

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



Université 20 aout 1955-SKIKDA  
Faculté des sciences  
Département de chimie

## Mémoire de Master

Filière : chimie –Spécialité : chimie des matériaux

Présenté par :  
**YOUNSIA imen**  
et  
**MECIBAH khaoula**

**Synthèse, caractérisation et étude structurale d'un  
complexe de base de schiff**

Soutenu :06 /07 /2022

Devant le jury :

<b>Dr Z. SETIFI</b>	MCA	univ.de skikda	président
<b>Dr M. A. BENAOUIDA</b>	MCB	univ.de skikda	Examinateur
<b>Dr S. OUILIA</b>	MCB	univ.de skikda	Rapportrice

Année Universitaire :2021 /2022

## **Remerciements**

*Nous tenons à remercier avant tout, dieu tout puissant qui nous a donné la volonté, la force et la patience pour élaborer ce travail.*

*Nous tenons à remercier très sincèrement le docteur OUILIA souheila maitre de conférences -B- à l'université 20 aout 1955 Skikda, pour son encadrement de qualité, sa motivation professionnelle, ses corrections, sa gentillesse et sa patience.*

*Nous adressons nos sincères remerciements aux membres de jury monsieur SETIFI Zouaoui et monsieur BENAOUIDA Med amine pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger notre travail.*

*Nous remercions aussi le service du département notamment le chef de département de chimie Dr. N. BENACHOUR et Dr C. BENHAMIDECHE, chef du parcours.*

*Nos remerciements vont également aux responsables et aux membres des laboratoires du hall de technologie de l'université 20 aout 1955 Skikda de nous bien accueillir pendant la période de stage.*

*J'en profite également pour remercier ma famille et mes amis pour leurs soutiens et leurs encouragements.*

*Un dernier mais chaleureux merci à ma mère pour son soutien pendant toutes ces années et pour leur aide.*

# ***Dédicace***

***A ma très chère mère***

***Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mon côté a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.***

***A mon très cher père***

***Tu as toujours à mon côté pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.***

***A ma chère sœur, Dalel***

***A mes très chers frères, Mouhamed Nassim et Ossama***

***A mon chère binôme, Imen***

***A mes chères amies, Hayet, Chahinez, Khaoula et Meriem.***

***A toute ma famille.***

**Khaoula**

## *Dédicaces*

*J'ai le grand honneur de dédier ce travail À mes chers  
parents la lumière de ma vie, la source de mes efforts,  
Je te remercie pour tous leurs sacrifices, leur soutien  
et leurs encouragements permanents tout au long de  
mes études*

*A Mon fiancé je te remercie pour tout le soutien et  
l'amour que tu m'as porté depuis toujours.*

*A mes chers frères et mes belles sœurs*

**A toute grande famille et mes  
amis**

**A Mon chère binôme**

**Imen**

# Liste des figures

## Chapitre I : Partie théorique

<b>Figure I.1</b> : La structure des hydrazides.	<b>6</b>
<b>Figure.I.2</b> : Structure des hydrazide-hydrazones.	<b>7</b>
<b>Figure.I.3</b> : Mode de coordination des hydrazones.	<b>8</b>
<b>Figure.I.4</b> : Structure des complexes de base de schiff.	<b>9</b>
<b>Figure.I.5</b> : 2-aminobenzohydrazide.	<b>10</b>
<b>Figure.I.6</b> : Représentation de la structure cristalline de l'ABH.	<b>10</b>
<b>Figure.I.7</b> : Structure des complexes à base de 2-aminobenzohydrazide.	<b>11</b>
<b>Figure.I.8</b> : Tautomère de l'acétylacétone.	<b>12</b>
<b>Figure.I.9</b> : Chiralité des complexes métallique M(acac).	<b>13</b>
<b>Figure.I.10</b> : Le Cu(acac) <sub>2</sub> .	<b>14</b>
<b>Figure.I.11</b> : Acétylacétone de manganèse III.	<b>14</b>
<b>Figure.I.12</b> : Le trimère [Ni(acac) <sub>2</sub> ].	<b>15</b>

