 474–483.

[34] S.M. Jadhav, V.A. Shelke, S.G. Shankarwar, A.S. Munde, T.K. Chondhekar, J. Saudi Chem. Soc. 18 (2014) 27–34.
[35] D.M. Fouad, A. Bayoumi, M.A. El-Gahami, S.A. Ibrahim, A.M. Hammam, Nat. Sci. 2 (2010) 817–827.
[36] A. Golco, M. Tumer, H. Demirelli, R.A. Wheatly, Inorg. Chim. Acta 358 (2005) 1785–1797.
[37] M. Tumer, Synth. React. Inorg. Met. Chem. 30 (2000) 1139–1158.
[38] J. Losada, I.D. Peso, L. Beyer, Synthesis, electrochemical properties and electro-oxidative polymerization of copper(II) and nickel(II) complexes with N-benzoylthiourea ligands containing pyrrole groups, Transit. Met. Chem. 25 (2000) 112–117.
[39] O. Diouf, Diariatou Gningue Sall, Mohamed Lamine Gaye, Abdou Salam Sall, C. R. Chim. 10 (2007) 473–481.
[40] S.M. Emam, A.S. El-Tabl, H.M. Ahmed, E.A. Emad. J. Arab. http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.019.
[41] L.M. Shkolnikova, E.M. Yumal, E.A. Shugam, V.A. Voblikova, Zh. Strukt. Khim. 11 (1970) 886–890.
[42] L. Ting-Fong, T. Sau-fun, A. Kok-Peng, C.W.M. Thomas, Transit. Met. Chem. 10 (1985) 375–379.
[43] D. Hall, A.J. McKinnon, T.N. Waters, J. Chem. Soc. (1965) 425.
[44] P.D.W. Boyd, A.D. Toy, T.D. Smith, J.R. Pilbrow, J. Chem. Soc. (1973) 1549–1563.
[45] W.B. Tolman, Acc. Chem. Res. 30 (1997) 227–237.
[46] A. Neves, L.M. Rossi, A.J. Bortoluzzi, B. Szpoganicz, C. Wiezbicki, E. Schwingel, W. Haase, S. Ostrovsky, Inorg. Chem. 41 (2002) 1788–1794.
[47] A. Neves, L.M. Rossi, I. Vencato, V. Drago, W. Haase, R. Werner, Inorg. Chim. Acta 281 (1998) 111–115.
[48] R.A. Peralta, A. Neves, A.J. Bortoluzzi, A. dos Anjos, F.R. Xavier, B. Szpoganicz, H. Terenzi, M.C.B. de Oliveira, E. Castellano, G.R. Friedermann, A.S. Mangrich, M.A. Novak, J. Inorg. Biochem. 100 (2006) 992–1004.
[49] P. Mukherjee, M.G.B. Drew, A. Ghosh, Eur. J. Inorg. Chem. (2008) 3372.
[50] B. Sarkar, S. Konar, C.J. Gomez-Garcia, A. Ghosh, Inorg. Chem. 47 (2008) 11611.
[51] P.J. Hay, W.R. Wadt, J. Chem. Phys. 82 (1985) 299.
[52] R.L. Martin, J. Chem. Phys. 118 (2003) 4775–4777.
[53] L.E. Roy, G. Scalmani, R. Kobayashi, E.R. Batista, Dalton Trans. (2009) 6719–6721.

ANNEXE IV

IUCrData

ISSN 2414-3146

(*E*)-4-Hydroxy-6-methyl-3-[1-(2-phenylhydrazinylidene)ethyl]-2*H*-pyran-2-one

Samra Rahmouni,[a] Amel Djedouani,[b,c]* Rachid Touzani,[d,e] Solenne Fleutot[f] and Abderrahmen Bendaas[g]

[a]Laboratoire de Matériaux Moléculaires et Complexes, Faculté de Technologie Université Ferhat Abbes de Setif, Sétif, Algérie 19000, Algeria, [b]Laboratoire de Physicochimie Analytique et Cristallochimie de Matériaux Organométalliques et Biomoléculaires, Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université des Fréres Mentouri, 2500 Constantine 1, Algeria, [c]Ecole Normale Supérieure de Constantine, Ville Universitaire Ali Mendjeli, Constantine, Algeria, [d]Laboratoire de Chimie Appliquée et Environnement, LCAE-URAC18, COSTE, Faculté des Sciences, Université Mohamed Premier, BP524, 60000, Oujda, Morocco, [e]Faculté Pluridisciplinaire Nador BP 300, Selouane, 62702, Nador, Morocco, [f]Institut Jean Lamour UMR, 7198, Parc de Saurupt, CS 14234 F 54042 Nancy, France, and [g]Département de Chimie, Faculté des Sciences Université, Ferhat Abbes de Sétif, Sétif Algérie 19000, Algeria. *Correspondence e-mail: djedouani_amel@yahoo.fr

Received 30 April 2016
Accepted 1 May 2016

Edited by J. Simpson, University of Otago, New Zealand

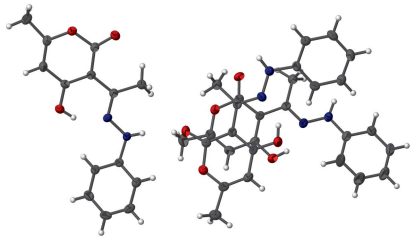
Keywords: crystal structure; phenylhydrazone ligand; pyran-2-one; hydrogen bonding.

CCDC reference: 1477449

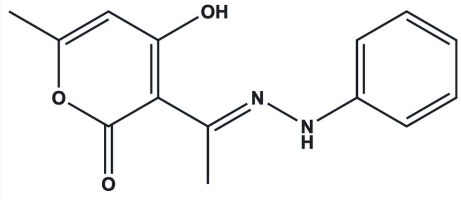
Structural data: full structural data are available from iucrdata.iucr.org

The title compound, $C_{14}H_{14}N_2O_3$, crystallized with three crystallographically independent molecules (*A*, *B* and *C*) in the asymmetric unit. The three molecules each have an *E* conformation about the C═N bond but differ in the orientation of the phenyl and pyran rings. The dihedral angles between the phenyl and pyran ring planes are 14.30 (1), 28.38 (1) and 25.58 (1)° in molecules *A*, *B* and *C*, respectively. There is an intramolecular O—H···N hydrogen bond in each molecule with an *S*(6) ring motif. In the crystal, molecules are linked by N—H···O and C—H···O hydrogen bonds, forming layers parallel to (001), enclosing $R_2^2(8)$ and $R_3^3(21)$ ring motifs. The layers are linked *via* C—H···π interactions, forming bilayers, which are joined by a further C—H···π interaction, forming a three-dimensional structure.

