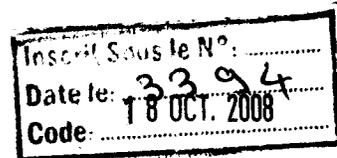


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement



THESE

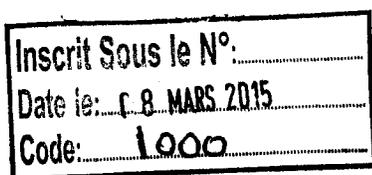
En vue de l'obtention du
DIPLOME DE DOCTORAT

Spécialité: Chimie Inorganique

Option: Chimie de Coordination

Présentée par:

Mme LOUHIBI Samira



THEME

**SYNTHESE, CARACTERISATION, PROPRIETES
STRUCTURALES DES COMPLEXES POLYNUCLEAIRES DE
Mn^{III}, Fe^{III}, Co^{III}, Ni^{II} ET Cu^{II} AVEC DES LIGANDS AMIDES
POLYDENTES**

Soutenu en Juin 2008 devant la Commission d'Examen :

Président du jury: Mr TALEB BENDIAB Sidi Ahmed	Professeur U.A. B. B. Tlemcen
Examineurs : Mr TUCHAGUES Jean Pierre	Professeur Université Toulouse III
Mr BENALI BAITICH Ouassini	Professeur U.S.T.H.B Alger
Mr OURARI Ali	Professeur U.F.A Sétif
Dr BOUHADJERA Keltoum	Maitre de conférences U.A.B.B. Tlemcen
Rapporteur : Dr YACOUTA-NOUR Aicha	Maitre de conférences U.A.B.B. Tlemcen



DEDICACES

À ma regrettée mère.

À mon regretté mari.

À mon père qui m'a patiemment soutenu tout au long de mes études.

À mes chers enfants Meriem, Badr Eddine et Imane.

À mes frères et sœurs.

À mes neveux et nièces.

À mes belles sœurs et beaux-frères.

À mes collègues et amies.

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement sous la direction du Docteur YACOUTA NOUR A., Directeur de Laboratoire et Maître de Conférences à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen.

Je voudrai lui exprimer toute ma reconnaissance de m'avoir accueillie dans son laboratoire, de m'avoir permis de mener à bien mes travaux.

Qu'elle trouve ici l'expression de ma gratitude pour les conseils et les encouragements qu'elle m'a toujours prodigué jusqu'à l'aboutissement de ce doctorat.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Monsieur TUCHAGUES J.P., Professeur à l'Université de Paul Sabatier et attaché au Laboratoire de Chimie de Coordination CNRS Toulouse (III). Je lui suis extrêmement reconnaissante de l'intérêt qu'il a porté à ce travail et je tiens à le remercier aussi d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à Monsieur TALEB BENDIAB S.A., Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	01
BIBLIOGRAPHIE.....	14
PARTIE EXPERIMENTALE	16
I- SYNTHÈSE DES LIGANDS ET DES COMPLEXES	17
I.1- PREPARATION DES LIGANDS	17
I.1.1- <i>Synthèse du ligand H₄L¹</i>	18
I.1.2- <i>Synthèse des ligands H₄L², H₄L³, H₄L⁴ ET H₄L⁵</i>	19
I.2- PREPARATION DES COMPLEXES.....	21
I.2.1- <i>Synthèse des complexes de Mn^{III}</i>	21
I.2.2- <i>Synthèse des complexes de Fe^{III}, Co^{III}, Ni^{II} et Cu^{II}</i>	21
I.2.2.1- <i>Complexes de Fe^{III}</i>	21
I.2.2.2- <i>Complexes de Co^{III}</i>	22
I.2.2.3- <i>Complexes de Ni^{II}</i>	22
I.2.2.4- <i>Complexes de Cu^{II}</i>	22
II- APPAREILS ET METHODES D'ANALYSE	28
II.1- METHODES STANDARDS D'ANALYSE.....	28
II.2- ANALYSES SPECTRALES.....	28
II.2.1- <i>Analyse IR</i>	28
II.2.2- <i>Analyse RMN¹H</i>	29
II.2.3- <i>Analyse UV-visible</i>	29
II.3- DETERMINATION DES STRUCTURES CRISTALLINES.....	29
II.4- SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE.....	32
II.5- <i>CONDUCTIVITE MOLLAIRE</i>	36
BIBLIOGRAPHIE.....	37

ETUDE STRUCTURALE DES COMPLEXES $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL}^1)(\text{DMSO})]_2$ et $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)(\mu\text{-OCH}_3)_2]_2$	
	38
I-INTRODUCTION	39
II- ETUDE DU COMPLEXE $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL}^1)(\text{DMSO})]_2$	40
II.1 - ENREGISTREMENT ET TRAITEMENT DES DONNEES	40
II.2- DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE.....	40
II.3- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU COMPLEXE $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL}^1)(\text{DMSO})]_2$	47
II.4-DESCRIPTION DE L' ENVIRONNEMENT DU MANGANESE.....	48
II.5- DESCRIPTION DE L' ENVIRONNEMENT DU LIGAND.....	49
II.6- ARRANGEMENT DES MOTIFS DE LA MAILLE.....	52
III- ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)(\mu\text{-OCH}_3)_2]_2$	53
III.1- ENREGISTREMENT ET TRAITEMENT DES DONNEES	53
III.2- DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE	53
III.3- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)(\mu\text{-OCH}_3)_2]_2$	60
III.4-DESCRIPTION DE L' ENVIRONNEMENT DU CUIVRE	62
III.5- DESCRIPTION DE L' ENVIRONNEMENT DU LIGAND.....	65
III.6- EMPILEMENT CRISTALLIN.....	67
BIBLIOGRAPHIE.....	68
CARACTERISATION ET INTERPRETATION DES RESULTATS ANALYTIQUES ET SPECTROSCOPIQUES DES LIGANDS ET LEURS COMPLEXES.....	
	69
I - ISOLATION ET CARACTERISATION DES LIGANDS	70
I-1 1,5- BIS(2-YDROXYBENZAMIDO)-3-AZAPENTANE H_4L^1	70
I-2 1,6- BIS(2-HYDROXYBENZAMIDO)-4-AZAHEXANE H_4L^2	
1,7- BIS(2-HYDROXYBENZAMIDO)-4-AZAHEPTANE H_4L^3	
1,7- BIS(2-HYDROXYBENZAMIDO)-4-N-MÉTHYLZAHEPTANE H_4L^4	74
1,8 -BIS(2-HYDROXYBENZANIDO)-3,6-DIAZAOCANE H_4L^5	
II- ISOLATION ET CARACTERISATION DES COMPLEXES SOLIDES.....	77



II.1 COMPLEXES DE Mn ^{III}	79
II.2- COMPLEXES DE Fe ^{III}	91
II.3- COMPLEXES DE Co ^{III}	101
II.4- COMPLEXES DE Ni ^{II}	109
II.5- COMPLEXES DE Cu ^{II}	117
II.6- DISCUSSIONS ET CONCLUSION.....	125
BIBLIOGRAPHIE.....	129
CONCLUSION GENERALE.....	134

ANNEXE

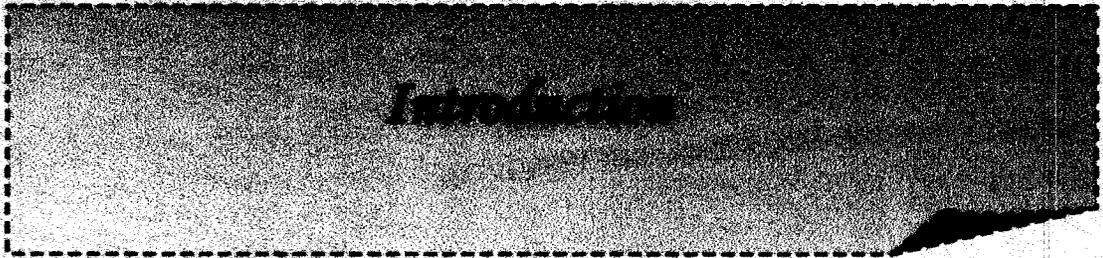
ABREVIATIONS

Liste des figures

Liste des tableaux

PUBLICATION





La chimie de coordination est une discipline qui fait l'interface entre la chimie organique et la chimie inorganique. Elle a connu un développement tant dans le domaine de la chimie structurale et analytique que dans celui des applications biologiques.

L'intérêt des complexes est lié à la présence des métaux dans de nombreux sites biologiques tels que les catalases [1], les superoxydes dismutase [2], les sites photosynthétiques de production d'oxygène (OEC) [3],

L'étude des complexes polynucléaires de manganèse(III) est d'une grande importance, non seulement dans le cadre de la modélisation du site de dégagement d'oxygène de PSII [4, 5], mais aussi de son existence dans d'autres métalloprotéines ou enzymes [1-3, 6 - 10].

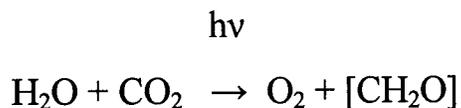
Parmi les processus photosynthétiques existant dans ces métalloprotéines, le fonctionnement du site de production d'oxygène du photosystème (II) qui reste assez peu connu sur les plans biologique et chimique.

La coordination du manganèse(III) dans les centres réactionnels photosynthétiques est spécifique d'un processus biologique appelé photosynthèse.

La photosynthèse est le mécanisme par lequel la lumière solaire est transformée en énergie utilisable par les organismes vivants tels que les plantes vertes, les algues et les cyanobactéries [11].

Elle se résume en la synthèse de sucre et de dioxygène à partir de deux molécules d'eau, de dioxyde de carbone et d'énergie lumineuse captée par ces

organismes, et qui correspond à une somme de réactions d'oxydation et de réduction.



Comme ces métalloprotéines fonctionnent comme des catalyseurs rédox multiélectroniques, il est raisonnable de penser que le site à manganèse sert de réservoir d'électrons susceptible de fournir des équivalents oxydants ou réducteurs.

Cette réaction catalytique ne peut être obtenue qu'en présence d'un complexe tétra nucléaire de Mn^{III} [12].

Ainsi les scientifiques se sont toujours intéressés à la synthèse de nouvelles séries de complexes polynucléaires analogues artificiels de sites protéiques pouvant révéler une activité catalytique [3, 6-10].

Vu la complexité structurale de ces métalloenzymes dans les systèmes naturels, des modèles chimiques simples de complexes polynucléaires ont été choisis pour essayer de connaître d'une part le mécanisme catalytique et d'autre part d'essayer de comprendre les processus naturels par étude structure-activité.

Notre travail s'inscrit dans la continuité des travaux effectués au laboratoire par J.P. Costes et J.P. Tuchagues [13] qui portaient sur la synthèse des complexes de manganèse(III), préparés à partir de ligands assymétriques pentadentés trianioniques à caractère mixte amide et base de chiff (**Fig. 1**) avec des chaînes aminés courtes.

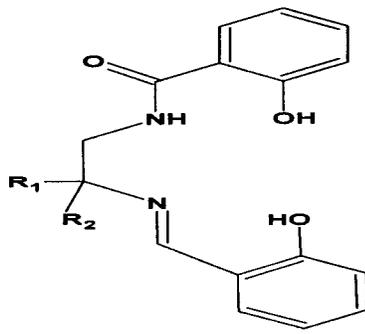


Figure 1

$R_2 = R_2 = H: L^1H_3$, $R_1 = R_2 = CH_3: L^2H_3$, $R_1 = H, R_2 = CH_3: L^3H_3$

Les complexes obtenus sont de trois types, mononucléaire $[Mn(L^1)(CH_3OH)_2]$ (Fig.2), tétranucléaires $[Mn_4(L^2)_4(H_2O)_2].2CH_3OH$ résultant d'une association de quatre unités mononucléaires par l'intermédiaire de ponts d'oxygène amide (Fig. 3), et oligomère $[Mn(L^3)(CH_3OH)]_n$ (Fig. 4) résultant d'une infinie association de structures mononucléaires par l'intermédiaire de ponts oxygène amides de deux unités voisines.

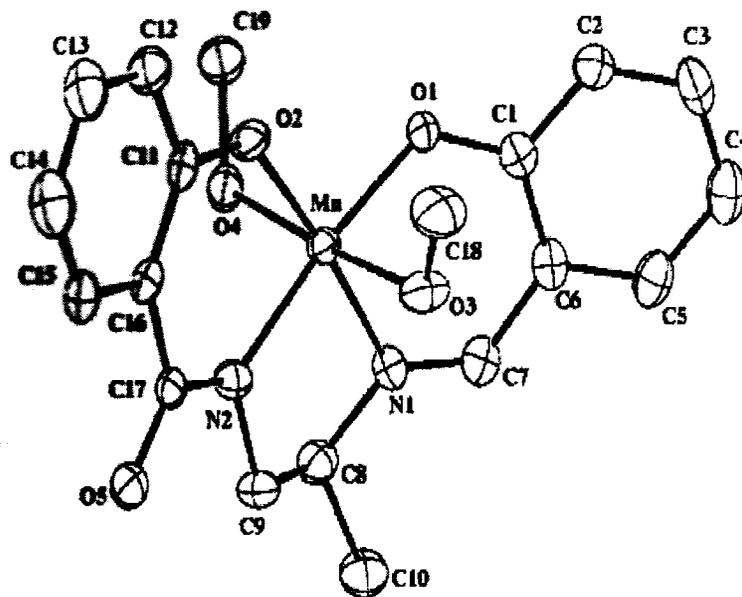


Figure 2

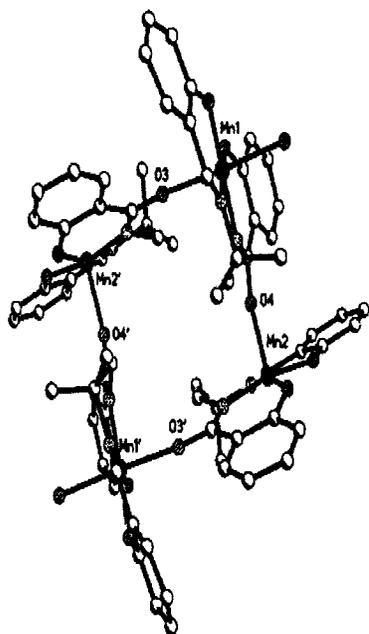


Figure 3

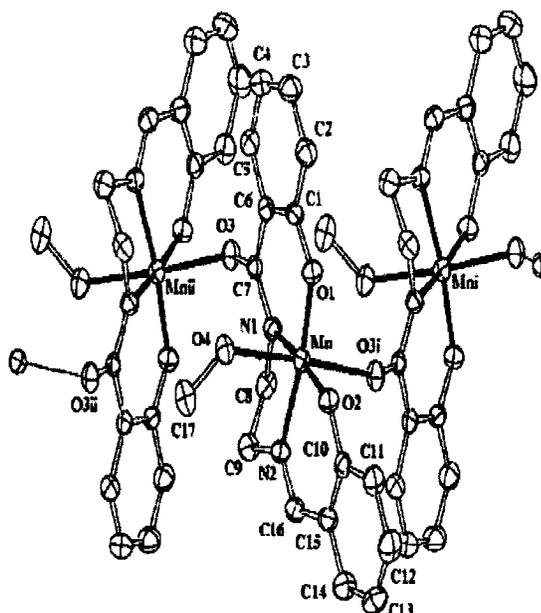


Figure 4

Ainsi, en ce qui nous concerne dans notre présent travail, on a essayé de mettre en évidence de nouveaux complexes polynucléaires de manganèse(III) dérivés de ligands amides caractérisés avec une étude analytique et spectroscopique afin de pouvoir proposer des structures modèles analogues aux métalloprotéines [14, 15].

Par ailleurs, connaissant qu'une chaîne plus longue donne une flexibilité supérieure à s'ajuster au mieux autour des ions et à favoriser un comportement polynucléaire du métal, nous avons alors orienté notre choix vers des amides possédant des atomes donneurs N et O et une chaîne hydrocarboné suffisamment enveloppante pour mimer l'environnement protéique et présentant une cavité suffisante pour accueillir plus de deux ions métalliques.

Cette famille de ligands est obtenue à partir de la condensation de la phénylsalicylate et une chaîne aminée en stœchiométrie 2/1. Ces derniers possèdent sept à huit donneurs potentiels, deux atomes d'oxygènes phénoliques terminaux et quatre à cinq atomes d'azotes amides et amines selon la chaîne. Les

oxygènes phénoliques et les azotes amides peuvent être facilement déprotonés, cependant la déprotonation des azotes amines nécessite un milieu fortement basique. Ainsi, ces ligands peuvent intervenir selon le pH de la réaction dans une coordination tétra, penta, hepta ou octadentée.

Les deux familles de ligands choisis H_4L^X , H_4L^5 (Fig. 5 et 6) se présentent sous la forme suivante :

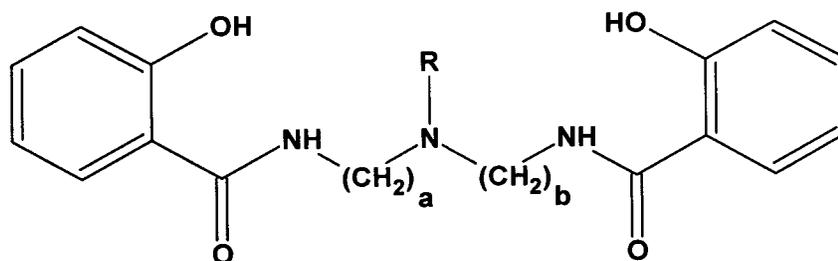


Figure 5

$a = b = 2, R = H, X = 1 : H_4L^1$; $a = b = 3, R = H, X = 2 : H_4L^2$
 $a = b = 3, R = H, X = 3 : H_4L^3$; $a = b = 3, R = CH_3, X = 4 : H_4L^4$

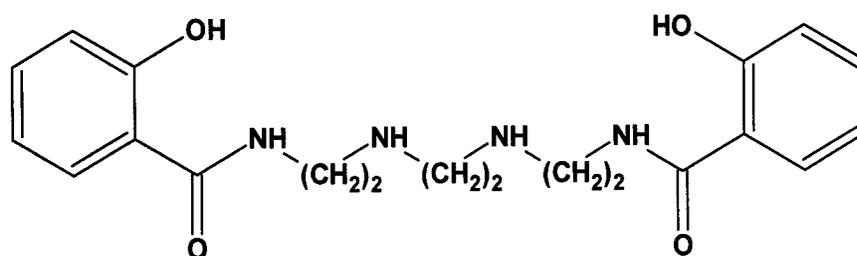


Figure 6: H_4L^5

Par ailleurs, voulant savoir le comportement de ces ligands avec d'autres sels métalliques, nous avons envisagé d'utiliser les sels de métaux: fer(III), cobalt(III), nickel(II) et cuivre(II).

De là, nous avons réalisé la synthèse et la caractérisation de vingt quatre complexes dérivés de ces familles de ligands, huit cristaux ont été obtenus dont deux ont diffracté les rayons X.

Peu de travaux ont été réalisés sur la synthèse des complexes dérivés de nos ligands.

Bhargava et coll. [16] ont été les premiers en 1980 à synthétiser des complexes de fer(III) dérivés des ligands 1,5-bis(2-hydroxybenzamido)-4-azapentane H_4L^1 , 1,6-bis(2-hydroxybenzamido)-4-azahexane H_4L^2 , 1,7-bis(2-hydroxybenzamido)-4-azaheptane H_4L^3 qui ont révélé des propriétés thérapeutiques. Ce travail a fait l'objet d'un brevet (Fig.7).

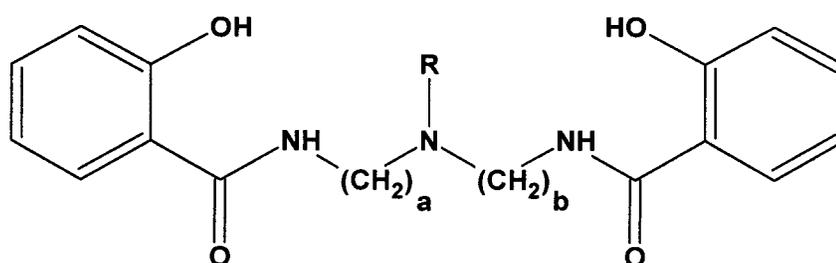
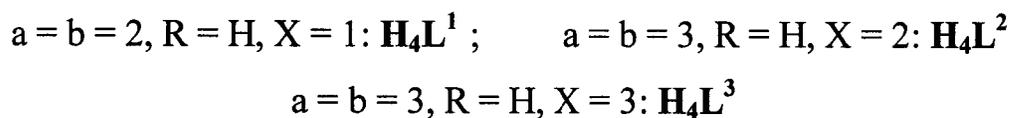


Figure 7



Par la suite Chandra et coll. [17] ont mis en évidence la structure moléculaire de deux complexes $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{L}^1)].4\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{L}^2)].\text{CH}_3\text{OH}$ de manganèse(IV) dérivés des ligands amides 1,8-bis(2-hydroxy benzamido)-3,6-diazaoctane et 1,10-bis(2-hydroxy benzamido)-4,7-diazadécane (**Fig. 8 et 9**).

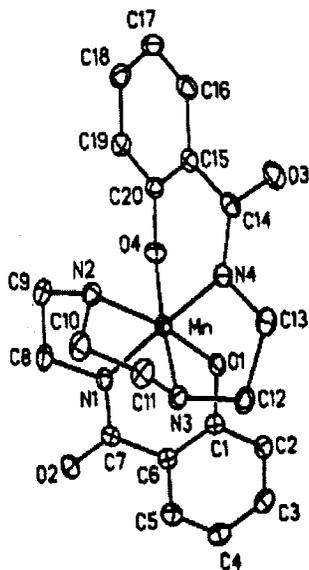


Figure 8

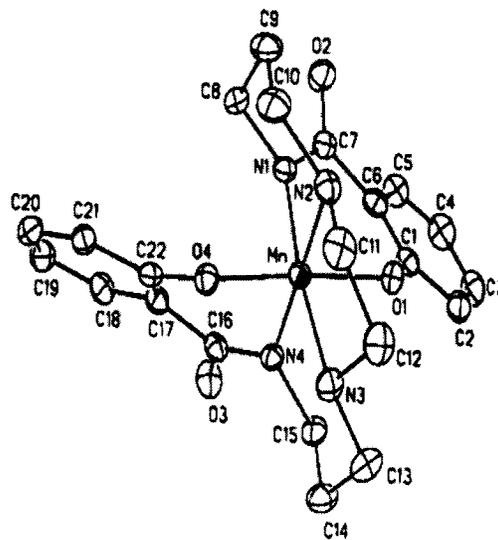


Figure 9

Chacun des deux complexes a une sphère de coordination $\text{Mn N}_4\text{O}_2$. La structure cristalline de ces complexes révèle que les deux azotes amide occupent les positions apicales dans le complexe $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{L}^1)].4\text{H}_2\text{O}$ tandis que dans $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{L}^2)].\text{CH}_3\text{OH}$ ce sont les oxygènes phénolato qui occupent cette position.

Deux complexes de cuivre(II), mononucléaire $\text{Cu}(\text{L}).\text{H}_2\text{O}$ et binucléaire $\text{Cu}_2(\text{L})(\text{Cl})_2.\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{CuA})_2(\text{L})(\text{ClO}_4)_2$ ou $\text{A} =$ bipyridyle ou 1,10 phenantroline, ont été isolés et caractérisés par Sureshan et coll. [18] à partir des ligands 1,5-bis-(2-hydroxybenzamido)-4-azapentane (**Fig. 10 et 11**). Selon cette étude, les ligands peuvent se comporter comme des mononucléants ou des binucléants avec une coordination pentadentée.

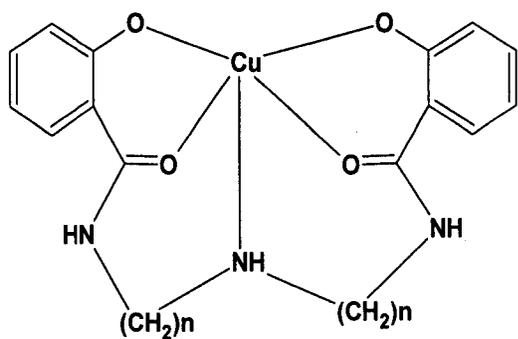


Figure 10

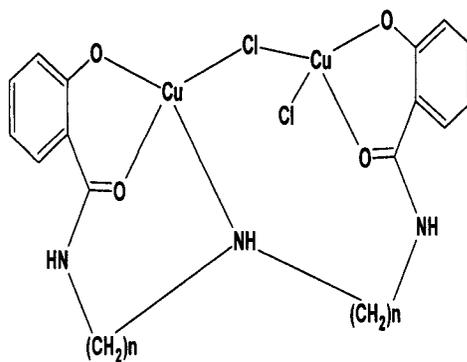
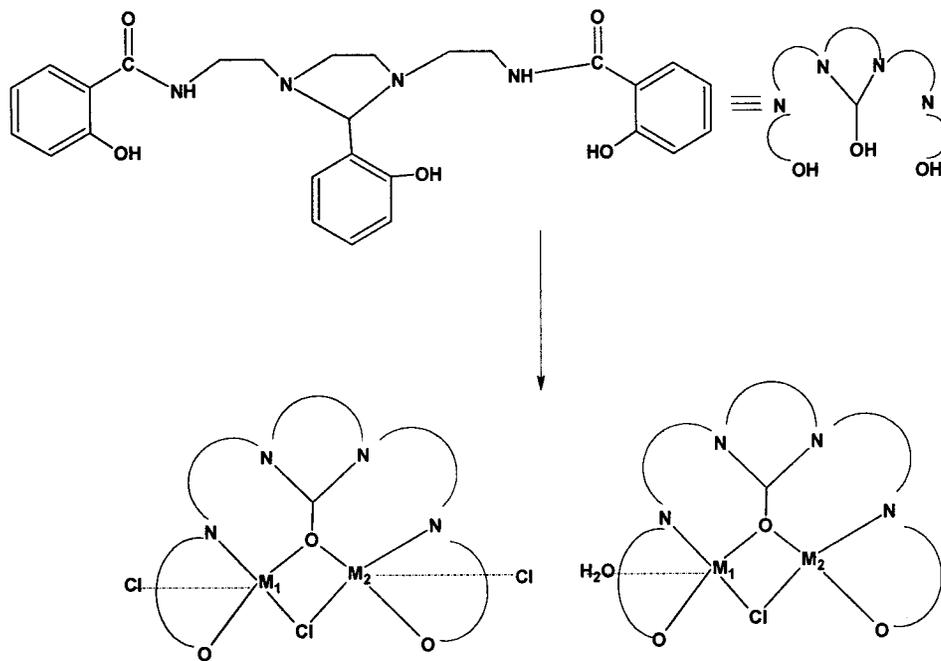


Figure 11

Chowdhury et coll [19] ont préparé et caractérisé par analyse élémentaire, IR, UV- Visible, mesures magnétiques et étude électrochimique les complexes binucléaires mixtes $\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-H}_2\text{L})(\text{Cl})_2$ et $\{\text{FeZn}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Cl}\}$ (Fig. 12 et 13) dérivés du ligand 1,8-bis(2-hydroxybenzamido)-3,6-diazaoctane contenant une fonction imidazole. Dans ces deux complexes, l'oxygène phénolique central ponte les deux ions Fe^{III} (Fig. 12), ou les ions Fe^{III} et Zn^{II} (Fig. 13) tandis que les oxygènes phénoliques terminaux se coordinent chacun avec un ion métallique.

Figure 12: $\text{M}_1=\text{M}_2=\text{Fe}^{\text{III}}$ Figure 13: $\text{M}_1=\text{Fe}^{\text{III}}, \text{M}_2=\text{Zn}^{\text{II}}$

La sphère de coordination de chaque ion Fe^{III} existant dans le premier complexe est $\text{FeN}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, tandis que le deuxième complexe présente deux sphères de coordination différentes, $\text{Fe N}_2 \text{O}_3 \text{Cl}$ et $\text{Zn N}_2 \text{O}_2 \text{Cl}$.

Rath et coll. [20] ont décrit la préparation du complexe de Fe^{III} , $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^1)(\text{OH})_2$ obtenu à partir du ligand 1,5-bis(2-hydroxybenzamido)-3-azapentane et le chlorure de Fer en présence de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Le complexe mononucléaire $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^1)(\text{OH})_2$ (**Fig. 14**) est obtenu à partir d'une coordination tétradentée tétraanionique, révèle être un catalyseur pour l'hydrolyse des esters.

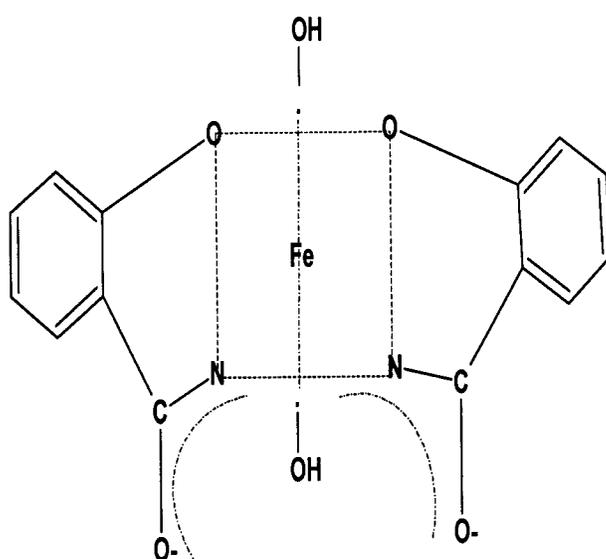


Figure 14

La réaction de complexation entre le 1,8-bis(2-hydroxybenzamido)-3,6-diazaoctane et les nitrates de lanthanides $\text{Ln} = (\text{La-Nd}, \text{Sm-Yb})$ [21] a donné des complexes binucléaires (**Fig. 15**). La structure moléculaire de ces complexes montre une coordination tétradentée du ligand, d'une part par ses deux oxygènes amide et phénolate et d'autre part par l'établissement d'un pont d'oxygène phénolate avec le deuxième ion lanthane. La charge globale de chaque ion métallique est neutralisée par deux groupements nitrates (NO_3^-). La sphère de

coordination de chaque ion lanthanide est complétée par une molécule d'eau.

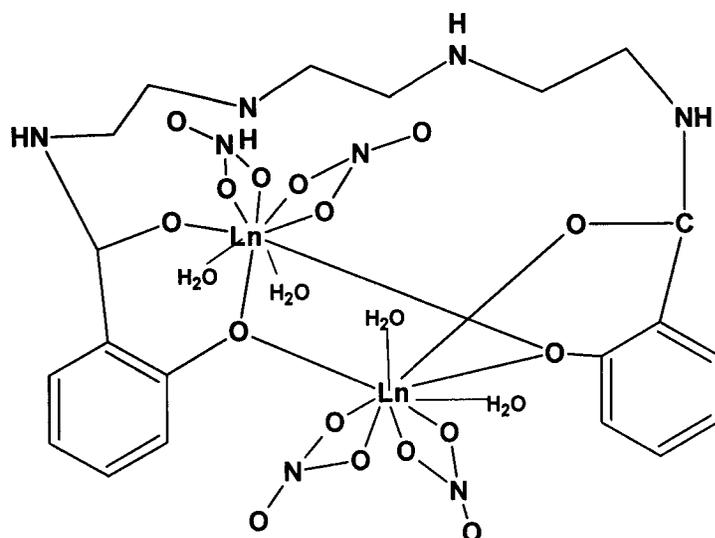


Figure 15

Dash et coll. [22] ont réalisé une étude spectrophotométrique d'un complexe de fer(III) dérivé du ligand 1,5-bis(2-hydroxybenzamido)-3-azapentane. Deux espèces mononucléaires en équilibre ont été formées respectivement à partir d'une coordination tétra et pentacoordinée avec une stoechiométrie Fe/L, (Fig. 16 et 17).

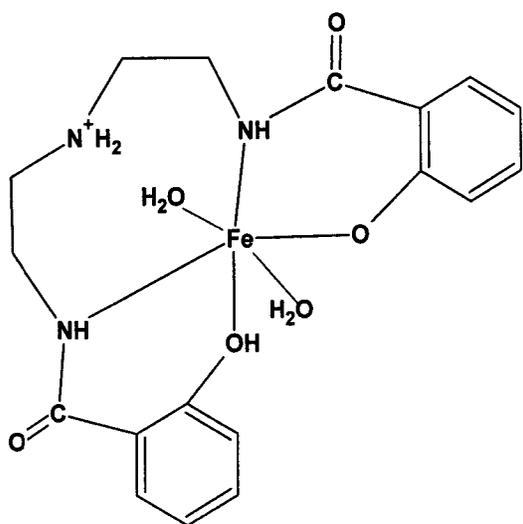


Figure 16

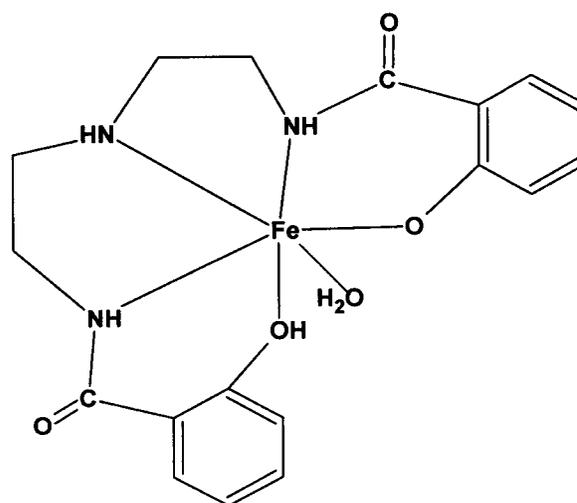


Figure 17

Nayak et coll. [23] ont repris la synthèse à l'état solide du complexe mononucléaire nitrato {1,5-bis(2-hydroxybenzamido)-3-azapentane} de fer(III) décrite par Dash [22] en solution (Fig. 20b). L'étude du mécanisme de formation de ce complexe montre que le ligand passe par une coordination bidente, tétradente et pentadente selon les schémas respectivement représentés dans les Figures 18, 19 et 20a.

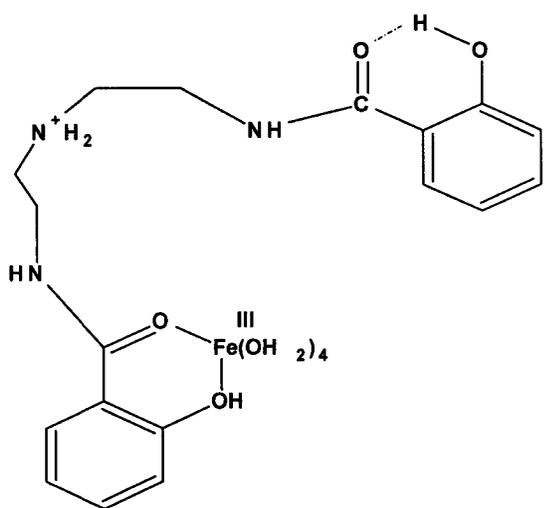


Figure 18

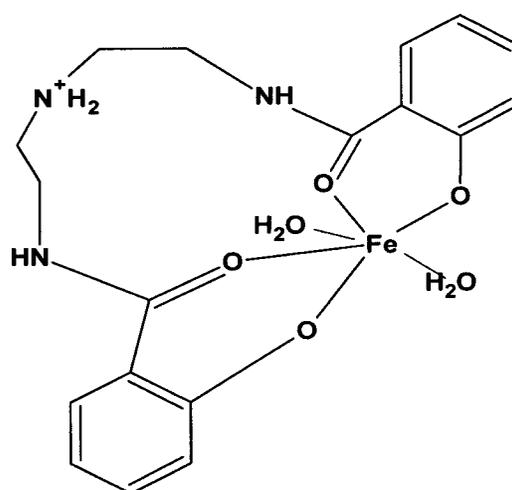


Figure 19

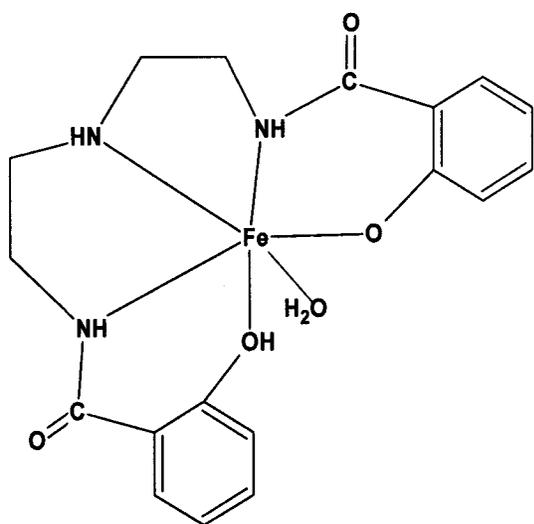


Figure 20a

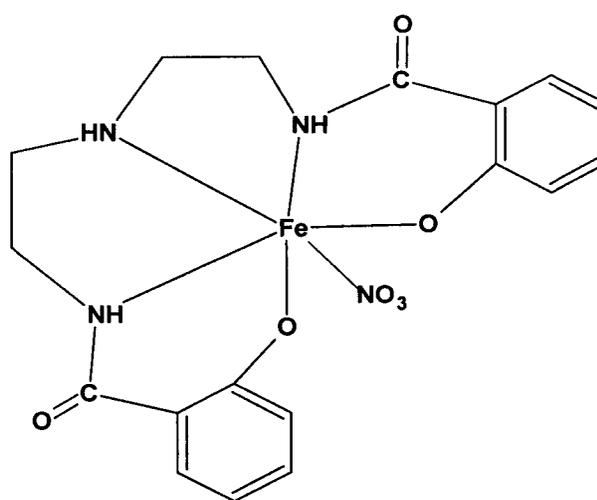


Figure 20b

La synthèse et la caractérisation par analyse élémentaire, IR, UV-visible, spectre de masse, spectroscopie mossbauer, et mesures de moment magnétique du complexe de fer(III) $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{C}_{20} \text{H}_{35} \text{N}_4 \text{O}_{11})(\text{NO}_3)$ décrite par Nayak et coll [24] dérivé du ligand 1,8-bis-(2-hydroxybenzamido)-3,6-diazaoctane a révélé une structure binucléaire hexacoordinée dans laquelle les deux ions fer(III) sont pontés par deux oxygènes nitroso (**Fig. 21**).