## Chapitre II : Partie expérimentale

<b>Figure.II.1</b> : spectre Infra-rouge de complexe.	<b>19</b>
<b>Figure.II.2</b> : Représentation ORTEP du complexe. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30% de probabilité.	<b>23</b>
<b>Figure.II.3</b> : la coordinence du centre métallique dans le complexe.	<b>25</b>
<b>Figure.II.4</b> : Relation angulaires définissant $\tau_5$ .	<b>25</b>
<b>Figure.II.5</b> : Présentation du désordre dans la molécule de solvation.	<b>26</b>
<b>Figure.II.6</b> : Formation oxydative du complexe.	<b>26</b>
<b>Figure.II.7</b> : forme déprotonée de la base de schiff et la résonance dans le complexe.	<b>27</b>
<b>Figure.II.8</b> : Non planéité de la molécule.	<b>27</b>
<b>Figure.II.9</b> : Enchaînement des molécules dans la maille.	<b>28</b>
<b>Figure.II.10</b> : Les différentes liaisons hydrogène présentent dans le complexe.	<b>29</b>
<b>Figure.II.11</b> : Les différentes liaisons C-H... $\pi$ présentent dans le complexe.	<b>30</b>

## Liste des schémas

### Partie théorique

<b>Schéma.I.1</b> : Réaction générale de base de schiff.	<b>3</b>
<b>Schéma.I.2</b> : Mécanisme réactionnel de formation base de schiff.	<b>4</b>
<b>Schéma.I.3</b> : Les différentes réactions des hydrazone.	<b>7</b>

### Partie expérimentale

<b>Schéma.II.1</b> : Équation de la réaction du complexe.	<b>18</b>
---	-----------

## Liste des tableaux

### Partie expérimentale

<b>Tableau.II.1</b> : bandes d'absorption d'IR caractéristiques du complexe.	<b>20</b>
<b>Tableau.II.2</b> : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement de complexe.	<b>22</b>
<b>Tableau.II.3</b> : Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°).	<b>24</b>
<b>Tableau.II.4</b> : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe.	<b>28</b>
<b>Tableau.II.5</b> : Distances et angles caractérisant les liaisons C-H... $\pi$ dans le complexe.	<b>30</b>

# SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## Chapitre I : Partie théorique

I.1. Les schiff bases.....	3
I.1.1. Mécanisme de formation de base de schiff.....	3
I.1.2. Utilisation des bases de schiff.....	4
I.1.2.1. Dans le domaine médical.....	4
I.1.2.2. Dans le domaine industriel.....	5
I.1.2.2.1. Comme catalyse.....	5
I.1.2.2.2. Comme inhibiteur de corrosion.....	5
I.2. Les hydrazides .....	6
I.2.1. Les hydrazides-hydrazone.....	6
I.2.2. Les aroylhydrazones.....	8
I.2.2.1. Les complexes à base d'hydrazide-hydrazones et d'aroylhydrazones.....	8
I.2.3. L'hydrazide 2-aminobenzohydrazide (ABH) .....	9
I.3. L'acétylacétone (Acac).....	11
I.3.1. Structure de l'acétylacétone.....	11
I.3.2. Propriété.....	12
I.3.3. Utilisation.....	12
I.3.4. Coordination.....	13
I.3.5. Exemple d'acétylacétones de métaux.....	13
I.3.5.1. Acétylacétonate de cuivre II.....	13
I.3.5.2. Acétylacétonate de cuivre I.....	14
I.3.5.3. Acétylacétonate de manganèse III.....	14
I.3.5.4. Acétylacétonate de nickel.....	15
Références.....	16

## **Chapitre II : Partie expérimentale**

II.1. Introduction.....	18
II.2. Mode opératoire.....	18
II.3.Caractérisation chimique.....	18
II.3.1. La spectroscopie IR.....	18
II.3.2. étude structurale par diffraction des RX sur monocristal.....	21
Références.....	31
Conclusion générales et perspectives.....	33

### **Annexes**

# Introduction générale

## Introduction générale

Les bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transition représentent une classe importante de chélates dans la chimie de coordination moderne [1]. Près d'un siècle et demi plus tard, ces composés sont toujours d'actualité et interviennent dans différents domaines de recherche et d'application, tels que la médecine, l'industrie alimentaire, la catalyse, et surtout la chimie pharmaceutique où ils sont utilisés en particulier comme agent anti-inflammatoire, anticancéreux, et dans le traitement des maladies diverses (**accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau, et les reins**) [2, 3]. En effet, des efforts considérables ont été déployés pour développer les méthodes de synthèse de ces composés en utilisant des différentes méthodes physicochimiques et biologiques [4].