3D view



Chemical scheme



Structure description

Hydrazones have received much attention recently due to their biological activities (Ajani *et al.*, 2010). The principle aim of investigating the structural chemistry of hydrazones is to study their coordination properties (Garcia-Herbosa *et al.* 1994). In the present paper, we describe the synthesis and crystal structure of a new hydrazone ligand.

The title compound, Fig. 1, crystallized with three independent molecules (*A*, *B* and *C*) in the asymmetric unit. The three molecules exist in a *trans* or *E* conformation with

OPEN ACCESS

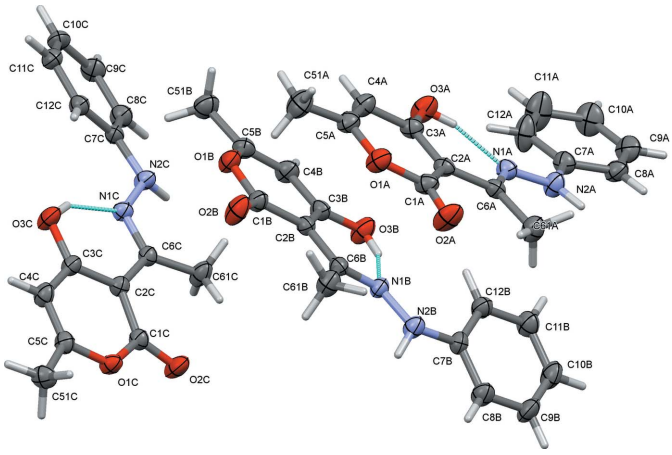


Figure 1
The molecular structure of the three independent molecules (*A*, *B* and *C*) of the title compound, showing the atom labelling. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

respect to the C═N bond but differ in the orientation of the phenyl ring with respect the pyran-2-one ring. The dihedral angles between the phenyl and pyran ring planes are 14.30 (1), 28.38 (1) and 25.58 (1)°, in molecules *A*, *B* and *C*, respectively. The N—N distances [1.356 (2)-1.377 (2) Å] are rather long compared to those observed in related compounds, *viz*. ethyl 4-chloro-3-oxo-2-(phenylhydrazono)butyrate [1.300 (2) Å; Alpaslan *et al.*, 2005*a*], (*E*)-ethyl 4-chloro-3-[2-(2-fluorophenyl)hydrazono]butanoate [1.306 (2) Å; Alpaslan *et al.*, 2005*b*] and (*Z*)-ethyl 4-chloro-2-[2-(2-methoxyphenyl) hydrazono]-3-oxobutanoate [1.300 (2) Å; Alpaslan *et al.*, 2005*c*]. This elongation may be the result of the intramolecular O—H···N hydrogen bonds that occur in each molecule (Fig. 1 and Table 1), and which form an *S*(6) ring motif. The C—$N_{iminium}$

Table 1
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

*Cg*2, *Cg*4 ad *Cg*6 are the centroids of rings C7*A*–C12*A*, C7*B*–C12*B* and C7*C*–C12*C*, respectively.

D—H···*A*	*D*—H	H···*A*	*D*···*A*	*D*—H···*A*
O3*A*—H3*A*···N1*A*	0.82	1.74	2.469 (2)	147
O3*B*—H3*B*···N1*B*	0.82	1.71	2.448 (2)	148
N2*A*—H2*A*···O2*C*^{i}	0.91	2.20	3.099 (2)	170
N2*B*—H2*B*···O2*A*^{i}	0.89	2.13	2.994 (2)	165
O3*C*—H3*C*···N1*C*	0.82	1.73	2.462 (2)	148
N2*C*—H2*C*···O2*B*	0.88	2.19	3.028 (2)	157
C8*B*—H8*B*···O1*A*^{i}	0.93	2.53	3.438 (2)	165
C8*C*—H8*C*···O1*B*	0.93	2.58	3.473 (2)	162
C10*A*—H10*A*···O3*B*^{ii}	0.93	2.58	3.294 (3)	134
C51*A*—H51*B*···*Cg*4^{iii}	0.96	2.84	3.729 (3)	154
C51*B*—H51*F*···*Cg*2^{iii}	0.96	2.62	3.436 (3)	143
C51*C*—H51*G*···*Cg*6^{iv}	0.96	2.95	3.729 (2)	139
C51*C*—H51*H*···*Cg*6^{v}	0.96	2.62	3.516 (2)	156

Symmetry codes: (i) $-x+2, -y, -z+2$; (ii) $-x+\frac{3}{2}, -y-\frac{1}{2}, -z+2$; (iii) $x, -y, z-\frac{1}{2}$; (iv) $-x+2, -y+1, -z+2$; (v) $-x+2, y, -z+\frac{5}{2}$.

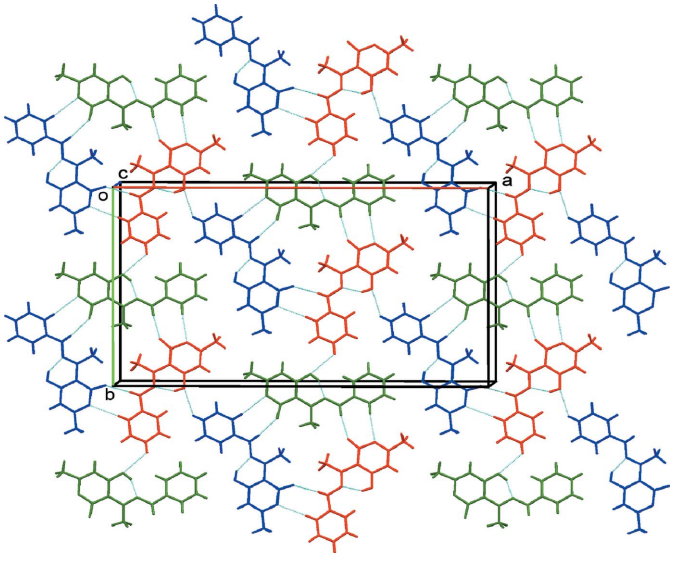


Figure 2
A view along the *c* axis of the hydrogen-bonded (dashed lines; see Table 1) layer in the crystal of the title compound (molecule *A* blue, molecule *B* red, molecule *C* green).