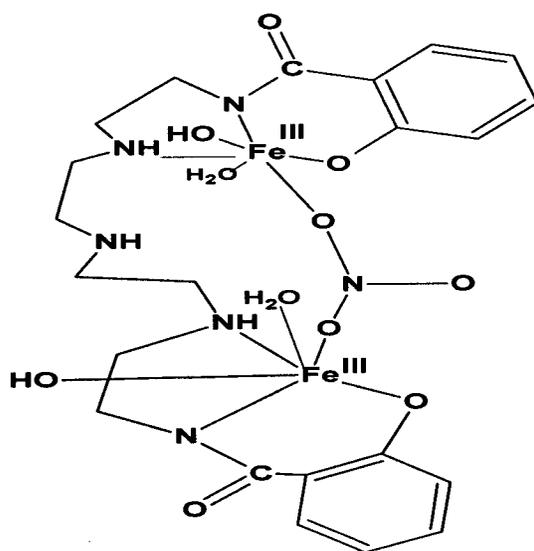


Figure 21

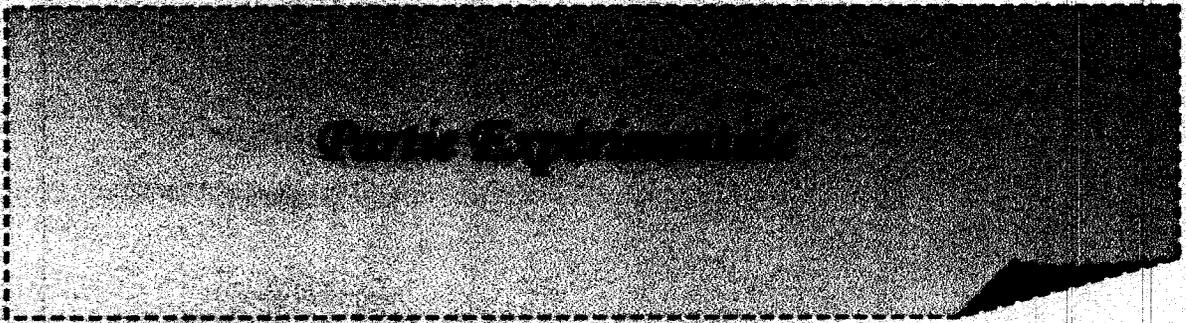
Nous présentons notre présent travail en cinq parties :

- Une introduction comportant une étude bibliographique sur les complexes dérivés de nos ligands amides.
- Une description de la synthèse de nos complexes isolés et leurs caractérisations.
- Une présentation de l'étude structurale des complexes cristallisés.
- Une discussion des résultats analytiques et spectroscopiques des complexes préparés.
- Une conclusion.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] a) Y. Kono, I. J. Fridovich, *Biol. Chem.*, **258**, 6015 (1983). (b) W.F. Beyer, **258**, 6015 (1983).
- [2] T. Govindjee, W. Coleman, *Photochem. Photobiol.*, **42**, 187 (1985).
- [3] a) M. Chelson, J. M. McCord, J. M. Fridovich, Eds *Superoxide and Superoxide Dismutases*, Academic New York (1977), b) I. Batinić-Haberle, L. Benov, and I. Fridovich, *The Journal of Biological Chemistry*, **18**, 24521 (1998). c) R. Kachadourian, Batinić-Haberle, and I. Fridovich, *Inorg. Chem.*, **38**, 391 (1999).
- [4] G.M. Cheniae, I.F. Martin, *Plant Physiol.*, **47**, 568 (1971).
- [5] G.M. Cheniae, I.F. Martin, *Biochim. Biophys. Acta*, **197**, 219 (1970).
- [6] N. Huang, J. Jia, J. Cummings, M. Nelson, G. Schneider, Y. Lindqvist, *Structure*, **5**, 691 (1997).
- [7] L. Que, Ho. Ryn, *Chem. Rev.*, **96**, 2007 (1996).
- [8] E.I. Solomon, K.W. Penfield, D.E. Wilcox, *Struct. Bonding (Berlin)*, **53**, 1 (1983).
- [9] R. Lontie, R. Witter, in *Metal ions in biological systems*, **13**, 229 (1981).
- [10] E.I. Solomon, in *Copper protein*, Wiley, New York, **41** (1981).
- [11] S. Theil, Thèse de doctorat, Université de Toulouse III, (1993).
- [12] I. Mukerji, K. Sauer, M.P. Klein, *Science*, **260**, 675 (1993).
- [13] J.P. Costes, F. Dahan, B. Donnadien, M.J. Rodriguez, M.I. Fernandez, A. Bousseksou, J.P. Tuchagues *Inorg. Chem.*, **34**, 2736 (2004).
- [14] G. Renger, Govindjee, *Photosynthesis Res.* **6**, 33 (1985).
- [15] J.L. Zimmermann, A.W. Rutherford, *Biochim. Biophys. Acta*, **767**, 160 (1984).

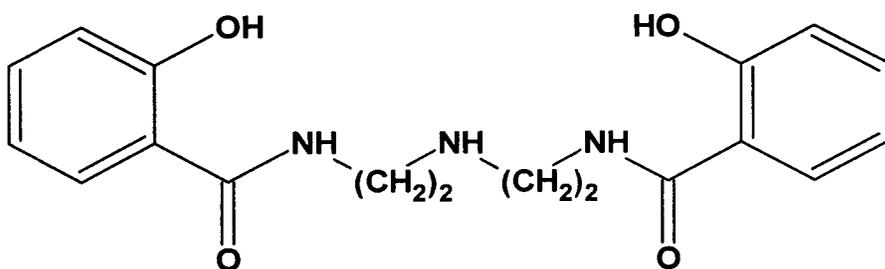
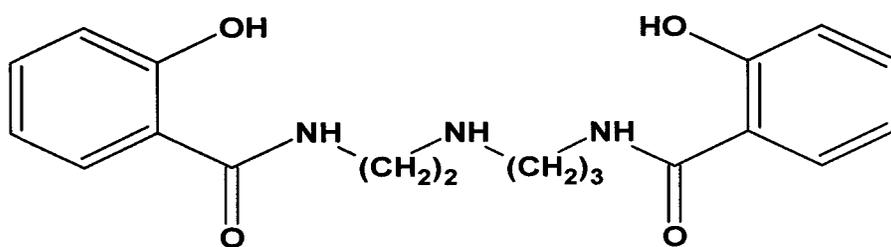
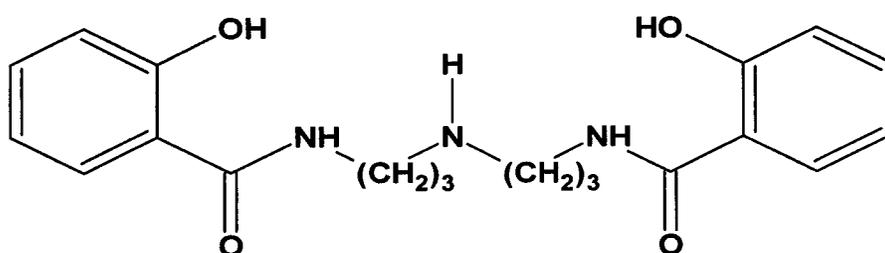
- [16] K.K. Bhargava, R.W. Grady, A. Gerami, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **69**, 986 (1980).
- [17] S.K. Chandra, A. Chakravorty, *Inorganic Chemistry*, **31**, No.5 760 (1992).
- [18] C.A. Sureshan, P.K. Bhattacharya, *Indian Journal of Chemistry*, **38A**, 723 (1999).
- [19] P.K.S. Chowdhury, U. Mukhopadhyay, D. Ray, *Indian Journal of Chemistry*, **38A**, 1159 (1999).
- [20] H. Rath, G.C. Pradhan, P.Mohanty, A.C. Dash, *Indian Journal of Chemistry, Journal of chemistry.*, **41A**, 525 (2002).
- [21] W.P. Lai, W.T. Wong, B. King- Fai, K.W. Cheah, *New. J. Chem.*, **26**, 576 (2002).
- [22] A. C. Dash, R. K. Rath, *Indian Journal of chemistry*, **43A**, 310 (2004).
- [23] S. Nayak, A. C. Dash, *Transition Metal Chemistry*, **30**, 917 (2005).
- [24] S. Nayak, A. C. Dash, *Transition Metal Chemistry*, **31**, 813 (2006).

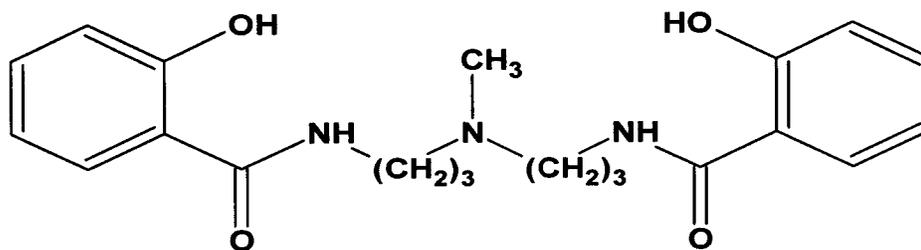
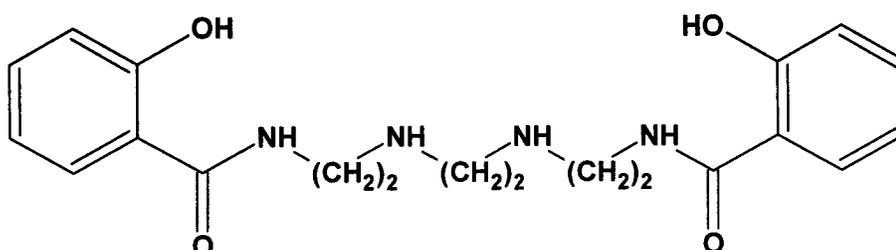


I- SYNTHESE DES LIGANDS ET DES COMPLEXES

I.1- PREPARATION DES LIGANDS

Les ligands préparés et isolés dans notre travail ont les structures suivantes :

1,5-bis(2-hydroxybenzamido)-3-azapentane H_4L^1 1,6-bis(2-hydroxybenzamido)-4-azahexane H_4L^2 1,7-bis(2-hydroxybenzamido)-4-azaheptane H_4L^3 

1,7-bis(2-hydroxybenzamido)-4-N-méthylazaheptane H_4L^4 1,8-bis(2-hydroxybenzamido)-3,6-diazaoctane H_4L^5 

1.1.1-SYNTHESE DU LIGAND H_4L^1

Le ligand H_4L^1 est obtenu par condensation de 0,01g (10^{-4} mole) de diéthylène triamine avec 0,0428 g ($2 \cdot 10^{-4}$ mole) de phénylsalicylate en présence de 0,01 g (10^{-4} mole) de triéthylamine, dans 20 mL d'isopropanol. Le mélange est chauffé sous agitation à 40°C pendant 1h. Le précipité blanc isolé est lavé plusieurs fois avec l'éther diéthylique et séché sous vide. Sa pureté est vérifiée par analyse élémentaire et par les études spectroscopiques (IR, RMN 1H). Le rendement est de 77,55%.

1.1.2- SYNTHESE DES LIGANDS H_4L^2 , H_4L^3 , H_4L^4 ET H_4L^5

Les ligands H_4L^2 , H_4L^3 , H_4L^4 et H_4L^5 sont obtenus de façon analogue à celle utilisée pour H_4L^1 , à partir de 0,0428 g ($2 \cdot 10^{-4}$ mole) de phénylsalicylate et de 0,011 g (10^{-4} mole) de N-(2-aminoéthyl)-1,3-propanediamine pour H_4L^2 , de 0,013 g (10^{-4} mole) de la 3,3'-diamino-bis-propylamine pour H_4L^3 , de 0,0145 g (10^{-4} mole) de la 3,3'-diamino-N-méthyldipropylamine pour H_4L^4 et de 0,0147 g (10^{-4} mole) de la triéthylènetétramine pour H_4L^5 . Les produits obtenus ont un aspect huileux, de couleur jaune-orange. Leurs caractérisations ont été faites à partir des analyses élémentaires et des études spectroscopiques (IR RMN 1H). Les rendements sont respectivement de 63% (H_4L^2), 72% (H_4L^3), 52% (H_4L^4) et 87% (H_4L^5).

Tableau 1: Propriétés physiques du ligand H₄L¹

Formule	Couleur	F °C	Solubilité								
			H ₂ O	MeOH	EtOH	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	CCl ₄	Acétone	DMSO	DMF
C ₁₈ H ₂₁ N ₃ O ₄	blanc	130	INS	S	INS	INS	INS	INS	INS	S	S

- S: Soluble

- INS: Insoluble

I.2- PREPARATION DES COMPLEXES

Cinq séries de complexes de manganèse(III), fer(III), cobalt(III), nickel(II) et cuivre(II), dérivés de ligands amides H_4L^1 - H_4L^5 ont été préparés et isolés.

I.2.1- Synthèse des complexes de Mn^{III}

Les complexes de Mn^{III} sont obtenus par condensation équimolaire d'une solution méthanolique (10 mL) de 1,372g de H_4L^1 , 1,428g de H_4L^2 , 1,484g de H_4L^3 , 1,54g de H_4L^4 et 1,544g de H_4L^5 ($4 \cdot 10^{-3}$ mole) avec une solution méthanolique (10 mL) de 0,98g ($4 \cdot 10^{-3}$) mole d'acétate de manganèse(III) en présence de pipéridine 1,36g ($16 \cdot 10^{-3}$ mole) dans le cas des ligands H_4L^1 , H_4L^3 et H_4L^4 et en présence de chlorure de tétraéthylammonium 1,04g ($8 \cdot 10^{-3}$ mole) dans le cas de H_4L^2 . Le mélange réactionnel est maintenu en agitation à température ambiante pendant 3h. Les complexes solides obtenus sont isolés par filtration, lavés plusieurs fois avec 10 mL de méthanol puis séchés sous vide sur gel de silice.

I.2.2- Synthèse des complexes de Fe^{III} , Co^{III} , Ni^{II} et Cu^{II}

La complexation a été réalisée selon le même protocole opératoire utilisé pour la synthèse des complexes de manganèse(III).

I.2.2.1- Complexes de Fe^{III}

Les complexes de Fe^{III} ont été préparés à température ambiante sous agitation pendant 2h, à partir d'un mélange équimolaire de solutions méthanoliques (10 mL) de 1,372g de H_4L^1 , 1,428g de H_4L^2 , 1,484g de H_4L^3 , 1,54g de H_4L^4 et 1,544g de H_4L^5 ($4 \cdot 10^{-3}$ mole) avec une solution méthanolique

(10 mL) de 1,4168g ($4 \cdot 10^{-3}$ mole) de perchlorate de fer monohydraté $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en présence de pipéridine 1,36g ($16 \cdot 10^{-3}$ mole). Les complexes isolés sont lavés plusieurs fois avec 10 mL de méthanol puis séchés sous vide dans un dessiccateur.

1.2.2.2- Complexes de Co^{III}

Les complexes de Co^{III} ont été préparés de la même façon que ceux de Fe^{III} en agitant à température ambiante un mélange équimolaire de solutions méthanoliques (10 mL) de $4 \cdot 10^{-3}$ mole ligands et de solutions méthanoliques (10 mL) de 0,498g ($4 \cdot 10^{-3}$) mole d'acétate de cobalt tétrahydraté $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pendant 3h. Les précipités formés sont filtrés, lavés plusieurs fois avec le méthanol puis séchés sur gel de silice.

1.2.2.3- Complexes de Ni^{II}

Les complexes de Ni^{II} ont été obtenus de la même façon que ceux de Mn^{III} , Fe^{III} et Co^{III} en utilisant l'acétate de nickel tétrahydraté $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ comme sel métallique. Les complexes isolés sont lavés plusieurs fois avec du méthanol puis séchés sous vide dans un dessiccateur.

1.2.2.4- Complexes de Cu^{II}

Les complexes de Cu^{II} ont été préparés et isolés de façon analogue aux complexes précédents en utilisant l'acétate de cuivre monohydraté $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ comme sel métallique.

Concernant le complexe de Cu^{II} dérivé du ligand H_4L^4 , la réaction a nécessité un chauffage de 3h du mélange réactionnel en présence de la base KOH.

Tableau 2: Propriétés physiques des complexes de Mn^{III}

Complexe	Couleur	F °C	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ HOH	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	CCl ₄	(CH ₃) ₂ CO	DMSO	DMF
[Mn ^{III} (HL ¹)(DMSO)] ₂	1 Marron	>280	INS	S	INS	INS	INS	INS	INS	S	S
{Mn(L ²)(H ₂ O)}{N(C ₂ H ₅) ₄ }	2 Marron	244 _d	INS	S	INS	INS	INS	INS	INS	S	S
Mn ₄ (L ³)(μ-OCH ₃) ₃ (μ-OH) ₃ (OH) ₂ (H ₂ O) ₆ .5H ₂ O	3 Noir	>280	INS	INS	INS	INS	INS	INS	INS	P.S	PS
Mn ₄ (L ⁴)(μ-OCH ₃) ₃ (μ-OH) ₃ (OH) ₂ (H ₂ O) ₆	4 Noir	>280	INS	INS	INS	INS	INS	INS	INS	P.S	PS

- S: Soluble

- P.S: Partiellement soluble

- INS : Insoluble

- d : décomposition

Tableau 3: Propriétés physiques des complexes de Fe^{III} 5-9

Complexe	Couleur	F °C	H ₂ O	MeOH	EtOH	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	CCl ₄	(CH ₃) ₂ CO	DMSO	DMF
Fe ₃ (HL ¹) ₂ (μ-OCH ₃) ₂ (ClO ₄)(CH ₃ OH)	Rouge-orange	>280	INS	P.S	INS	P.S	INS	P.S	P.S	P.S	INS
Fe ₃ (HL ²) ₂ (μ-OH) ₂ (ClO ₄)(H ₂ O).10H ₂ O	Rouge-orange	>280	INS	P.S	INS	P.S	INS	P.S	INS	P.S	P.S
Fe ₄ (HL ³) ₂ (ClO ₄) ₂ (μ-OCH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂ .8H ₂ O	Rouge-orange	>280	P.S	INS	INS	P.S	INS	INS	INS	P.S	INS
Fe ₄ (HL ⁴) ₂ (ClO ₄) ₂ (μ-OCH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂ .6H ₂ O	Rouge-orange	>280	INS	P.S	INS	INS	INS	P.S	P.S	P.S	INS
Fe ₃ (L ⁵)(μ-OCH ₃) ₄ (ClO ₄)(H ₂ O) ₃ .H ₂ O	Rouge-orange	>280	INS	INS	INS	P.S	INS	INS	INS	INS	INS

- S: Soluble

- P.S: Partiellement soluble

- INS: Insoluble

Tableau 4: Propriétés physiques des complexes de Co^{III} 10-13

Complexe	Couleur	F °C	H ₂ O	MeOH	ETOH	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	CCl ₄	(CH ₃) ₂ CO	DMSO	DMF
{Co(HL ¹)(CH ₃ OH)} ₂	Vert	>280	INS	P.S	INS	INS	P.S	INS	P.S	S	P.S
{Co(HL ²)(CH ₃ OH)} ₂	Vert	>280	INS	P.S	P.S	P.S	INS	P.S	P.S	P.S	P.S
Co ₃ (L ³)(μOH) ₄ (OH)(H ₂ O) ₄ . 5H ₂ O	Beige	>280	INS	P.S	P.S	P.S	P.S	P.S	INS	P.S	P.S
{Co(HL ⁵ (H ₂ O)) ₂ .H ₂ O.C H ₃ OH	Beige	>280	INS	P.S	P.S	INS	INS	INS	INS	P.S	P.S

- S: Soluble

- P.S: Partiellement soluble

- INS: Insoluble

Tableau 5: Propriétés physiques des complexes de Ni^{II} 14–19

Complexe	Couleur	F °C	H ₂ O	MeOH	EtOH	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	CCl ₄	(CH ₃) ₂ CO	DMSO	DMF
14 {Ni ₂ (H ₂ L ¹)(μ-OH) ₂ } ₂ .CH ₃ OH .H ₂ O	Beige	>280	INS	INS	INS	INS	INS	INS	INS	P.S	P.S
15 {Ni ₂ (H ₂ L ²)(μ-OH) ₂ } ₂ .4H ₂ O	Beige	>280	INS	INS	INS	INS	INS	INS	INS	P.S	P.S
16 Ni ₃ (H ₂ L ³)(μ-OCH ₃) ₂ (μ-OH) ₂ (H ₂ O) ₆	Vert	>280	INS	P.S	INS	INS	INS	INS	INS	P.S	P.S
17 {Ni ₂ (H ₂ L ³)(μ-OH) ₂ } ₂	Beige	>280	INS	P.S	INS	INS	INS	INS	INS	P.S	P.S
18 Ni ₃ (H ₂ L ⁴)(μ-OCH ₃) ₂ (μ-OH) ₂ (H ₂ O) ₆ . 8H ₂ O	Vert	>280	INS	INS	INS	INS	P.S	INS	INS	P.S	P.S
19 {Ni ₂ (H ₂ L ⁵)(μ-OH) ₂ } ₂ .CH ₃ OH .5H ₂ O	Beige	>280	INS	INS	INS	INS	INS	INS	INS	P.S	P.S

- P.S: Partiellement soluble

- INS: Insoluble

Tableau 6: Propriétés physiques des complexes de Cu^{II} 20-24

Complexe	Couleur	F °C	H ₂ O	MeOH	EtOH	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	CCl ₄	(CH ₃) ₂ CO	DMSO	DMF
{Cu(H ₂ L ¹) ₂ }·CH ₃ OH	Beige	>280	INS	P.S	INS	INS	INS	INS	INS	INS	INS
{Cu(H ₂ L ²) ₂ }·2 H ₂ O	Beige	>280	INS	INS	INS	INS	INS	INS	INS	P.S	P.S
{Cu(H ₂ L ³) ₂ }·3 H ₂ O	Beige	>280	INS	P.S	P.S	INS	INS	INS	INS	P.S	P.S
[Cu ₂ (H ₂ L ⁴) (μ-OCH ₃) ₂] ₂	Vert	>280	INS	P.S	INS	INS	INS	INS	INS	S	P.S
{Cu(H ₂ L ⁵) ₂ }·2 H ₂ O	Beige	>280	INS	INS	INS	INS	INS	INS	INS	P.S	P.S

- P.S: Partiellement soluble

- INS: Insoluble

- P.S: Partiellement soluble à chaud

II- APPAREILS ET METHODES D'ANALYSE

II.1- Les formules chimiques des complexes solides isolés sont proposées en se basant sur les résultats trouvés par les méthodes standards d'analyse.

II.1.1--Le pourcentage du métal a été déterminé sur l'appareil d'absorption atomique: spectrophotomètre Perkin Elmer 300 au laboratoire de catalyse et synthèse de chimie organique (LCSCO) à l'université de Tlemcen.

II.1.2-Les analyses élémentaires du carbone, hydrogène et azote ont été effectuées sur l'analyseur Perkin Elmer 2400, au laboratoire de chimie de coordination (LCC)- CNRS Toulouse.

II.1.3- Le pourcentage du solvant (H₂O et/ou méthanol) a été déterminé par gravimétrie [1], en utilisant la méthode de perte de masse à 120°C.

II.2- ANALYSES SPECTRALES :

II.2.1- Les spectres infrarouge (IR) des ligands et des complexes ont été enregistrés dans le domaine (200– 4000) cm⁻¹ sous forme de pastilles de KBr ou mélangés au nujol anhydre et déposés entre des fenêtres de CsI pour les composés solides et sous forme de film pour les ligands à aspect huileux (H₄L² - H₄L⁵), sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 9800 à Transformé de Fournier (FTIR), au laboratoire de chimie de coordination (LCC)- CNRS Toulouse, sur un spectrophotomètre MATTSON Genes II FTIR au laboratoire de chimie organique et de substances naturelles (COSNA) à l'université de Tlemcen et sur un spectrophotomètre Pye-Unicam S.P 2000 à l'université de Mansoura (Egypte) .

II.2.2- Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) des ligands H_4L^1 , H_4L^4 et de leurs complexes cristallisés ont été réalisés sur l'appareil Bruker AC 250FT dans le DMSO au laboratoire de chimie de coordination (LCC)- CNRS Toulouse.

II.2.3- Les spectres électroniques des complexes solides dans le Nujol ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer (Lambda 800) au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) à l'université de Tlemcen.

II.3- DETERMINATION DES STRUCTURES CRISTALLINES

II.3.1- Les structures cristallines des complexes dérivés des ligands H_4L^1 et H_4L^4 ont été déterminées à partir des mesures des intensités de rayons X diffractées par le monocristal.

Ces mesures ont été effectuées sur un diffractomètre IPDS pour le complexe de manganèse (III) et sur un diffractomètre DXCALIBUR pour le complexe de cuivre (II), au laboratoire de chimie de coordination (LCC) CNRS Toulouse.

La radiation utilisée est la raie $\text{K}\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Le rayonnement est filtré par un monochromateur en graphite. La résolution structurale nécessite trois étapes.

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

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

➤ **Enregistrement des raies de diffraction**

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

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

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

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

Seules les réflexions les mieux mesurées sont sélectionnées pour la détermination structurale. Le critère choisi souvent est $\sigma(I)/I < 3$ avec:

$$\frac{\sigma(I)}{I} = \frac{\sqrt{2I_c + 4(I_g + I_d)}}{I_c - 2(I_g + I_d)}$$

- I_c : intensité centrale
- I_g : intensité à gauche
- I_d : intensité à droite

Les intensités I mesurées sont directement liées aux facteurs de structures F : $I \propto |F_0|$. La correction des effets de Lorentz- polarisation sur les réflexions enregistrées, puis le traitement des intensités diffractées sont effectués par la chaîne de programme MOLEN [2].

Les phénomènes d'absorption peuvent être pris en compte par la correction des intensités soit par une méthode empirique en utilisant le programme DIFABS [3], soit en tenant compte de la forme et du volume du cristal par la méthode de Gauss.

Les recherches de solutions structurales ont été effectuées par méthodes directes en utilisant la chaîne de programme SIR92 [4]. A partir d'une première solution structurale, la localisation des atomes manquants et la mise en évidence des désordres de position sont obtenues à partir des synthèses de Fourier différences successives.

Les affinements des variables ont été réalisés par la méthode des moindres carrés à matrice totale [5] en minimisant l'expression $\sum w(|F_0| - |F_c|)^2$ où w est la pondération de chaque intensité observée. Le schéma de pondération est le suivant:

$$w = \frac{4F_0^2}{[\sigma^2(F_0^2) + (pF_0^2)^2]} \quad \text{avec } 0,02 \leq p \leq 0,08$$

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

$$R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

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

$$G.O.F = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{N_{obs} - N_{var}}}$$

II.3.2- CHOIX DU MONOCRISTAL:

Le cristal ne doit pas présenter de macle et doit posséder des arêtes et des faces bien définies.

L'obtention d'une diffraction suffisante et d'une absorption minimale sont les deux conditions à prendre en compte dans le choix de la taille du cristal.

Selon sa stabilité, le cristal est collé au bout d'une tige de verre ou scellé à l'abri de l'air en capillaire de Lindemann.

II.4- SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

Les mesures magnétiques des complexes cristallisés ont été effectuées sur un magnétomètre MPMS-55 (SQUID) au laboratoire de chimie de coordination (LCC)- CNRS Toulouse. Les mesures magnétiques des complexes non cristallisés ont été effectuées à l'Université de Mansoura Egypte par la méthode de Gouy, en utilisant la balance de susceptibilité magnétique Johnson-Mathey, selon le principe suivant:

L'existence des électrons non appariés dans un système donne des comportements magnétiques qui sont en relation avec le nombre et l'arrangement orbitalaire de ces électrons. Ces comportements magnétiques sont déterminés en mesurant la polarisation magnétique du composé dans un champ magnétique.

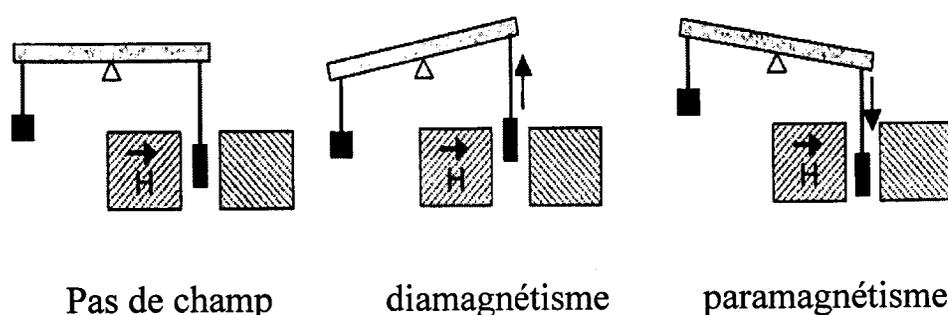


Figure 22

Les tubes contenant les échantillons (Fig. 22) sont en pyrex (8 mm de diamètre interne et 8 cm de longueur), et sont attachés à des joints B10. Ces tubes sont remplis avec le composé jusqu'à une marque de calibration, une chaîne d'argent relie le tube d'échantillon au plateau de la balance. Comme la plus grande partie du produit se trouve en dehors du champ magnétique, un compartiment en verre assure la protection contre d'éventuels courants d'air.

La force F agissant sur un matériau cylindrique soumis à l'influence d'un gradient uniforme de champ magnétique variant de H_2 (champ magnétique entre les pôles) à H_1 (champ magnétique à l'extérieure des pôles) est donnée [6] par l'expression suivante:

$$F = \frac{1}{2} \cdot K A (H_1^2 - H_2^2) \quad (1)$$

où

K : est la susceptibilité volumique du matériau utilisé

A : est l'aire de la surface de la section.

Sous ces conditions expérimentales, et pour tenir compte du diamagnétisme des tubes et de la quantité d'air déplacée par l'échantillon, on doit effectuer une correction telle que:

$$F = \frac{1}{2} A (H_1^2 - H_2^2) (K - K') + \sigma \quad (2)$$

Où

K' est la susceptibilité volumique de l'air, sa valeur est de $0,0287 \cdot 10^{-6} \text{ ml}^{-1}$.

σ est la force agissant sur le tube lui-même.

Etant donné que pour un échantillon, la surface de la section et la longueur sont constantes, en prenant $X = K/d$ tel que d est la densité et en considérant le volume v du tube constant à une température donnée, l'équation (2) peut se mettre sous la forme:

$$\chi = \frac{0.0287 V + \beta(F - \sigma)}{m} 10^{-6} \quad (3)$$

où :

χ : est la susceptibilité massique de l'échantillon.

m: est la masse de l'échantillon en grammes.

β : est la constante de calibration du tube.

F et σ sont mesurées en milligrammes et v est exprimé en centimètre cube.

La différence de poids présentée par le tube rempli (jusqu'au trait de jauge) en présence puis en absence du champ magnétique est notée F.

Dans le cas où le tube est vide, cette différence de poids est notée τ .

Le volume v du tube est déterminé à partir du poids du tube rempli d'eau (jusqu'à la marque de calibration) et de la densité de l'eau à la température ambiante.

La constante de calibration β du tube est déterminée en utilisant une référence de susceptibilité magnétique connue, en l'occurrence du tétrathiocyanatocobaltate(II) de mercure, $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$

avec $\chi_M = 16.44 \cdot 10^{-6} \text{ cgs. mol}^{-1}$ à 293K [7].

Pour apporter des corrections diamagnétiques, il est convenable d'utiliser la susceptibilité molaire.

$$\chi_M = \chi_g \cdot M$$

où :

M est la masse moléculaire du composé.

La susceptibilité magnétique χ_M , corrigée du diamagnétisme des ligands, conduit à la susceptibilité paramagnétique molaire $\chi_{\text{para}} = \chi_M^{\text{corr}}$

$$\chi_M^{corr} = \chi_M^{exp} - \sum_{i=1}^n \chi_i$$

où :

$\sum \chi_i$: représente la correction diamagnétique [8].

n: nombre d'éléments

Le moment magnétique est donné par:

$$\mu = 2,84 (\chi_M^{corr} \cdot T)^{1/2} \quad \text{où } T(K) = 273 + T(C^\circ)$$

II.5- CONDUCTIVITE MOLAIRE

Les conductivités molaires sont mesurées en utilisant le pont de conductivité Tacussel modèle CD 75 au laboratoire de chimie inorganique et environnement (LCIE) à l'université de Tlemcen.

Les conductivités molaires sont déterminées en appliquant l'équation suivante:

$$\Lambda = 1000 \frac{K \cdot M}{R \cdot M}$$

Avec

Λ_m : conductance molaire en $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

M: masse molaire du soluté.

R: résistance du soluté en ohms.

K: constante de cellule est déterminée en utilisant le chlorure de potassium comme substance standard à température ambiante.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.I. Vogel, A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, Longmans, (London), (1961).
- [2] Crystal Structure Analysis, Molecular Enraf-Nonius (MolEN), Delft Instruments X-ray Diffraction B (1990).
- [3] N. Walker, D. Stuart, Acta Cryst., **A39**, 158 (1983).
- [4] A. Altomare, G. Cascarano, C.Giacovazzo, A.Guagliardi SIR92- a program for crystal structure solution, J. Appl. Crystallogr. **26**, 343 (1993).
- [5] C.T. Prewitt, Fortran IV Full-Matrix, Crystallographic Least-Squares Program, SFLS 5, (1966).
- [6] B.N. Figgis and J. Lewis, 'Techniques In Inorganic Chemistry'. Vol. IV, Interscience, New York (1965).
- [7] B.N. Figgis and R.S. Nyholm, J. Chem. Soc. 4910 (1958).
- [8] E. Konig, 'Magnetic Properties of Coordination and Organometallic Transition Metal Compounds, Landolt, Bronstein, New Series, **2**, (1966).

Etude structurale des complexes



Par diffraction des rayons X

I- INTRODUCTION

Malgré de nombreux essais, il ne fut pas possible de faire croître des monocristaux pour tous les complexes synthétisés. Cependant, le fait d'obtenir au moins un monocristal d'un complexe pour les ligands H_4L^1 avec Mn^{III} et H_4L^4 avec Cu^{II} , nous a permis de déterminer leur structure moléculaire par diffraction des rayons X. Nous avons pu ainsi connaître, sans ambiguïté pour ces composés, la géométrie de leurs structures moléculaires et l'isomérisation conformationnelle ou configurationnelle de leurs ligands après la complexation, ainsi que la nature des atomes coordinants (azote amide ou amine, oxygène amide ou phénolate).

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons la résolution structurale pour les deux complexes ayant donné des monocristaux, les résultats obtenus vont nous permettre d'appuyer les propositions structurales des autres complexes étudiés par les techniques analytiques et spectroscopiques.