Les métaux de transition apparaissent dans tous les organismes vivants. Bien que dans certains cas ils ne soient présents qu'à l'état de trace, ils jouent néanmoins un rôle important dans divers mécanismes [5].

Les bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transition ont été caractérisés sur la base des propriétés physiques, la spectroscopie infrarouge, UV Visible.

Le travail réalisé outre l'introduction et la conclusion générale, se divise en deux parties

- **La première partie** : étant la partie théorique est une synthèse bibliographique donnant un aperçu sur les bases de schiff et leurs complexes ainsi qu'un aperçu sur leurs diverses applications, les hydrazides et leurs complexes et les acétates de métaux de transitions.
- **La deuxième partie** : qui est la partie expérimentale est consacrée à la description la méthode suivie pour la synthèse, la caractérisation et l'étude structurale du complexe obtenu.

L'essentiel des résultats a été finalement, mis en lumière dans la conclusion générale.

### Références

- [1] C. Leelavathy and S. Arul Antony, *Spectrochimica, acta. part A. Mol. Biomol. Spect*, 113, 346-355, **2013**.
- [2] Tadele, *J. phar. Med. res*, 3 (1), 73-77, **2017**.
- [3] M. Pervaiz, M. Yousaf, I. Ahmad and A. Munawar, *Spectrochimica, acta. part A. Mol. Biomol. Spect*, **2018**.
- [4] K. S. Munawar, S. M. Haroon, S. A. Hussain and H. Raza Schiff Bases: Multipurpose Pharmacophores with Extensive Biological Applications. *Basic and applied sciences*, 14, 217-229, **2018**.
- [5] S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich and J.P. Deloume, *J. Mol. Struct*, 569, 121, **2001**.

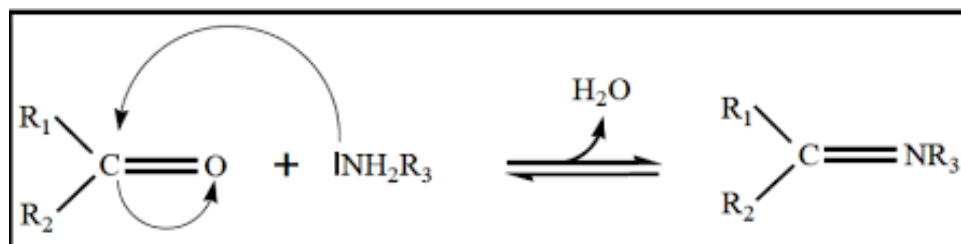
Premier chapitre

Partie théorique

## I.1 Les Schiff bases :

Une base de Schiff est définie comme étant le produit résultant de la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou aldéhyde, comportant une double liaison C=N où l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle. La base de Schiff est le synonyme d'azométhine.

La réaction générale est donnée ci-dessous :



**Schéma I.1 :** Réaction générale de base de Schiff

$R_1$  peut être un groupe alkyle ou aryle, et  $R_2$  peut être un atome d'hydrogène (aldéhyde) ou un groupe alkyle ou aryle (cétone), alors que  $R_3$  peut être une série aliphatique ou aromatique. Les bases de Schiff qui contiennent aryle substituants sont nettement plus stables et plus facile à synthétisés, tandis que ceux qui contiennent des substituants alkyles sont relativement instables [1]. Les bases de Schiff des aldéhydes aliphatiques sont relativement instables et facilement polymerizable [2,3] alors que celles des aldéhydes aromatiques ayant la conjugaison effective sont plus stable [4,5]. La formation d'une base de Schiff d'un aldéhyde ou cétones est une réaction réversible et généralement se déroule sous catalyse acide ou de base, ou lors du chauffage.

### I.1.1 Mécanisme de formation de base de Schiff :

La synthèse des bases de schiff est initiée par une attaque d'addition nucléophile d'amine primaire tel qu'il est représenté sur le schéma (I. 2). Ceci conduira à la formation d'une espèce intermédiaire instable dite "carbinolamine". Il est à noter qu'à ce stade la formation de cette espèce représente l'étape limitante. Comme le carbinolamine est un alcool, sa déshydratation est favorisée en milieu modérément acide. Le milieu réactionnel toute fois ne doit pas être trop acide pour ne pas favoriser la protonation excessive d'amine ce qui pourrait conduire à la désactivation de la formation de la base de Schiff.