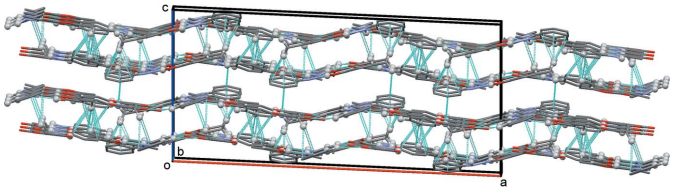


Figure 3
A view along the *b* axis of the crystal packing of the title compound. The hydrogen bonds and C—H···π interactions are shown as dashed lines (see Table 1). H atoms are shown as grey balls and those H atoms not involved in these interactions have been omitted for clarity.

Table 2
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	$C_{14}H_{14}N_2O_3$
M_r	258.27
Crystal system, space group	Monoclinic, *C*2/*c*
Temperature (K)	293
a, *b*, *c* (Å)	30.1064 (12), 17.5911 (7), 13.7937 (8)
β (°)	92.613 (4)
V (Å^3)	7297.6 (6)
Z	24
Radiation type	Mo *K*α
μ (mm^{-1})	0.10
Crystal size (mm)	0.1 × 0.1 × 0.1
Data collection	
Diffractometer	Agilent Xcalibur Sapphire 1
Absorption correction	Multi-scan (*CrysAlis PRO*; Agilent, 2011)
T_{min}, T_{max}	0.725, 1.000
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	37468, 7444, 4849
R_{int}	0.058
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å^{-1})	0.625
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, *S*	0.048, 0.125, 1.02
No. of reflections	7444
No. of parameters	524
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å^{-3})	0.29, −0.21

Computer programs: *CrysAlis PRO* (Agilent, 2011), *SIR97* (Altomare *et al.*, 1999), *Mercury* (Macrae *et al.*, 2008), *SHELXL97* (Sheldrick, 2008) and *PLATON* (Spek, 2009).

bond lengths [1.294 (2)–1.301 (2) Å] are comparable to that observed in 1-dimethylamino-3-dimethyliminio-2-(*p*-methoxyphenyl) prop-1-ene perchlorate [1.307 (3) Å; Girija *et al.*, 2004].

In the crystal, the three molecules are linked *via* N—H···O and C—H···O hydrogen bonds forming layers parallel to the *ab* plane (Table 1 and Fig. 2). The layers are linked *via* C—H···π interactions forming bilayers, which in turn are joined by a further C—H···π interaction, forming a three-dimensional structure (Table 1 and Fig. 3).

Synthesis and crystallization

The title compound was prepared by reacting equimolar amounts of dehydroacetic acid and phenylhydrazine (1:1 *M* ratio), in absolute ethanol. The mixture was refluxed for 1 h, then the yellow solid which precipitated was filtered and recrystallized from 75% ethanol and 25% distilled water, giving colourless prismatic crystals.

Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2.

Acknowledgements

The authors acknowledge support from the Algerian agency MESRS (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique), and the DGRSDT (Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique),

References

Agilent (2011). *CrysAlis PRO*. Agilent Technologies, Yarnton, England.

Ajani, O. O., Obafemi, C. A., Nwinyi, O. C. & Akinpelu, D. A. (2010). *Bioorg. Med. Chem.* **18**, 214–221.

Alpaslan, G., Özdamar, O., Odabaşoğlu, M., Ersanlı, C. C., Büyükgüngör, O. & Erdönmez, A. (2005a). *Acta Cryst.* E**61**, o2428–o2430.

Alpaslan, G., Özdamar, O., Odabaşoğlu, M., Ersanlı, C. C., Büyükgüngör, O. & Erdönmez, A. (2005b). *Acta Cryst.* E**61**, o2823–o2825.

Alpaslan, G., Özdamar, O., Odabaşoğlu, M., Ersanlı, C. C., Erdönmez, A. & Ocak Ískeleli, N. (2005c). *Acta Cryst.* E**61**, o3442–o3444.

Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 115–119.

Garcia-Herbosa, G., Munoz, A., Miguel, D. & Garcia-Granda, S. (1994). *Organometallics*, **13**, 1775–1780.

Girija, C. R., Begum, N. S., Sridhar, M. A., Lokanath, N. K. & Prasad, J. S. (2004). *Acta Cryst.* E**60**, o592–o594.

Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J. & Wood, P. A. (2008). *J. Appl. Cryst.* **41**, 466–470.

Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* A**64**, 112–122.

Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* D**65**, 148–155.

full crystallographic data

IUCrData (2016). **1**, x160729 [doi:10.1107/S241431461600729X]

(*E*)-4-Hydroxy-6-methyl-3-[1-(2-phenylhydrazinylidene)ethyl]-2*H*-pyran-2-one

Samra Rahmouni, Amel Djedouani, Rachid Touzani, Solenne Fleutot and Abderrahmen Bendaas

(*E*)-4-Hydroxy-6-methyl-3-[1-(2-phenylhydrazinylidene)ethyl]-2*H*-pyran-2-one

Crystal data

$C_{14}H_{14}N_2O_3$
M_r = 258.27
Monoclinic, $C2/c$
a = 30.1064 (12) Å
b = 17.5911 (7) Å
c = 13.7937 (8) Å
β = 92.613 (4)°
V = 7297.6 (6) Å^3
Z = 24
$F(000)$ = 3264
D_x = 1.410 Mg m^{-3}
Mo $K\alpha$ radiation, λ = 0.71073 Å
Cell parameters from 13642 reflections
θ = 3.0–28.5°
μ = 0.10 mm^{-1}
T = 293 K
Prism, colourless
0.1 × 0.1 × 0.1 mm

Data collection

Agilent Xcalibur Sapphire 1 (long nozzle) diffractometer
Radiation source: fine-focus sealed tube
Graphite monochromator
Detector resolution: 8.2632 pixels mm^{-1}
ω scans
Absorption correction: multi-scan (*CrysAlis PRO*; Agilent, 2011)
T_{min} = 0.725, T_{max} = 1.000
37468 measured reflections
7444 independent reflections
4849 reflections with $I > 2\sigma(I)$
R_{int} = 0.058
θ_{max} = 26.4°, θ_{min} = 3.0°
$h = -37 \rightarrow 37$
$k = -21 \rightarrow 21$
$l = -17 \rightarrow 17$