II- Etude du complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL}^1)(\text{DMSO})]_2 \cdot 1$

II.1 - ENREGISTREMENT ET TRAITEMENT DES DONNEES

Un cristal de couleur gris foncé, en forme de parallélépipède de dimensions 0,4 x 0,25 x 0,15 mm, a été retenu pour la collecte des intensités sur diffractomètre IPDS. Il cristallise dans le système triclinique avec pour paramètres de maille: $a = 8,122 (5) \text{ \AA}$, $b = 10,165 (5) \text{ \AA}$, $c = 15,213 (5) \text{ \AA}$, $\alpha = 97,837 (5)^\circ$, $\beta = 103,367 (5)^\circ$ et $\gamma = 101,086 (5)^\circ$.

L'étude a été réalisée dans le groupe spatial centrosymétrique $P\bar{1}$. Après réduction des données une correction d'absorption empirique a été effectuée ($T_{\text{min}} = 0,757$, $T_{\text{max}} = 0,903$) [1].

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont rassemblées dans le (Tableau 7).

II.2- DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Les atomes autres que ceux d'hydrogène ont été localisés par méthodes directes SIR 92 [2] puis introduits dans le processus d'affinement SHELX-97 [3]. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés par synthèse de Fourier différence.

A l'exclusion de ceux d'hydrogène, tous les atomes ont été affinés avec un facteur d'agitation thermique anisotrope. Tous les atomes d'hydrogène, sauf ceux liés au benzène, ont été inclus dans le processus d'affinement à distance fixe C-H et égale à 0,96Å de l'atome auquel ils sont liés. Les atomes d'hydrogène liés au benzène ont été affinés. Après affinement leurs facteurs d'agitation thermique isotrope ont été fixés à 0,073Å².

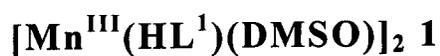
Les facteurs de diffusion atomique utilisés ainsi que les coefficients de dispersion anormale sont ceux des tables internationales de cristallographie [4].

Le dernier affinement a permis d'obtenir les facteurs de reliabilité $R=0,0553$ et $R_w = 0,1209$ avec un schéma de pondération unitaire. La qualité d'affinement est caractérisée par un facteur $S=0,838$ pour 2486 réflexions utilisées ($I > 2 \sigma(I)$) et 277 variables.

Les représentations ORTEP des molécules sont obtenues en utilisant le programme ZORTEP [5]. Les corrections d'absorption semi-empiriques appliquées au complexe 1 ont été obtenues en utilisant le programme DIFABS [6].

Les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique sont donnés dans les (Tableaux 8 et 9).

Tableau 7: Propriétés physiques et principaux paramètres décrivant les conditions de mesure et d'affinement du complexe



1- Données physiques et cristallographiques:

Formule empirique	Mn ₂ C ₄₀ H ₄₈ N ₆ O ₁₀ S ₂	
Masse moléculaire	946,86 g/mol.	
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	P - $\bar{1}$	
Cristal	marron	
a(Å)	8,122(5)	$\alpha(^{\circ})$ 97,837(5)
b(Å)	10,165(5)	$\beta(^{\circ})$ 103,367(5)
c(Å)	15,213(5)	$\gamma(^{\circ})$ 101,086(5)
Volume (Å ³)	1177,5(10)	
ρ (g/cm ³)	1,335	
Z	1	
Dimensions du cristal	0,4 x 0,25 x 0,15 mm	
$\mu_{\text{Mok}\alpha}$ (mm ⁻¹)	0,703	
F(000)	536	

2- Conditions d'enregistrement:

Température	293(2) K
Radiation	$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ (Å) = 0,71073
Monochromateur	Lame de graphite
Fenêtre du détecteur	4mm x 4 mm
Angle de Bragg maximum θ	= 26,19°
Intervalle de mesure	$-10 \leq h \leq 9$; $-12 \leq k \leq 12$; $-18 \leq l \leq 18$
Nombre de réflexions mesurées	8764

3- Paramètres d'affinement:

Nombre de variables (paramètres)	$N_v = 277$
Nombre de réflexions utilisées	$N_0 = 1715$ Avec $I > 2 \sigma(I)$

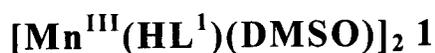
Schéma de pondération unitaire

$$R = \frac{\sum ||F_o|^2 - |F_c|^2|}{\sum |F_o|} \quad 0,0589$$

$$R_w = \left[\frac{\sum W(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum W|F_o|^2} \right]^{1/2} \quad 0,1294$$

$$S = \left[\frac{\sum W(|F_o| - |F_c|)^2}{(N_0 - N_v)} \right]^{1/2} \quad 0,838$$

Tableau 8: Positions atomiques dans le complexe



	X	Y	Z	Ueq Å ²
Mn(1)	0,18316(11)	0,36343(9)	0,70202(7)	0,0456(3)
O(1)	0,0057(5)	0,4934(4)	0,6565(3)	0,0501(11)
O(2)	0,3569(5)	0,5263(4)	0,7237(3)	0,0532(11)
O(3)	-0,0903(5)	-0,0174(4)	0,7055(3)	0,0591(12)
O(4)	0,1697(5)	0,3934(4)	0,8235(3)	0,0566(11)
O(5)	0,3843(5)	0,2369(5)	0,7216(3)	0,0670(13)
N(1)	-0,0860(7)	0,6856(6)	0,6538(4)	0,0508(14)
N(2)	0,0118(6)	0,1903(5)	0,6737(3)	0,0477(12)
N(3)	0,1862(6)	0,3121(5)	0,5626(3)	0,0503(13)
S(1)	0,5579(2)	0,2464(2)	0,78699(15)	0,0744(6)
C(1)	0,1956(7)	0,6967(6)	0,7551(4)	0,0427(14)
C(2)	0,2023(9)	0,8239(7)	0,8057(5)	0,0609(18)
C(3)	0,3565(11)	0,8994(7)	0,8683(5)	0,073(2)
C(4)	0,5033(11)	0,8488(9)	0,8817(5)	0,076(2)
C(5)	0,5010(8)	0,7256(7)	0,8338(5)	0,064(19)
C(6)	0,3475(7)	0,6438(7)	0,7692(4)	0,0489(16)
C(7)	0,0342(7)	0,6180(6)	0,6861(4)	0,0425(14)
C(8)	0,2272(8)	0,4250(6)	0,5130(4)	0,0555(17)
C(9)	-0,2452(8)	0,6157(7)	0,5847(4)	0,0527(16)
C(10)	0,0113(8)	0,2191(6)	0,5191(4)	0,0561(17)
C(11)	-0,0190(8)	0,1193(4)	0,5793(4)	0,0545(17)
C(12)	-0,0241(7)	0,1100(6)	0,7328(4)	0,0453(15)
C(13)	0,0016(7)	0,1725(6)	0,8297(4)	0,0453(15)
C(14)	-0,0711(8)	0,0953(7)	0,8845(5)	0,0626(18)
C(15)	-0,0635(9)	0,1467(8)	0,9746(5)	0,070(2)
C(16)	0,0240(9)	0,2797(8)	1,0118(5)	0,071(2)
C(17)	0,0987(8)	0,3586(7)	0,9595(5)	0,0629(18)
C(18)	0,0907(7)	0,3077(6)	0,8684(4)	0,0472(15)

ETUDE STRUCTURALE DES COMPLEXES

C(19)	0,5429(11)	0,3168(10)	0,8972(6)	0,097(3)
C(20)	0,7030(9)	0,3877(9)	0,7690(7)	0,098(3)
H(2)	0,103	0,8585	0,7976	0,073
H(3)	0,3598	0,9845	0,9011	0,088
H(4)	0,6054	0,8994	0,924	0,091
H(5)	0,6023	0,6936	0,8434	0,077
H(8A)	0,3353	0,4868	0,5495	0,067
H(8B)	0,1366	0,4754	0,5095	0,067
H(9A)	-0,3269	0,6741	0,5823	0,063
H(9B)	-0,2952	0,5338	0,6042	0,063
H(10A)	-0,0778	0,2711	0,5127	0,067
H(10B)	0,0075	0,1722	0,4585	0,067
H(11A)	-0,1378	0,0653	0,5573	0,065
H(11B)	0,0585	0,058	0,5773	0,065
H(14)	-0,1278	0,0046	0,8599	0,075
H(15)	-0,1165	0,0923	1,0094	0,085
H(16)	0,0321	0,3158	1,0726	0,085
H(17)	0,1565	0,4487	0,9852	0,075
H(30A)	0,5075	0,4014	0,8948	0,145
H(30B)	0,6543	0,3331	0,9409	0,145
H(30C)	0,4588	0,2541	0,9156	0,145
H(31A)	0,7378	0,362	0,7141	0,147
H(31B)	0,8039	0,416	0,8207	0,147
H(31C)	0,6462	0,4617	0,7624	0,147
HN(1)	-0,077(9)	0,762(8)	0,674(5)	0,08

$$U_{eq} = 1/3 [U_{11} + U_{22} + U_{33}]$$

Tableau 9: coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes dans le complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL}^1)(\text{DMSO})]_2$ ($\text{\AA}^2 \times 100$) 1.

Atome	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Mn(1)	4,61(5)	3,30(5)	5,04(6)	0,16(4)	0,53(4)	0,52(4)
O(1)	5,0(2)	2,9(2)	6,2(3)	0,1(2)	0,5(2)	0,67(17)
O(2)	4,1(2)	4,0(3)	6,8(3)	-0,3(2)	0,9(2)	0,31(18)
O(3)	7,9(3)	3,5(3)	5,9(3)	0,2(2)	1,8(2)	0,9(2)
O(4)	7,2(3)	4,5(3)	4,5(3)	-0,2(2)	1,5(2)	0,1(2)
O(5)	5,4(3)	6,5(3)	6,9(3)	0,3(3)	-0,5(2)	1,8(2)
N(1)	6,4(4)	4,0(3)	4,9(3)	0,6(3)	1,2(3)	1,8(3)
N(2)	5,4(3)	3,3(3)	4,3(3)	0,0(3)	1,0(2)	1,0(2)
N(3)	5,8(3)	3,4(3)	5,0(3)	0,4(3)	0,6(2)	0,1(2)
S(1)	6,1(11)	6,36(12)	9,13(16)	1,5(11)	-0,03(10)	2,16(9)
C(1)	5,1(3)	2,8(3)	4,5(4)	0,6(3)	1,0(3)	0,3(3)
C(2)	7,4(5)	4,5(4)	5,7(4)	-0,2(4)	1,6(4)	0,9(3)
C(3)	10,0(6)	4,2(4)	6,2(5)	-1,9(4)	1,9(4)	0,1(4)
C(4)	7,8(5)	6,8(6)	5,7(5)	-0,9(4)	0,7(4)	-1,4(4)
C(5)	5,3(4)	5,7(5)	6,7(5)	0,0(4)	0,3(3)	0,0(3)
C(6)	5,4(4)	4,0(4)	4,7(4)	0,8(3)	0,9(3)	0,1(3)
C(7)	4,5(3)	4,2(4)	4,4(4)	0,9(3)	1,7(3)	1,1(3)
C(8)	4,7(4)	5,2(4)	6,1(4)	1,8(4)	0,6(3)	0,3(3)
C(9)	5,2(4)	5,7(4)	5,5(4)	2,0(4)	1,7(3)	1,7(3)
C(10)	6,8(4)	3,9(4)	5,0(4)	0,2(3)	0,6(3)	-0,1(3)
C(11)	6,6(4)	3,9(4)	5,1(4)	0,3(3)	1,3(3)	0,4(3)
C(12)	5,1(3)	3,6(4)	4,8(4)	0,1(3)	1,1(3)	1,4(3)
C(13)	5,1(3)	3,6(3)	4,7(4)	0,8(3)	0,8(3)	1,1(3)
C(14)	7,2(4)	5,8(4)	5,8(5)	1,3(4)	1,6(4)	1,6(3)
C(15)	7,9(5)	7,2(5)	6,1(5)	2,2(4)	2,2(4)	0,8(4)
C(16)	8,1(5)	7,8(6)	5,0(4)	0,6(4)	1,9(4)	1,3(4)
C(17)	6,9(4)	5,6(4)	5,2(4)	-0,1(4)	1,1(3)	0,0(3)
C(18)	5,1(3)	4,7(4)	4,2(4)	0,2(3)	1,0(3)	1,3(3)
C(30)	9,1(6)	10,4(7)	8,1(6)	1,7(5)	0,1(5)	1,7(5)
C(31)	5,5(5)	9,3(6)	15,1(9)	3,6(6)	3,0(5)	1,6(4)

La forme du paramètre {thermique anisotrope est : $\exp[-2\pi^2 \{h^2 a^{*2} U(1,1) + k^2 b^{*2} U(2,2) + l^2 c^{*2} U(3,3) + 2hka^*b^* U(1,2) + 2hla^*c^* U(1,3) + 2klb^*c^* U(2,3)\}]$ ou a^*, b^* etc sont les vecteurs générateurs du réseau réciproque.

II.3- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU COMPLEXE $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL}^1)(\text{DMSO})]_2$ 1

La représentation spatiale de la molécule complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL}^1)(\text{DMSO})]_2$ cristallisée est représentée sur la **Figure 23**. L'unité asymétrique du complexe binucléaire **1** inclue la moitié de la molécule $[\text{Mn}(\text{HL}^1)(\text{DMSO})]_2$ et les deux ions de Mn^{III} se déduisent l'un de l'autre par symétrie. Chaque ion Mn^{III} est coordonné d'un côté à un ligand H_4L^1 par l'intermédiaire de l'oxygène phénolate $\text{O4}(\text{O4}')$, et de deux azotes, l'azote amide $\text{N2}(\text{N2}')$ et l'azote amine $\text{N3}(\text{N3}')$ et de l'autre côté à un deuxième ligand H_4L^1 par l'intermédiaire d'un oxygène amide $\text{O1}(\text{O1}')$ et d'un oxygène phénolate $\text{O2}(\text{O2}')$. La sphère de coordination de chaque manganèse est complétée par un atome de soufre d'une molécule de solvant diméthylsulfoxyde (DMSO).

Par ailleurs, la structure heptadentée de chaque ligand implique une cavité intradinucléaire, conduisant à une distance égale à $7,330(3)$ Å entre les deux ions $\text{Mn}\dots\text{Mn}'$ qui ne permet pas leur pontage.

Les distances inter-atomiques et les angles de liaisons sont rassemblés dans le **Tableau 10**.

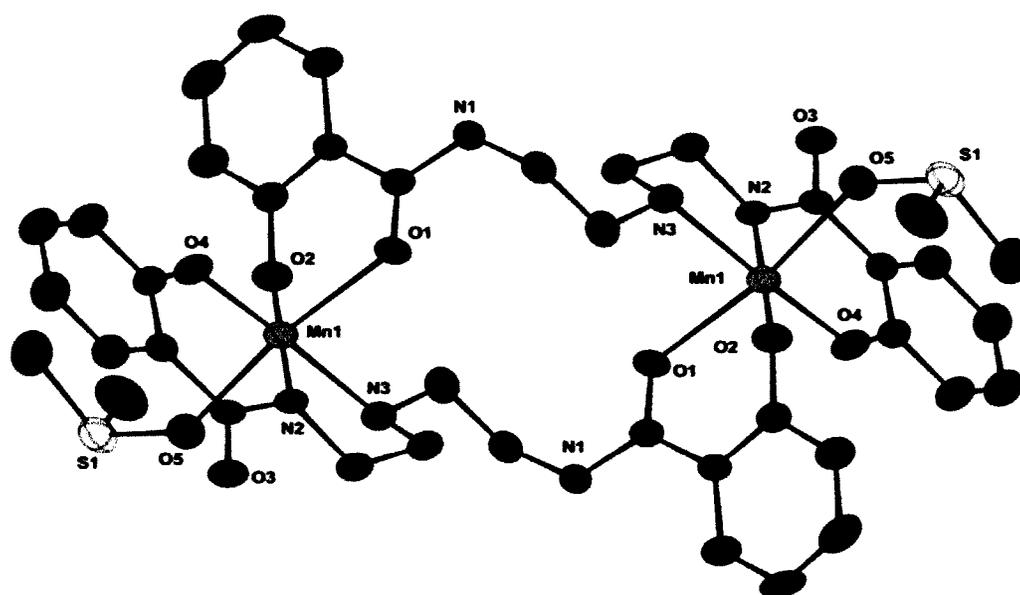


Figure 23 : Représentation ORTEP de l'unité
binucléaire $[Mn^{III}(HL^1)(DMSO)]_2$ 1

II.4-DESCRIPTION DE L' ENVIRONNEMENT DU MANGANESE

L'ion manganèse(III) est dans un environnement octaédrique déformé. En effet, cette géométrie est confirmée par les angles de valence de O2-Mn-O4, O4-Mn-N2, N2-Mn-N3 et N3-Mn-O2 qui sont respectivement $91,88^\circ(18)$, $91,33^\circ(18)$, $83,8^\circ(18)$, $92,89^\circ(18)$.

Les atomes d'oxygène phénolate O2(O2'), O4(O4') et les atomes d'azote amine N3(N3') et amide N2(N2') constituent le plan équatorial avec des distances au manganèse comprises entre $1,863(4)$ et $2,121(5)$ Å. Quant aux atomes d'oxygène amide O1(O1') et du DMSO O5(O5'), ils occupent les positions apicales, respectivement à $2,198(4)$ et $2,259(4)$ Å du manganèse.

Les distances entre l'ion manganèse et le ligand Mn-L apicales étant toutes les deux supérieures aux quatre distances Mn-L équatoriales, la déformation principale de l'octaèdre de coordination est une élongation axiale suivant la direction O5-O1 (O5'-O1'). Cette dernière, impose un angle O1-Mn-O5 (O1'-Mn'-O5') de 167,79°(16).

II.5- DESCRIPTION DU MODE DE COORDINATION DU LIGAND

Les deux ligands partiellement déprotonés sont situés symétriquement par rapport au plan médiateur de la molécule complexe et se déduisent l'un de l'autre par le centre d'inversion situé au milieu du parallélogramme Mn-O1-Mn'-O1'. Chaque ligand partage inégalement cinq sites donneurs (N2O3) entre deux manganèses. Il se lie à un ion Mn^{III} par l'azote amide N2, l'oxygène phénolate O4 et l'azote amine N3 et à l'autre ion Mn^{III} par l'oxygène phénolate O2 et l'oxygène amide O1. En conséquence chaque ligand est trianionique.

Les cycles aromatiques situés à chaque extrémité du ligand présentent des distances et des angles comparables à l'exception de C1-C2 de valeur 1,396(9)Å plus longue que C13-C14 de valeur 1,378(8). Ceci est dû à la disposition axiale du noyau aromatique dans la structure octaédrique du manganèse.

Tableau 10: Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans le complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL}^1)(\text{DMSO})]_2$

Environnement du manganèse

Mn-O1	2,198(4)	Mn-O2	1,894(4)	Mn-O4	1,863(4)	Mn-O5	2,259(4)
Mn-N2	1,950(4)	Mn-N3	2,118(5)				
O1-C7	1,246(6)	O2-C6	1,322(7)	O4-C18	1,336(7)	O5-S1	1,503(4)
N2-C11	1,459(8)	N2-C12	1,339(7)	N3-C8	1,485(7)	N3-C10	1,492(7)
N1-C7	1,342(7)	O1-C7	1,246(6)	O3-C12	1,269(6)		

O1-Mn-O4	94,31(18)	O1-Mn-O2	83,60(16)	O1-Mn-N2	98,11(17)
O1-Mn-N3	86,72(17)	O1-Mn-O5	167,79(16)	O2-Mn-O4	91,88(18)
O2-Mn-O5	91,78(18)	O2-Mn-N2	176,2(2)	O2-Mn-N3	92,89(18)
O4-Mn-O5	97,13(18)	O4-Mn-N2	91,33(18)	O4-Mn-N3	175,20(17)
O5-Mn-N2	85,88(18)	O5-Mn-N3	82,23(18)	N2-Mn-N3	83,87(18)

Diméthylsulfoxyde

S1-O5	1,503(4)	S1-C30	1,772(9)	S1-C31	1,770(8)
O1-S1-C31	106,3(4)	S1-O5-Mn	137,2(3)	O5-S1-C30	106,0(3)
C31-S1-C30	98,6(5)				

Ligand

C1-C2 1,396(9) C1-C6 1,422(8) C1-C7 1,480(8) C2-C3 1,394(10)
 C3-C4 1,372(11) C4-C5 1,354(10) C5-C6 1,422(9) C6-O2 1,322(7)
 C7-O1 1,242(7) C7-N1 1,340(8) C8-N3 1,485(7) C8-C9 1,539(9)
 C9-N1 1,448(8) C9-C8 1,535(9) C10-C11 1,479(8) C10-N3 1,492(7)
 C11-N2 1,459(8) C12-O3 1,273(7) C12-N2 1,337(7) C12-C13 1,474(8)
 C13-C14 1,374(8) C13-C18 1,399(8) C14-C15 1,381(9) C15-C16 1,375(10)
 C16-C17 1,361(9) C17-C18 1,394(9) C18-O4 1,336(7)

C2-C1-C6	119,1(6)	C1-C1-C7	121,0(6)
C6-C1-C7	119,8(6)	C2-C3-C1	120,7(7)
C4-C3-C2	120,2(7)	C5-C4-C3	120,5(7)
C4-C5-C6	121,7(7)	O2-C6-C1	124,2(5)
O2-C6-C5	118,0(6)	C1-C6-C5	117,7(7)
O1-C7-N1	118,8(6)	O1-C7-C1	123,4(5)
N1-C7-C1	117,8(6)	O4-C18-C17	116,8(5)
O4-C18-C13	124,3(5)	C17-C18-C13	118,9(6)
C7-O1-Mn	124,5(4)	C12-N2-C11	115,0(5)
C12-N2-Mn	126,9(4)	N3-C8-C9	116,5(5)
N1-C9-C8	116,0(5)	N3-C10-C11	107,7(5)
N2-C11-C10	110,1(5)	N2-C12-O3	121,1(5)
N2-C12-C13	119,0(5)	O3-C12-C13	119,7(5)
C14-C13-C18	118,0(6)	C14-C13-C12	118,2(5)
C18-C13-C12	123,8(5)	C13-C14-C15	122,8(6)
C16-C15-C14	118,7(6)	C17-C16-C15	119,9(7)

C16-C17-C18	121,7(6)	C11-N2-Mn	112,4(3)
C8-N3-C10	113,3(5)	C8-N3-Mn	118,1(4)
C10-N3-Mn	103,0(3)	C7-N1-C9	120,9(6)
C6-O2-MN	123,2(3)	C18-O4-Mn	129,0(4)

II.6- ARRANGEMENT DES MOTIFS DE LA MAILLE

Une projection de la maille suivant l'axe [100] est représentée sur la **Figure 24**. La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par les ponts hydrogène entre l'oxygène et l'hydrogène amide de deux unités dinucléaires voisines. Les distances interdinucléaires entre manganèses le long des chaînes 1D = 10,17 Å

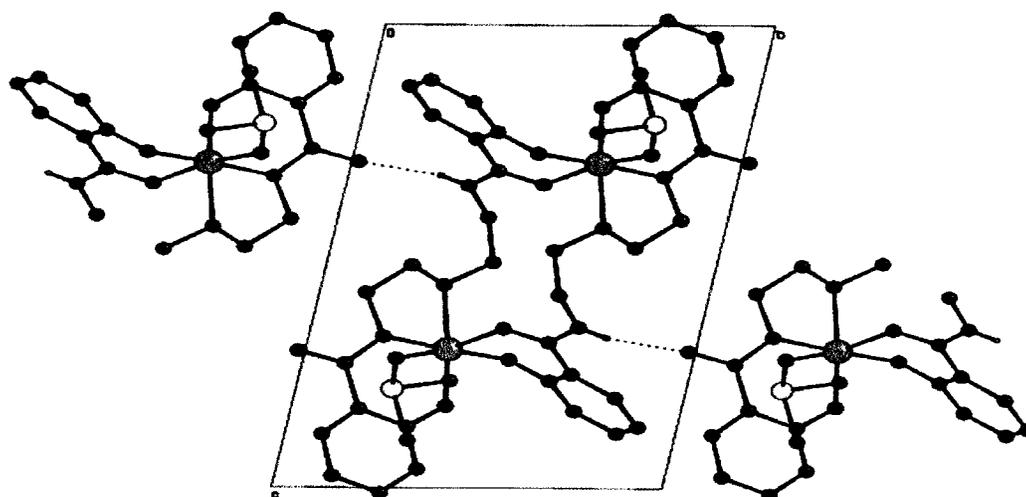


Figure 24: Projection de la maille suivant [100]

III- Etude structurale du complexe

III.1- ENREGISTREMENT ET TRAITEMENT DES DONNEES

Un cristal de forme cubique bleu, de dimensions 0,50 x 0,40 x 0,20 mm a été retenu pour la collecte des intensités sur diffractomètre CCD XCALIBUR. Il cristallise dans le système monoclinique, ses paramètres de maille sont $a=10,247(8)\text{\AA}$, $b=17,197(12)\text{\AA}$, $c=15,208(10)\text{\AA}$. L'étude a été réalisée dans le groupe spatial P121/c1. Après réduction des données, une correction d'absorption empirique a été effectuée ($T_{\min} = 0,428$, $T_{\max} = 0,718$) [1].

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont rassemblées dans le **Tableau 11**.

III.2- DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Les atomes autres que ceux d'hydrogène ont été localisés par la méthode directe SIR 92 [2] puis introduits dans le processus d'affinement SHELXS-97[3]. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés par synthèse de Fourier différence. Tous les atomes sauf ceux d'hydrogène ont été affinés avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope.

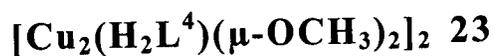
A l'exclusion de ceux liés aux cycles aromatiques, tous les atomes d'hydrogène ont été inclus dans le processus d'affinement à distance fixe égale à $0,96\text{\AA}$ de l'atome auquel ils sont liés.

Après affinement des atomes d'hydrogène liés aux cycles aromatiques leurs facteurs d'agitation thermique isotrope ont été fixés à $0,059\text{\AA}^2$.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés ainsi que les coefficients de dispersion anormale sont ceux des tables internationales de cristallographie [4].

Le dernier affinement a permis d'obtenir les facteurs de reliabilité $R=0,045$ et $R_w=0,1160$ avec un schéma de pondération unitaire. La qualité d'affinement est caractérisée par un facteur $S = 1,04$ pour 3776 réflexions utilisées et 346 variables. Les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique enregistrés sont donnés dans les **Tableaux 12 et 13**.

Tableau 11: Propriétés physiques et principaux paramètres décrivant les conditions de mesure et d'affinement du complexe



1- Données physiques et cristallographiques

Formule empirique	Cu ₄ C ₄₆ H ₆₂ N ₆ O ₁₂	
Masse moléculaire	1145,22 g/mol	
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	P1 21/C 1	
Cristal	bleu - vert	
a(Å)	10,2470(8)	α(°) 90
b(Å)	17,1970(12)	β(°) 100,389(6)
c(Å)	15,2080(10)	γ(°) 90
Volume (Å ³)	2636,0(3)	Z = 2
ρ (g/cm ³)	1,443	
μ _{mokα} (mm ⁻¹)	1,654	
F(000)	1184	

2- Conditions d'enregistrement

Température	293(2) k
Radiation(Å)	λ _{mokα} = 071073
Monochromateur	Lame de graphite
Angle de Bragg max	23,26°
Intervalle de mesure	-12 ≤ h ≤ 10 ; -21 ≤ k ≤ 21 ; -18 ≤ l ≤ 18

Nombre de réflexions mesurées 3776

3- Paramètres d'affinement

Nombre de variables (paramètres) $N_v = 346$

Nombre de réflexions utilisées $N_o = 2704$

Avec $I > 2 \sigma(I)$

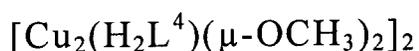
Schéma de pondération $W=1,00/[\sigma^2(F_o) + 0,002157f_o^2]$

$$R = R_w = \left[\frac{\sum W(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum W|F_o|^2} \right]^{1/2} \quad 0,0475$$

$$R_w = R_w = \left[\frac{\sum W(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum W|F_o|^2} \right]^{1/2} \quad 0,1160$$

$$S = S = \left[\frac{\sum W(|F_o| - |F_c|)^2}{(N_o - N_v)} \right]^{1/2} \quad 0,836$$

Tableau12: Positions atomiques dans le complexe



Atome	X	Y	Z	Ueq A ^{o2}
Cu(1)	0,63270(6)	0,00255(3)	0,08335(4)	0,0285(2)
Cu(2)	0,54219(6)	0,01241(3)	0,25737(4)	0,0285(2)
O(1)	0,5736(4)	0,0835(2)	0,3532(2)	0,0417(10)
O(2)	0,5990(3)	-0,06184(18)	-0,0192(2)	0,0298(8)
O(3)	0,5403(3)	-0,05736(18)	0,1599(2)	0,0296(8)
O(4)	0,6633(3)	0,06167(18)	0,1921(2)	0,0319(8)
O(5)	0,4150(3)	-0,0435(2)	0,3096(2)	0,0376(9)
O(6)	0,75999(3)	0,06437(19)	0,0370(2)	0,0354(9)
N(1)	0,2727(5)	-0,0728(3)	0,3981(3)	0,0671(18)
N(2)	0,8961(5)	0,1039(3)	-0,0509(4)	0,0393(13)
N(3)	-0,0288(4)	-0,1668(3)	0,1819(3)	0,0357(11)
C(1)	0,4884(6)	0,1002(3)	0,40055(3)	0,0353(13)
C(2)	0,5005(8)	0,1713(3)	0,4492(5)	0,068(2)
C(3)	0,4156(12)	0,1933(5)	0,5056(6)	0,086(3)
C(4)	0,3195(8)	0,1449(5)	0,5233(5)	0,074(2)
C(5)	0,3034(6)	0,0759(4)	0,4809(4)	0,0507(16)
C(6)	0,3837(5)	0,0509(3)	0,4202(3)	0,0340(13)
C(7)	0,3604(5)	-0,0237(3)	0,3730(4)	0,00363(13)
C(8A)	0,277(11)	-0,1626(6)	0,3633(6)	0,038(3)
C(9A)	0,1921(8)	-0,1671(5)	0,2709(6)	0,036(3)
C(10A)	0,0466(11)	-0,1675(7)	0,2688(8)	0,041(3)
C(11)	0,4806(5)	-0,1300(3)	0,1449(4)	0,0389(14)
C(12)	0,7083(6)	0,1393(3)	0,1989(4)	0,0429(15)
C(13)	0,6782(5)	-0,0681(3)	-0,0784(3)	0,0276(12)
C(14)	0,6498(5)	-0,1291(3)	-0,1429(3)	0,0337(13)
C(15)	0,7288(5)	-0,1433(3)	-0,2058(4)	0,0355(13)
C(16)	0,8414(6)	0,0977(3)	-0,2065(4)	0,0447(15)
C(17)	0,8685(5)	-0,0372(3)	-0,1479(3)	0,0357(13)

ETUDE STRUCTURALE DES COMPLEXES

C(18)	0,7877(5)	-0,0194(3)	-0,0848(3)	0,0293(12)
C(19)	0,8145(5)	0,0504(3)	-0,0286(3)	0,0321(12)
C(20)	0,9205(6)	0,1771(3)	-0,0038(4)	0,0472(16)
C(21)	-0,0406(6)	-0,2170(3)	0,0277(4)	0,0440(15)
C(22)	-0,0309(5)	-0,2354(3)	0,1250(4)	0,0413(14)
C(23)	-0,1620(6)	-0,1364(4)	0,1757(4)	0,0581(18)
H(2)	0,5677	0,2051	0,4403	0,082
H(3)	0,4246	0,2423	0,5319	0,103
H(4)	0,2657	0,159	0,5638	0,089
H(5)	0,236	0,0432	0,4921	0,061
H(8A1)	0,3676	-0,1776	0,3609	0,046
H(8A2)	0,2428	-0,1975	0,4038	0,046
H(9A1)	0,2135	-0,1231	0,2362	0,043
H(9A2)	0,2156	0,2139	0,2418	0,043
H(10A1)	0,0237	-0,2135	0,2997	0,049
H(10A2)	0,0232	-0,1224	0,3009	0,049

$$U_{eq} = 1/3 [U_{11} + U_{22} + U_{33}]$$

Tableau 13: coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes du complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)(\mu\text{-OCH}_3)_2]_2 \text{A}^\circ^2$

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	0,0297(4)	0,0318(4)	0,0257(4)	-0,009(3)	0,0093(3)	-0,0055(3)
Cu(2)	0,0294(4)	0,0315(4)	0,0261(4)	-0,0017(3)	0,0090(3)	-0,0057(3)
O(1)	0,049(2)	0,041(2)	0,039(2)	-0,0143(17)	0,018(2)	-0,0187(18)
O(2)	0,035(2)	0,0286(19)	0,027(2)	0,007(15)	0,0097(17)	-0,0064(15)
O(3)	0,038(2)	0,0251(19)	0,029(2)	-0,0039(14)	0,0145(16)	-0,0083(15)
O(4)	0,037(2)	0,031(2)	0,029(2)	-0,0019(15)	0,0105(17)	-0,0134(16)
O(5)	0,042(2)	0,041(2)	0,033(2)	-0,0074(17)	0,0165(18)	-0,0169(17)
O(6)	0,042(2)	0,036(2)	0,032(2)	-0,0075(16)	0,0172(18)	-0,014(17)
N(1)	0,063(4)	0,104(5)	0,037(3)	-0,023(3)	0,018(3)	-0,055(3)
N(2)	0,045(3)	0,038(3)	0,041(3)	-0,008(2)	0,022(3)	-0,014(2)
N(3)	0,021(2)	0,051(3)	0,036(3)	-0,001(2)	0,009(2)	-0,004(2)
C(1)	0,051(4)	0,030(3)	0,029(3)	-0,002(2)	0,016(3)	0,003(3)
C(2)	0,108(6)	0,038(4)	0,066(5)	-0,012(3)	0,037(5)	-0,014(4)
C(3)	0,145(9)	0,043(5)	0,081(6)	-0,012(4)	0,051(6)	0,026(5)
C(4)	0,087(6)	0,076(6)	0,068(5)	0,001(4)	0,037(5)	0,041(5)
C(5)	0,041(4)	0,067(5)	0,047(4)	0,006(3)	0,017(3)	0,022(3)
C(6)	0,036(3)	0,036(3)	0,029(3)	0,004(2)	0,004(3)	0,009(3)
C(7)	0,032(3)	0,047(3)	0,029(3)	0,000(3)	0,006(3)	-0,009(3)
C(8)	0,044(7)	0,030(6)	0,039(6)	0,003(4)	0,005(5)	-0,013(5)
C(9)	0,036(6)	0,034(6)	0,039(6)	0,001(4)	0,014(5)	-0,001(4)
C(10)	0,036(7)	0,041(8)	0,047(8)	0,006(6)	0,017(6)	-0,001(5)
C(11)	0,035(3)	0,037(3)	0,048(4)	-0,004(3)	0,017(3)	-0,006(3)
C(12)	0,057(4)	0,035(3)	0,039(4)	-0,004(3)	0,014(3)	-0,018(3)
C(13)	0,028(3)	0,025(3)	0,031(3)	0,003(2)	0,008(2)	0,006(2)
C(14)	0,040(3)	0,029(3)	0,030(3)	0,005(2)	0,000(3)	-0,003(2)
C(15)	0,045(4)	0,030(3)	0,032(3)	-0,004(2)	0,0009(3)	0,007(3)
C(16)	0,055(4)	0,042(4)	0,046(4)	0,001(3)	0,033(3)	0,009(3)
C(17)	0,030(3)	0,036(3)	0,044(3)	0,000(3)	0,013(3)	-0,003(2)
C(18)	0,036(3)	0,026(3)	0,027(3)	-0,002(3)	0,009(2)	0,000(2)
C(19)	0,031(3)	0,035(3)	0,031(3)	0,006(2)	0,0007(3)	-0,001(2)
C(20)	0,0055(4)	0,040(4)	0,050(4)	-0,005(3)	0,022(3)	-0,014(3)

C(21)	0,051(4)	0,036(3)	0,045(4)	-0,005(3)	0,010(3)	-0,015(3)
C(22)	0,033(3)	0,046(4)	0,043(4)	0,0410(3)	0,004(3)	-0,005(3)
C(23)	0,040(4)	0,063(4)	0,066(5)	-0,004(3)	-0,005(3)	0,013(3)

La forme du paramètre {thermique anisotrope est : $\exp[-2\pi^2\{$

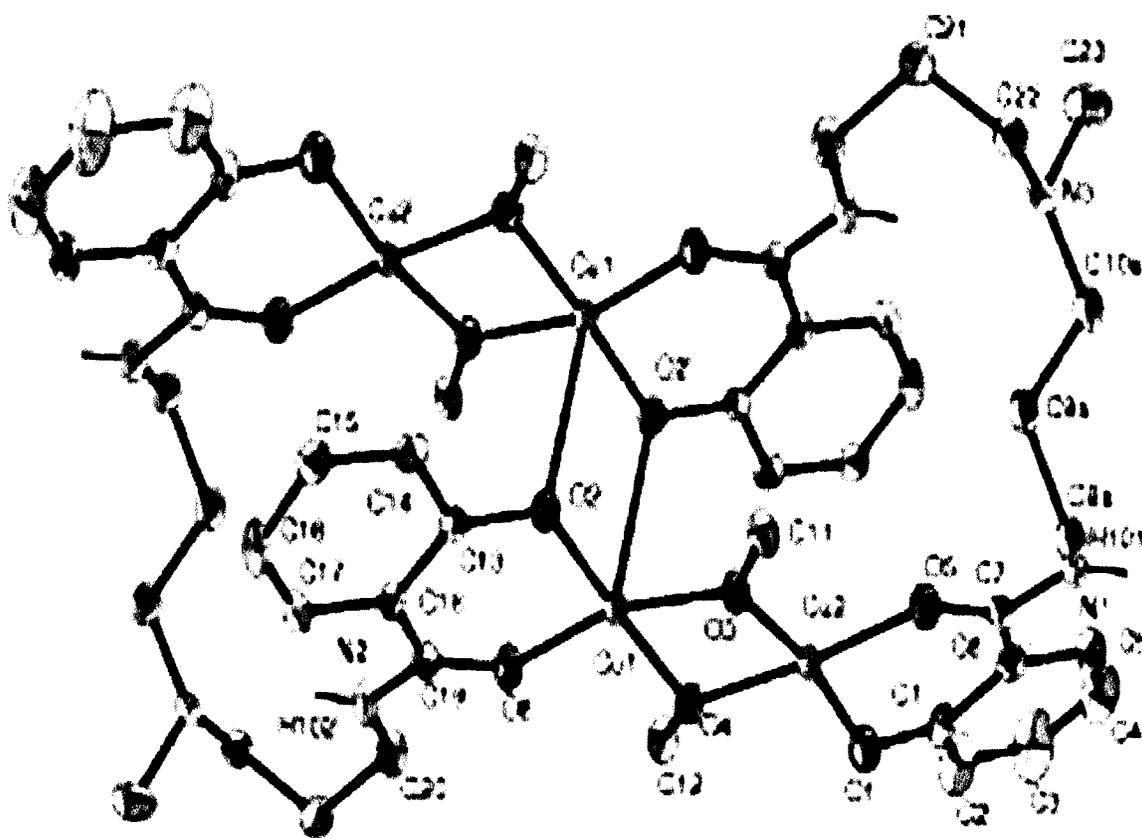
$h^2a^{*2}U(1,1)+k^2b^{*2}U(2,2)+l^2c^{*2}U(3,3)+2hka^*b^*U(1,2)+2hla^*c^*U(1,3)+2k$
 $lb^*c^*U(2,3)]]$ ou a^*, b^* etc sont les vecteurs générateurs du réseau réciproque.

III.3- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE $[Cu_2(H_2L^4)(\mu-OCH_3)_2]_2$

La molécule complexe $[Cu_2(H_2L^4)(\mu-OCH_3)_2]_2$ est représentée sur la **figure 25**. L'unité asymétrique du complexe tétranucléaire **23** inclue la moitié de la molécule complexe dans laquelle Cu1 (Cu2) est relié d'une part avec Cu2'(Cu1') par deux ponts méthoxy conduisant à deux paires $Cu(\mu OMe)_2Cu$ dans lesquelles la distance entre les ions de Cu^{II} est égale à 2,963 (1)Å, et d'autre part Cu1 avec Cu1' par un pont d'oxygène phénolique des deux ligands dans lequel la distance

Cu... Cu est égale à 3,368(11) Å. Dans ce complexe tous les oxygènes amide et phénolate sont coordonnés au cuivre, mais aucun atome d'azote amide ou amine n'intervient dans la coordination.

Les distances interatomiques et les angles de liaisons sont rassemblés dans le **Tableau 14**.



*Figure 25: Représentation ORTEP de l'unité tétranucléaire
Du complexe $[Cu_2(H_2L^4)(\mu-OCH_3)_2]_2$*

III.4-DESCRIPTION DE L'ENVIRONNEMENT DU CUIVRE

Les quatre ions cuivre formant l'unité asymétrique du complexe **23** ont des géométries de coordination différentes, Cu1(Cu1') a un environnement pyramidal à base carrée dans lequel l'ion Cu^{II} est relié à un ligand H₄L⁴ par l'intermédiaire de deux de ses fonctions phénolate O2(O2') et amide O6(O6') et à deux ponts méthoxy Cu1O3O4Cu2' (Cu1'O3'O4'Cu2). La position apicale est occupée par un pont phénoxy Cu1O2'(Cu1'O2) de la deuxième unité dinucléaire constitutive.

Cu2 (Cu2') a un environnement plan carré formé par deux atomes d'oxygène provenant de fonctions phénolate O1(O1') et amide O5(O5') d'un premier ligand H₂L⁴ et par deux atomes d'oxygène O4', O3' (O4, O3) des deux ponts méthoxy.

TABLEAU 14: Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons dans le complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)(\mu\text{-OCH}_3)_2]_2$

ENVIRONNEMENT DU CUIVRE

Cu1-O2	1,893(3)	Cu1-O3	1,927(3)	Cu1-O4	1,918(3)
Cu1-O6	1,912(3)	Cu1-O2'	2,608(3)	Cu1- Cu2	2,962(12)
Cu2-O1	1,884(3)	Cu2-O3	1,903(3)	Cu2-O4	1,918(3)
Cu2-O5	1,905(3)				

O2- Cu1-O6	93,27(14)	O2- Cu1-O4	175,90(13)
O2-Cu1-O3	98,54(13)	O2- Cu1- Cu2	136,83(10)
O2- Cu1-O2'	84,38(11)	O3- Cu1-O6	164,15(15)
O3- Cu1-O4	77,52(13)	O3- Cu1-O2'	85,33(11)
O3- Cu1- Cu2	39,06(9)	O4- Cu1-O6	90,39(13)
O4- Cu1-O2'	96,42(11)	O4- Cu1- Cu2	39,50(9)
O2'- Cu1-O6	106,21(12)	O1-Cu2-O3	170,65(13)
O1- Cu2-O5	92,23(12)	O3-Cu2-O4	78,09(11)
O3-Cu2-O5	95,44(12)	O4- Cu2-O5	173,27(12)
O6-Cu1- Cu2	129,89(10)		

Ligand

C1-O1	1,314(6)	C1-C2	1,387(7)	C1-C6	1,417(7)
C2-C3	1,380(10)	C3-C4	1,353(12)	C4-C5	1,347(9)
C5-C6	1,410(7)	C6-C7	1,468(7)	C7-O5	1,246(6)

ETUDE STRUCTURALE DES COMPLEXES

C7-N1	1,338(7)	C8A-C9A	1,516(13)	C8A-N1	1,635(11)
C13-O2	1,321(5)	C13-C18	1,419(7)	C13-C14	1,429(7)
C14-C15	1,382(7)	C15-C16	1,396(7)	C16-C17	1,365(7)
C17-C18	1,410(7)	C18-C19	1,470(7)	C19-O6	1,253(6)
C19-N2	1,327(7)	C20-N2	1,448(7)	C20-C21	1,510(7)
C9A-C10A	1,486(13)	C10A-N3	1,406(12)	C12-O4	1,410(6)
C21-C22	1,499(8)	C21-C20	1,510(7)	C22-N3	1,466(7)
C23-N3	1,449(6)				

O1-C1-C2	118,1(5)	O1-C1-C6	124,7(4)
C2-C1-C6	117,1(5)	C3-C2-C1	121,9(7)
C4-C3-C2	121,1(7)	C5-C4-C3	118,5(7)
C4-C5-C6	123,2(6)	C5-C6-C1	118,0(5)
C5-C6-C7	121,6(5)	C1-C6-C5	120,4(7)
O5-C7-N1	117,8(5)	O5-C7-C6	124,1(5)
N1-C7-C6	118,1(5)	C9A-C8A-N1	107,7(8)
C10A-C9A-C8A	115,2(8)	C3-C10A-C9A	113,5(8)
O2-C13-C18	126,1(4)	O2-C13-C14	117,0(4)
C18-C13-C14	116,9(4)	C15-C14-C13	122,2(5)
C14-C15-C16	119,6(5)	C17-C16-C15	119,6(5)
C17-C18-C13	119,2(4)	C17-C18-C19	120,2(5)
C13-C18-C19	120,7(4)	O6-C19-N2	117,6(5)
O6-C19-C18	123,8(4)	N2-C19-C18	118,5(5)

N2-C20-C21	110,6(5)	C22-C21-C20	114,9(5)
N3-C22-C21	113,9(4)	C7-N1-C8A	116,4(5)
C7-N1-C8B	120,3(7)	C8B-N1-C8A	40,1(7)
C19-N2-C20	122,5(5)	C10A-N3-C23	114,5(6)
C10A-N3-C22	119,8(6)	C23-N3-C22	109,9(4)
C10A-N3-C10B	30,1(5)	C23-N3-C10B	102,9(7)
C22-N3-C10B	102,7(7)	N1-C8B-C9B	120,8(11)
C10B-C9B-C8B	115,0(13)	C9B-C10B-N3	107,6(12)

III.5- DESCRIPTION DU MODE DE COORDINATION DU LIGAND

Les deux ligands H_4L^4 partiellement déprotonés sont situés symétriquement et se déduisent l'un de l'autre par le centre d'inversion situé au centre du rectangle $Cu1-O2-Cu1'-O2'$.

Chaque ligand partageant équitablement ses quatre sites donneurs entre les deux ions de cuivre(II), se lie à chacun par un oxygène phénolate et un oxygène amide.

Les plans principaux formés par les deux ponts méthoxy ($Cu1, Cu2$) et ($Cu2', Cu1'$) sont situés en position trans par rapport au rectangle formé par ces ponts méthoxy. Les ponts hydrogènes intramoléculaires entre unités dinucléaires d'une même molécule complexe tétranucléaire $H(N2)\cdots N3$ et $H(N2')\cdots N3'$ ($N2-H = 0.854(10)$ Å, $H(N2)\cdots N3 = 2.05(2)$ Å, $N2\cdots N3 = 2.822(5)$ Å, $N2-H\cdots N3 = 150(4)^\circ$), se déduisant l'un de l'autre par symétrie ($-x+1, -y, -z$), participent à la stabilisation de l'arrangement tétranucléaire du complexe (Figure 26).

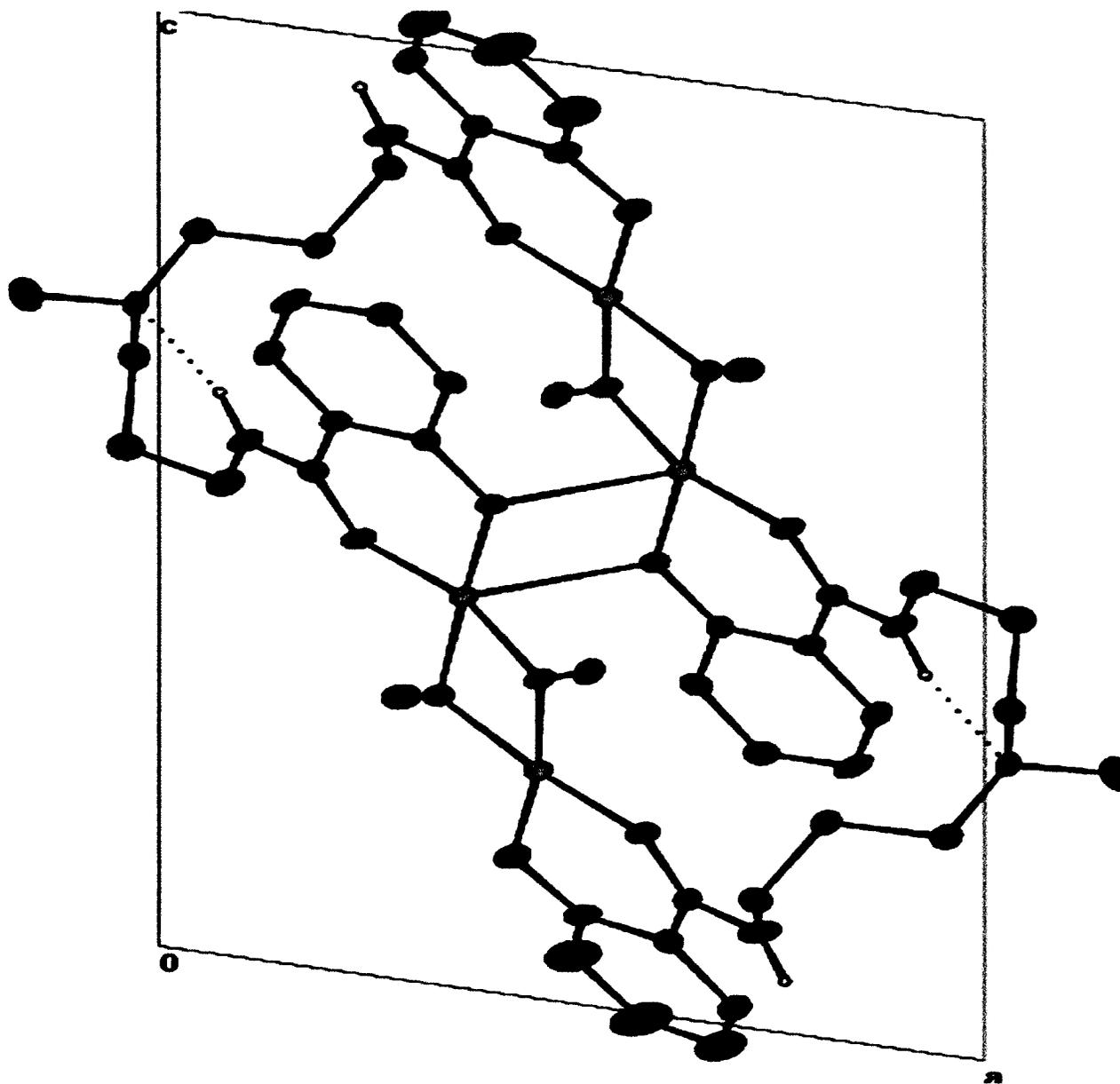


Figure 26: Projection de $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)(\mu\text{-OCH}_3)_2]_2$ selon b [010]

III.6- EMPILEMENT CRISTALLIN

Une projection de la structure du complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)(\mu\text{-OCH}_3)_2]_2$ sur le plan $[100]$ montre que les plans $[010]$ contiennent les ions cuivriques (Figure 27).

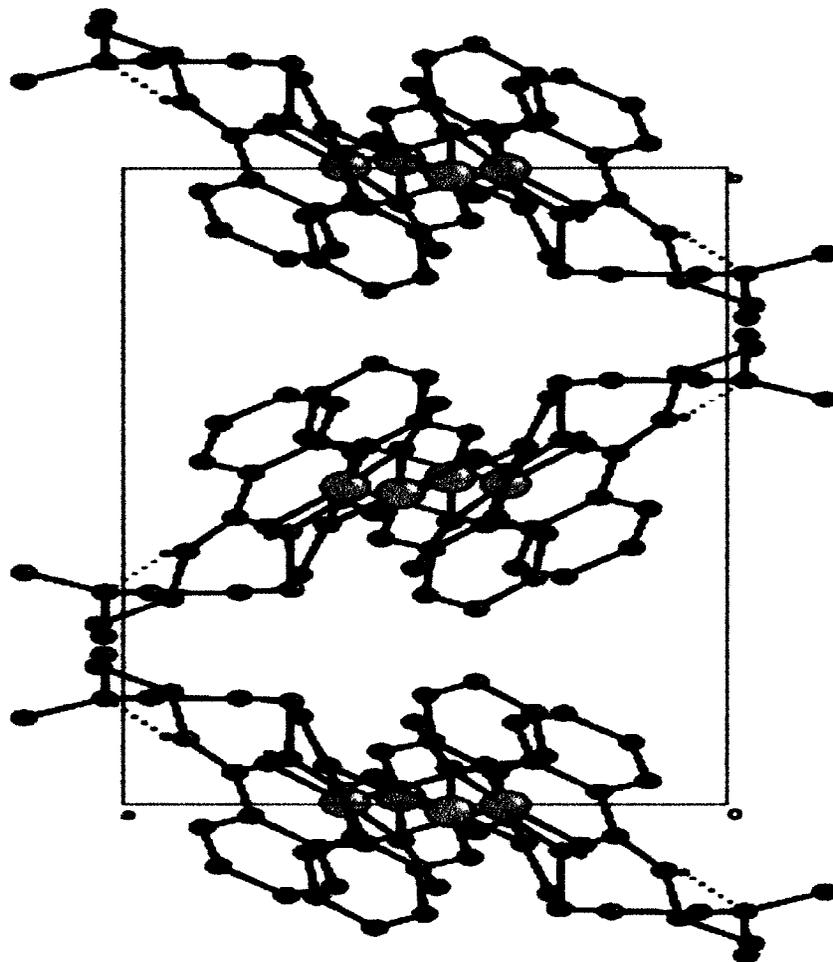


Figure 27: Projection de $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)(\mu\text{-OCH}_3)_2]_2$ selon $[010]$

Il n'y a pas d'interactions significatives entre ces molécules complexes.

REFERENCES

- [1] A.C.T. North, D.C. Phillips, F.S. Mathews, *Acta Cryst.* , **A24**, 351 (1968).
- [2] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, SIR92- a program for crystal structure solution, *J. Appl. Crystallogr.*, **26**, 343 (1993).
- [3] G.M. sheldrick, shelx-97. Program for the Refinement of Crystal structures from diffraction data. University of Gottingen, Gottingen, Germany, (1997).
- [4] International tables for crystallography, vol.C. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, (1992).
- [5] a) L.J. Farrugia ORTEP3 for windows, *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 565 (1997).
- b) Cameron, D.J. Watkin, C.K. Prout, L.J. Pearce, Chemical Crystallography laboratory, Oxford, UK, (1996).
- [6] N. Walker, D. Stuart, DIFABS, *Acta Crystallogr. Sect.* **A39**, 158 (1983).

*Caractérisation et interprétation des données
Analytiques et Spectroscopiques des Ligands et
de leurs Complexes*

I - Isolation et caractérisation des ligands

Les ligands préparés dans notre présent travail ont été isolés à l'état solide ou huileux. Leurs caractérisations ont été faites à partir des résultats d'analyses élémentaires et d'études spectrales. Le phénylsalicylate, la triéthylènetriamine, la N-(2-aminoéthyl)-1,3-propanediamine, la 3,3'-diamino-*bis*-propylamine, la 3,3'-diamino-*N*-méthyldipropylamine, et la triéthylènetétramine, produits commerciaux (Aldrich), sont utilisés comme produits de départ dans la synthèse de ces ligands.

I-1 1,5-BIS(2-YDROXYBENZAMIDO)-3-AZAPENTANE H₄L¹

Ce ligand a été isolé sous forme de précipité blanc, de point de fusion 130°C, stable à l'air, insoluble dans la majorité des solvants organiques mais soluble dans le méthanol, le diméthylsulfoxyde (DMSO) et la diméthylformamide (DMF) (**Tableau 1**). Il est obtenu sous agitation par chauffage à 40°C d'un mélange de phénylsalicylate et de diéthylènetriamine dans le méthanol en stoechiométrie 2: 1.

Les résultats d'analyse élémentaire (**Tableau 15**) montrent que le ligand est pur.

Tableau 15: Résultats d'analyse élémentaire du ligand H₄L¹

Ligand H ₄ L ¹	% Calc. (% Exp)		
	C	H	N
	63,00 (63,30)	6,21 (6,12)	12,23 (12,23)

Les bandes principales d'absorption IR (cm⁻¹) du ligand H₄L¹ (**Tableau 16**) sont analogues à celles trouvées par Anadi [1].

Tableau 16: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1})
des ligands $\text{H}_4\text{L}^1 - \text{H}_4\text{L}^5$

		H_4L^1	H_4L^2	H_4L^3	H_4L^4	H_4L^5
$\nu_{\text{OH}} (\phi)$		3446	3443	3445	3444	3440
$\nu_{\text{N-H}}$	Amine	3446	3443	3445	3445	3445
	Amide	3222	3180	3220	3250	3230
Massif		1700–2050	1700–2045	1700–2050	1700–2050	1700–2050
Pont hydrogène		2700–3100	2400–2857	2400–2857	2502–2870	2502–2870
$\nu_{\text{C=O}}$ amide		1646	1616	1613	1603	1610
$\delta_{\text{N-H}}$	Amine	1610	1596	1585	1589	1590
	Amide	1601	1572	1580	1582	1580
$\nu_{\text{C=C}}$		1446	1445	1445	1445	1445
		1492	1500	1490	1539	1555
$\nu_{\text{C-O}} (\phi)$		1242	1237	1237	1236	1237
		1378	1377	1379	1371	1372
$\delta_{\text{OH}} (\phi)$		1211	1210	1210	1210	1210
$\nu_{\text{C-H}}$	Aliphatique	2900	2970	2968	2938	2948
	Aromatique	3056	3040	3046	3050	3047
$\nu_{\text{C-H}}$ 4H Adjacents		756	757	757	757	756

La formation de la fonction amide est mise en évidence par la disparition de la bande d'absorption caractéristique de la fonction carbonyle $\nu_{C=O}$ à 1700 cm^{-1} du phénylsalicylate ainsi que la bande d'absorption caractéristique de la fonction NH_2 à 3250 cm^{-1} de la diéthylènetriamine et par la présence de la bande d'absorption caractéristique de la vibration d'élongation de la fonction $C=O$ amide à 1646 cm^{-1} [2].

Le spectre IR de H_4L^1 présente deux bandes d'absorption à 3446 et 3222 cm^{-1} . La première, large, est attribuée à ν_{OH} phénolique et ν_{N-H} amine [1], la deuxième correspond à ν_{N-H} amide [1,3]. Les bandes correspondant aux vibrations de déformation des fonctions N-H amine et amide apparaissent respectivement à 1610 et 1601 cm^{-1} [4].

L'abaissement de fréquence de ν_{O-H} phénolique ainsi que sa largeur accompagné de la présence de deux massifs larges à $(1750-2050)\text{ cm}^{-1}$ et à $(2200-2700)\text{ cm}^{-1}$ [5], peut être attribuée à l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'oxygène amide et l'hydrogène phénolique [6,7] comme indiqué dans (Fig. 28).

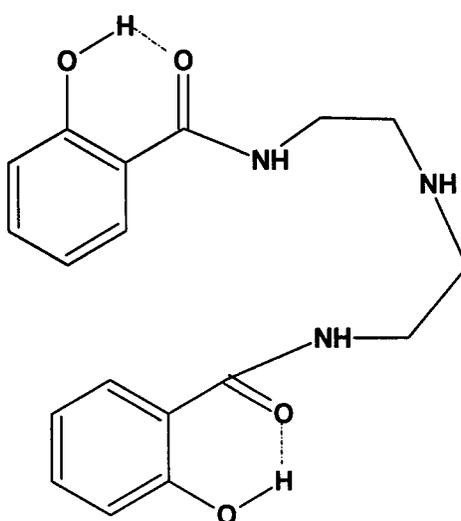


Figure 28 : (H_4L^1)

Trois bandes d'absorption situées à 1378, à 1250 et à 1211 cm^{-1} caractérisent la fonction phénol [8]. Les deux premières sont associées à la vibration d'élongation de la liaison C—O, la troisième aux vibrations de déformation des groupements OH [9-11].

Les vibrations d'élongation $\nu_{\text{C-N}}$ sont observables à 1173 cm^{-1} [12].

L'identification du cycle aromatique résulte de la présence de deux bandes d'absorption caractéristiques d'une vibration d'élongation $\nu_{\text{C=C}}$ à 1449 et 1491 cm^{-1} [13]. Les absorptions correspondant aux vibrations de déformation hors du plan des liaisons C—H des cycles aromatiques sont situées à 764 cm^{-1} . Elles sont fines et intenses et apparaissent dans ce domaine pour un noyau aromatique bisubstitué [5].

Les bandes d'absorption associées aux élongations des liaisons C—H aliphatiques et aromatiques qui apparaissent normalement entre 3020 et 2870 cm^{-1} , sont masquées par la largeur du massif de la liaison hydrogène.

Le spectre RMN¹H du ligand H₄L¹ dans le DMSO d₆- montre:

- Un triplet à 9,06 ppm avec une constante de couplage $J=6,4$ Hz correspondant au proton du groupement OCNH.
- Un doublet dédoublé à 7,96 ppm avec des constantes de couplage $J=1,5$ Hz et $J=7,8$ Hz correspondant au proton du C6 du groupement phényle.
- Un triplet dédoublé à 7,48 ppm avec des constantes de couplage $J=1,5$ Hz et $J=7,8$ Hz correspondant au proton du C4 du groupement phényle ;
- Un doublet à 6,99 ppm avec une constante de couplage $J=7,8$ Hz correspondant au proton du C3 du groupement phényle.

- Un triplet à 6,99 ppm avec une constante de couplage $J=7,8$ Hz correspondant au proton du C5 du groupement phényle.
- Un quadriplet à 3,52 ppm avec une constante de couplage $J=6,4$ Hz correspondant au proton du groupement OCNHCH_2 .
- Un triplet à 2,89 ppm avec une constante de couplage $J=6,4$ Hz correspondant au proton du groupement NHCH_2 .

<i>I-2 1,6-BIS(2-HYDROXYBENZAMIDO)-4-AZAHXANE</i>	H_4L^2
<i>1,7-BIS(2-HYDROXYBENZAMIDO)-4-AZAHEPTANE</i>	H_4L^3
<i>1,7-BIS(2-HYDROXYBENZAMIDO)-4-N-MÉTHYLZAHEPTANE</i>	H_4L^4 ET
<i>1,8-BIS(2-HYDROXYBENZAMIDO)-3,6-DIAZAOCANE</i>	H_4L^5

Ces ligands ont été isolés sous forme d'huiles de couleur jaune- orange. La condensation de deux moles de phénylsalicylate avec une mole de N-(2-aminoéthyl)-1,3-propanediamine, de 3,3'-diamino-*bis*-propylamine, de 3,3'-diamino-N-méthylpropylamine et de triéthylènetétramine dans le méthanol, chauffé sous agitation pendant 1h, donne respectivement H_4L^2 , H_4L^3 , H_4L^4 et H_4L^5 .

Les spectres infrarouges de ces ligands dans le KBr sont similaires à celui de H_4L^1 . La mise en évidence de ces structures à été déterminée par:

- L'absence de la bande d'absorption située à 1700 cm^{-1} caractéristique de la fonction carbonyle $\nu_{\text{C=O}}$ du réactif de départ et la présence d'une bande à 1600 cm^{-1} caractéristique de la fonction $\nu_{\text{C=O}}$ amide.
- La présence de la liaison hydrogène $\text{OH}\dots\text{O}=\text{C}$ selon les structures (**Fig. 29 et 30**) est confirmée par l'abaissement de fréquence ν_{OH} phénolique et la présence d'un massif entre $1750\text{-}2050$ et $2200\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$.

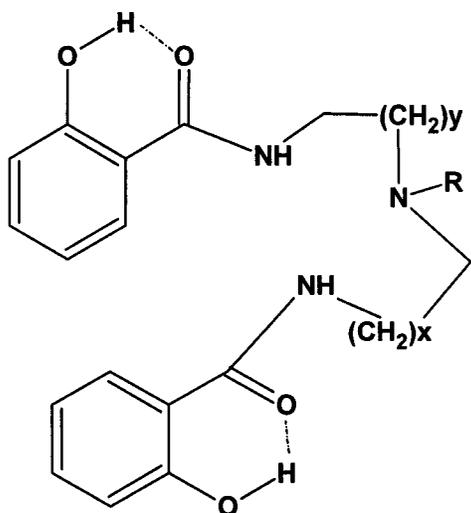


Figure 29

$X=2, y=3, R=H: H_4L^2$; $x=3, y=3, R=H: H_4L^3$

$X=y=3, R=CH_3 : H_4L^4$

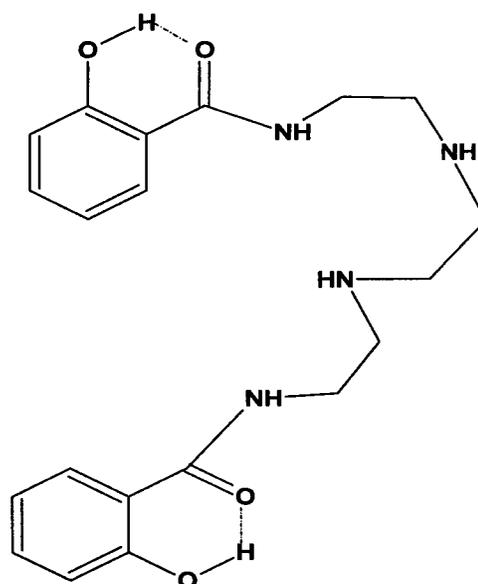


Figure 30 : H_4L^5

Le spectre RMN¹H du ligand H_4L^2 dans le DMSO-₆ d montre :

- Un signal large à 9,11 ppm correspondant au proton du groupement OCNH.
- Un doublet dédoublé à 7,94 ppm avec des constantes de couplage $J=1,5$ Hz et $J=8$ Hz correspondant au proton du C6 du groupement phényle ;
- Un triplet dédoublé à 7,47 ppm avec des constantes de couplage $J=1,5$ Hz et $J=8$ Hz correspondant au C4 du groupement phényle.
- Un doublet à 7 ppm avec une constante de couplage $J=8$ Hz correspondant au proton du C3 du groupement phényle.

- Un triplet à 6,98 ppm avec une constante de couplage $J=8$ Hz correspondant au proton au C5 du groupement phényle.
- Un triplet à 3,46 ppm avec une constante de couplage $J=6,8$ Hz correspondant au groupement OCNHCH_2 .
- Un triplet à 2,48 ppm avec une constante de couplage $J=6,8$ Hz correspondant au groupement CH_3NCH_2 .
- Un singulet à 2,27 ppm correspondant au proton du groupement CH_3NCH_2 .
- Un quadruplet à 1,81 ppm correspondant au proton du groupement CH_2 .

II- Isolation et caractérisation des complexes solides

Les complexes isolés dérivés des ligands $H_4L^1 - H_4L^5$ sont des composés solides purs. Les résultats d'analyse élémentaire et les propriétés physiques sont rassemblés dans les (Tableaux 17, 20, 23, 26, 29), contenant les pourcentages des éléments calculés sur la base des formules suggérées. La comparaison entre les pourcentages calculés et ceux mesurés expérimentalement indique que les compositions des complexes purs préparés coïncident avec les structures proposées.

Les différents types de complexes ont été synthétisés à partir d'un mélange équimolaire des ligands précédemment préparés $H_4L^1 - H_4L^5$ avec les sels métalliques suivants $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $Fe(ClO_4)_3 \cdot H_2O$, $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ et $Cu(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ dans le méthanol. La réaction de condensation ligand-sel métallique en solution méthanolique a été effectuée dans un système ouvert.

Le mode de complexation et la structure dépendent essentiellement du type de ligand utilisé, de l'ordre d'ajout des réactifs ainsi que du pH de la solution.

Le premier objectif fixé est d'apporter des informations nécessaires quant aux structures des complexes isolés. Différentes méthodes sont utilisées à cette fin: analytique, tel que les pourcentages (C, H, N, métal et solvant) et spectroscopique tel que l'IR, la RMN.¹H (pour les ligands et complexes cristallisés), l'UV-visible, et les mesures de conductance molaire et de susceptibilité magnétique.

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode d'investigation fructueuse qui donne des informations sur la structure des complexes, à la différence des spectres UV-visible contiennent peu de bandes, et par suite

fournissent moins d'informations. En comparant les spectres IR des ligands à ceux des complexes métalliques, on peut déterminer avec une certaine certitude, le mode de coordination et les sites actifs qui prennent part à la coordination.

En spectroscopie RMN.¹H, les positions des signaux nous permettent de connaître la nature des protons.

L'existence de complexes électrolytes ou non peut être déterminée grâce aux mesures de conductance molaire, tandis que leur géométrie peut être clarifiée à partir des bandes UV-visible ainsi que par les valeurs du moment magnétique effectif.

Enfin l'existence de molécules de solvant à l'intérieur de la sphère de coordination ou en dehors de celle-ci, peut être déterminée par la méthode de perte de masse.

II.1 Complexes de manganèse(III):

Quatre complexes de manganèse(III) 1–4, dérivés des ligands $H_4L^1-H_4L^4$ ont été isolés et caractérisés. Ces composés ont été préparés à température ambiante par condensation équimolaire des différents ligands avec l'acétate de manganèse(II) tétrahydraté, $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ en présence de pipéridine pour les complexes 1, 3 et 4 et de chlorure de tétraéthylammonium pour le complexe 2.

Tous les complexes de manganèse(III) sont stables à l'air, de couleur marron pour 1, 2 et noire pour 3 et 4. Ils sont insolubles dans les solvants organiques usuels et partiellement solubles dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF). Seuls les complexes 1 et 2 sont totalement solubles dans le méthanol, le DMSO et le DMF.

A l'exception du complexe 2 qui se décompose à 244°C, tous les autres complexes ont un point de fusion élevé supérieur à 280°C, ceci peut être dû à l'existence de fortes liaisons de coordination ligand- manganèse.

La conductance molaire du complexe 1 dans le DMSO à température ambiante (25°C) est de $8,34 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, elle indique sa nature non électrolyte [12, 14]. La valeur élevée de conductance molaire pour le complexe 2 de manganèse(III) dérivé de H_4L^2 ($29,33 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$), montre son caractère électrolyte.

Les résultats d'analyses élémentaires (Tableau 17) suggèrent l'existence de trois types de complexe: dinucléaire pour le complexe 1 $[Mn^{III}(HL^1)(DMSO)]_2$, incluant un ligand par manganèse et une molécule de DMSO, mononucléaire pour le complexe 2 $\{Mn(L^2)(H_2O)\}\{N(C_2H_5)_4\}$, comportant un ligand par

manganèse, un cation tétraéthylammonium et une molécule d'eau, et tétranucléaire pour les complexes **3**, $\text{Mn}_4(\text{L}^3)(\mu\text{-OCH}_3)_3(\mu\text{-OH})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et **4**, $\text{Mn}_4(\text{L}^4)(\mu\text{-OCH}_3)_3(\mu\text{-OH})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6$, incluant un ligand pour quatre manganèse, trois ponts méthoxy et hydroxo, deux ions OH^- et six molécules d'eau.

Tableau 17: Résultats physiques et analytiques des complexes de Mn^{III} 1 – 4

Complexe	Couleur	F °C	% Calc % (Exp)					μ_{eff}	Λ^*
			C	H	N	Mn	svt.		
1 [Mn ^{III} (HL ¹)(DMSO)] ₂	Marron	>280	50,7 (50,4)	5,1 (5,1)	8,9 (8,8)	11,5 (11,6)	–	5,75	8,34
2 {Mn(L ²)(H ₂ O)} ₄ {N(C ₂ H ₅) ₄ }	Marron	d 244	58,27 (58,42)	7,42 (7,21)	10,07 (10,43)	9,87 (9,92)	–	4,92	29,33
3 Mn ₄ (L ³)(μ -OCH ₃) ₃ (μ -OH) ₃ (OH) ₂ (H ₂ O) ₆ .5H ₂ O	Noir	>280	28,67 (28,87)	5,96 (5,58)	4,36 (4,63)	22,81 (22,65)	9,34 (9,28)	2,84	–
4 Mn ₄ (L ⁴)(μ -OCH ₃) ₃ (μ -OH) ₃ (OH) ₂ (H ₂ O) ₆	Noir	>280	32,48 (32,9)	5,57 (5,32)	4,74 (4,32)	24,76 (24,28)	–	2,9	–

d : Se décompose

svt: solvant

* : DMSO

Les différences de composition mises en évidence par les analyses élémentaires sont confirmées par la spectroscopie infrarouge (**Tableau 18**).