Refinement

Refinement on F^2
Least-squares matrix: full
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ = 0.048
$wR(F^2)$ = 0.125
S = 1.02
7444 reflections
524 parameters
0 restraints
Hydrogen site location: mixed
H-atom parameters constrained
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0563P)^2 + 1.4052P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$(\Delta/\sigma)_{max}$ = 0.001
$\Delta\rho_{max}$ = 0.29 e Å^{-3}
$\Delta\rho_{min}$ = −0.21 e Å^{-3}
Extinction correction: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2014), $Fc^*=kFc[1+0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
Extinction coefficient: 0.00019 (4)

Special details

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

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	x	y	z	U_{iso}*/U_{eq}
O1A	0.92018 (4)	0.11844 (8)	0.83644 (11)	0.0362 (4)
O2A	0.96328 (5)	0.01943 (8)	0.82982 (13)	0.0463 (4)
O3A	0.80749 (4)	−0.00288 (8)	0.85760 (12)	0.0404 (4)
H3A	0.8117	−0.0489	0.8558	0.061*
N1A	0.85018 (5)	−0.12222 (9)	0.84702 (11)	0.0272 (4)
N2A	0.84735 (5)	−0.19903 (9)	0.84125 (13)	0.0335 (4)
H2A	0.8705	−0.2298	0.8283	0.050*
C1A	0.92495 (6)	0.04004 (12)	0.83610 (15)	0.0306 (5)
C2A	0.88587 (6)	−0.00496 (11)	0.84325 (13)	0.0244 (4)
C3A	0.84554 (6)	0.03292 (11)	0.85052 (15)	0.0284 (4)
C4A	0.84330 (7)	0.11340 (12)	0.84907 (15)	0.0335 (5)
H4A	0.8160	0.1378	0.8528	0.040*
C5A	0.88017 (7)	0.15357 (12)	0.84241 (15)	0.0328 (5)
C6A	0.88806 (6)	−0.08819 (11)	0.84065 (13)	0.0254 (4)
C7A	0.80575 (6)	−0.23277 (11)	0.84855 (15)	0.0303 (5)
C8A	0.80153 (7)	−0.30963 (12)	0.82736 (16)	0.0346 (5)
H8A	0.8261	−0.3375	0.8096	0.042*
C9A	0.76071 (7)	−0.34457 (13)	0.83280 (17)	0.0415 (6)
H9A	0.7581	−0.3962	0.8190	0.050*
C10A	0.72387 (8)	−0.30471 (14)	0.85816 (19)	0.0490 (6)
H10A	0.6964	−0.3287	0.8612	0.059*
C11A	0.72826 (8)	−0.22918 (15)	0.8789 (2)	0.0592 (8)
H11A	0.7034	−0.2016	0.8960	0.071*
C12A	0.76869 (7)	−0.19293 (13)	0.87504 (19)	0.0492 (7)
H12A	0.7710	−0.1415	0.8903	0.059*
C51A	0.88479 (8)	0.23714 (12)	0.84069 (18)	0.0468 (6)
H51A	0.8558	0.2601	0.8393	0.070*
H51B	0.8999	0.2520	0.7840	0.070*
H51C	0.9016	0.2536	0.8977	0.070*
C61A	0.93004 (6)	−0.13205 (12)	0.82913 (17)	0.0383 (5)
H61A	0.9371	−0.1603	0.8873	0.057*
H61B	0.9539	−0.0975	0.8172	0.057*
H61C	0.9261	−0.1665	0.7754	0.057*
O1B	0.82066 (4)	0.19617 (7)	1.10144 (11)	0.0335 (3)
O2B	0.89226 (5)	0.21154 (8)	1.08964 (12)	0.0435 (4)
O3B	0.82796 (4)	−0.03206 (8)	1.11672 (12)	0.0388 (4)
H3B	0.8535	−0.0477	1.1134	0.058*
N1B	0.90859 (5)	−0.02693 (9)	1.10124 (12)	0.0265 (4)
N2B	0.94645 (5)	−0.07052 (9)	1.09691 (12)	0.0306 (4)
H2B	0.9707	−0.0538	1.1291	0.046*
C1B	0.86300 (6)	0.16466 (11)	1.09636 (15)	0.0280 (5)
C2B	0.86675 (6)	0.08392 (10)	1.09932 (13)	0.0241 (4)
C3B	0.82784 (6)	0.04126 (11)	1.11247 (14)	0.0273 (4)
C4B	0.78639 (6)	0.07876 (12)	1.12250 (15)	0.0330 (5)
H4B	0.7610	0.0505	1.1337	0.040*

C5B	0.78377 (6)	0.15347 (12)	1.11605 (15)	0.0307 (5)
C6B	0.90956 (6)	0.04645 (11)	1.09164 (13)	0.0246 (4)
C7B	0.94002 (6)	−0.14901 (11)	1.09955 (14)	0.0263 (4)
C8B	0.97515 (7)	−0.19505 (12)	1.13130 (16)	0.0351 (5)
H8B	1.0020	−0.1734	1.1527	0.042*
C9B	0.97026 (7)	−0.27271 (12)	1.13106 (17)	0.0408 (6)
H9B	0.9939	−0.3033	1.1526	0.049*
C10B	0.93070 (7)	−0.30586 (12)	1.09932 (17)	0.0401 (6)
H10B	0.9275	−0.3584	1.0997	0.048*
C11B	0.89621 (7)	−0.26032 (12)	1.06725 (16)	0.0366 (5)
H11B	0.8696	−0.2824	1.0451	0.044*
C12B	0.90023 (6)	−0.18240 (11)	1.06722 (15)	0.0316 (5)
H12B	0.8764	−0.1522	1.0457	0.038*
C51B	0.74299 (7)	0.20061 (13)	1.12286 (18)	0.0430 (6)
H51D	0.7191	0.1695	1.1440	0.064*
H51E	0.7350	0.2218	1.0603	0.064*
H51F	0.7486	0.2410	1.1686	0.064*
C61B	0.95219 (6)	0.08598 (12)	1.07389 (17)	0.0367 (5)
H61D	0.9677	0.0964	1.1348	0.055*
H61E	0.9461	0.1329	1.0402	0.055*
H61F	0.9703	0.0541	1.0352	0.055*
O1C	1.10738 (4)	0.43283 (7)	1.19270 (10)	0.0281 (3)
O2C	1.07871 (4)	0.31901 (8)	1.18408 (11)	0.0386 (4)
O3C	0.99149 (4)	0.53864 (7)	1.12150 (12)	0.0360 (4)
H3C	0.9710	0.5086	1.1105	0.054*
N1C	0.95353 (5)	0.41541 (9)	1.10040 (11)	0.0250 (4)
N2C	0.91419 (5)	0.37916 (9)	1.07685 (12)	0.0275 (4)
H2C	0.9105	0.3322	1.0977	0.041*
C1C	1.07080 (6)	0.38597 (11)	1.17251 (14)	0.0253 (4)
C2C	1.02955 (6)	0.42148 (10)	1.14246 (13)	0.0230 (4)
C3C	1.02809 (6)	0.50082 (11)	1.14407 (14)	0.0253 (4)
C4C	1.06635 (6)	0.54419 (11)	1.16983 (15)	0.0304 (5)
H4C	1.0646	0.5969	1.1715	0.036*
C5C	1.10493 (6)	0.50989 (11)	1.19177 (14)	0.0270 (4)
C6C	0.98991 (6)	0.37651 (10)	1.11594 (13)	0.0232 (4)
C7C	0.87613 (6)	0.42396 (11)	1.06602 (14)	0.0245 (4)
C8C	0.83493 (6)	0.39141 (12)	1.08257 (15)	0.0320 (5)
H8C	0.8333	0.3411	1.1028	0.038*
C9C	0.79655 (6)	0.43373 (12)	1.06902 (16)	0.0358 (5)
H9C	0.7693	0.4118	1.0811	0.043*
C10C	0.79808 (7)	0.50790 (12)	1.03792 (15)	0.0351 (5)
H10C	0.7721	0.5359	1.0280	0.042*
C11C	0.83893 (7)	0.54007 (12)	1.02172 (15)	0.0324 (5)
H11C	0.8403	0.5903	1.0010	0.039*
C12C	0.87773 (6)	0.49917 (11)	1.03562 (14)	0.0272 (4)
H12C	0.9049	0.5219	1.0247	0.033*
C51C	1.14880 (6)	0.54544 (12)	1.21459 (16)	0.0354 (5)
H51G	1.1679	0.5373	1.1616	0.053*