Le spectre IR des complexes **1-4**, montre l'existence de la bande d'absorption caractéristique de la vibration d'élongation $\nu_{C=O}$ amide respectivement à 1617, 1606, 1609 et 1610 cm^{-1} [2, 15, 16]. Ces fréquences sont inférieures à celles observées sur le spectre des ligands libres avec un écart de 4 à 29 cm^{-1} . La différence la plus importante, 29 cm^{-1} , est observée entre le ligand H_4L^1 et le complexe **1**, ceci est probablement dû, en plus de la coordination oxygène amide-manganèse(III), à l'existence d'une liaison hydrogène intermoléculaire C=O (amide) H-N (amide) entre deux unités moléculaires voisines. Cependant l'écart de fréquence entre ligands H_4L^2 - H_4L^4 et les complexes **2**, **3** et **4** étant faible (4 cm^{-1}), peut être relié à la non coordination de cette fonction à l'ion manganèse.

Les absorptions caractéristiques de la fonction phénolique des ligands sont repérées par une bande large et moyennement intense ν_{C-O} situées à (1371-1385) cm^{-1} et à (1237-1242) cm^{-1} [12, 17, 18]. Ces valeurs sont déplacées respectivement à ~ 1390 et à (1238-1252) cm^{-1} sur le spectre des complexes. Cette augmentation dans les valeurs de fréquence accompagnée de la disparition de la bande d'absorption phénolique δ_{OH} présente auparavant sur le spectre I.R des ligands libres à ~ 1210 cm^{-1} [8], traduit l'intervention de l'oxygène phénolique dans la complexation.

Le spectre IR des complexes, montre un déplacement négatif des valeurs de fréquences δ_{N-H} amine pour les complexes **1** et **2** respectivement de 9 à 15 cm^{-1} et δ_{NH} amide pour les complexes **1**, **3** et **4** respectivement de 31, 22 et 12 cm^{-1} . Ce résultat peut être lié à la coordination de ces fonctions amine et amide

avec l'ion manganèse [20]. Les bandes d'absorption correspondant à δ_{N-H} amine pour les complexes **3** et **4** n'ont pas été affectées par la complexation.

Le pont méthoxy ou hydroxo  est caractérisé par la présence d'une bande large et intense entre (559-590) cm^{-1} sur le spectre des complexes **3** et **4** [12, 17, 18, 21, 22]. Ce résultat est confirmé par l'observation d'une bande large et moyennement intense ν_{C-O} ($\bar{O}CH_3$) [13] à 1036 cm^{-1} et d'une bande large et intense ν_{OH} à 1100 cm^{-1} [13, 15, 23–25].

On note aussi la présence d'une bande fine à 3650 cm^{-1} sur le spectre des complexes **3** et **4** caractérisant la présence des ions hydroxy OH^- [13].

Le spectre IR des complexes **1–4** montre aussi l'existence de molécules de solvant coordonnées au métal. En effet une molécule de diméthyle sulfoxide est liée au manganèse dans le complexe **1** (Fig. 23), cette dernière apparaît sur le spectre IR sous forme d'une bande large et intense à 1016 cm^{-1} [11].

Les complexes **2–4** contiennent une ou plusieurs molécules H_2O coordonnées au manganèse. La bande d'absorption associée aux vibrations d'élongations des groupements OH de ces molécules est observée à 3415 cm^{-1} [12, 26]. Cette bande se superpose à ν_{OH} des molécules d'eau non liée dans le complexe **3**.

Le mode HOH caractéristique des molécules d'eau non liées est généralement repéré d'une part par une bande d'absorption de valence ν_{OH} entre 3400 -3500 cm^{-1} , et d'autre part par une bande d'absorption de faible fréquence δ_{O-H} située à 1650 cm^{-1} [5, 13, 23, 26]. La présence d'une telle absorption dans le spectre du complexe **3** et son absence dans ceux des complexes **1**, **2** et **4** est en accord avec une telle attribution. En effet, le calcul de perte de masse [27] indique que seul le complexe **3** contient des molécules H_2O (cinq molécules) situées à l'extérieur de la sphère de coordination.

Le cycle aromatique est identifié par les absorptions caractéristiques $\nu_{C=C}$ entre 1526– 1540 cm^{-1} et 1437–1445 cm^{-1} (2 bandes). Les absorptions caractéristiques des liaisons C–H aromatiques et aliphatiques sont situées respectivement à 3050 et à 2900 cm^{-1} .

Les absorptions correspondant aux vibrations de déformation des liaisons C –H hors du plan sont situées entre 760 et 740 cm^{-1} [11, 26–28] pour un noyau bisubstitué [28].

On note aussi la présence de nouvelles bandes d'absorption entre 427 et 650 cm^{-1} sur le spectre IR des complexes 1–4. Les fréquences de vibration entre 500 et 650 cm^{-1} traduisent l'établissement des liaisons Mn–O et celles entre 427 et 500 cm^{-1} traduisent l'établissement des liaisons Mn–N [26, 29]. La bande de vibration Mn–O est généralement faible en intensité et se situe vers les basses fréquences, ce qui rend sa caractérisation difficile [9]. Toutefois, nous pensons l'avoir mise en évidence pour ces complexes par comparaison avec les spectres des ligands isolés

Le spectre électronique des complexes de manganèse(III) 1–4 dans le nujol anhydre (Tableau 19) présente quatre bandes entre 260–275 nm, entre 310–360 nm, entre 350– 400 nm et entre 500–560 nm . Les trois premières sont attribuées au transfert de charge L→M, la dernière est caractéristique de la transition d–d pour une géométrie octaédrique autour de l'ion Mn^{III} [16, 30–35].

Tableau 18 : Principales bandes d'absorption IR (cm^{-1}) des ligands $\text{H}_4\text{L}^1 - \text{H}_4\text{L}^4$ et complexes de Mn^{III} 1-4

		H_4L^1 (1)	H_4L^2 (2)	H_4L^3 (3)	H_4L^4 (4)
$\nu_{\text{O-H}}$		3446 (-)	3443 (3425)	3445 (3421)	3444 (3403)
$\nu_{\text{N-H}}$	Amine, Amide	3446,3222 (3431,3250)	3443,3180 (3425,3212)	3445,3220 (3400,3100)	3445,3250 (3403,3215)
Massif Pont ϕ -o...HN		1700-2050 2700-3100 (-)	1700-2045 2400-2857 (-)	1700-2050 2400-2857 (-)	1700-2050 2502-2870 (-)
$\nu_{\text{C=O}}$ amide		1646 (1617)	1610 (1606)	1613 (1609)	1614 (1610)
$\delta_{\text{N-H}}$	Amine, Amide	1610,1601 (1595,1570)	1596,1572 (1590,1585)	1585,1580 (1585,1558)	1589,1582 (1589,1570)
$\nu_{\text{C-C}}$		1446,1492 (1437,1526)	1445,1500 (1447,1540)	1445,1490 (1447,1558)	1445,1539 (1445,1538)
$\nu_{\text{C-O}} (\phi)$		1242,1378 (1252,1371)	1237,1377 (1238,1385)	1237,1379 (1247,1370)	1236,1371 (1246,1390)
$\nu_{\text{OH}} (\phi)$		1211 (-)	1210 (-)	1210 (-)	1210 (-)
δ_{OH} pont		- (-)	- (-)	- (1099)	- (1100)
$\nu_{\text{C-O}} (\text{OCH}_3)$		- (-)	- (-)	- (1036)	- (1034)
$\nu_{\text{Mn-S}}$		- (1016)	- (-)	- (-)	- (-)
ν 		- (-)	- (-)	- (500,650)	- (550-610)
$\nu_{\text{Mn-O}}$		- (536,592)	- (528,575)	- (500,650)	- (503,630)
$\nu_{\text{Mn-N}}$		- (427,468)	- (480)	- (450)	- (430,450)

Tableau 19: Bandes électroniques des complexes de Mn^{III} 1 – 4

Complexe	λ (nm)			
[Mn ^{III} (HL ¹)(DMSO)] ₂	260	310	350	500
{Mn(L ²)(H ₂ O)} ₄ {N(C ₂ H ₅) ₄ }	265	310	350	510
Mn ₄ (L ³)(μ -OCH ₃) ₃ (μ -OH) ₃ (OH) ₂ (H ₂ O) ₆ .5H ₂ O	260	330	370	500
Mn ₄ (L ⁴)(μ -OCH ₃) ₃ (μ -OH) ₃ (OH) ₂ (H ₂ O) ₆	275	360	400	560

Les valeurs du moment magnétique effectif (**Tableau 17**) des complexes de manganèse(III) **1-4** à T= 295 K, égales respectivement à 5,15 ; 4,92 ; 2,84 et 2,9 BM, suggèrent une structure octaédrique pour une configuration d^4 autour de l'ion Mn^{3+} [15]. La première valeur 5,75 B.M du complexe **1**, est due uniquement à l'état haut-spin, $S=2$, des ions manganèse. La valeur 4,92 B.M du complexe **2** est due à une structure mononucléaire [15]. Les valeurs du moment magnétique effectif (2,84 et 2,9 B.M) des complexes **3** et **4** sont remarquablement inférieures à celles attendues (4,9-5,2) B.M, elles suggèrent des interactions antiferromagnétiques intramoléculaires qui résultent d'un couplage électronique antiparallèle entre les spins $S=2$ des ions Mn^{III} par l'intermédiaire des ponts méthoxy et hydroxo. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature [12,15].

L'étude comparative spectroscopique et analytique nous permet de proposer les structures suivantes:

Le motif structural de base du complexe **1** $[Mn^{III}(HL^1)(DMSO)]_2$ est dinucléaire, formé par le ligand H_4L^1 pentadenté. Les résultats infrarouge montrent que chacun des deux ligands se coordine différemment avec les deux ions manganèse(III); tridentate avec l'un utilisant un azote amide, un azote amine et un oxygène phénolate et bidentate avec l'autre utilisant deux autres sites potentiels, oxygènes amide et phénolate. Ces deux ligands se coordinent symétriquement pour former une structure dimère. Le spectre électronique suggère pour chaque ion manganèse une géométrie octaédrique et la valeur élevée du moment magnétique effectif, montre qu'il n'y a pas d'interaction entre les spins des deux ions manganèse(III). En effet, la résolution de la structure cristalline de ce complexe (**Fig. 23**) confirme ces résultats analytiques et spectroscopiques, la distance 7,33Å qui sépare les deux ions Mn^{3+} élimine toute possibilité d'interaction spin-spin entre ions métalliques.

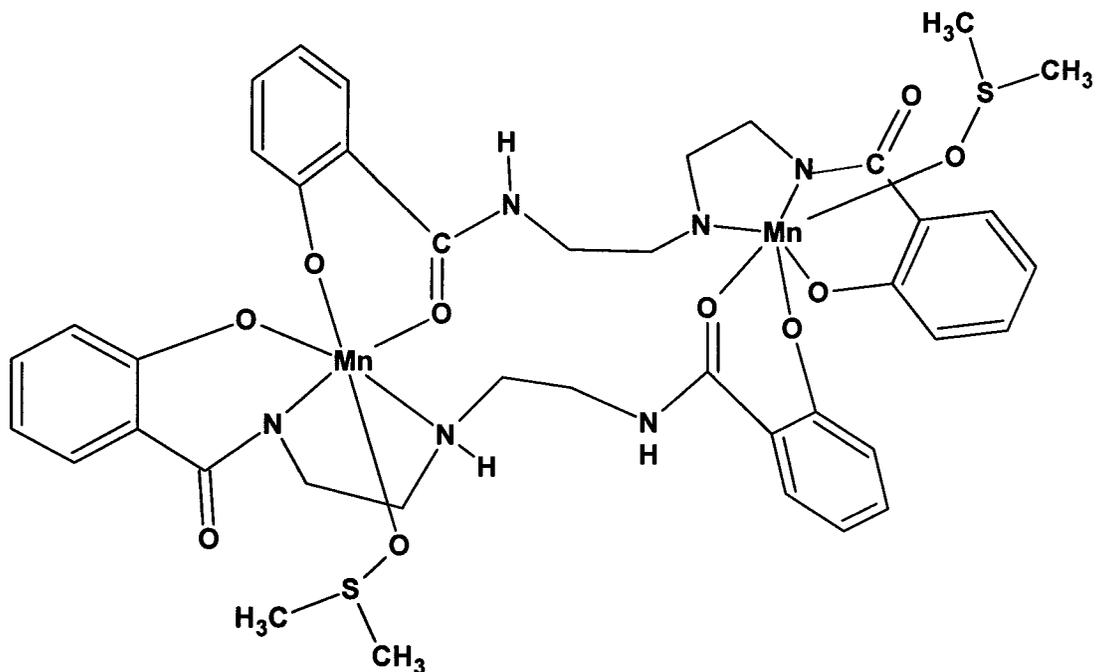


Figure 23

Le complexe monomère 2 $\{Mn(L^2)(H_2O)\} \{N(C_2H_5)_4\}$ (Fig. 31), présente des différences structurales avec le complexe 1 $[Mn^{III}(HL^1)(DMSO)]_2$ qui sont liées à la présence du sel $[N(C_2H_5)_4]^+Cl^-$. Contrairement au complexe 1, le ligand H_4L^2 heptadenté chélate l'ion manganèse(III) en répartissant ses cinq atomes donneurs, oxygènes phénolate, azotes amide et amine autour de l'ion manganèse(III), la coordination est donc tétraanionique. La sphère de coordination octaédrique du manganèse(III) est complétée avec une molécule d'eau intervenant par son donneur oxygène potentiel.

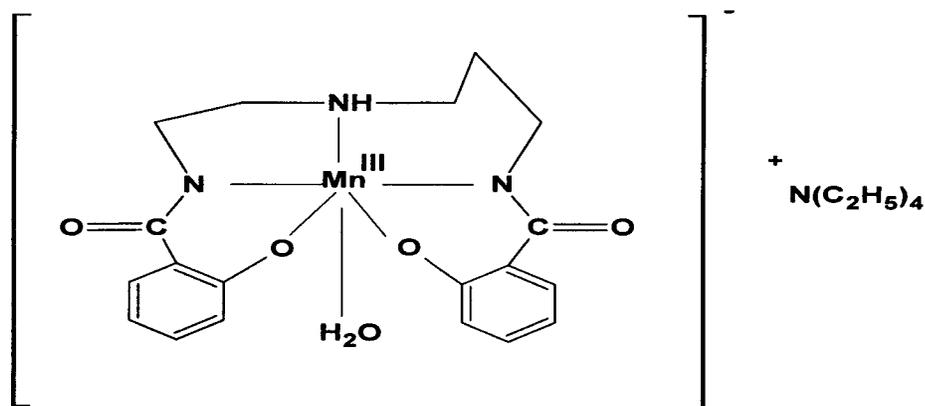


Figure 31

De plus, la prise en compte de la formation du complexe **2** et la valeur du degré d'oxydation du manganèse (+3), suggèrent la neutralisation d'une charge en excès, par l'entité $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ (cation tétraéthylammonium) existant dans le milieu réactionnel. En effet, la solubilité de ce complexe dans les solvants polaires ainsi que la valeur élevée de sa conductance molaire dans le DMSO confirment sa nature électrolyte. Une structure similaire a été déjà obtenue dans la littérature [36].

Les complexes **3** et **4** (Fig. 32) sont totalement différents des deux premiers, le motif structural est tétranucléaire incluant un ligand tétradenté L^3 ou L^4 et tétraanionique. Les spectres infrarouges montrent que chacun de ces ligands se coordine symétriquement avec les deux ions manganèses terminaux par l'intermédiaire de ses deux oxygènes phénolate et azotes amide qui sont eux même coordonnés à deux autres manganèses centraux par des ponts méthoxy.

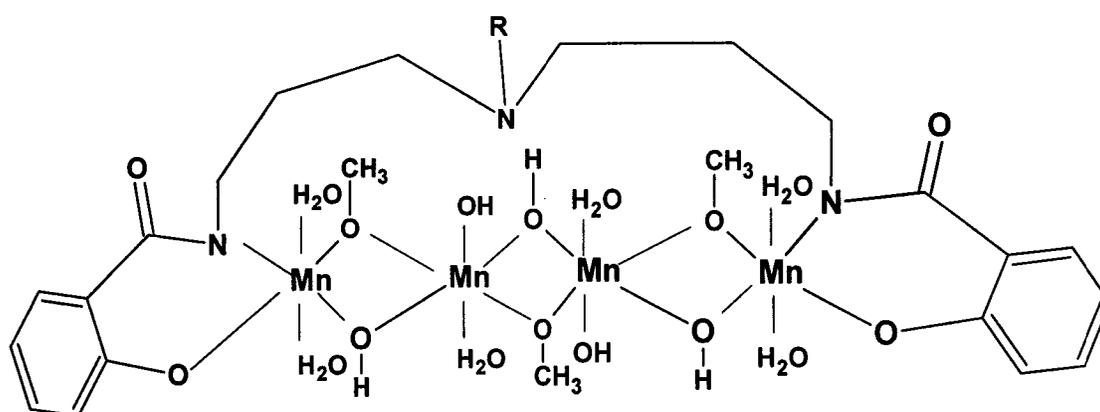


Figure 32

Complexe 3 (R=H)

Complexe 4 (R= CH₃)

L'octaèdre des deux ions manganèse terminaux est complété par deux molécules d'eau, tandis que celui, des deux ions manganèse centraux est complété par une molécule d'eau. La charge globale de ces deux derniers est neutralisée par l'apport de deux ions OH^- . Les faibles valeurs du moment magnétique effectif montrent l'existence d'une interaction spin-spin, en accord avec le pontage des manganèses. La structure octaédrique confirmée par les spectres électroniques implique l'existence des molécules d'eau pour compléter la sphère de coordination des ions manganèse(III) terminaux, de plus la prise en compte du degré d'oxydation des deux ions Mn^{III} centraux suggère la présence de deux ions OH^- .

II.2- Complexes de fer(III)

Cinq complexes de fer(III) **5–9**, dérivés des ligands $H_4L^1-H_4L^5$ ont été isolés et caractérisés. Ces complexes ont été synthétisés à température ambiante dans le méthanol selon un rapport stoechiométrique $Fe(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$ –ligand 1:1.

Tous les complexes de fer(III) sont stables à l'air, de couleur rouge-orange, ils sont caractérisés par un point de fusion élevé supérieur à $280^\circ C$, ce qui indique l'existence de structures stables.

Aucune valeur de conductivité molaire n'a pu être mesurée, ceci est dû à l'insolubilité ou la solubilité partielle dans les solvants organiques et dans le DMSO ou DMF.

Les analyses élémentaires (**Tableau 20**) indiquent que les complexes **5** $Fe_3(HL^1)_2(\mu-OCH_3)_2(ClO_4)(CH_3OH)$ et **6** $Fe_3(HL^2)_2(\mu-OH)_2(ClO_4)(H_2O) \cdot 10H_2O$ sont trinocléaires incluant deux ligands pour trois ions Fe^{III} , un anion perchlorate et trois molécules de méthanol liées au métal. Par contre, les complexes **7** $Fe_4(HL^3)_2(ClO_4)_2(\mu-OCH_3)_4(H_2O)_2 \cdot 8H_2O$ et **8** $Fe_4(HL^4)_2(ClO_4)_2(\mu-OCH_3)_4(H_2O)_2 \cdot 6H_2O$ sont tétranocléaires, comportant deux ligands pour quatre ions Fe^{III} , deux anions perchlorates et deux molécules d'eau liées au métal.

Le complexe **9** $Fe_3(L^5)(\mu-OCH_3)_4(ClO_4)(H_2O)_3 \cdot H_2O$ est trinocléaire comportant un ligand pour trois ions Fe^{III} , un anion perchlorate et trois molécules d'eau liées au métal. Ces complexes sont hydratés ou solvatés, possédant des ponts méthoxy dans le cas des complexes **7**, **8** et **9**.

Tableau 20: Résultats physiques et analytiques des complexes de Fe^{III} 5 – 9

Complexe	Couleur	F°C	% Calc % (Exp)					μ_{eff}	Λ^* Ohm ⁻¹ .cm ² .mol ⁻¹
			C	H	N	Fe	svt.		
5 Fe ₃ (HL ¹) ₂ (μ -OCH ₃) ₂ (ClO ₄)(CH ₃ OH)	Rouge- orange	>280	45,16 (45,63)	4,45 (4,47)	8,07 (8,69)	15,87 (15,27)	–	2,93	–
6 Fe ₃ (HL ²) ₂ (μ -OH) ₂ (ClO ₄)(H ₂ O).10H ₂ O	Rouge- orange	>280	37,79 (37,44)	5,34 (4,98)	6,66 (6,19)	13,57 (13,16)	14,80 (14,43)	3,4	–
7 Fe ₄ (HL ³) ₂ (ClO ₄) ₂ (μ -OCH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂ .8H ₂ O	Rouge- orange	>280	36,11 (36,04)	4,50 (4,16)	5,74 (5,53)	15,50 (15,27)	10 (9,8)	2,95	–
8 Fe ₄ (HL ⁴) ₂ (ClO ₄) ₂ (μ -OCH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂ .6H ₂ O	Rouge- orange	>280	37,96 (37,81)	4,70 (4,59)	5,77 (5,75)	15,80 (15,35)	7,25 (7,40)	2,86	–
9 Fe ₃ (L ⁵)(μ -OCH ₃) ₄ (ClO ₄)(H ₂ O) ₃ .H ₂ O	Rouge- orange	>280	34,84 (34,66)	4,87 (4,27)	6,77 (6,26)	20,22 (19,9)	2,17 (2,30)	2,7	–

Les différences de composition mises en évidence par analyse élémentaire, sont confirmées par les résultats de la spectrométrie infrarouge.

En effet les spectres IR des complexes de Fe^{III} **5–9** dans le KBr (**Tableau 21**) montrent un abaissement de valeurs de fréquence $\nu_{C=O}$ amide de 1610–1646 cm⁻¹ à 1605–1610 cm⁻¹ par rapport au spectre des ligands libres, ce qui indique la coordination de la fonction amide à l'ion Fe^{III} [2, 15, 16].

La modification des absorptions attribuables aux vibrations d'élongation O-H entre 3443–3446 cm⁻¹ à 3383–3450 cm⁻¹ et des absorptions attribuables aux vibrations de déformation ν_{C-O} entre 1236–1250 cm⁻¹ et entre 1370–1391 cm⁻¹ à 1248–1250 cm⁻¹ et à 1380–1384 cm⁻¹ sur les spectres des ligands libres par rapport à ceux des complexes, accompagnée de l'apparition de nouvelles bandes ν_{C-O} à 1539–1570 cm⁻¹ [5], ainsi que la disparition de la vibration de déformation δ_{OH} [8], présente auparavant sur le spectre des ligands libres entre 1216–1210 cm⁻¹, indique la coordination de la fonction phénolate à l'ion Fe^{III}.

L'abaissement des valeurs de fréquence des vibrations de déformation N–H amine et amide sur les spectres IR des complexes respectivement de 1585–1610 cm⁻¹ à 1578–1586 cm⁻¹ et de 1572–1601 cm⁻¹ à 1560–1575 cm⁻¹ par rapport aux spectres des ligands libres, traduit l'intervention de cette fonction dans la complexation.

L'apparition d'une bande d'absorption large et intense centrée à 598 cm⁻¹ [12,17,18,21,22] est caractéristique du mode vibration . L'observation d'une bande large et moyennement intense ν_{C-O} à 1036 cm⁻¹ dans les complexes **5**, **7–9** ainsi qu'une bande ν_{OH} à 1100 cm⁻¹ dans le complexe **6**, prouve l'existence du pont métoxy ou hydroxo [13, 15].

Les bandes d'absorption caractéristique des molécules de solvant H₂O liées au fer pour les complexes 6–9, ou les molécules de solvant CH₃OH liées au fer dans le complexe 5 apparaissent à 3337–3415 cm⁻¹ [37].

Les absorptions correspondant aux vibrations de déformation δ_{OH} des molécules d'eau non liées sont repérées par une bande large ν_{OH} à 3540–3552 cm⁻¹ ainsi que d'une bande d'absorption de faible fréquence à 1650 cm⁻¹ [5, 13, 23, 26]. L'étude analytique de la présence du solvant [27] dans les complexes 6–9 (Tableau 20) confirme ce résultat.

De nouvelles bandes d'absorption apparaissent à 1122 cm⁻¹ sur le spectre des complexes 5, 6 et 9 et à 1122 et 1030 cm⁻¹ sur le spectre des complexes 7 et 8, caractérisant l'existence d'un ion perchlorate monodenté dans le cas des complexes 5, 6 et 9 et de deux ions perchlorate monodentés dans le cas des complexes 7 et 8, à l'intérieur de la sphère de coordination du complexe [38–40].

Les absorptions correspondant aux vibrations de valence ν_{C=C} des cycles aromatiques des complexes 5–9 sont observées sous forme de deux bandes à 1444–1445 cm⁻¹ et à 1537–1540 cm⁻¹. Les absorptions correspondant aux vibrations de déformation de liaisons C–H de ces cycles sont situées à 758 et 762 cm⁻¹ [11, 26, 28] pour un noyau aromatique portant quatre atomes d'hydrogène adjacents [28].

La comparaison des spectres IR des ligands libres à ceux des complexes, met en évidence l'apparition de nouvelles bandes d'absorption à 445–450 cm⁻¹ et à 450–570 cm⁻¹, attribuées respectivement aux liaisons Fe–N [29], et Fe–O [29, 41].

Le spectre électronique des complexes de Fe^{III}, à l'état solide dans le nujol, (**Tableau 22**) présente trois bandes : la première bande à 245–250 nm est attribuée au transfert de charge L→Fe [42], la deuxième, une bande intense à 324-325 nm est caractéristique du mode Fe(III)-O-Fe(III) [41, 43, 44] et la troisième bande à 470-485 nm est attribuée au transfert de charge ClO₄ → Fe [42 a]. Ces bandes masquent toutes les transitions d–d mentionnées dans la littérature [42 a].

Tableau 21: Principales bandes d'absorption IR (cm^{-1})
des ligands $\text{H}_4\text{L}^1 - \text{H}_4\text{L}^4$ et complexe de Fe^{III} 5-9

		H_4L^1 (5)	H_4L^2 (6)	H_4L^3 (7)	H_4L^4 (8)	H_4L^5 (9)
ν_{OH}		3446 (3383)	3443 (3417)	3445 (3430)	3445 (3422)	3444 3450
$\nu_{\text{N-H}}$	Amine amide	3446,3222 (3200,3459)	3443,3180 (3450,3200)	3445,3220 (3450,3250)	3445,3250 (3450,3350)	3350,3220 (3450,3300)
Pont OH-O=C amide		1700-2050 2700-3100 (-)	1700-2045 2400-2857 (-)	1700-2050 2400-2857 (-)	1700-2050 2502-2870 (-)	1700-2050 2700-3100 (-)
$\nu_{\text{C=O}}$ amide		1646 (1605)	1610 (1608)	1613 (1606)	1614 (1608)	1613 (1610)
$\delta_{\text{N-H}}$	Amine Amide	1610,1601 (1578,1560)	1596,1572 (1583,1571)	1585,1580 (1583,1570)	1589,1582 (1583,1569)	1590,1585 (1586,1575)
$\delta_{\text{C=C}}$		1446,1492 (1448,1540)	1445,1500 (1445,1537)	1445,1490 (1445,1540)	1445,1539 (1448,1540)	1445,1496 (1444,1536)
$\nu_{\text{C-O}}$ (ϕ)		1242,1378 (1248,1384) (1539)	1237,1377 (1249,1384) (1560)	1237,1379 (1250,1384) (1505)	1236,1391 (1250,1384) (1570)	1250,1370 (1250,1380) (1560)
δ_{OH}		1211 (-)	1210 (-)	1210 (-)	1215 (-)	1216 (-)
$\nu_{\text{C-O}} (\bar{\text{O}}\text{CH}_3),$ ν_{OH}		- (1036)	- (1100)	- (1034)	- (1036)	- (1036)
$\nu_{\text{Fe-ClO}_4}$		- (1122)	- (1122)	- (1122,1030)	- (1122,1030)	- (1122)
ν		- (-)	- (-)	- (490)	- (492)	- (477)
$\nu_{\text{Fe-O}}$		- (568)	- (450)	- (564)	- (570)	- (567)
$\nu_{\text{Fe-N}}$		- (450)	- (440)	- (445)	- (445)	- (448)

Tableau 22: Bandes électroniques des complexes de Fe^{III} 5 – 9

Complexe	λ (nm)		
Fe ₃ (HL ¹) ₂ (μ-OCH ₃) ₂ (ClO ₄)(CH ₃ OH)	5	250	325
Fe ₃ (HL ²) ₂ (μ-OH) ₂ (ClO ₄)(H ₂ O).10H ₂ O	6	248	324
Fe ₄ (HL ³) ₂ (ClO ₄) ₂ (μ-OCH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂ .8H ₂ O	7	250	325
Fe ₄ (HL ⁴) ₂ (ClO ₄) ₂ (μ-OCH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂ .6H ₂ O	8	245	324
Fe ₃ (L ⁵)(μ-OCH ₃) ₄ (ClO ₄)(H ₂ O) ₃ .H ₂ O	9	245	320
			470
			470
			474
			475
			485

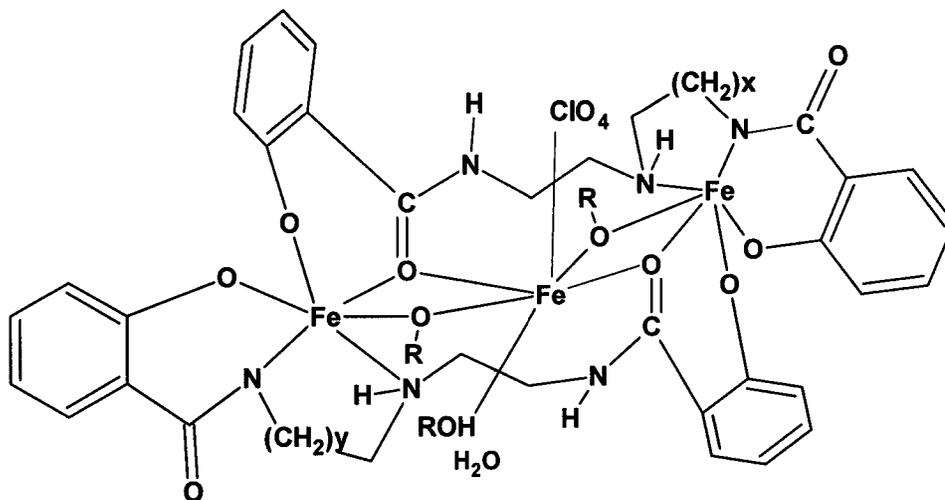
Les valeurs du moment magnétique effectif des complexes de Fe^{III} 5– 9 à T = 295K sont respectivement égales à 2,93 ; 3,4 ; 2,95 ; 2,86 et 2,7 B.M. Ces valeurs, supérieures à celles attendues pour un Fe^{III} en champ fort (S = ½), suggèrent un champ de ligands octaédrique faible (état haut-spin, S = 5/2) autour de l'ion Fe³⁺ [45]. La présence d'interactions spin-spin entre ions Fe^{III} dues à l'existence de ponts à l'intérieur des complexes [12, 41] pourrait expliquer que ces valeurs soient faibles.

L'étude comparative des résultats analytiques et spectroscopiques nous permet de faire des propositions structurales pour les complexes de Fe^{III}.

Le motif structural de base pour les complexes 5 Fe₃(HL¹)₂(μ-OCH₃)₂(ClO₄)(CH₃OH) et 6 Fe₃(HL²)₂(μ-OH)₂(ClO₄)(H₂O).10H₂O (Fig. 33) est trinucéaire avec une stoechiométrie Fe/L de 3/2. Le mode de chélation des ligands avec les ions ferriques terminaux se fait de la même façon que le dans le cas du complexe 1. Le ligand se coordine différemment avec les deux ions Fe^{III} terminaux, tridente avec l'un par l'intermédiaire d'un azote amine et amide et un oxygène phénolate et bidente avec l'autre par l'intermédiaire de deux oxygènes amide et phénolate. La formation de la sphère octaédrique de chaque ion Fe^{III} s'effectue par l'intermédiaire d'une coordination symétrique de deux ligands.

La formation de la sphère octaédrique de chaque ion Fe^{III} s'effectue par l'intermédiaire d'une coordination symétrique de deux ligands.

La chaîne carbonée suffisamment longue crée une cavité qui permet d'accueillir un troisième ion Fe^{III} central chélaté par deux azotes amide et ponté par deux oxygènes phénolate, ceci est confirmé par les bandes électroniques ainsi que par l'abaissement des valeurs du moment magnétique effectif des ions Fe^{III} du au couplage spin-spin. Les sites de coordination vacants du chaque ion Fe^{III} sont complétés par deux molécules de méthanol pour les ions Fe^{III} terminaux et par une molécule de méthanol pour l'ion Fe^{III} central. La charge globale de ce dernier est neutralisée par l'apport d'une entité ClO₄⁻.


Figure 33

Complexe 5, $X=Y=1$, $ROH=CH_3OH$ et $OR=^-OCH_3$.

Complexe 6, $X=Y=2$, $ROH=H_2O$ et $OR=^-OH$.

La coordination ligand-ions Fe^{III} terminaux des complexes 7 $Fe_4(HL^3)_2(ClO_4)_2(\mu-OCH_3)_4(H_2O)_2 \cdot 8H_2O$ et 8 $Fe_4(HL^4)_2(ClO_4)_2(\mu-OCH_3)_4(H_2O)_2 \cdot 6H_2O$ s'effectue de la même manière que celle des complexes 5 et 6. Les deux ligands HL^3 ou HL^4 sont reliés symétriquement par intervention de deux coordinations différentes, tridente avec un ion Fe^{III} et bidente avec le deuxième ion. La chaîne hydrocarbonée plus longue que celle des ligands H_4L^1 et H_4L^2 permet l'insertion de deux ions Fe^{III} centraux. Ces derniers se coordinent symétriquement avec les ions Fe^{III} terminaux par l'intermédiaire de deux ponts oxygènes phénolate et quatre ponts méthoxy. La charge globale de chaque ion Fe^{III} central est neutralisée par l'apport d'une entité ClO_4^- .

Nous proposons ainsi pour les complexes 7 et 8 (Fig. 34) la structure suivante:

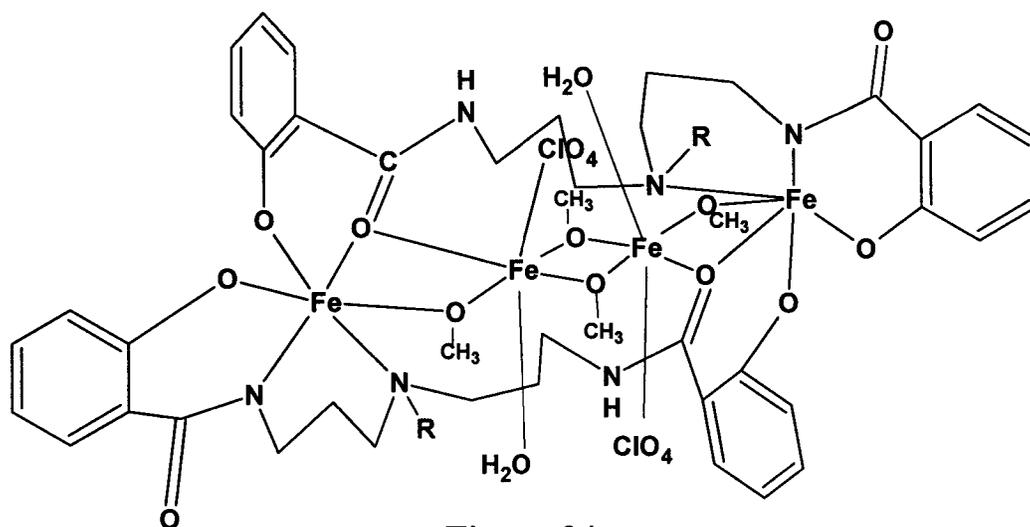


Figure 34

La structure du complexe de Fe^{III} $9 \text{Fe}_3(\text{L}^5)(\mu\text{-OCH}_3)_4(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est différente des autres. Le motif structural est trinucéaire faisant intervenir un ligand hexadenté et tétraanionique. La chaîne hydrocarbonée du ligand permet l'insertion de trois ions Fe^{III} . Ainsi, le ligand répartit six atomes donneurs, oxygènes phénolate, azotes amide et azotes amine autour des deux ions Fe^{III} terminaux. La présence d'interactions spin-spin entre ions Fe^{III} dues à l'existence de ponts méthoxy intramoléculaires pourrait expliquer la faible valeur du moment magnétique effectif. Nous proposons le schéma (Fig. 35) suivant:

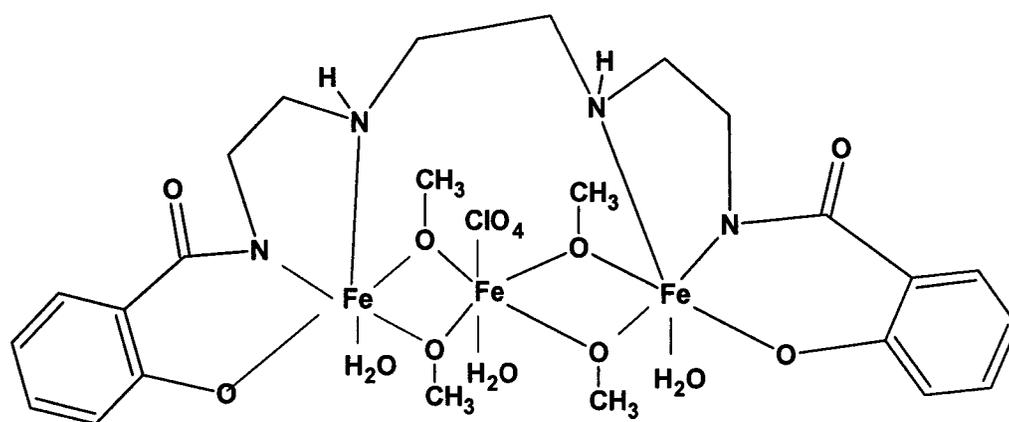


Figure 35

II.3- Complexes de cobalt(III)

Quatre complexes de cobalt(III) **10–13**, dérivés des ligands $H_4L^1-H_4L^3$ et H_4L^5 ont été isolés et caractérisés. Ces complexes ont été préparés à partir d'un mélange équimolaire de $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ avec les différents ligands cités auparavant, sous agitation à température ambiante.