H51H	1.1620	0.5230	1.2725	0.053*
H51I	1.1450	0.5990	1.2244	0.053*
C61C	0.98990 (7)	0.29251 (11)	1.10723 (18)	0.0379 (5)
H61G	0.9784	0.2705	1.1646	0.057*
H61H	1.0197	0.2749	1.0998	0.057*
H61I	0.9716	0.2777	1.0516	0.057*

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1A	0.0283 (7)	0.0266 (8)	0.0535 (10)	−0.0037 (6)	−0.0020 (7)	0.0060 (7)
O2A	0.0202 (7)	0.0350 (9)	0.0836 (13)	−0.0030 (7)	0.0003 (7)	0.0046 (8)
O3A	0.0231 (7)	0.0312 (8)	0.0674 (11)	−0.0024 (6)	0.0066 (7)	0.0023 (8)
N1A	0.0252 (8)	0.0251 (9)	0.0311 (10)	−0.0036 (7)	−0.0018 (7)	0.0001 (7)
N2A	0.0251 (9)	0.0242 (9)	0.0511 (12)	−0.0035 (7)	−0.0001 (8)	−0.0045 (8)
C1A	0.0261 (10)	0.0288 (11)	0.0365 (12)	−0.0021 (9)	−0.0030 (9)	0.0044 (9)
C2A	0.0226 (9)	0.0260 (10)	0.0243 (10)	−0.0031 (8)	−0.0011 (8)	0.0010 (8)
C3A	0.0230 (10)	0.0307 (11)	0.0315 (12)	−0.0026 (9)	0.0000 (8)	0.0020 (9)
C4A	0.0288 (11)	0.0305 (11)	0.0413 (13)	0.0043 (9)	0.0036 (9)	0.0031 (10)
C5A	0.0344 (11)	0.0286 (11)	0.0354 (12)	0.0024 (9)	−0.0003 (9)	0.0042 (9)
C6A	0.0234 (9)	0.0287 (11)	0.0239 (10)	−0.0019 (8)	−0.0020 (8)	−0.0012 (8)
C7A	0.0284 (10)	0.0290 (11)	0.0335 (12)	−0.0052 (9)	0.0006 (9)	0.0002 (9)
C8A	0.0313 (11)	0.0265 (11)	0.0455 (14)	0.0012 (9)	−0.0039 (9)	0.0030 (10)
C9A	0.0443 (13)	0.0261 (11)	0.0536 (15)	−0.0092 (10)	−0.0031 (11)	0.0038 (11)
C10A	0.0395 (13)	0.0414 (14)	0.0671 (18)	−0.0181 (11)	0.0125 (12)	−0.0008 (12)
C11A	0.0386 (13)	0.0454 (15)	0.096 (2)	−0.0115 (12)	0.0291 (14)	−0.0160 (15)
C12A	0.0416 (13)	0.0324 (13)	0.0755 (19)	−0.0122 (10)	0.0235 (12)	−0.0170 (12)
C51A	0.0501 (14)	0.0290 (12)	0.0616 (17)	0.0000 (11)	0.0062 (12)	0.0069 (12)
C61A	0.0279 (11)	0.0291 (12)	0.0579 (15)	−0.0019 (9)	0.0020 (10)	−0.0034 (10)
O1B	0.0268 (7)	0.0237 (7)	0.0497 (10)	0.0018 (6)	−0.0016 (6)	−0.0010 (7)
O2B	0.0315 (8)	0.0209 (8)	0.0785 (12)	−0.0044 (7)	0.0052 (8)	−0.0001 (8)
O3B	0.0274 (7)	0.0222 (8)	0.0666 (11)	−0.0028 (6)	0.0006 (7)	0.0018 (7)
N1B	0.0257 (8)	0.0221 (9)	0.0315 (10)	0.0030 (7)	0.0003 (7)	−0.0012 (7)
N2B	0.0240 (8)	0.0231 (9)	0.0445 (11)	0.0003 (7)	−0.0003 (7)	−0.0015 (8)
C1B	0.0241 (10)	0.0247 (10)	0.0351 (12)	0.0008 (9)	−0.0009 (8)	−0.0010 (9)
C2B	0.0255 (9)	0.0220 (10)	0.0244 (10)	−0.0014 (8)	−0.0027 (8)	−0.0012 (8)
C3B	0.0264 (10)	0.0230 (10)	0.0319 (12)	−0.0048 (8)	−0.0053 (8)	−0.0012 (9)
C4B	0.0232 (10)	0.0306 (12)	0.0449 (13)	−0.0048 (9)	−0.0026 (9)	−0.0002 (10)
C5B	0.0238 (10)	0.0328 (12)	0.0351 (12)	−0.0010 (9)	−0.0030 (8)	−0.0028 (9)
C6B	0.0270 (10)	0.0232 (10)	0.0233 (10)	−0.0017 (8)	−0.0019 (8)	−0.0006 (8)
C7B	0.0286 (10)	0.0211 (10)	0.0293 (11)	0.0002 (8)	0.0035 (8)	−0.0016 (8)
C8B	0.0253 (10)	0.0292 (11)	0.0504 (14)	0.0001 (9)	−0.0021 (9)	−0.0034 (10)
C9B	0.0356 (12)	0.0261 (11)	0.0602 (16)	0.0096 (10)	−0.0031 (11)	−0.0015 (11)
C10B	0.0410 (13)	0.0215 (11)	0.0578 (16)	−0.0008 (10)	0.0028 (11)	−0.0039 (10)
C11B	0.0318 (11)	0.0290 (11)	0.0488 (14)	−0.0056 (9)	−0.0012 (10)	−0.0046 (10)
C12B	0.0270 (10)	0.0282 (11)	0.0391 (13)	0.0030 (9)	−0.0026 (9)	−0.0018 (9)
C51B	0.0309 (11)	0.0402 (14)	0.0573 (16)	0.0049 (10)	−0.0037 (10)	−0.0030 (11)
C61B	0.0278 (11)	0.0282 (11)	0.0546 (15)	−0.0013 (9)	0.0060 (10)	−0.0007 (10)

O1C	0.0209 (6)	0.0242 (7)	0.0389 (8)	−0.0009 (6)	−0.0027 (6)	0.0024 (6)
O2C	0.0285 (8)	0.0227 (8)	0.0638 (11)	0.0028 (6)	−0.0082 (7)	0.0031 (7)
O3C	0.0238 (7)	0.0225 (7)	0.0613 (11)	0.0027 (6)	−0.0035 (7)	0.0011 (7)
N1C	0.0187 (8)	0.0240 (9)	0.0322 (9)	−0.0014 (7)	−0.0013 (7)	−0.0010 (7)
N2C	0.0195 (8)	0.0198 (8)	0.0428 (11)	−0.0017 (6)	−0.0043 (7)	0.0020 (7)
C1C	0.0235 (9)	0.0231 (10)	0.0292 (11)	−0.0026 (8)	0.0012 (8)	−0.0006 (8)
C2C	0.0204 (9)	0.0234 (10)	0.0254 (10)	−0.0008 (8)	0.0031 (7)	−0.0001 (8)
C3C	0.0223 (10)	0.0222 (10)	0.0314 (11)	0.0024 (8)	0.0016 (8)	0.0017 (8)
C4C	0.0290 (11)	0.0211 (10)	0.0412 (13)	−0.0032 (8)	0.0020 (9)	−0.0015 (9)
C5C	0.0290 (10)	0.0234 (10)	0.0286 (11)	−0.0040 (8)	0.0024 (8)	−0.0004 (9)
C6C	0.0225 (9)	0.0222 (10)	0.0251 (10)	−0.0010 (8)	0.0016 (8)	−0.0001 (8)
C7C	0.0213 (9)	0.0236 (10)	0.0282 (11)	0.0010 (8)	−0.0033 (8)	−0.0042 (8)
C8C	0.0262 (10)	0.0278 (11)	0.0415 (13)	−0.0039 (9)	−0.0018 (9)	−0.0008 (9)
C9C	0.0217 (10)	0.0383 (13)	0.0470 (14)	−0.0044 (9)	−0.0026 (9)	−0.0048 (10)
C10C	0.0259 (10)	0.0370 (12)	0.0414 (13)	0.0090 (9)	−0.0083 (9)	−0.0072 (10)
C11C	0.0350 (11)	0.0257 (11)	0.0359 (12)	0.0053 (9)	−0.0065 (9)	−0.0012 (9)
C12C	0.0246 (10)	0.0245 (10)	0.0323 (11)	−0.0026 (8)	−0.0024 (8)	−0.0012 (9)
C51C	0.0286 (11)	0.0349 (12)	0.0421 (13)	−0.0081 (9)	−0.0042 (9)	0.0015 (10)
C61C	0.0264 (11)	0.0239 (11)	0.0630 (16)	0.0001 (9)	−0.0030 (10)	−0.0057 (10)

Geometric parameters (Å, º)

O1A—C5A	1.360 (2)	C7B—C8B	1.387 (3)
O1A—C1A	1.387 (2)	C7B—C12B	1.389 (3)
O2A—C1A	1.216 (2)	C8B—C9B	1.374 (3)
O3A—C3A	1.315 (2)	C8B—H8B	0.9300
O3A—H3A	0.8200	C9B—C10B	1.379 (3)
N1A—C6A	1.294 (2)	C9B—H9B	0.9300
N1A—N2A	1.356 (2)	C10B—C11B	1.369 (3)
N2A—C7A	1.394 (2)	C10B—H10B	0.9300
N2A—H2A	0.9064	C11B—C12B	1.376 (3)
C1A—C2A	1.425 (3)	C11B—H11B	0.9300
C2A—C3A	1.393 (3)	C12B—H12B	0.9300
C2A—C6A	1.466 (3)	C51B—H51D	0.9600
C3A—C4A	1.417 (3)	C51B—H51E	0.9600
C4A—C5A	1.323 (3)	C51B—H51F	0.9600
C4A—H4A	0.9300	C61B—H61D	0.9600
C5A—C51A	1.477 (3)	C61B—H61E	0.9600
C6A—C61A	1.495 (3)	C61B—H61F	0.9600
C7A—C12A	1.381 (3)	O1C—C5C	1.358 (2)
C7A—C8A	1.388 (3)	O1C—C1C	1.393 (2)
C8A—C9A	1.379 (3)	O2C—C1C	1.211 (2)
C8A—H8A	0.9300	O3C—C3C	1.312 (2)
C9A—C10A	1.371 (3)	O3C—H3C	0.8200
C9A—H9A	0.9300	N1C—C6C	1.301 (2)
C10A—C11A	1.364 (3)	N1C—N2C	1.371 (2)
C10A—H10A	0.9300	N2C—C7C	1.393 (2)
C11A—C12A	1.377 (3)	N2C—H2C	0.8836