Tous les complexes de cobalt(III) sont stables à l'air, de point de fusion élevé supérieur à $280^\circ C$, ce qui explique l'existence de liaisons covalentes fortes. Les complexes **10** et **11** sont de couleur vert pale, tandis que les complexes **12** et **13** sont verts bouteille.

A l'exception du complexe **10** qui est soluble dans le DMSO, tous les complexes de Co^{III} sont insolubles ou partiellement solubles dans la majorité des solvants organiques même dans le DMSO et le DMF, ce qui nous a empêché de mesurer leurs conductance molaire. La faible valeur de la conductance molaire pour le complexe **10** de Co^{III} dérivé de H_4L^1 ($5,48 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$), montre son caractère non électrolyte [14].

Les analyses élémentaires (**Tableau 23**) indiquent que les complexes de cobalt(III) **10** $\{Co(HL^1)(CH_3OH)\}_2$, **11** $\{Co(HL^2)(CH_3OH)\}_2$ et **13** $\{Co(HL^5)(H_2O)\}_2 \cdot H_2O \cdot CH_3OH$ sont dinucléaires, comportant un ligand pour un ion cobalt, deux molécules de méthanol liée chacune à un ion Co^{III} pour les complexes **10** et **11** et deux molécules d'eau liée chacune à un ion Co^{III} pour le complexe **13**, ainsi qu'une hydratation et une solvatisation pour le complexe **13**. Le complexe **12** $Co_3(L^3)(\mu-OH)_4(OH)(H_2O)_4 \cdot 5H_2O$ est trinuéaire, renfermant un ligand pour trois ions cobalt, quatre ponts hydroxo, cinq molécules d'eau liées aux ions Co^{III} et une hydratation par cinq molécules d'eau.

Tableau 23 : Résultats physiques et analytiques des complexes de Co^{III} 10 – 13

Complexe	Couleur	F°C	% Calc % (Exp)				μ_{eff} B.M	Λ^* $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
			C	H	N	Co		
10 $\{\text{Co}(\text{HL})(\text{CH}_3\text{OH})\}_2$	Vert pale	>280	53 (53,14)	5,14 (5,32)	9,84 (10,4)	13,66 (13,76)	4,20	5,48
11 $\{\text{Co}(\text{HL}^2)(\text{CH}_3\text{OH})\}_2$	Vert pale	>280	55,22 (55,65)	4,88 (5,12)	10,17 (10,48)	14,25 (14,08)	4,50	–
12 $\text{Co}_3(\text{L}^3)(\mu\text{-OH})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Vert bouteille	>280	30,35 (30,20)	5,60 (5,50)	5,31 (4,91)	22,34 (22)	11,37 (11,52)	–
13 $\{\text{Co}(\text{HL}^5)(\text{H}_2\text{O})\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	Vert bouteille	>280	50,73 (50,92)	5,81 (5,63)	11,54 (11,40)	12,14 (12,0)	5,15 (5,50)	–

* DMSO,
svt: solvant

Les compositions mises en évidence par analyse élémentaire sont confirmées par spectroscopie infrarouge. En effet, les spectres IR apportent des informations sur la nature des sites de coordination.

La coordination de la fonction amide au cobalt(III) est mise en évidence par un abaissement des valeurs de fréquences $\nu_{C=O}$ amide (**Tableau 24**) dans le spectre des complexes avec une différence de fréquence $\Delta\nu_{C=O}$ (7– 34) cm^{-1} par rapport à celles des spectres des ligands libres.

La modification des absorptions attribuables aux vibrations d'élongation OH entre 3400 et 3500 cm^{-1} sur le spectre des complexes est probablement liée à la déprotonation de la fonction phénol. L'augmentation des valeurs de fréquence ν_{C-O} (phényle) de 11-27 cm^{-1} , accompagnée de l'apparition de nouvelles bandes d'absorption entre 1558 et 1568 cm^{-1} ainsi que la disparition de la bande d'absorption δ_{OH} phénolique sur le spectre des complexes confirme bien la coordination de la fonction phénolate à l'ion cobalt(III).

L'abaissement des valeurs de fréquence δ_{N-H} amide et amine dans les complexes **10–13** par rapport à ceux des ligands libres respectivement de 12 à 33 cm^{-1} et de 4 à 15 cm^{-1} met en évidence leur coordination aux centres métalliques.

Le spectre IR des complexes **10–13** montre l'existence de molécules de solvant coordonnées au cobalt(III). La bande d'absorption associée aux vibrations d'élongation ν_{OH} des molécules de méthanol et H_2O liées est observée à 3400- 3415 cm^{-1} sur le spectre des complexes **12** et **13** [37]. La bande d'absorption associée aux vibrations d'élongation ν_{C-O} des molécules de méthanol liées est observée sur le spectre des complexes **10** et **11** entre 1020 et 1028 cm^{-1} [13].

La bande observée dans la région 559-590 cm^{-1} relative à la vibration ν  caractérise l'existence du pont hydroxo [12, 17, 18, 21, 22] dans le complexe 12. L'apparition de la bande d'absorption δ_{OH} à 1100 cm^{-1} [13, 15, 23-25] confirme son existence.

Les complexes 12 et 13 précipitent avec une molécule d'eau et / ou une molécule de méthanol. L'existence de ces molécules de solvant à l'extérieur de la sphère de coordination est déterminée par la méthode de perte de masse [27].

Le cycle aromatique est caractérisé par la présence de deux bandes d'absorption $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ à 1440-1450 cm^{-1} et à 1524-1540 cm^{-1} . Les vibrations de déformation des liaisons C-H de ces cycles sont situées entre 740 et 760 cm^{-1} pour un noyau aromatique disubstitué [28].

L'apparition de nouvelles bandes d'absorption entre 474 et 498 cm^{-1} et entre 390 et 450 cm^{-1} peut être attribuée à l'établissement des différentes liaisons métal-ligand, Co-O et Co-N [29].

Les spectres électroniques des complexes de cobalt(III) 10- 13 dans le nujol anhydre (Tableau 25) présentent quatre bandes dans les régions 260-274 nm, 345-375 nm, 450-465 nm et 620-640 nm. La première est due à une transition intra-ligand [46, 47], les deux bandes suivantes sont attribuées respectivement aux transitions ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ et ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ [48]. La dernière bande est attribuée à la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{2g}$ caractéristique d'une transition d-d autour de l'ion Co^{III} [49].

Tableau 24: Principales bandes d'absorption IR (cm^{-1})
des ligands $\text{H}_4\text{L}^1 - \text{H}_4\text{L}^4$ et complexes de Co^{III} 10–13

		H_4L^1 (10)	H_4L^2 (11)	H_4L^3 (12)	H_4L^4 (13)
ν_{OH}		3446 (3439)	3443 (3430)	3445 (3422)	3440 (3422)
$\nu_{\text{N-H}}$	Amine, Amide	3460,3222 (3440,3269)	3300,3180 (3450,3202)	3450,3220 (3500,3350)	3350,3220 (3450,3320)
Massif		1700–2050 2700–3100 (–)	1700–2045 2400–2857 (–)	1700–2050 2400–2857 (–)	1700–2050 2700–3100 (–)
$\nu_{\text{C=O}}$ amide		1646 (1612)	1616 (1609)	1613 (1606)	1610 (1596)
$\delta_{\text{N-H}}$	Amine, Amide	1610,1601 (1595,1568)	1596,1572 (1590,1568)	1585,1580 (1600,1570)	1590,1580 (1586,1566)
$\nu_{\text{C=C}}$		1446,1492 (1440,1524)	1445,1500 (1445,1522)	1445,1490 (1450,1540)	1445,1496 (1446,1524)
$\nu_{\text{C-O}} (\phi)$		1242,1379 (1253,1471) (1568)	1237,1353 (1264,1384) (1558)	1237,1379 (1251,1468) (1580)	1237,1372 (1262,1397) (1566)
$\delta_{\text{O-H}} (\phi)$		1211 (–)	1210 (–)	1210 (–)	1216 (–)
$\nu_{\text{C-O}}$ CH_3OH lié		– (1028)	– (1020)	– (–)	– (–)
ν		– (–)	– (–)	– (592)	– (–)
$\nu_{\text{O-H}}$ Pont		– (–)	– (–)	– (1100)	– (–)
$\nu_{\text{Co-O}}$		498,476	494,478	480,474	484,475
$\nu_{\text{Co-N}}$		450,392	448,390	440,410	442,385

Tableau 25 : Bandes électroniques des complexes de Co^{III} 10 – 13

Complexe	λ (nm)			
	270	345	450	625
10 $\{\text{Co}(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})\}_2$	270	345	450	625
11 $\{\text{Co}(\text{HL}^2)(\text{CH}_3\text{OH})\}_2$	265	375	460	640
12 $\text{Co}_3(\text{L}^3)(\mu\text{-OH})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	260	345	465	620
13 $\{\text{Co}(\text{HL}^5)(\text{H}_2\text{O})\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	274	350	465	625

Les valeurs du moment magnétique (**Tableau 23**) pour les complexes de cobalt(III) **10**, **11** et **13** à T=296 K se trouvant dans l'intervalle 4,2–4,88 B.M suggèrent un environnement de ligands octaédrique à champ fort autour de l'ion Co^{III} [30]. La faible valeur du moment magnétique effectif du complexe **12** est due probablement au couplage spin-spin résultant de l'interaction entre les ions Co^{III} par l'intermédiaire des ponts hydroxo [50].

L'étude comparative des résultats analytiques et spectroscopiques des complexes de cobalt(III) **10–13** avec ceux de manganèse(III) **1–4** montre une certaine analogie concernant la structure moléculaire.

Les complexes de cobalt(III) **10** $\{\text{Co}(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})\}_2$, **11** $\{\text{Co}(\text{HL}^2)(\text{CH}_3\text{OH})\}_2$ et **13** $\{\text{Co}(\text{HL}^5)(\text{H}_2\text{O})\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ont des structures similaires à celle de la structure cristalline du complexe **1** de manganèse(III) dérivé de H_4L^1 et se coordinent de la même façon avec les ions Co^{III} terminaux. Le motif structural de base est dinucléaire formé par le ligand HL^1 , HL^2 ou HL^5 . Les deux ions Co^{III} sont situés dans un environnement octaédrique, coordonnés chacun différemment avec les deux ligands. Tridente par un ligand par l'intermédiaire des deux azotes amide et amine et de l'oxygène phénolate et bidente par le deuxième ligand par l'intermédiaire des deux oxygènes amide et phénolate. Ces deux ligands se coordinent symétriquement pour former une structure dimère. Les résultats des mesures de susceptibilité magnétique éliminent toute interaction spin-spin entre les deux ions Co^{III} , ceci est probablement dû à la distance qui les sépare. La sphère de coordination de chaque ion Co^{III} est complétée par une molécule de méthanol dans le cas des complexes **10** et **11** et par une molécule d'eau dans le cas du complexe **13**. Sur la base de ces résultats, nous proposons pour les complexes **10**, **11** et **13** la structure générale suivante (**Fig. 36**).

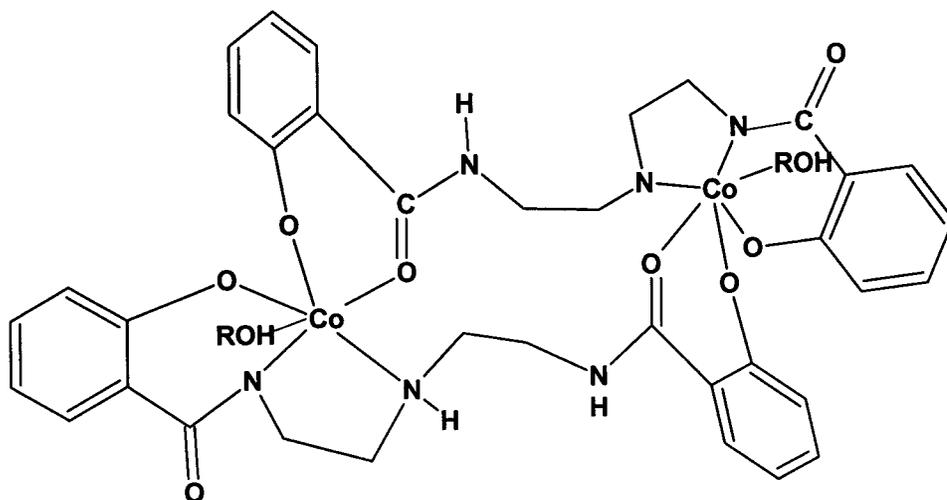


Figure 36

Complexe **10** et **11**: ROH= CH₃OH et HL¹ ou H₄L², complexe **13**, ROH=H₂O et HL⁵.

Quant au complexe **12** Co₃(L³)(μ-OH)₄(OH)(H₂O)₄ · 5H₂O, il possède une structure moléculaire différente. Le motif structural de base de ce complexe est constitué par une entité trinuécléaire comportant un ligand pentadenté H₂L³, qui se coordine aux les deux ions Co^{III} terminaux par ses deux oxygènes phénolate et deux azotes amide et à l'ion Co^{III} central par l'azote amine. Les trois ions Co^{III} sont pontés par quatre anions hydroxo. La sphère de coordination des trois ions Co^{III} est complétée par deux molécules d'eau pour les ions Co^{III} terminaux et par une molécule d'eau pour l'ion Co^{III} central. En conséquence, nous proposons pour ce complexe (**Fig. 37**), la structure suivante:

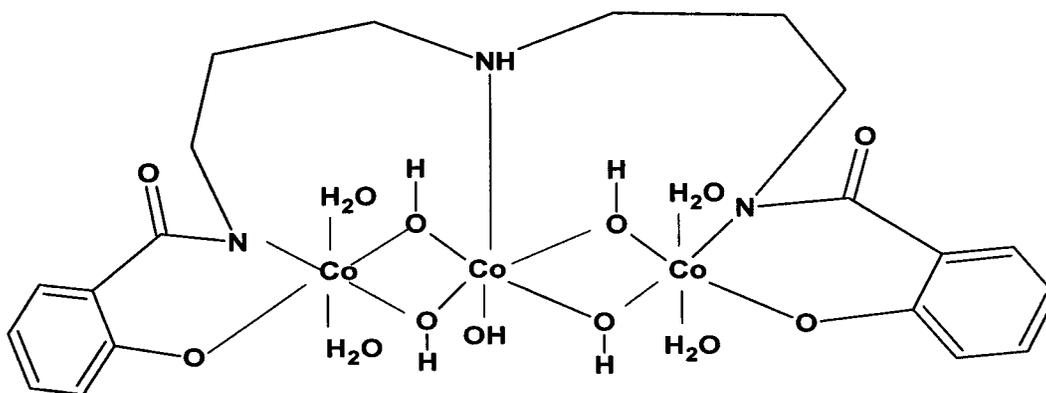


Figure 37

II.4- Complexes de Nickel

Cette série est composée de six complexes **14–19**, dérivés des ligands $H_4L^1-H_4L^5$. Ces complexes ont été préparés à partir d'un mélange équimolaire de $Ni (Ac)_2 \cdot 4H_2O$ avec les différents ligands cités auparavant, sous agitation à température ambiante. Les complexes **16** et **18** précipitent dans le milieu réactionnel, tandis que les autres **14, 15, 17** et **19** sont obtenus après addition de quelques gouttes d'eau au filtrat.

Tous les complexes solides isolés sont stables à l'air, de couleur beige pour **14, 15, 17** et **19** et de couleur verte pour **16** et **18**, de point de fusion élevé supérieur à $280^\circ C$ et sont peu solubles ou insolubles dans la majorité des solvants organiques ainsi que dans le DMSO et dans le DMF, ce qui nous a empêché de mesurer la conductance molaire.

Les analyses élémentaires (**Tableau 26**) indiquent que les complexes **14** $\{Ni_2(H_2L^1)(\mu-OH)_2\}_2 \cdot CH_3OH \cdot H_2O$, **15** $\{Ni_2(H_2L^2)(\mu-OH)_2\}_2 \cdot 4H_2O$, **17** $\{Ni_2(H_2L^3)(\mu-OH)_2\}_2$ et **19** $\{Ni_2(H_2L^5)(\mu-OH)_2\}_2 \cdot CH_3OH \cdot 5H_2O$ sont tétranucléaires et incluent deux ligands pour quatre ions Nickel et quatre ponts hydroxo, tandis que les complexes **16** $Ni_3(H_2L^3)(\mu-OCH_3)_2(\mu-OH)_2(H_2O)_6$, et **18** $Ni_3(H_2L^4)(\mu-OCH_3)_2(\mu-OH)_2(H_2O)_6 \cdot 8H_2O$ sont trinucéaires, incluant chacun un ligand pour trois ions nickel(II), deux ponts hydroxo, deux ponts méthoxy et six molécules d'eau liées aux ions Ni^{II} .

Ces différences de composition mises en évidence par analyse élémentaire sont confirmées par spectroscopie infrarouge.

Tableau 26: Résultats physiques et analytiques des complexes de Ni^{II} 14 – 19

Complexe	Couleur	F°C	% Calc % (Exp)				μ ^{eff} B.M	Λ [*] Ohm ⁻¹ .cm ² .mol ⁻¹
			C	H	N	Ni		
14 {Ni ₂ (H ₂ L ¹)(μ-OH) ₂ } ₂ .CH ₃ OH.H ₂ O	Beige	>280	42,9 (42,77)	4,67 (4,70)	8,11 (8,19)	22,68 (22,50)	4,82 (4,79)	-
15 {Ni ₂ (H ₂ L ²)(μ-OH) ₂ } ₂ .4H ₂ O	Beige	>280	42,04 (41,95)	5,00 (4,87)	7,74 (7,75)	21,63 (21,80)	6,63 (6,50)	-
16 Ni ₃ (H ₂ L ³)(μ-OCH ₃) ₂ (μ-OH) ₂ (H ₂ O) ₆	Vert	>280	35,25 (35,28)	5,78 (5,65)	5,60 (5,20)	23,49 (23,57)	-	2,7
17 {Ni ₂ (H ₂ L ³)(μ-OH) ₂ } ₂	Beige	>280	46,12 (46,15)	4,84 (4,86)	8,07 (7,79)	22,54 (22,30)	-	-
18 Ni ₃ (H ₂ L ⁴)(μ-OCH ₃) ₂ (μ-OH) ₂ (H ₂ O) ₆ .8H ₂ O	Vert	>280	30,43 (30)	6,77 (6,07)	4,63 (4,97)	19,40 (19,80)	15,8 (15,6)	2,8
19 {Ni ₂ (H ₂ L ⁵)(μ-OH) ₂ } ₂ .CH ₃ OH.5H ₂ O	Beige	>280	41,25 (41,20)	5,57 (5,48)	8,83 (8,27)	19,67 (19,4)	4,18 (4,08)	-

svt: solvant

Le spectre infrarouge des complexes de nickel(II) (**Tableau 27**) montre un déplacement des valeurs de fréquence relative aux bandes d'absorption $\nu_{C=O}$ amide de 1610–1646 cm^{-1} à 1600–1612 cm^{-1} . Ces abaissements de fréquence indiquent l'intervention des oxygènes amide dans la coordination dans le cas des complexes **14**, **15**, **17** et **19** ou / et dans des ponts hydrogène intermoléculaires dans le cas des complexes **16** et **18**.

Les absorptions caractéristiques de la fonction phénol sont repérées sur le spectre des ligands par une bande large et moyennement intense ν_{C-O} situées entre 1236-1242 cm^{-1} et entre 1371-1378 cm^{-1} . Ces valeurs de fréquences sont déplacées respectivement à 1239-1249 cm^{-1} et à 1380-1410 cm^{-1} sur le spectre des complexes. Cet abaissement dans les valeurs de fréquences ainsi que la disparition de la bande δ_{OH} phénolique sur le spectre des complexes indique la coordination des groupements phénolate à l'ion Ni^{II} .

Dans la région des hautes fréquences, la disparition du massif large entre 2700–3100 cm^{-1} et 1700–2050 cm^{-1} attribué dans le spectre des ligands libres à l'existence du pont hydrogène $\text{HO}(\text{phénolique}) \cdots \text{O}=\text{C}(\text{amide})$ est une preuve supplémentaire de la déprotonation de l'oxygène phénolique et de sa coordination à l'ion Ni^{II} .

La coordination des azotes amide dans le cas des complexes **14**, **15**, **17** et **19** et amine dans le cas des complexes **16** et **18** est exprimée aussi par un abaissement des valeurs de fréquence δ_{NH} respectivement de 4–32 cm^{-1} et de 5–29 cm^{-1} .

Des bandes d'absorption larges et intenses dans le domaine 559–590 cm^{-1} , sont caractéristiques de la présence du pont  [12, 17, 18, 21, 22] dans les complexes de Nickel. L'existence du pont méthoxy dans le spectre des

complexes **16**, et **18** est confirmée par la présence d'une bande ν_{C-O} (δ_{CH_3}) à 1032-1036 cm^{-1} [13], tandis que l'existence du pont hydroxo est repérée par une bande large et intense à 1100 cm^{-1} [13, 15, 23-25].

Les complexes **15**, **18** et **19** précipitent avec des molécules H_2O et/ ou avec des molécules de méthanol. La présence d'eau à l'extérieur de la sphère de coordination du Nickel est confirmée par l'observation d'une bande large et intense située respectivement à ~ 3421 , 3406 et 3422 cm^{-1} ainsi qu'une bande fine et de faible fréquence à 1650 cm^{-1} [5, 13, 23, 26]. Pour le méthanol, la bande d'absorption de déformation δ_{C-O} correspondante apparaît à 1038 cm^{-1} . Les bandes d'absorptions relatives aux molécules d'eau liées apparaissent sur le spectre des complexes **16** et **18** respectivement à 3334 et 3400 cm^{-1} [12, 26].

Le cycle aromatique est identifié par la présence des absorptions de valence caractéristiques des liaisons C=C entre 1444–1445 et entre 1539–1521 cm^{-1} . Les absorptions caractéristiques des liaisons C–H aromatiques et aliphatiques sont situées respectivement à 3050 et 2900 cm^{-1} .

Par comparaison des spectres des ligands libres et de ceux des complexes, nous avons mis en évidence de nouvelles bandes d'absorptions entre 390–435 cm^{-1} , et 475–515 cm^{-1} que nous avons attribuées respectivement à l'établissement des liaisons Ni–N [51] et Ni–O [52].

Le spectre électronique des complexes de Ni^{II} **14**, **15**, **17** et **19** dans le nujol anhydre (Tableau 28) présente quatre bandes à 235–240 nm, à ~ 340 nm, à 454–470 nm et à 510–550 nm attribuées par comparaison avec la littérature à une géométrie plan carré autour de l'ion Ni^{II} [53]. La bande à 340 nm est caractéristique du diamagnétisme [53] de ces complexes. Le spectre électronique des complexes de nickel(II) **16** et **18** présente quatre bandes à

Tableau 27: Principales bandes d'absorption IR (cm^{-1})
des ligands $\text{H}_4\text{L}^1 - \text{H}_4\text{L}^5$ et complexe de Ni^{II} 14-19

Ligand (complexe)		H_4L^1 (14)	H_4L^2 (15)	H_4L^3 (16)	H_4L^4 (18)	H_4L^5 (9)
ν_{OH}		3446 (3370)	3443 (3421)	3445 (3334)	3445 (3406)	3444 (3422)
$\nu_{\text{N-H}}$	Amine amide	3460,3222 (3400,3300)	3300,3180 (4450,3200)	3450,3220 (3400,3334)	3203,3180 (3450,3300)	3350,3220 (3450,3300)
Massif Pont OH...OC		1700-2050 2700-3100 (-)	1700-2045 2400-2857 (-)	1700-2050 2400-2857 (-)	1700-2050 2502-2870 (-)	1700-2050 2700-3100 (-)
$\nu_{\text{C=O}}$ amide		1646 (1612)	1616 (1611)	1619 (1612)	1614 (1600)	1610 (1600)
$\delta_{\text{N-H}}$	Amine, amide	1610,1601 (1581,1569)	1596,1572 (1580,1568)	1585,1580 (1580,1558)	1589,1582 (1585,1565)	1590,1580 (1580,1568)
$\nu_{\text{C=C}}$		1446,1444 (1445,1535)	1445,1500 (1446,1540)	1445,1490 (1444,1539)	1445,1539 (1441,1539)	1445,1496 (1448,1521)
$\nu_{\text{C-O}} (\phi)$		1242,1378 (1249,1397) (1470)	1237,1377 (1243,1380) (1466)	1237,1379 (1243,1380) (1539)	1236,1371 (1239,1410) (1471)	1237,1372 (1246,1395) (1468)
$\delta_{\text{OH}} (\phi)$		1211 (-)	1210 (-)	1210 (-)	1215 (-)	1216 (-)
$\nu_{\text{C-O}} (\bar{\text{OCH}}_3)$		- (1038)	- (-)	- (1034)	- (1035)	- (1036)
$\nu_{\text{OH}} (\text{pont})$		- (1100)	- (1100)	- (1100)	- (1100)	- (1100)
ν 		- (564)	- (559)	- (560)	- (590)	- (588)
$\nu_{\text{Ni-O}}$		- (515)	- (500)	- (480)	- (506)	- (475)
$\nu_{\text{Ni-N}}$		- (406)	- (408)	- (410)	- (435)	- (390)

Tableau 28: Bandes électroniques des complexes de Ni^{II} 14 – 19

Complexe	λ (nm)			
14 $\{\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\mu\text{-OH})_2\}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	235	340	454	550
15 $\{\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^2)(\mu\text{-OH})_2\}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	240	340	456	540
16 $\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{L}^3)(\mu\text{-OCH}_3)_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})$	240	335	500	650
17 $\{\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^3)(\mu\text{-OH})_2\}_2$	238	340	454	510
18 $\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{L}^4)(\mu\text{-OCH}_3)_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	240	334	500	650
19 $\{\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^5)(\mu\text{-OH})_2\}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	235	340	470	550

~ 240, ~ 334–335, ~ 500 et 650 nm attribuées à un environnement de ligands octaédrique à champ faible autour de l'ion Ni^{II} [54].

Les complexes **14**, **15**, **17** et **19** sont beiges et diamagnétiques, tandis que les complexes **16** et **18** sont verts, avec un moment magnétique effectif se trouvant dans l'intervalle 2,7–2,8 B.M, caractéristique d'une structure octaédrique autour de l'ion Ni^{II} [55, 56].

Par comparaison des résultats analytiques et spectroscopiques, nous pouvons tirer les conclusions suivantes pour les structures de ces complexes.

Les complexes **14**, **15**, **17** et **19** sont beiges, cette couleur caractéristique d'une structure plane est confirmée par les bandes électroniques déjà citées et par leur diamagnétisme. Le motif structural de base pour ces complexes est tétranucléaire formé par deux ligands tétradentés et dianioniques. Les résultats IR montrent que chacun des deux ligands se coordine de façon bidente avec chacun des deux ions Ni^{II} en répartissant ses sites donneurs, un oxygène phénolate et un oxygène amide autour de ces ions. Les deux ligands ainsi formés sont coordonnés symétriquement par l'intermédiaire de quatre ponts hydroxo. Nous proposons pour cela, la structure générale (selon le ligand H_2L^1 - H_2L^3 et H_2L^5) suivante (Fig. 38).

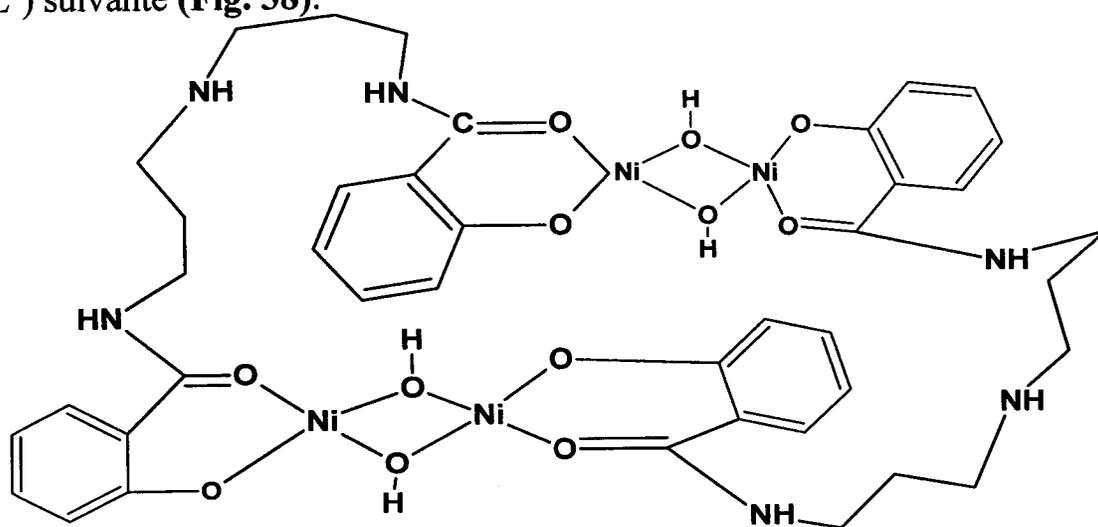


Figure 38

Les complexes **16** et **18** sont verts, couleur caractéristique des complexes octaédriques de nickel(II) [42b]. Le motif structural de base pour ces complexes est trinucéaire, comportant un ligand H_2L^3 ou H_2L^4 tétradenté. Chaque ligand se coordine symétriquement aux deux ions Ni^{II} terminaux par l'intermédiaire des oxygènes phénolate et azotes amide. Ces deux ions Ni^{II} terminaux sont coordonnés à un ion Ni^{II} central par l'intermédiaire de deux ponts méthoxy et deux ponts hydroxo. La forte interaction spin-spin entre ces deux ions est confirmée par les faibles valeurs du moment magnétique effectif. La sphère octaédrique de coordination de ces ions Ni^{II} est complétée par deux molécules d'eau. Nous proposons dans la (Fig. 39) la structure suivante:

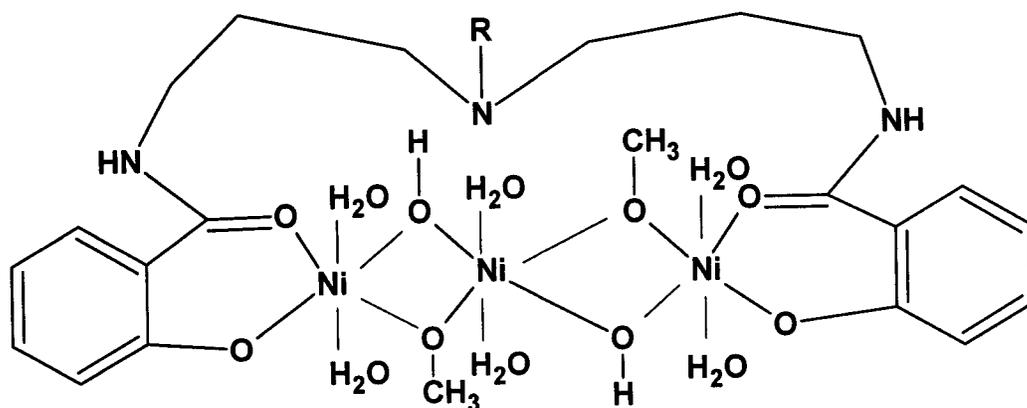


Figure 39

Complexe **16** : R= H, complexe **18** : R= CH₃

II.5- Complexes de cuivre(II)

Cinq complexes de Cu^{II} **20–24**, dérivés de H_4L^1 - H_4L^5 ont été isolés et caractérisés. La synthèse de ces derniers à l'exception du complexe **23**, a été réalisée à température ambiante à partir d'un mélange équimolaire des ligands et d'acétate de cuivre monohydraté $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. L'addition de H_2O après évaporation du solvant, conduit à la précipitation de ces complexes. Par contre l'isolation du complexe **23** a nécessité un chauffage d'une heure.

Tous les complexes de cuivre sont stables à l'air et possèdent un point de fusion élevé supérieure à 280°C , ce qui traduit l'existence de liaisons de coordination fortes.

Aucune valeur de conductivité molaire n'a pu être mesurée sauf pour le complexe **23**, ceci est dû à l'insolubilité ou la solubilité partielle de ces complexes dans les solvants organiques et même dans le DMSO et le DMF. La faible valeur de conductance molaire $19 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ pour le complexe **23** montre son caractère non électrolyte [57].

Les analyses élémentaires (**Tableau 29**) indiquent que les complexes **20** $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^1)\}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, **21** $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)\}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **22** $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^3)\}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et **24** $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^5)\}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sont dinucléaires incluant deux ligands pour deux ions Cu^{II} , tandis que le complexe **23** $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)(\mu\text{-OCH}_3)_2]_2$ est tétranucléaire contenant deux ligands et quatre ponts méthoxy pour quatre ions Cu^{II} .

Tableau 29: Résultats physiques et analytiques des complexes de Cu^{II} 20 – 24

Complexe	Couleur	F°C	% Calc % (Exp)					μ _{eff} B.M	Λ [*] Ohm ⁻¹ cm ² .mol ⁻¹
			C	H	N	Cu	svt.		
{Cu(H ₂ L ¹) ₂ .CH ₃ OH	Beige	>280	52,79 (52,69)	5,03 (4,84)	9,98 (9,82)	15,1 (14,90)	3,8 (3,4)	1,92	–
{Cu(H ₂ L ²) ₂ .2 H ₂ O	Beige	>280	52,23 (52,17)	5,31 (5,17)	9,62 (9,52)	14,03 (14)	4,11 (4,22)	1,88	–
{Cu(H ₂ L ³) ₂ .3 H ₂ O	Beige	>280	52,22 (51,92)	5,70 (5,48)	9,14 (9,12)	13,81 (13,78)	5,8 (6,02)	1,80	–
[Cu ₂ (H ₂ L ⁴) (μ-OCH ₃) ₂ l ₂	Vert menthe	>280	48,2 (47,9)	5,5 (5,2)	7,3 (7,1)	22,2 (22,1)	–	0,3	19
{Cu(H ₂ L ⁵) ₂ .2 H ₂ O	Beige	>280	51,5 (51,5)	5,62 (5,41)	11,02 (10,69)	13,64 (13,84)	3,73 (3,6)	2,11	–

svt: solvant

Ces différences de composition mises en évidence par analyse élémentaire sont confirmées par spectroscopie infrarouge.

En effet le spectre IR des complexes **20–24** montre un abaissement des valeurs de fréquence correspondant à $\nu_{C=O}$ amide de 11 à 16 cm^{-1} (**Tableau 30**) qui traduit l'intervention de l'oxygène amide dans la complexation.

Les modifications des valeurs de fréquence correspondant à ν_{C-O} phénolique de 1237-1242 cm^{-1} à 1242-1250 cm^{-1} et de 1258-1372 cm^{-1} à 1332-1391 cm^{-1} sur le spectre IR des complexes, suggère la coordination de l'oxygène phénolate à l'ion cuivre(II). La disparition du massif large entre 2700 et 3100 cm^{-1} et entre 1700 et 2050 cm^{-1} , attribué sur le spectre des ligands libres à la liaison hydrogène OH(phénol)⋯O=C(amide), est une preuve supplémentaire de la coordination de l'oxygène phénolate à l'ion cuivre(II).

Le degré d'oxydation du cuivre(II) suggère sa coordination avec les oxygènes phénolate et amide et par suite élimine la participation des azotes amide et amine dans la complexation.

Tous les complexes de cuivre sauf le **23**, contiennent des molécules de solvant à l'extérieur de la sphère de coordination, ceci est traduit par la présence d'une bande d'absorption de valence ν_{OH} de méthanol et de H_2O dans le domaine 3400–3450 cm^{-1} , ainsi que celle de $\nu_{C-O}(\text{CH}_3\text{OH})$ à 1038 cm^{-1} et d'une bande d'absorption de déformation δ_{OH} libre à 1650 cm^{-1} [5, 13, 23, 26].

La présence du pont méthoxy  est mise en évidence sur le spectre du complexe **23** par une bande d'absorption large et intense centrée à 550 cm^{-1} [12, 17, 18, 21, 22]. L'observation d'une bande d'absorption ν_{C-O} à 1036 cm^{-1} est une preuve supplémentaire de la présence de ce pont.

De nouvelles bandes d'absorption apparaissent sur le spectre des complexes **20–24** à $480\text{--}498\text{cm}^{-1}$ et à $420\text{--}467\text{ cm}^{-1}$, confirmant respectivement l'établissement des liaisons Cu–O et Cu–N [29].

Le spectre électronique UV–visible des complexes de Cu^{II} dérivés des ligands $\text{H}_4\text{L}^1\text{--H}_4\text{L}^3$ et H_4L^5 dans le nujol anhydre (**Tableau 31**), présente six bandes à $240\text{--}265\text{ nm}$, à $320\text{--}340\text{ nm}$, à $370\text{--}410\text{ nm}$, à $470\text{--}500\text{ nm}$, à 550 nm et à $600\text{--}630\text{ nm}$. Les quatre premières bandes sont attribuées au transfert de charge ligand-métal, tandis que les deux dernières bandes sont attribuées aux transitions ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{E}_{1g}$ et ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$ dans une géométrie plan-carré autour de l'ion Cu^{II} [30].

Le complexe de cuivre(II) **23** dérivé du ligand H_4L^4 , présente six bandes à $240, 340, 380, 480, 550$ ainsi que d'une bande large entre 580 et 700 nm . La multiplicité de ces bandes montre l'existence de plus d'un ion Cu^{II} par complexe. Les bandes à 480 et 550 nm sont caractéristiques d'une géométrie plan-carré autour de l'ion Cu^{II} [30, 58], cependant la bande large existant à $580\text{--}700\text{ nm}$ est caractéristique d'une structure dinucléaire de géométrie pentacoordinée autour de l'ion Cu^{II} [59–61].

Les valeurs des moments magnétiques des complexes de Cu^{II} **20 – 22** et **24** à $T=295\text{K}$ respectivement égales à $1,92$; $1,88$; $1,80$; et $2,11\text{ B.M}$, suggèrent une structure plan-carré autour de l'ion Cu^{II} [62]. La valeur du moment magnétique effectif du complexe **23** dérivé du ligand H_4L^4 égale à $0,3\text{ B.M}$ indique l'existence d'une interaction spin-spin entre les deux ions Cu^{II} transmise par les ponts méthoxy.

Tableau 30: Principales bandes d'absorption IR (cm^{-1})
des ligands $\text{H}_4\text{L}^1 - \text{H}_4\text{L}^5$ et complexe de Cu^{II} **20-24**

Ligand (complexe)		H_4L^1 (20)	H_4L^2 (21)	H_4L^3 (22)	H_4L^4 (23)	H_4L^5 (24)
ν_{OH}		3446 (3404)	3443 (3442)	3445 (3451)	3444 (-)	3440 (3422)
$\nu_{\text{N-CH}_3}$		- (-)	- (-)	- (-)	3422 (3422)	- (-)
$\nu_{\text{N-H}}$	Amine, amide	3460,3222 (3350,3241)	3300,3180 (3442,3300)	3450,3220 (3450,3300)	3283,3181 (3300,3220)	3440,3220 (3412,3250)
Massif Pont HN...O ϕ		1700-2050 2700-3100 (-)	1700-2060 2400-2857 (-)	1700-2050 2400-2857 (-)	1700-2050 2857-2500 (-)	1700-2050 2502-2870 (-)
$\nu_{\text{C=O}}$ amide		1646 (1630)	1616 (1600)	1613 (1602)	1623 (1609)	1610 (1598)
$\delta_{\text{N-H}}$	Amine, amide	1610,1601 (1566,1599)	1596,1572 (1570,1584)	1591,1580 (1568,1586)	1589,1582 (1579)	1590,1580 (1580,1556)
$\nu_{\text{C=C}}$		1446,1492 (1449,1480, 1526)	1445,1500 (1447,1471) (1539)	1445,1490 (1447,1539) (1512)	1445,1539 (1450,1538) (1540)	1473,1555 (1443,1539) (1532)
$\nu_{\text{C-O}}$ (ϕ)		1242,1258 (1250,1391) (1472)	1240,1253 (1243,1384) (1471)	1240,1252 (1242,1384) (1468)	1240,1256 (1245,1332) (1464)	1237,1372 (1242, 1391) (1521)
δ_{OH} (ϕ)		1211 (-)	1210 (-)	1210 (-)	1210 (-)	1200 (-)
$\nu_{\text{C-O}}$ (OCH_3)		- (-)	- (-)	- (-)	- (1036)	- (-)
ν		- (-)	- (-)	- (-)	- (540-598)	- (-)
$\nu_{\text{Cu-O}}$		- (482)	- (480)	- (484)	- (490)	- (496)
$\nu_{\text{Cu-N}}$		- (460)	- (458)	- (445)	- (420)	- (422,460)

Tableau 31: Bandes électroniques des complexes de Cu^{II} 20 – 24

Complexe	λ (nm)					
	260	340	410	470	550	630
{Cu(H ₂ L ¹) ₂ ·CH ₃ OH	260	340	410	470	550	630
{Cu(H ₂ L ²) ₂ ·2 H ₂ O	265	335	400	470	550	620
{Cu(H ₂ L ³) ₂ ·3 H ₂ O	245	330	440	500	550	600
[Cu ₂ (H ₂ L ⁴) (μ-OCH ₃) ₂] ₂	240	340	380	480	550	590
{Cu(H ₂ L ⁵) ₂ ·2 H ₂ O	240	320	370	470	550	620

Suite à cette étude analytique et spectroscopique nous pouvons en déduire les conclusions suivantes:

Les complexes **20–22** et **24** présentent des structures similaires. Les résultats des mesures de susceptibilité magnétique et les spectres électroniques indiquent que la géométrie de ces complexes est plane [30]. Ces complexes sont constitués d'une entité dinucléaire contenant deux ligands tétrartadentés et dianioniques. La coordination de chacun des deux ligands avec les deux ions Cu^{II} s'effectue par l'intermédiaire de ses quatre sites potentiels oxygènes amide et phénolate. Un pontage des deux cuivres par les deux ligands pourrait conduire à une structure dinucléaire s'apparentant à celle d'un complexe dinucléaire Cu^{II} - base de Schiff macrocyclique décrit dans la littérature [63] .

A la lumière de ces résultats, nous proposons la structure générale (selon le ligand H_2L^1 - H_2L^3 et H_2L^4) de ces complexes (Fig. 40) suivante:

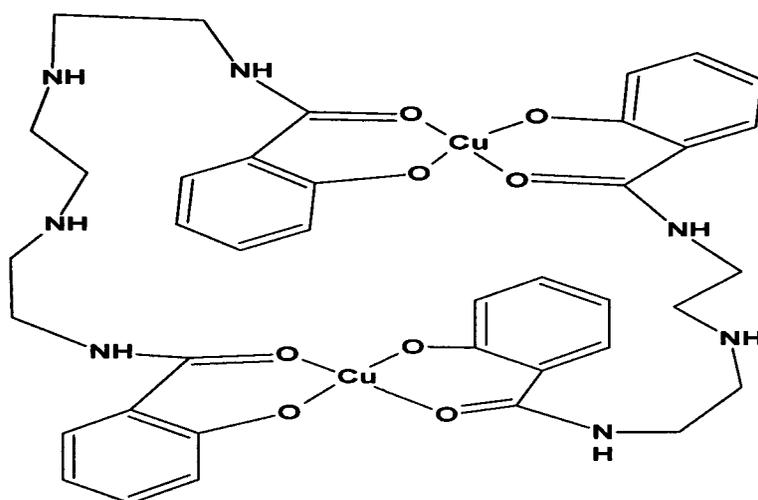


Figure 40

En ce qui concerne le complexe **23**, le schéma structural est tétranucléaire formé par deux ligands dianioniques associés à une stoechiométrie d'un ligand pour deux ions Cu^{II} , chacun des deux ligands répartit quatre sites potentiels, deux à deux, autour des deux ions Cu^{II} , deux oxygènes phénolate et deux

oxygènes amide. La prise en compte du degré d'oxydation de l'ion Cu^{II} implique la non coordination des azotes amide et amine. Les deux entités dinucléaires sont liées par des ponts méthoxy, ce qui induit une interaction spin-spin qui pourrait expliquer la faible valeur du moment magnétique effectif. L'organisation du ligand dans ce complexe implique deux géométries différentes pour les ions Cu^{II} pontés par l'oxygène méthoxy. Les propriétés magnétiques et électroniques indiquent la présence de deux types de géométrie pour les ions Cu^{II} coordonnés par un double pont méthoxy, une géométrie tétracoordinée pour un ion Cu^{II} (plan carré) et pentacoordinée pour le deuxième ion Cu^{II} , ceci résultant du pontage de ces deux ions Cu^{II} par un oxygène phénolate (**Fig. 25**). Ceci est confirmé par la résolution de la structure cristalline de ce complexe.

La structure tétranucléaire du complexe résulte du pontage des deux entités dinucléaires par des anions méthoxy. Cette structure originale, se présente sous la forme suivante :

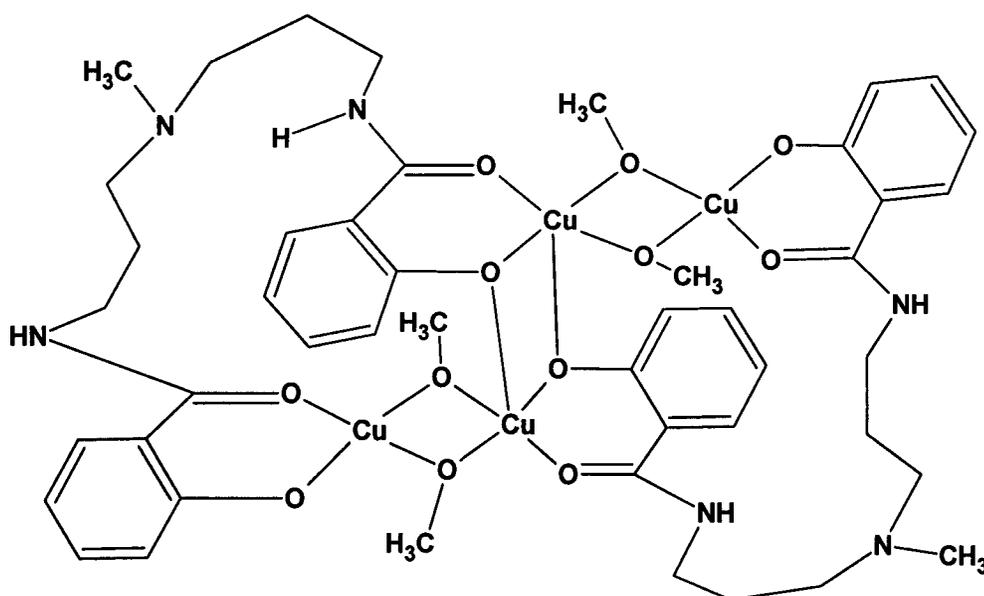


Figure 25

Discussions et conclusion

En accord avec les résultats de la littérature rappelés dans l'introduction, l'étude comparative des propriétés chimiques et physicochimiques des complexes de manganèse(III), de fer(III), de cobalt(III), de nickel(II) et de cuivre(II) avec des ligands amides heptadentés préparés à partir de la diéthylène triamine pour le ligand H_4L^1 , de la N-(2-aminoéthyl)-1,3-propanediamine pour le ligand H_4L^2 , de la 3,3'-diamino-*bis*-propylamine pour le ligand H_4L^3 , de la 3,3'-diamino-*N*-méthyldipropylamine pour le ligand H_4L^4 et de la triéthylène tétramine pour le ligand H_4L^5 et du phénylsalicylate a permis de montrer la grande variété d'organisations structurales et de nucléarités que permettent de générer les ligands de ce type. De plus, nous avons pu mettre en évidence les différences notables de comportement magnétique tels que l'interaction spin-spin entre deux ions métalliques lorsqu'ils sont coordonnés par un pontage ou la non interaction lorsqu'ils sont espacés par une cavité, qui sont associés à cette diversité de types structuraux.

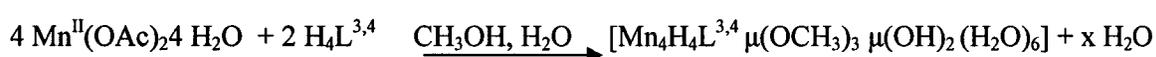
L'étude de l'influence des conditions de complexation sur la nature des composés de Mn^{III} , Fe^{III} , Co^{III} , Ni^{II} et Cu^{II} obtenus met clairement en évidence l'importance de la longueur de la chaîne du ligand et du pH du milieu réactionnel. En effet, en milieu suffisamment basique, la réaction de déprotonation conduit à une coordination pentadentée, tétraanionique dans le cas du complexe **2** $\{Mn(L^2)(H_2O)\}\{N(C_2H_5)_4\}$, cette structure mononucléaire confirme bien les résultats cités dans l'étude bibliographique [16–18, 20, 22, 23]. Cependant, l'utilisation d'un milieu moyennement basique, favorise une déprotonation dianionique conduisant à une coordination di, tri, ou tétracoordinée incluant un ou deux ligands pour trois ou quatre ions métalliques dans toutes les séries étudiés.

De plus, l'étude comparative du mode de coordination de ces ligands avec la littérature montre l'influence de la longueur de la chaîne aminée du ligand dans la complexation. En effet, les complexes de Mn^{III} dérivés de ligands mixtes amide et base de Schiff à chaîne aminée courte isolés par Costes et Tuchagues [2] $[L_2Mn_4(H_2O)_2](CH_3OH)_2$ et $[L_3Mn(CH_3OH)]_n$ (Fig. 3 et 4), cités en introduction, ont révélé des structures polynucléaires obtenues par pontages intra- ou inter-moléculaires conduisant à des édifices tétranucléaires ou à des chaînes monodimensionnelles.

D'autre part, les complexes tétranucléaires dérivés de bases de Schiff, type $[Mn^{III}(salpentO)(\mu-O)(\mu-OAc) Mn^{III} 2.4H_2O, 2CH_3OH]$ obtenus par Mikuriya et coll. [64] et les complexes tétranucléaires $[Mn^{II}Mn^{III}(salpentO)(\mu-OAc)(\mu-OCH_3)]_2$ obtenus par Zhang et Tuchagues [13], résultent d'une association d'entités bis-dinucléaires dans lesquelles les deux unités dinucléaires sont pontées par deux oxygènes phénolate et deux oxygènes μ -oxo dans le premier complexe et par deux oxygènes μ -méthanolato dans le deuxième complexe.

Cependant, nos complexes dérivés de ligands à chaîne longue renfermant des fonctions amide ont donné pour tous les complexes sauf le complexe mononucléaire 2 dérivé de H_4L^2 , des structures di, tri ou tétranucléaires dans lesquelles les ions métalliques sont coordinés soit par un seul ligand, comme dans le cas des complexes 3 et 4 $Mn_4(L^{3,4})(\mu-OCH_3)_3(\mu-OH)_3(OH)_2(H_2O)_6.xH_2O$ de Mn^{III} , le complexes 9 $Fe_3(L^5)(\mu-OCH_3)_4(ClO_4)(H_2O)_3.H_2O$ de Fe^{III} et le complexe 12 $Co_3(L^3)(\mu-OH)_4(OH)(H_2O)_4. 5H_2O$ de Co^{III} , soit par deux ligands en même temps par l'intermédiaire des pont hydroxo, méthoxy ou les deux à la fois, tel que les complexes 5 $Fe_3(HL^1)_2(\mu-OCH_3)_2(ClO_4)(CH_3OH)$ et 6 $Fe_3(HL^2)_2(\mu-OH)_2(ClO_4)(H_2O).10H_2O$, 7 et 8 $Fe_4(HL^{3,4})_2(ClO_4)_2(\mu-OCH_3)_4(H_2O)_2.xH_2O$ de Fe^{III} .

Le mode d'obtention des complexes tétranucléaires de Mn^{III} dérivés des ligands H_4L^3 et H_4L^4 $3 Mn_4(L^3)(\mu-OCH_3)_3(\mu-OH)_3(OH)_2(H_2O)_6 \cdot 5H_2O$ et $4 Mn_4(L^4)(\mu-OCH_3)_3(\mu-OH)_3(OH)_2(H_2O)_6$ présente, des particularités dignes d'intérêt. L'obtention quantitative d'un complexe de manganèse(III) à partir d'un sel de manganèse(III) permet de considérer que les oxygènes μ -hydroxo et μ -méthoxy pontants formés au cours de la réaction proviennent du méthanol et de l'eau présents dans le milieu réactionnel.



Cette réaction illustre donc la manière dont l'interaction entre quatre manganèses et deux molécules d'eau peut conduire à leur double déprotonation et à leur insertion en pont de type μ -hydroxo dans la formation du complexe. Notons également que l'environnement de ligands des quatre manganèses est particulièrement riche en oxygène dans ces complexes puisque chaque manganèse y possède une sphère de coordination NO_5 pour les deux ions Mn^{III} terminaux et O_6 pour les deux ions Mn^{III} centraux, ce qui constitue une situation particulièrement favorable au regard de la modélisation du site à manganèse du photosystème II dans le système naturel.

Le deuxième type de complexes polynucléaires isolé dans notre travail, est un complexe dimère obtenu par une coordination de deux ligands pour deux ions métalliques comme le complexe **1** $[Mn^{III}(HL^1)(DMSO)]_2$ de Mn^{III} , les complexes **10**, **11** et **13** de Co^{III} et les complexes **20–22** et **24** de Cu^{II} . Cette structure s'apparente au complexe de Mn^{III} dérivé de base de schiff $[Mn^{III}(3NO_2-salprO)]_2$, obtenu par Zhang et Tuchagues [13].

La majorité des complexes polynucléaires isolés dans ce travail, sont hydratés et/ou solvatés, et ils sont caractérisés par la présence de ponts méthoxy ou hydroxo ou les deux à la fois. L'existence de ce type de pont est probablement due au processus d'hydrolyse lors de la formation des complexes.

D'autre part, l'insolubilité de ces complexes dans les solvants organiques usuels et dans l'eau ainsi que les points de fusion élevés laissent bien supposer l'existence des structures polynucléaires.

En conclusion de l'étude de ces séries, nous remarquons que la longueur de la chaîne a son importance dans la détermination de l'organisation structurale et de la nucléarité des complexes. En effet, les ligands H_4L^1 et H_4L^2 , à chaîne moyennement longue, utilisés dans ce travail ont généralement donné des structures dinucléaires, tandis que les ligands à chaîne plus longue, type H_4L^3 - H_4L^5 , ont favorisé dans plusieurs cas des structures tri- ou tétra-nucléaires.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.C. Dash, R.K. Rath, Indian Journal of chemistry, **43A**, 310 (2004).
- [2] J.P. Costes, F. Dahan, B. Donnadieu, M.J. Rodriguez, M.I. Fernandez, A. Bousseksou, and J.-P. Tuchagues, Inorg. Chem., **43**, 2736 (2004).
- [3] M. Ashok, V. Ravinder, transition Metal Chemistry, **32**, 23 (2007)
- [4] J.R. Dyer, Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques (Dunod), **152**, (1970).
- [5] S. Theil, Thèse de doctorat, université de Toulouse III, (1993).
- [6] A. Mohamadou, J.P. Barbier, J. Marrot, Inorg. Chim. Acta, 194 (2006).
- [7] S. Nayak, A. C. Dash, Transition Metal Chemistry, **30**, 917 (2005).
- [8] B. Wojtkowiak, M. Chabanel, Spectroscopie Moléculaire **310**.
- [9] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, "Tabellen Zur Strukturaufklärung Organischer Verbindungen mit Spektroskopischen Methoden", 2 a Ed., Alhambra S.A., Madrid, (1988).
- [10] H.Z. Zimmerman, Electrochem., **63**, 608 (1959).
- [11] N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. Jongh, C.R. Johnson, N.A. Lebel, C.L. Stevens, Structure des molécules, **310**, 1 (1983).
- [12] L.J. Boucher, S.G. Coe, Inorg. Chem., **14**, 1289 (1975).
- [13] Z.Y. Zhang, Thèse de doctorat, Université de Toulouse III, (1994).
- [14] W.J. Geary, Coord. Chem. Rev., **7**, 81 (1971).
- [15] L.J. Boucher and C.G. Coe, Inorganic chemistry, **15**, No.6, (1976).
- [16] M. Rat, R.A. de Sousa, A. Tomas, Y. Frapart, J.-P. Tuchagues, I. Artaud, Eur. J. Inorg. Chem., 759 (2003).
- [17] A.K.T. Maki, A. Yacouta-Nour, M.M. Mostapha, J. Indian Chem., **72**, 447- 451 (1995).
- [18] L.J. Bellamy, B.Sc., Ph. D., The Infrared Spectra of complex Molecules, **425**. 2 nd ed., Chapman and Hall, (1980).

- [19] K.J. Brewer, A. Liegeois, J. W. Otvos, M. calvin, L.O. Spreer, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 1219 (1988).
- [20] D.A. Buckingham, D. Jones, Inorg. Chem., **4**, 1387 (1965).
- [21] S. Suma, M.R. Sudersanakuman, C.G. R. Nair, C.P. Prabhakaran, Indian Journal of Chemistry, **32 A**, 67 (1993).
- [22] A. Yacouta-Nour, A. K. T. Makki, M.M. Mostafa, Transition Met. Chem, **16**, 23 (1991).
- [23] A.Yacouta-Nour, M. M. Mostapha, International Journ. Chem. **11** No.2, 87 (2001).
- [24] S. Singh, V. Chakravorty, K.C. Dash, Indian Journal of Chemistry, **28A**, 255 (1989).
- [25] A.Yacouta-Nour, M.M. Mostafa, Transition Met.Chem., **15**, 34 (1990).
- [26] K. Nakamoto, " Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4th. Ed., Willey, New York, (1986).
- [27] A.I. Vogel, Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, Longmans, London (1961).
- [28] K., Nakanischi, P.H. Solomon. "Infrared Absorption Spectroscopy", 2nd. Ed., Holden-Day, (1977).
- [29] J.R Ferraro, "Lew Frequency Vibrations of Inorganic and coordination compounds", Plenium Press, New York (1971).
- [30] A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amesterdam, (1968).
- [31] R. Dingle, Inorg. Chem., **5**, 1287 (1965).
- [32] J.P. Fakler, I.D. Chawla, Inorg. Chem., **3**, 1130 (1964).
- [33] C. Furani, A. Ciana, Ann. Chim., **48**, , 286 (1958).
- [34] J.P. Fakler, JR., T. S. Davis, L.D. Chawla, Inorg. Chem., **4**, 130 (1965).
- [35] W.E. Hatfield, W.E. Parker, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **1**, 7 (1965).

- [36] S.Chatel, M. Rat, S. Dijols, P. Leduc, J.-P. Tuchagues, D. Mansuy, I. Artaud, *Journal of Inorganic biochemistry*, **80**, 239 (2000).
- [37] A.K. Boudalis, Y. Sanakis, C.P. Raptopolou, V. Psycharis, *Inorganica Chimica Acta*, **360**, 39 (2007).
- [38] D.H. Cook, D.E. Fenton, *J.C.S. Dalton Trans*, 414 (1979).
- [39] M. Nelson, D.H. Busch, *Inorganic, Chemistry*, **9**, 1859- 1863 (1969).
- [40] N.N. Alcock, P. Moore, H. A. A. Omar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1507**, 985- 989 (1986).
- [41] S. Nayak, A.C. Dash, *Transition Metal Chemistry*, **31**, 813- 828 (2006).
- [42] a) F.A. Cotton and G.Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text*, 4th Edit. Interscience, New York (1980)
 b) F.A. Cotton and G.Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text*, 2th Edit. Interscience, New York (1980)
- [43] D.M. Kurtz, *Chem. Rev.* **90**, 585 (1990).
- [44] K.S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **12**, 12 (1974).
- [45] J.L.C. Tu, H.L.P. Jiang, J.D.Z. Guo, *Inorganic Chemistry communications*, **6**, 262-265 (2003).
- [46] M. Ray, S. Mukherjee, R.N. Mukherjee. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 3635 (1990).
- [47] M. Ray, R.N. Mukherjee, *Polyhedron*, **11**, 2929 (1992).
- [48] B. Sahoo, A.K. Rout, N.C. Patra, B. Sahoo, *Indian Journal of Chemistry*, **28A**, 400-406 (1989).
- [49] O. Schlager, K. Wiegardt, B. Nuber, *Inorg. Chem.*, **34**, 6456-6462 (1995).
- [50] S. Mukherjee, K. Skogerson, S. Degala, J.P. Caradonna, *Inorganica Chimica Acta*, **297**, 313- 329 (2000).
- [51] M.P. Tpotia, D.K. Rastogi, W.U. Malik, *Inorg. Chim. Acta*, **7**, 339 (1973).

- [52] A.N. Speca, M.M. Karayanis, L.L. Pytlwski, *Inorg. Chim. Acta*, **9**, 87 (1974).
- [53] R.C. Paul, S.K. Vasisht, *Indian Journal of Chemistry*, **14A**, 855-856 (1976).
- [54] C.T. Spencer, L.T. Taylor, *Inorganic Chemistry*, **10**, 2407-2411 (1971).
- [55] N.C. Patra, A.K. Rout, B. Sahoo, *Indian Journal of Chemistry*, **28A**, 973-976 (1989).
- [56] E.K. Barefield, D.H. Busch, S.M. Nelson, *Quart Rev. Chem. Soc.*, **22**, 457 (1968).
- [57] A.A.El Asmy, M.M. Bekheit, K.M. Ibrahim, M.M. Mostafa, *Bull. Soc. Chim. de France*, **1**, 14-16 (1985).
- [58] L. Sacconi, L.M. Ciampolini, *J. Chem. Soc.*, 276 (1964).
- [59] C.A. Sureshan, P.K. Bhattacharya, *Indian Journal of Chemistry, Indian Journal of Chemistry*, **38A**, 723-726 (1999).
- [60] G.A. Mc Lachlan, G.D. Fallon, R.L. Martin, L. Spiccia, *Inorg. Chem.*, **34**, 254 (1995).
- [61] S.J. Brudenel, L. Spiccia, E.R.T. Tiekink, *Inorg. Chem.*, **35**, 19- 74 (1996).
- [62] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd Edition, (Wiley Eastern, New Delhi), 867, 882, 897, 916 (1985).
- [63] K.I. Motoda, M. Aiba, C. Kokubo, N. Matsumoto, H. Okawa, *Chemistry Letters*, 1065 (1995).
- [64] a) M. Mikuriya, Y. Yamato, T. Tokii, *Chem. Letter.*, 1429 (1991). b) M. Mikuriya, Y. Yamato, T. Tokii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2624 (1992).

Conclusion

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans cette thèse a été entrepris dans le but de préparer et de caractériser de nouveaux complexes polynucléaires de manganèse(III) afin d'essayer de modéliser le site de dégagement d'oxygène du photosystème II. Pour cela, nous avons préparé quatre nouveaux complexes de Mn^{III} à partir de cinq ligands renfermant des fonctions amide.

Compte tenu de la grande diversité des métaux de transition dans les métalloprotéines, nous avons envisagé d'utiliser d'autres métaux tels que le fer(III), le cobalt(III), le nickel(II) et le cuivre(II) afin de comparer leur comportement vis-à-vis de ces ligands.

Les résultats analytiques, spectroscopiques et les mesures de conductance molaire et de susceptibilité magnétique ont permis de mettre en évidence une structure monomère représentée par le complexe **2** de manganèse(III) et six nouveaux types d'édifices polynucléaires dont le premier est dinucléaire pour les complexes **1** de Mn^{III} , **10**, **11** et **13** de Co^{III} et **20-22** et **24** de Cu^{II} . Le deuxième type d'édifice est tétranucléaire renfermant deux ligands pour le complexe **7** et **8** de Fe^{III} , les complexes **14**, **15**, **17** et **19** de Ni^{II} et le complexe **23** de Cu^{II} , le troisième type d'édifice est trinucéaire renfermant un seul ligand pour les complexes **12** de Co^{III} et **16** de Ni^{II} , le quatrième type d'édifice est tétranucléaire comportant un ligand pour les complexes **3** et **4** de Mn^{III} et les complexes **18** de Ni^{II} le cinquième type est trinucéaire renfermant deux ligands pour les complexes **5** et **6** de Fe^{III} .

Il apparaît donc clairement que la chimie des métaux de transition présente des potentialités considérables dans le domaine des édifices polynucléaires.

Par ailleurs, la cristallisation de ces complexes a conduit à des cristaux pour huit de ces complexes : la structure de deux de ces complexes a pu être déterminée par diffraction des rayons X, le complexe **1**, $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL}^1)(\text{DMSO})]_2$, et le complexe **23**, $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)(\mu\text{-OCH}_3)_2]_2$. La structure cristalline du complexe **1** de Mn^{III} a révélé un métallamacrocycle constitué d'une grande cavité séparant les deux ions Mn^{III} ne permettant pas l'interaction de leurs spins, tandis que l'existence d'interactions spin-spin entre les ions Cu^{II} dans le complexe **23** est transmise par les deux ponts méthoxy.

Enfin l'ensemble des résultats décrits dans ce mémoire de thèse, constitue une contribution à l'interprétation des propriétés chimiques et spectroscopiques des centres actifs de métalloprotéines.

ABREVIATIONS

Å	: Angstroem
B.M	: Magnéton de Bohr
Cte	: Constante
Calc.	: Calculé
DMF	: Diméthylformamide
DIAMAG	: Diamagnétique
TH	: Théorique
EXP	: Expérimentale
IR	: Infrarouge
UV-vis	: Ultra-violet visible
J	: Intégrale d'échange magnétique
v	: Fréquence
OAc	: Acétate
OMe	: Méthanolate
PSII	: Photosystème II
Rdt	: Rendement
RMN 1H	: Résonance magnétique nucléaire du proton
R, Rw	: Facteurs de reliabilité (RX)
RX	: Rayons X

Annexe

Figure 17	:Représentation schématique de la structure d'un complexe pentacoordiné de Fer (III) dérivé du ligand 1,5-bis(2-hydroxybenzamido)-3-azapentane [22].....	11
Figure 18	:Représentation schématique de la structure d'un ligand (1,5)-bis(2-hydroxybenzamido)-3-azapentane [23].....	12
Figure 19	:Représentation schématique de la structure d'un complexe tétracoordiné mononucléaire nitrato {(1,5)-bis(2-hydroxybenzamido)-3-azapentane} de fer (III) [23].....	12
Figure 20	:Représentation schématique de la structure d'un complexe pentacoordiné dinucléaire nitrato {1,5-bis(2-hydroxybenzamido)-3-azapentane} de fer(III) [23].....	12
Figure 21	:Représentation schématique de la structure d'un complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_{11})(\text{NO}_3)]$ [24].....	13
Figure 22	:Représentation schématique de différents états de magnétisme.....	33
Figure 23	:Représentation schématique de la structure d'un complexe $[\text{Mn}(\text{HL}^1)(\text{DMSO})]_2$ 1.....	48
Figure 24	:Représentation schématique de la projection de la maille du complexe $[\text{Mn}(\text{HL}^1)(\text{DMSO})]_2$ suivant [100].....	52
Figure 25	:Représentation schématique de la structure du complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)(\mu\text{-OMe})_2]_2$	61
Figure 26	:Représentation schématique de la projection de la maille du complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)(\mu\text{-OMe})_2]_2$ selon b [010].....	66
Figure 27	:Représentation schématique de la projection de la maille du complexe $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^4)(\mu\text{-OCH}_3)_2]_2$ selon [010]	67
Figure 28	:Représentation schématique du pont hydrogène dans le ligand H_4L^1	72
Figure 29	:Représentation schématique du pont hydrogène dans les ligands H_4L^2 - H_4L^4 ..	75
Figure 30	:Représentation schématique du pont hydrogène dans le ligand H_4L^5	75
Figure 31	:Représentation schématique de la structure d'un complexe $\{\text{Mn}(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\}$	88
Figure 32	:Représentation schématique de la structure d'un complexe $\text{Mn}_4(\text{L}^{3,4})(\mu\text{-OCH}_3)_3(\mu\text{-OH})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6$	89

Figure 33	:Représentation schématique de la structure d'un complexe $\text{Fe}_3(\text{HL}^1)_2(\mu\text{-OCH}_3)_2(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})$	99
Figure 34	:Représentation schématique de la structure d'un complexe $\text{Fe}_4(\text{HL}^3)_2(\text{ClO}_4)_2(\mu\text{-OCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	100
Figure 35	:Représentation schématique de la structure d'un complexe $\text{Fe}_3(\text{L}^5)(\mu\text{-OCH}_3)_4(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100
Figure 36	:Représentation schématique de la structure d'un complexe $\{\text{Co}(\text{HL}^1)(\text{CH}_3\text{OH})\}_2$	108
Figure 37	:Représentation schématique de la structure d'un complexe $\text{Co}_3(\text{L}^3)(\mu\text{-OH})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	108
Figure 38	:Représentation schématique de la structure d'un complexe $\{\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^1)(\mu\text{-OH})_2\}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	115
Figure 39	:Représentation schématique de la structure d'un complexe $\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{L}^3)(\mu\text{-OCH}_3)_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6$	116
Figure 40	:Représentation schématique de la structure d'un complexe $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^1)\}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	123

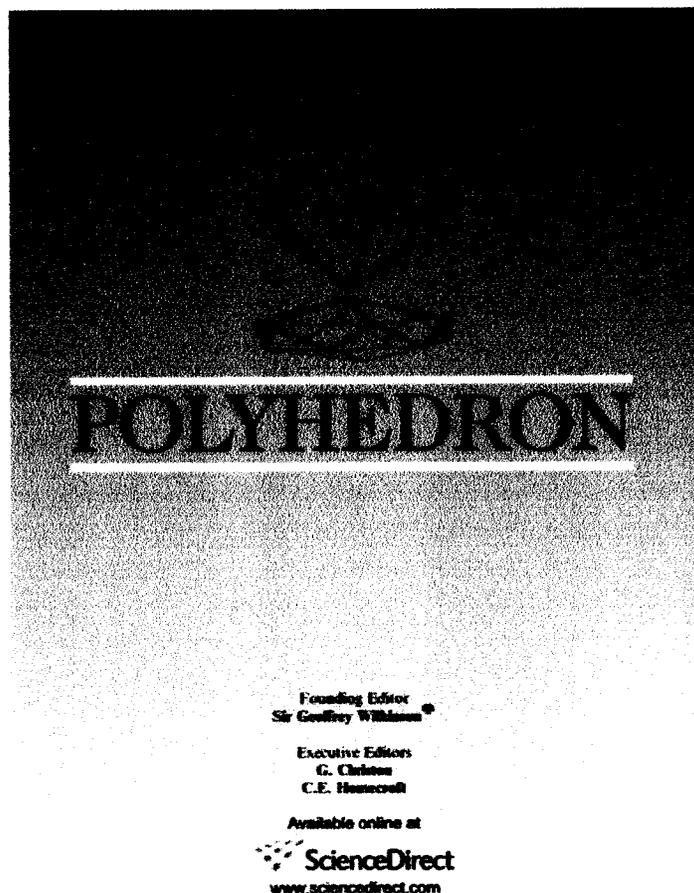
LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	: Propriété physiques du ligand H_4L^1	20
Tableau 2	: Propriété physiques des complexes de Mn^{III}	23
Tableau 3	: Propriété physiques des complexes de Fe^{III}	24
Tableau 4	: Propriété physiques des complexes de Co^{III}	25
Tableau 5	: Propriété physiques des complexes de Ni^{II}	26
Tableau 6	: Propriété physiques des complexes de Cu^{II}	27
Tableau 7	: Propriétés physiques et principaux paramètres décrivant les conditions de mesure et d'affinement du complexe $[Mn^{III}(HL^1)(DMSO)]_2$ 1.....	42
Tableau 8	: Positions atomiques dans le complexe $[Mn^{III}(HL^1)(DMSO)]_2$ 1.....	44
Tableau 9	: Coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes dans le complexe $[Mn^{III}(HL^1)(DMSO)]_2$ ($\text{Å}^2 \times 100$) 1.....	46
Tableau 10	: Distances interatomiques (Å) et angles de liaison($^\circ$) dans le complexe $[Mn^{III}(HL^1)(DMSO)]_2$	50
Tableau 11	: Propriétés physiques et principaux paramètres décrivant les conditions de mesure et d'affinement du complexe $[Cu_2(H_2L^4)(\mu-OCH_3)_2]_2$ 23...	55
Tableau 12	: Positions atomiques dans le complex $[Cu_2(H_2L^4)(\mu-OCH_3)_2]_2$ 23.....	57
Tableau 13	: Coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes du complexe $[Cu_2(H_2L^4)(\mu-OCH_3)_2]_2$ 23 $\text{Å}^{\circ 2}$	59
Tableau 14	: Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons dans le complexe $[Cu_2(H_2L^4)(\mu-OCH_3)_2]_2$ 23.....	63

Tableau 15	: Résultats d'analyse élémentaire du ligand H_4L^1	70
Tableau 16	: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) des ligands $H_4L^1 - H_4L^5$...	71
Tableau 17	: Résultats physiques et analytiques des complexes de Mn^{III} 1 - 4....	81
Tableau 18	: Principales bandes d'absorption IR (cm^{-1}) des ligands $H_4L^1 - H_4L^4$ et complexes de Mn^{III} 1-4	85
Tableau 19	: Bandes électroniques des complexes de Mn^{III} 1 - 4 à l'état solide (nujol).....	86
Tableau 20	: Résultats physiques et analytiques des complexes de Fe^{III} 5 -9.....	92
Tableau 21	: Principales bandes d'absorption IR (cm^{-1}) des ligands $H_4L^1 - H_4L^4$ et complexe de Fe^{III} 5-9.....	96
Tableau 22	: Bandes électroniques des complexes de Fe^{III} 5 - 9 à l'état solide (nujol).....	97
Tableau 23	: Résultats physiques et analytiques des complexes de Co^{III} 10 - 13...	102
Tableau 24	: Principales bandes d'absorption IR (cm^{-1}) des ligands $H_4L^1 - H_4L^4$ et complexes de Co^{III} 10-13.....	105
Tableau 25	: Bandes électroniques des complexes de Co^{III} 10 - 13 à l'état solide (nujol).....	106
Tableau 26	: Résultats physiques et analytiques des complexes de Ni^{II} 14 - 19	110
Tableau 27	: Principales bandes d'absorption IR (cm^{-1}) des ligands $H_4L^1 - H_4L^5$ et complexe de Ni^{II} 14-19.....	113
Tableau 28	: Bandes électroniques des complexes de Ni^{II} 14 - 19 à l'état solide (nujol).....	114
Tableau 29	: Résultats physiques et analytiques des complexes de Cu^{II} 20 - 24....	118

Tableau 30	: Principales bandes d'absorption IR (cm^{-1}) des ligands $\text{H}_4\text{L}^1 - \text{H}_4\text{L}^5$ et complexe de Cu^{II} 20-24.....	121
Tableau 31	: Bandes électroniques des complexes de Cu^{II} 20 - 24 à l'état solide (nujol).....	122

Provided for non-commercial research and educational use only.
Not for reproduction or distribution or commercial use.