C11A—H11A	0.9300	C1C—C2C	1.434 (2)
C12A—H12A	0.9300	C2C—C3C	1.397 (3)
C51A—H51A	0.9600	C2C—C6C	1.464 (2)
C51A—H51B	0.9600	C3C—C4C	1.413 (3)
C51A—H51C	0.9600	C4C—C5C	1.332 (3)
C61A—H61A	0.9600	C4C—H4C	0.9300
C61A—H61B	0.9600	C5C—C51C	1.482 (3)
C61A—H61C	0.9600	C6C—C61C	1.483 (3)
O1B—C5B	1.364 (2)	C7C—C12C	1.389 (3)
O1B—C1B	1.395 (2)	C7C—C8C	1.395 (3)
O2B—C1B	1.213 (2)	C8C—C9C	1.380 (3)
O3B—C3B	1.291 (2)	C8C—H8C	0.9300
O3B—H3B	0.8200	C9C—C10C	1.375 (3)
N1B—C6B	1.298 (2)	C9C—H9C	0.9300
N1B—N2B	1.377 (2)	C10C—C11C	1.381 (3)
N2B—C7B	1.395 (2)	C10C—H10C	0.9300
N2B—H2B	0.8876	C11C—C12C	1.378 (3)
C1B—C2B	1.425 (3)	C11C—H11C	0.9300
C2B—C3B	1.410 (3)	C12C—H12C	0.9300
C2B—C6B	1.456 (3)	C51C—H51G	0.9600
C3B—C4B	1.424 (3)	C51C—H51H	0.9600
C4B—C5B	1.319 (3)	C51C—H51I	0.9600
C4B—H4B	0.9300	C61C—H61G	0.9600
C5B—C51B	1.488 (3)	C61C—H61H	0.9600
C6B—C61B	1.490 (3)	C61C—H61I	0.9600

C5A—O1A—C1A	122.99 (16)	C9B—C8B—C7B	119.98 (19)
C3A—O3A—H3A	109.5	C9B—C8B—H8B	120.0
C6A—N1A—N2A	120.67 (16)	C7B—C8B—H8B	120.0
N1A—N2A—C7A	118.33 (16)	C8B—C9B—C10B	120.8 (2)
N1A—N2A—H2A	124.1	C8B—C9B—H9B	119.6
C7A—N2A—H2A	117.4	C10B—C9B—H9B	119.6
O2A—C1A—O1A	113.30 (17)	C11B—C10B—C9B	119.1 (2)
O2A—C1A—C2A	128.92 (19)	C11B—C10B—H10B	120.4
O1A—C1A—C2A	117.78 (17)	C9B—C10B—H10B	120.4
C3A—C2A—C1A	117.67 (18)	C10B—C11B—C12B	121.2 (2)
C3A—C2A—C6A	121.33 (17)	C10B—C11B—H11B	119.4
C1A—C2A—C6A	120.98 (17)	C12B—C11B—H11B	119.4
O3A—C3A—C2A	122.79 (18)	C11B—C12B—C7B	119.71 (19)
O3A—C3A—C4A	116.01 (17)	C11B—C12B—H12B	120.1
C2A—C3A—C4A	121.20 (18)	C7B—C12B—H12B	120.1
C5A—C4A—C3A	119.67 (19)	C5B—C51B—H51D	109.5
C5A—C4A—H4A	120.2	C5B—C51B—H51E	109.5
C3A—C4A—H4A	120.2	H51D—C51B—H51E	109.5
C4A—C5A—O1A	120.67 (19)	C5B—C51B—H51F	109.5
C4A—C5A—C51A	127.8 (2)	H51D—C51B—H51F	109.5
O1A—C5A—C51A	111.53 (18)	H51E—C51B—H51F	109.5
N1A—C6A—C2A	114.80 (17)	C6B—C61B—H61D	109.5

N1A—C6A—C61A	121.34 (18)	C6B—C61B—H61E	109.5
C2A—C6A—C61A	123.85 (17)	H61D—C61B—H61E	109.5
C12A—C7A—C8A	118.87 (19)	C6B—C61B—H61F	109.5
C12A—C7A—N2A	122.85 (19)	H61D—C61B—H61F	109.5
C8A—C7A—N2A	118.28 (18)	H61E—C61B—H61F	109.5
C9A—C8A—C7A	119.7 (2)	C5C—O1C—C1C	123.14 (14)
C9A—C8A—H8A	120.1	C3C—O3C—H3C	109.5
C7A—C8A—H8A	120.1	C6C—N1C—N2C	120.41 (15)
C10A—C9A—C8A	121.3 (2)	N1C—N2C—C7C	117.36 (15)
C10A—C9A—H9A	119.4	N1C—N2C—H2C	118.6
C8A—C9A—H9A	119.4	C7C—N2C—H2C	116.7
C11A—C10A—C9A	118.7 (2)	O2C—C1C—O1C	113.59 (16)
C11A—C10A—H10A	120.7	O2C—C1C—C2C	128.63 (17)
C9A—C10A—H10A	120.7	O1C—C1C—C2C	117.78 (16)
C10A—C11A—C12A	121.4 (2)	C3C—C2C—C1C	117.27 (16)
C10A—C11A—H11A	119.3	C3C—C2C—C6C	121.20 (16)
C12A—C11A—H11A	119.3	C1C—C2C—C6C	121.46 (17)
C11A—C12A—C7A	120.1 (2)	O3C—C3C—C2C	121.98 (17)
C11A—C12A—H12A	120.0	O3C—C3C—C4C	116.86 (17)
C7A—C12A—H12A	120.0	C2C—C3C—C4C	121.16 (17)
C5A—C51A—H51A	109.5	C5C—C4C—C3C	120.34 (18)
C5A—C51A—H51B	109.5	C5C—C4C—H4C	119.8
H51A—C51A—H51B	109.5	C3C—C4C—H4C	119.8
C5A—C51A—H51C	109.5	C4C—C5C—O1C	120.07 (17)
H51A—C51A—H51C	109.5	C4C—C5C—C51C	128.09 (19)
H51B—C51A—H51C	109.5	O1C—C5C—C51C	111.83 (16)
C6A—C61A—H61A	109.5	N1C—C6C—C2C	115.30 (16)
C6A—C61A—H61B	109.5	N1C—C6C—C61C	120.92 (16)
H61A—C61A—H61B	109.5	C2C—C6C—C61C	123.78 (16)
C6A—C61A—H61C	109.5	C12C—C7C—N2C	122.11 (17)
H61A—C61A—H61C	109.5	C12C—C7C—C8C	118.92 (17)
H61B—C61A—H61C	109.5	N2C—C7C—C8C	118.91 (17)
C5B—O1B—C1B	122.75 (15)	C9C—C8C—C7C	120.1 (2)
C3B—O3B—H3B	109.5	C9C—C8C—H8C	119.9
C6B—N1B—N2B	121.79 (16)	C7C—C8C—H8C	119.9
N1B—N2B—C7B	115.71 (15)	C10C—C9C—C8C	120.96 (19)
N1B—N2B—H2B	117.2	C10C—C9C—H9C	119.5
C7B—N2B—H2B	115.3	C8C—C9C—H9C	119.5
O2B—C1B—O1B	113.71 (17)	C9C—C10C—C11C	118.81 (19)
O2B—C1B—C2B	128.52 (18)	C9C—C10C—H10C	120.6
O1B—C1B—C2B	117.77 (16)	C11C—C10C—H10C	120.6
C3B—C2B—C1B	117.97 (17)	C12C—C11C—C10C	121.3 (2)
C3B—C2B—C6B	120.79 (17)	C12C—C11C—H11C	119.4
C1B—C2B—C6B	121.21 (17)	C10C—C11C—H11C	119.4
O3B—C3B—C2B	122.47 (18)	C11C—C12C—C7C	119.90 (18)
O3B—C3B—C4B	117.34 (17)	C11C—C12C—H12C	120.1
C2B—C3B—C4B	120.19 (18)	C7C—C12C—H12C	120.1
C5B—C4B—C3B	120.34 (19)	C5C—C51C—H51G	109.5

C5B—C4B—H4B	119.8	C5C—C51C—H51H	109.5
C3B—C4B—H4B	119.8	H51G—C51C—H51H	109.5
C4B—C5B—O1B	120.80 (18)	C5C—C51C—H51I	109.5
C4B—C5B—C51B	126.72 (19)	H51G—C51C—H51I	109.5
O1B—C5B—C51B	112.47 (18)	H51H—C51C—H51I	109.5
N1B—C6B—C2B	114.76 (17)	C6C—C61C—H61G	109.5
N1B—C6B—C61B	120.29 (17)	C6C—C61C—H61H	109.5
C2B—C6B—C61B	124.95 (17)	H61G—C61C—H61H	109.5
C8B—C7B—C12B	119.23 (18)	C6C—C61C—H61I	109.5
C8B—C7B—N2B	118.78 (17)	H61G—C61C—H61I	109.5
C12B—C7B—N2B	121.92 (17)	H61H—C61C—H61I	109.5

Hydrogen-bond geometry (Å, º)

Cg2, Cg4 ad Cg6 are the centroids of rings C7*A*–C12*A*, C7*B*–C12*B* and C7*C*–C12*C*, respectively.

D—H···*A*	*D*—H	H···*A*	*D*···*A*	*D*—H···*A*
O3*A*—H3*A*···N1*A*	0.82	1.74	2.469 (2)	147
O3*B*—H3*B*···N1*B*	0.82	1.71	2.448 (2)	148
N2*A*—H2*A*···O2*C*^{i}	0.91	2.20	3.099 (2)	170
N2*B*—H2*B*···O2*A*^{i}	0.89	2.13	2.994 (2)	165
O3*C*—H3*C*···N1*C*	0.82	1.73	2.462 (2)	148
N2*C*—H2*C*···O2*B*	0.88	2.19	3.028 (2)	157
C8*B*—H8*B*···O1*A*^{i}	0.93	2.53	3.438 (2)	165
C8*C*—H8*C*···O1*B*	0.93	2.58	3.473 (2)	162
C10*A*—H10*A*···O3*B*^{ii}	0.93	2.58	3.294 (3)	134
C51*A*—H51*B*···*Cg*4^{iii}	0.96	2.84	3.729 (3)	154
C51*B*—H51*F*···*Cg*2^{iii}	0.96	2.62	3.436 (3)	143
C51*C*—H51*G*···*Cg*6^{iv}	0.96	2.95	3.729 (2)	139
C51*C*—H51*H*···*Cg*6^{v}	0.96	2.62	3.516 (2)	156

Symmetry codes: (i) −*x*+2, −*y*, −*z*+2; (ii) −*x*+3/2, −*y*−1/2, −*z*+2; (iii) *x*, −*y*, *z*−1/2; (iv) −*x*+2, −*y*+1, −*z*+2; (v) −*x*+2, *y*, −*z*+5/2.

RESUME

Deux nouveaux complexes bases de Schiff dérivées de DHA mononucléaire de nickel et un dimère de cuivre ont été synthétisés et caractérisés par les méthodes d'analyses usuelles IR et UV/Vis, leurs structures cristallographiques ont été décrite, les deux complexes ont été étudiés par voltampérométrie cyclique. Des calculs théoriques utilisant la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectues afin de comparer les résultats obtenus aux données expérimentales

Enfin, une étude catalytique des complexes de cuivre avec des ligands base de Schiff préparée in situ dans une réaction d'oxydation du catéchol en *O*-quinone en présence d'oxygène-(le suivi de la réaction se fait par Uv-Visible).

Mots clés : Acide déhydroacétique, Complexes, Structure cristalline, voltamétrie cyclique, DFT, Etude catalytique.

ABSTRACT

Two new Schiff base complexes derived from DHA, nickel mononuclear and copper dimer were synthesized and characterized by the usual IR and UV / Vis analysis methods, their crystallographic structures were described, the two complexes were studied by cyclic voltammetry. Theoretical calculations using the density functional theory (DFT) method were performed to compare the results obtained with the experimental data.

Finally, a catalytic study of copper complexes with Schiff-based ligands prepared in situ in an oxidation reaction of catechol in *O*-quinone in presence of oxygen (the monitoring of the reaction is done by Uv-Visible).

Key words: Dehydroacetic acid, Complexes, Crystalline structure, cyclic voltammetry, DFT, Catalytic study.

ملخص

معقدان جديدان مشتقان من DHA،النيكل وحيدالنوى والنحاس ثنائي النوى تم تحضيرهما و وصفهما بطرق التحليل المعتادة IR و UV / Vis، و تم وصف هياكلها البلورية، المعقدان درسا بواسطة الفولتامتري الحلقية. أجريت حسابات نظرية باستخدام طريقة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لمقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع البيانات التجريبية.

وأخيرا، دراسة تحفيزية لمعقدات النحاس مع قواعد شيف المحضرة من قبل، أعدت في الموقع في رد فعل أكسدة الكاتيكول الى O- كينون في وجود الأكسجين (التفاعلات تمت باستعمال UV / Vis).

كلمات مفتاحية: حمض ديهيدروسيتيك، معقدات، بنية بلورية، فولتاميتري حلقية، DFT ، دراسة تحفيزية.