This article was published in an Elsevier journal. The attached copy is furnished to the author for non-commercial research and education use, including for instruction at the author's institution, sharing with colleagues and providing to institution administration.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Available online at www.sciencedirect.com

 **ScienceDirect**

Polyhedron 26 (2007) 3448–3454



POLYHEDRON

www.elsevier.com/locate/poly

Polynuclear 3d complexes based on potentially tetra-anionic

pyridyl and/or phenoxo and/or thiolato donors, mononuclear Fe^{III} and dinuclear Ni^{II} complexes were prepared [4]. (iii) From potentially tetra-(tri-)anionic hexa-(penta-)dentate ligands including amido (imino) and phenoxo donors were prepared: a dinuclear Cr^{III} complex [5] and mononuclear Os^{II}, Os^{III}, Os^{IV} and Os^{VI} complexes as reducing and oxidizing agents [6], mononuclear Ru^{IV}, dicobalt-(II,II), -(II,III) and -(III,III) complexes as epoxidation catalysts [7], diiron(II,II) and mononuclear Bi^{III}, Cr^{III} and Fe^{III} complexes as catalysts for the controlled oxidation of organic molecules by O₂ [8], dianionic Cu^{II} ligand complexes as precursors to di- and tetra-heteronuclear 3d–3d and 3d–4f magnetic materials [9], and nitrido-Ru^{VI} and nitrido-Os^{VI} complexes as oxidizing agents [10]. (iv) From potentially tetra-anionic hexadentate ligands including amido and thiolato (or sulfinato) donors were prepared mononuclear Co^{III} [11] and Fe^{III} [12] complexes as mimics of nitrile hydratases, and a trinuclear cobalt(III,II,III) complex [13]. (v) Potentially tri-(penta-) anionic heptadentate ligands including alkoxo, amido and pyridyl (phenoxo) donors allowed the preparation of mono- and dinuclear Cu^{II}, and dinuclear Mn^{III} complexes [14]. (vi) From potentially tetra-anionic octadentate ligands including amido, amino and phenoxo donors, mononuclear Mn^{IV} [15] and dinuclear lanthanide [16] complexes were prepared for their redox, oxidizing and luminescence properties, respectively. (vii) A related potentially penta-anionic nonadentate ligand including amido, imidazolidino and phenoxo donors allowed the preparation of dinuclear Fe₂^{III} and Fe^{III}, Zn^{II} complexes [17]. While all the above complexes were thoroughly characterized, most often including a single crystal molecular structure, the scarcity of Cu^{II} [18] and Fe^{III} [19] complexes prepared from related potentially tetra-anionic heptadentate ligands including amido, amino and phenoxo donors, could not be extensively characterized, and especially no single crystal molecular structure has yet been determined for any complex in this series. We have thus explored the chemistry of two such ligands (H₄L¹ = 2-hydroxy-*N*-[2-({2-[(2-hydroxybenzoyl)amino]ethyl}amino)ethyl]benzamide and H₄L² = 2-hydroxy-*N*-[3-({3-[(2-hydroxybenzoyl)amino]propyl}(methyl)amino)propyl]benzamide) with transition metal complexes with the aim of exploring their nuclearities, supramolecular structure and magnetic properties. In this contribution we describe the synthesis, crystal structure and properties of two novel complexes, the dimanganese(III) and tetracopper(II) discrete species [HL¹Mn(DMSO)]₂ (**1**) and [H₂L²Cu₂(MeO)]₂ (**2**), respectively.

2. Experimental

2.1. Materials

Diethylenetriamine, 3,3'-diamino-*N*-methyldipropylamine, phenylsalicylate, piperidine, triethylamine, Cu(Ac)₂·H₂O, Mn(Ac)₂·4H₂O (Aldrich) were used as purchased. High-grade solvents (acetonitrile, diethylether, DMSO,

2-propanol and methanol) were used for the syntheses of the ligands and complexes without further purification.

2.2. Syntheses

2.2.1. Ligands

The ligands were characterized by ¹H and by ¹³C NMR in DMSO-*d*₆ (δ, ppm; s, singlet; d, doublet; dd, doublet of doublets; t, triplet; td, triplet of doublets; q, quadruplet).

2.2.1.1. Synthesis of 2-hydroxy-*N*-[2-({2-[(2-hydroxybenzoyl)amino]ethyl}amino)ethyl]benzamide, H₄L¹. A mixture of phenylsalicylate (2.14 g, 1 × 10⁻² mol), diethylenetriamine (0.51 g, 0.5 × 10⁻² mol) and triethylamine (1 g, 1 × 10⁻² mol) in 2-propanol (40 mL) was refluxed for 2 h with stirring. The white precipitate which appeared after cooling was filtered off, washed with 2-propanol and diethylether. Yield: 1.33 g (77.6%). m.p. 130 °C. *Anal. Calc.* for C₁₈H₂₁N₃O₄: C, 63.0; H, 6.2; N, 12.2. Found: C, 63.3; H, 6.1; N, 12.2%. ¹H NMR (250 MHz, 20 °C) δ: 9.06 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, OCNH), 7.96 (dd, *J* = 1.5 and 7.8 Hz, 2H, C(6)H), 7.48 (td, *J* = 1.5 and 7.8 Hz, 2H, C(4)H), 6.99(d, *J* = 7.8 Hz, 2H, C(3)H), 6.99(t, *J* = 7.8 Hz, 2H, C(5)H), 3.52 (q, *J* = 6.4 Hz, 4H, OCNHCH₂), 2.89 (t, *J* = 6.4 Hz, 4, NHCH₂). ¹³C{¹H} NMR (62.896 MHz, 20°C): δ 39.1 (s, CH₂NHCO), 48.0 (s, CH₂NH), 115.7 (s, ArC), 117.6 (s, ArC(5)H), 118.3 (s, ArC(3)H), 128.1 (s, ArC(6)H), 133.6 (s, ArC(4)H), 160.4 (s, ArC(2)OH), 169.0 (s, OCNH). Characteristic IR absorptions (KBr): 3446, 3222, 1603 cm⁻¹.

2.2.1.2. Synthesis of 2-hydroxy-*N*-[3-({3-[(2-hydroxybenzoyl)amino]propyl}(methyl)amino)propyl]benzamide] H₄L². The same experimental procedure as for H₄L¹, but using 3,3'-diamino-*N*-methyldipropylamine instead of diethylenetriamine, yielded H₄L² as an oily product. Yield: 1.0 g (52%). *Anal. Calc.* for C₂₁H₂₇N₃O₄: C, 65.4; H, 7.1; N, 10.9. Found: C, 65.0; H, 6.9; N, 10.5%. ¹H NMR (250 MHz, 20 °C) δ: 9.11 (s, 2H, OCNH), 7.94 (dd, *J* = 1.5 and 8 Hz, 2H, C(6)H), 7.47 (td, *J* = 1.5 and 8 Hz, 2H, C(4)H), 7.00 (d, *J* = 8 Hz, 2H, C(3)H), 6.98(t, *J* = 8 Hz, 2H, C(5)H), 3.46 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H, OCNHCH₂), 2.48 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H, CH₃NCH₂), 2.27 (s, 3H, CH₃NCH₂), 1.81 (q, *J* = 6.8 Hz, 4H, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (62.896 MHz, 20°C): δ 26.7 (s, CH₂), 37.6 (s, CH₂NHCO), 41.8 (s, CH₂NCH₃), 55.1 (s, CH₂NCH₃), 115.6 (s, ArC), 117.6 (s, ArC(5)H), 118.3 (s, ArC(3)H), 127.8 (s, ArC(6)H), 133.6 (s, ArC(4)H), 160.6 (s, ArC(2)OH), 169.0 (s, OCNH). Characteristic IR absorptions (thin film): 3380, 3212, 1600 cm⁻¹.

2.2.2. Complexes

2.2.2.1. [HL¹Mn(DMSO)]₂ (1**).** To a stirred methanolic solution (25 mL) of the H₄L¹ ligand (0.343 g, 1 × 10⁻³ mol) with piperidine (0.340 g, 4 × 10⁻³ mol), was added Mn(Ac)₂·4H₂O (0.245 g, 1 × 10⁻³ mol). The solution darkened immediately and was stirred for 3 h at

room temperature. A dark brown precipitate was then filtered off, and washed with methanol. A DMSO/acetonitrile solution of the powder yielded brown crystals 1 month later. Yield: 0.14 g (30%). *Anal. Calc.* for C₄₀H₄₈Mn₂N₆O₁₀S₂: C, 50.7; H, 5.1; N, 8.9; Mn, 11.6. Found: C, 50.4; H, 5.0; N, 8.8; Mn, 11.5%. Characteristic IR absorptions (KBr): 3431, 1617, 1596, 1570, 1526, 1437, 1016,

tion of four sets of exposures; each set had a different φ-angle (0, 90, 180, 270°) and each exposure of 20 s covered 0.75° in ω. Coverage of the unique set is 99.5% complete up to 2θ = 63.22°. The unit cell determination and data integration were carried out using the CRYSA LIS package of Oxford Diffraction [22]. All structures were solved by direct methods using *shelx* [23] and refined by full matrix

among several sets of diffraction data obtained from different crystals, which all diffracted poorly, the best one was used to solve this structure. The disorder of the ligand in **2** was treated with the PART option of SHELX97.

3. Results

3.1. Syntheses

The potentially tetra-anionic heptadentate ligands H_4L^1 and H_4L^2 , including two terminal phenoxo, two amido and one central amino donor, were expected to act as dinucleating ligands upon reaction with metal salts. Thus, we reacted them aerobically with Cu^{II} and Mn^{II} acetate in a 1:2 ligand/metal ratio. While the obtained Cu^{II} complex **2** had the expected 1:2 ligand/metal ratio, the Mn^{III} complex **1** was characterized by a 1:1 ligand/metal ratio. This latter reaction was then optimized by carrying it out with a 1:1 ligand/metal ratio. By carrying out these reactions in basic media we also expected to favor bridging of the metal centers through full deprotonation of the ligand. However, the analytical data, charge balance, as well as IR spectroscopy suggested the absence of bridging oxo or acetato anions or a counter-cation, implying that the ligand is not fully deprotonated in the Mn^{III} complex. This was confirmed by the single-crystal X-ray molecular structure of **1** which showed that only one of the two amide functions of H_4L^1 is deprotonated in addition to the phenol ones, yielding $[HL^1Mn(DMSO)]_2$. It is remarkable that this ligand is not fully deprotonated in spite of the propensity of amido ligands to favor high oxidation states of the metal centers to which they are coordinated [2,3,6,10,15]. On the other

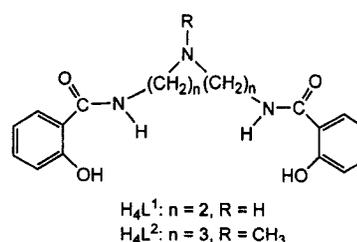


Fig. 1. Schematic representation of ligands H_4L^1 and H_4L^2 .

hand, the molecular structure of **2** confirmed another peculiarity suggested by the analytical data, charge balance and IR spectroscopy, namely none of the two amide functions of H_4L^2 are deprotonated, yielding $[H_2L^2Cu_2(MeO)_2]_2$ where the phenoxo and amido oxygen atoms of the H_2L^2 ligands are involved in the coordination to the Cu^{II} cations whilst, at variance with **1**, the central amino nitrogen atoms are not coordinated to the metal centers (see Fig. 1).

3.2. Description of the structures

A CAMERON plot of **1** and an ORTEP plot of **2** are sketched in Figs. 2 and 3, respectively. Selected inter-atomic distances and angles are collated in Tables 2 and 3, respectively. The crystal structures confirm that HL^1 and H_2L^2 do not play the role of compartmental ligands and do not wrap around one Mn and one Cu ion, respectively. These ligands embrace two metal centers yielding, with the respective assistance of auxiliary DMSO and methoxo ligands, dinuclear manganese and tetranuclear copper complexes, respectively.

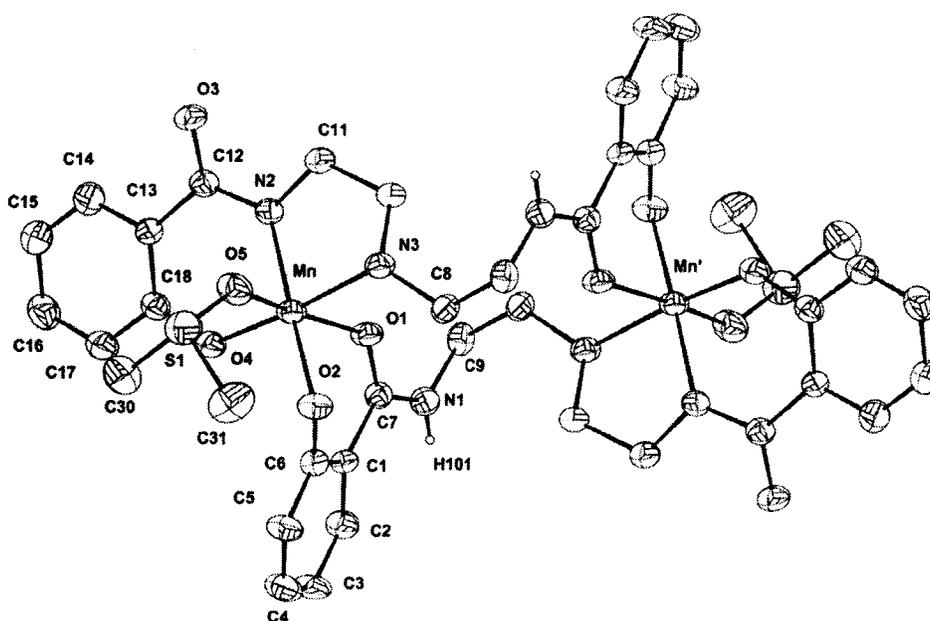


Fig. 2. ORTEP plot of the complex molecule $[HL^1Mn(DMSO)]_2$ (**1**) at the 30% probability level ($' = x + 1, -y, -z$). Carbon bonded H-atoms have been omitted for clarity.

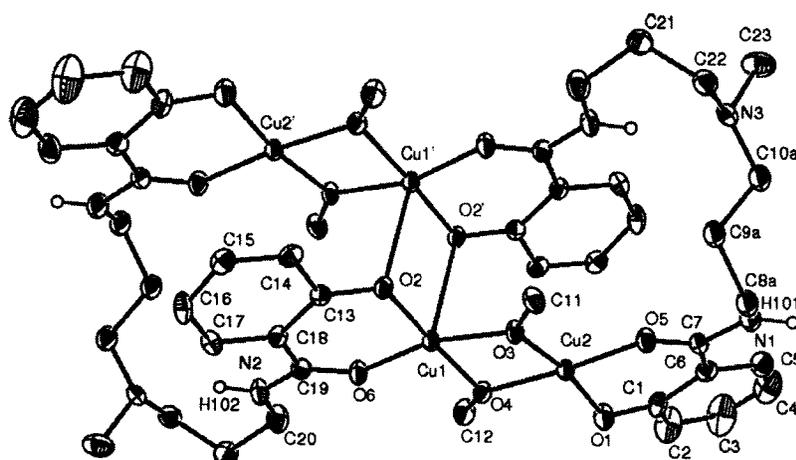


Fig. 3. ORTEP plot of $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}_2(\text{MeO})_2]_2$ (2) at the 30% probability level ($' = -x + 1, -y, -z$). Carbon bonded H-atoms have been omitted for clarity.

Table 2
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for $[\text{HL}^1\text{Mn}(\text{DMSO})_2]_2$ (1)

Mn–O1	2.198(4)	Mn–N2	1.949(4)	Mn–O2	1.894(4)	Mn–N3	2.118(5)
Mn–O4	1.863(4)	Mn–O5	2.259(4)	C7–N1	1.341(7)	C7–O1	1.246(6)
C12–N2	1.339(7)	C12–O3	1.269(6)				
O1–Mn–N2	98.10(17)	O1–Mn–N3	86.72(17)	O1–Mn–O2	83.59(16)	O1–Mn–O4	94.31(18)
O1–Mn–O5	167.80(16)	N2–Mn–O2	176.2(2)	N2–Mn–N3	83.87(18)	N2–Mn–O4	91.34(19)
N2–Mn–O5	85.89(18)	O2–Mn–O4	91.88(18)	O2–Mn–O5	91.78(17)	N3–Mn–O2	92.90(18)
N3–Mn–O4	175.19(17)	N3–Mn–O5	82.23(18)	O4–Mn–O5	97.14(18)		

Table 3
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}_2(\text{MeO})_2]_2$ (2)

Cu1–O2	1.891(3)	Cu1–O3	1.926(3)	Cu1–O4	1.922(3)	Cu1–O6	1.915(3)
Cu1–O2'	2.608(3)						
Cu2–O1	1.881(3)	Cu2–O3	1.903(3)	Cu2–O4	1.918(3)	Cu2–O5	1.905(3)
O2–Cu1–O3	98.55(12)	O2–Cu1–O4	175.80(12)	O2–Cu1–O6	93.33(12)	O2–Cu1–O2'	84.38(11)
O3–Cu1–O4	77.46(11)	O3–Cu1–O6	164.16(13)	O3–Cu1–O2'	85.33(11)	O4–Cu1–O6	90.41(11)
O4–Cu1–O2'	96.42(11)	O6–Cu1–O2'	106.21(12)	O1–Cu2–O3	170.74(13)	O1–Cu2–O4	94.41(13)
O1–Cu2–O5	92.21(13)	O3–Cu2–O4	78.12(12)	O3–Cu2–O5	95.40(12)	O4–Cu2–O5	173.28(13)

The asymmetric unit of the dinuclear complex 1 includes half the $[\text{HL}^1\text{Mn}(\text{DMSO})_2]_2$ molecule. The Mn^{III} cations are thus symmetry related and each Mn^{III} is surrounded by four oxygen and two nitrogen atoms originating from two ligands and one DMSO molecule. One ligand is coordinated through one phenoxo oxygen and its deprotonated amido nitrogen atoms and the secondary amino nitrogen atom; the second ligand is chelated to the metal center through one phenoxo and one amido (belonging to the protonated amide function) oxygen atom. Consequently, each ligand is trianionic. The apical positions of the Mn coordination octahedron are occupied by the amido and the DMSO oxygen atoms. The four basal N_2O_2 donor atoms deviate from the mean coordination plane by less than 0.0138 Å. The apical Mn–O bond lengths (2.259(4) and 2.198(4) Å) are larger than the equatorial Mn–O (1.863(4) and 1.894(4) Å) and Mn–N bonds, although the Mn– N_{amino} bond (2.124(5) Å) is larger than the Mn– N_{amido} one (1.949(4) Å), in agreement with the Jahn–Teller elonga-

tion expected for the Mn^{III} cation. The Mn– O_{amido} coordination is accompanied by a decrease of the corresponding C=O bond length (0.028 Å), more pronounced than the decrease of the C–N amido bond length following deprotonation and complexation (0.017 Å). The Mn ions belong to a 14-membered macrocycle, with a Mn···Mn' distance of 7.330(3) Å. This dinuclear structure is reminiscent of a Cu^{II} dimer based on the pentadentate saldien ligand (2-[(*E*)-{[2'-(propylamino)ethyl]imino}methyl]phenol-2-(iminomethyl)phenol) [29] and of the Mn^{III} dimer $[\text{Mn}_2\text{O}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})_2]$ based on a similar 5- NO_2 -salicylaldehyde substituted ligand [30]. The crystal packing evidences chains of dinuclear complex molecules developing along the *b*-axis through hydrogen bonds connecting the N1(H) amide nitrogen to the O3 amide oxygen atoms of an adjacent molecule (N1–H = 0.86 Å, H(N1)···O3 = 2.18 Å, N1···O3 = 3.022(6) Å, N1–H···O3 = 165(7)° (*x, y + 1, z*)). The resulting intermolecular Mn···Mn'' distance along the chains is 10.1645(19) Å.

The asymmetric unit of the tetranuclear complex **2** includes half of the $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}_2(\text{MeO})_2]_2$ molecule. Only two Cu^{II} cations are thus crystallographically independent. Cu1 is in a square pyramidal environment: the four basal donor atoms include one amido and one phenoxo oxygen atom from H_2L^2 and two bridging methoxo oxygen atoms from the symmetry related ($'$) $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}_2(\text{MeO})_2]$ half complex molecule. The apical donor is a bridging phenoxo oxygen atom from the H_2L^2 ligand of the symmetry related ($'$) $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}_2(\text{MeO})_2]$ half complex molecule. Cu2 is in a square planar environment including one amido and one phenoxo oxygen atom from H_2L^2 and two bridging methoxo oxygen atoms. In complex **2**, all the amide functions are protonated and none of the potential nitrogen donors (amide and amine) are involved in the coordination to copper. Cu1 (Cu1') is bridged to Cu2 (Cu2') through two methoxo oxygen atoms yielding two $\text{Cu}(\mu\text{-OMe})_2\text{Cu}$ pairs in which the $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ distance is 2.9627(7) Å. In addition, Cu1 is bridged to Cu1' through two phenoxo oxygen atoms (one from each of the two H_2L^2 ligands in the tetranuclear $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}_2(\text{MeO})_2]_2$ molecule) yielding one $\text{Cu}(\mu\text{-O}_{\text{phenoxo}})_2\text{Cu}$ pair in which the $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ distance is 3.3678(11) Å. The basal Cu–O bond lengths are in the tiny 1.881(3) to 1.926(3) Å range while the apical Cu–O is, as expected, significantly elongated (2.608(3) Å). Consequently, while the $\text{Cu}(\mu\text{-OMe})_2\text{Cu}$ cores are practically perfect lozenges with equivalent Cu–OMe–Cu bridging angles (100.99(13) and 101.38(13)°), the $\text{Cu}(\mu\text{-O}_{\text{phenoxo}})_2\text{Cu}$ core is a symmetry imposed rectangle. This overall arrangement results in a 32 metalla-macrocyclic, with the two phenolato rings (one from each H_2L^2 ligand) coordinated to one $\text{Cu}(\mu\text{-OMe})_2\text{Cu}$ pair in a *trans* configuration. Two symmetry related intramolecular hydrogen bonds between N2(H) and N3 (N2–H = 0.854(10) Å, H(N2)⋯N3 = 2.05(2) Å, N2⋯N3 2.822(5) Å, N2–H⋯N3 = 150(4)° ($-x+1, -y, -z$)) participate in the stabilization of this tetranuclear arrangement. The crystal packing of **2** does not evidence any significant intermolecular interactions.

3.3. Magnetic studies

The thermal variation of the magnetic susceptibility χ_M has been explored for complexes **1–2** in the 300–2 K temperature range. The $\chi_M T$ data for complex **1** are practically constant in the 300–10 K temperature range (5.92–5.63 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$), which is close to the spin-only value for two non-interacting $S=2$ metal centers (6.00 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$). Below 10 K, the $\chi_M T$ product decreases down to 3.45 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ at 2 K. This $\chi_M T$ decrease at very low temperature results from the single ion zero field splitting associated with the Jahn–Teller elongation of the octahedral symmetry around Mn^{III} , mentioned in the molecular crystal structure section. The $\chi_M T$ data for complex **2** are virtually equal to zero in the whole temperature range suggesting strong antiferromagnetic interactions among the $\text{Cu}(\mu\text{-OMe})_2\text{Cu}$ pairs described in the molecular crystal structure section.

4. Discussion

These results indicate that, independent of their protonation state, the diamide ligands H_4L^1 and H_4L^2 , which contain seven potential donor atoms, do not wrap around the metal ions, as was the case for Ln complexes of the pentadentate saldien Schiff base $[\{\text{Ln}(\text{saldien})(\text{NO}_3)\}_2]$ (Ln = Gd, Tb) [31] and for 3d complexes of a related Schiff base $[\text{M}(\text{mbp})]$ (M = Cu, Ni; $\text{mbp} = N,N'$ -bis[(2-hydroxy-5-methyl-phenyl)phenylmethylene]-4-azaheptane-1,7-diamine) [32]. Neither do they act as common dinucleating ligands. The net result is the obtention of metalla-macrocycles (14-(HL^1 with Mn^{III}) or 32-membered macrocycles (H_2L^2 with Cu^{II}). On comparison with Schiff bases, two supplementary factors are present – the isomerism of the amide function and the number of anionic sites. It is also surprising to see that with Mn^{III} ions, three of the four possible deprotonations occurred while for Cu^{II} ions two deprotonations are observed. In both cases, neutral complexes have been isolated. The presence of methoxo bridges is also puzzling for the deprotonation of the amide function is usually easier than that for methanol. A recent example of a di- μ -methoxo bridge evidences that fairly strong basic conditions are needed for its obtention [33].

From a magnetic point of view, the complex molecule **1** includes two well isolated Mn^{III} ions ($\text{Mn}\cdots\text{Mn}' = 7.33$ Å) that do not interact magnetically. The intermolecular $\text{Mn}\cdots\text{Mn}''$ distance along the 1D chains (10.17 Å) is also too large to allow extended magnetic interactions. On the contrary, the pairwise magnetic interactions between the copper(II) ions in the tetranuclear complex **2** are so large that the $\chi_M T$ product is already equal to zero at room temperature. This implies that the antiferromagnetic interaction is around -1000 cm^{-1} . The Cu1–O4–Cu2 and Cu1–O3–Cu2 θ angles (101.0(2) and 101.4(2)°) are in line with previous experimental results for di- μ -hydroxo-dicopper complexes [34]. Antiferromagnetic interaction parameters J were observed for θ angles larger than 98°, their absolute value increasing with θ . Finally, it is remarkable that the magnetic behavior observed for **2** suggests a larger J value than those found for similar θ angles in di- μ -hydroxo-dicopper complexes [34].

Acknowledgements

S.L. and A.Y.N. acknowledge the Algerian Ministry for Education and Research for abroad Grants.

Appendix A. Supplementary material

CCDC 639533 and 639532 contain the supplementary crystallographic data for **1** and **2**. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Supplementary data associated with this

article can be found in the online version, at doi:10.1016/j.poly.2007.03.051.

References

- [1] (a) See for example: Z. Hou, T.D.P. Stack, C.J. Sunderland, K.N. Raymond, *Inorg. Chim. Acta* 263 (1997) 341;
 (b) D.L. Caulder, R.E. Powers, T.N. Parac, K.N. Raymond, *Angew. Chem., Int. Ed.* 37 (1998) 1840;
 (c) T.N. Parac, M. Scherer, K.N. Raymond, *Angew. Chem., Int. Ed.* 39 (2000) 1239;
 (d) M. Ziegler, J.L. Brumaghim, K.N. Raymond, *Angew. Chem., Int. Ed.* 39 (2000) 4119;
 (e) A.J. Terpin, M. Ziegler, D.W. Johnson, K.N. Raymond, *Angew. Chem., Int. Ed.* 40 (2001) 157;
 (f) D.L. Caulder, C. Brückner, R.E. Powers, S. König, T.N. Parac, J.A. Leary, K.N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 8923.
- [2] (a) M. Koikawa, H. Okawa, S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1988) 641;
 (b) M. Koikawa, M. Gotoh, H. Okawa, S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1989) 1613.
- [3] M. Koikawa, H. Okawa, N. Matsumoto, M. Gotoh, S. Kida, T. Kohsuma, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1989) 2089.
- [4] (a) D.S. Marlin, P.K. Mascharak, *Chem. Soc. Rev.* 29 (2000) 69, and references therein;
 (b) T.C. Harrop, M.M. Olmstead, P.K. Mascharak, *Chem. Commun.* (2003) 410.
- [5] T.J. Collins, B.D. Santarsiero, G.H. Spies, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983) 681.
- [6] F.C. Anson, J.A. Christie, T.J. Collins, R.J. Coots, T.T. Furutani, S.L. Gipson, J.T. Keech, T.E. Krafft, B.D. Santarsiero, G.H. Spies, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4460.
- [7] (a) C.-M. Che, W.-K. Cheng, W.-H. Leung, T.C.W. Mak, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 418;
 (b) S. Mukerjee, K. Skogerson, S. DeGala, J.P. Caradonna, *Inorg. Chim. Acta* 297 (2000) 313.
- [8] (a) A. Stassinopoulos, J.P. Caradonna, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 8686;
 (b) A. Stassinopoulos, G. Schulte, G.C. Papaefthymiou, J.P. Caradonna, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7071;
 (c) S. Mukerjee, A. Stassinopoulos, J.P. Caradonna, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 8097;
 (d) T.L. Foster, J.P. Caradonna, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 3678;
 (e) M.R. Maurya, S.J.J. Titinchi, S. Chand, *J. Mol. Cat. A* 214 (2004) 257.
- [9] (a) Y. Sunatsuki, T. Matsuo, M. Nakamura, F. Kai, N. Matsumoto, J.-P. Tuchagues, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 71 (1998) 2611;
 (b) T. Kido, S. Nagasato, Y. Sunatsuki, N. Matsumoto, *Chem. Commun.* (2000) 2113;
 (c) J.-P. Costes, F. Dahan, *CR Acad. Sci. Paris, Chim.* 4 (2001) 97;
 (d) T. Kido, Y. Ikuta, Y. Sunatsuki, Y. Ogawa, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 398;
 (e) N. Nakamura, M. Kawachi, C. Konatsu, S. Osa, T. Tarui, N. Matsumoto, *N. Re, Chem. Lett.* 32 (2003) 936;
 (f) S. Osa, Y. Sunatsuki, Y. Yamamoto, N. Nakamura, T. Shimamoto, N. Matsumoto, *N. Re, Inorg. Chem.* 42 (2003) 5507;
 (g) S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 420;
 (h) J.-P. Costes, F. Dahan, B. Donnadieu, M.-J. Rodriguez Douton, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2736.
- [10] (a) P.-M. Chan, W.-Y. Yu, C.-M. Che, K.-K. Cheung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 3183;
 (b) K.L. Yip, W.-Y. Yu, P.-M. Chan, N.-Y. Zhu, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2003) 3556.
- [11] (a) See for example: S. Chatel, M. Rat, S. Dijols, P. Leduc, J.-P. Tuchagues, D. Mansuy, I. Artaud, *J. Inorg. Biochem.* 80 (2000) 239;
 (b) M. Rat, R. Alves de Sousa, J. Vaissermann, P. Leduc, D. Mansuy, I. Artaud, *J. Inorg. Biochem.* 84 (2001) 207;
 (c) L. Heinrich, Y. Li, K. Provost, A. Michalowicz, J. Vaissermann, J.C. Chottard, *Inorg. Chim. Acta* 318 (2001) 117.
- [12] S. Chatel, A.S. Chauvin, J.-P. Tuchagues, P. Leduc, E. Bill, J.C. Chottard, D. Mansuy, I. Artaud, *Inorg. Chim. Acta* 336 (2002) 19.
- [13] M. Rat, R. Alves de Sousa, A. Tomas, Y. Frapart, J.-P. Tuchagues, I. Artaud, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 759.
- [14] K. Bertonecello, G.D. Fallon, K.S. Murray, *Polyhedron* 9 (1990) 2867.
- [15] (a) S.K. Chandra, S.B. Choudhury, D. Ray, A. Chakravorty, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1990) 474;
 (b) S.K. Chandra, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 760.
- [16] W.P.-W. Lai, W.-T. Wong, B.K.-F. Li, K.-W. Cheah, *New J. Chem.* 26 (2002) 576.
- [17] P.K.S. Chowdhury, U. Mukhopadhyay, D. Ray, *Indian J. Chem.* 38A (1999) 1159.
- [18] C.A. Sureshan, P.K. Bhattacharya, *Indian J. Chem.* 38A (1999) 723.
- [19] A.C. Dash, R.K. Rath, *Indian J. Chem.* 43A (2004) 310.
- [20] P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* 19 (1910) 5.
- [21] STOE, IPDS Manual. Version 2.93. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany, 1997.
- [22] CRYSLIS RED, Version 1.170.32; Oxford Diffraction Ltd., Oxford, UK, 2003.
- [23] A. Altomare, G. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi SIR92 – a program for crystal structure solution, *J. Appl. Crystallogr.* 26 (1993) 343.
- [24] G.M. Sheldrick, SHEXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data. University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [25] International Tables for Crystallography, vol. C. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1992.
- [26] (a) L.J. Farrugia ORTEP3 for Windows, *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565;
 (b) CAMERON, D.J. Watkin, C.K. Prout, L.J. Pearce, *Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, UK*, 1996.
- [27] N. Walker, D. Stuart, DIFABS, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158.
- [28] A.L. Spek, *Acta Crystallogr. A* 46 (1990) C34.
- [29] E.D. McKenzie, S.J. Selvey, *Inorg. Chim. Acta* 18 (1976) L1.
- [30] C.A. Kipke, M.J. Scott, J.W. Gohdes, W.H. Armstrong, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2193.
- [31] R.C. Howell, K.V.N. Spence, I.A. Kahwa, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 961.
- [32] P.C. Healy, G.M. Mockler, D.P. Freyberg, E. Sinn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1975) 691.
- [33] X.H. Bu, M.L. Tong, H.C. Chang, S. Kitagawa, S.R. Batten, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 192.
- [34] V.H. Crawford, H.W. Richardson, J.R. Wasson, D.J. Hodgson, W.E. Hatfield, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2107, and references therein.