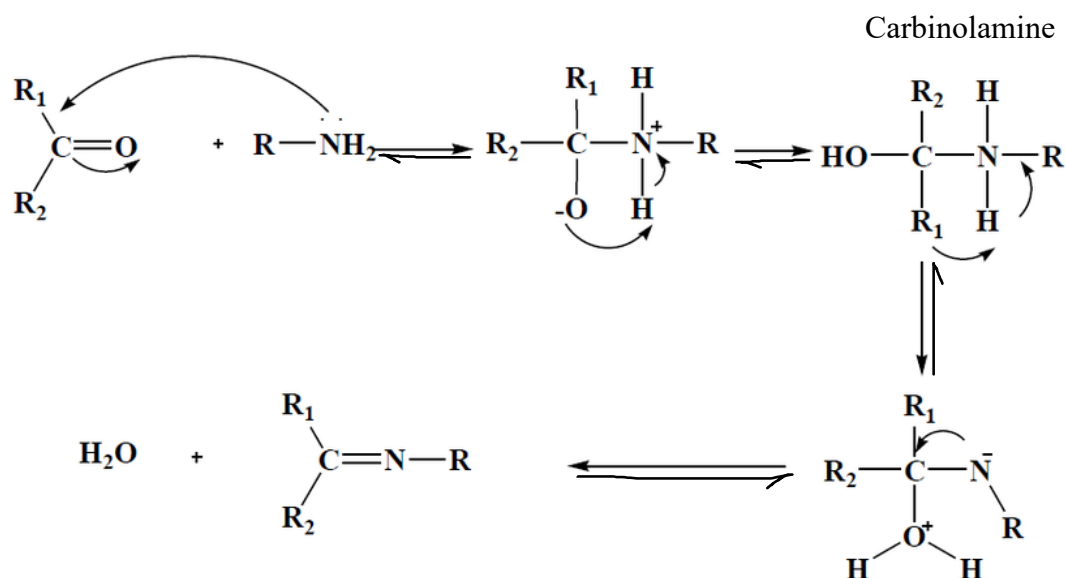


Schéma I. 2 : Mécanisme réactionnel de formation base de Schiff

### I.1.2. Utilisation des bases de Schiff

Au cours de ces dernières décennies, les chercheurs ont prêté une grande importance à la synthèse et caractérisation des bases de Schiff et de leur complexes métalliques, en vue de les appliquer dans différents domaines de la chimie, à savoir, la chimie analytique, la catalyse homogène et hétérogène, l'industrie pharmaceutique, la médecine ainsi que la biologie. Ces applications ne se sont pas limitées à l'échelle de laboratoire seulement, mais elles ont été extrapolées à l'échelle industrielle, faisant partie des systèmes innovants les plus exploités dans les domaines de la recherche.

#### I.1.2.1. Dans le domaine médical

Vu l'importance des nombreuses propriétés des bases de Schiff et leurs complexes en médecine, Il a été observé que l'activité biologique des bases de Schiff augmente ou diminue avec la chélation des ions métalliques [6-7-8].

Des dérivées des complexes bases de Schiff issues de cobalt (II), de nickel (II) et de cuivre (II) ont montré une activité antibactérienne puissante contre le *Staphylococcus* et une activité antifongique contre l'*Aspergillus Niger* et l'*Aspergillus flavus* [9].

Des complexes de Ru(II) des ligands d'oxime d'hydrazone, ont présenté une activité considérable contre les espèces bactériennes qui sont capables de se lier à l'ADN du sperme [10].

Sans compter l'activité antibactérienne des bases de Schiff tridentates, bidentates ainsi que les complexes mono et binucléaires de métaux de transition dérivée du phénylamino-

acetohydrazide et dibenzoylméthane sont des bactéricides et des fongicides plus puissants que leurs ligands [11].

Les recherches sur les interactions de l'ADN avec des complexes de métaux de transition fournissent des pistes pour la conception rationnelle de médicaments, ainsi que des moyens pour l'élaboration des sondes chimiques sensibles à l'ADN [12].

### **I.1.2.2. Dans le domaine industriel :**

#### **I.1.2.2.1 Comme catalyse :**

Depuis plusieurs années les chercheurs se sont intéressés à étudier l'application des complexes de base de Schiff dans le domaine de catalyse homogène et hétérogène et cela dépend de plusieurs facteurs tels que, le type d'ion métallique, les sites de coordination, et le ligand de base de Schiff [13]. Ces complexes étudiés ont démontré un progrès spectaculaire dans la polymérisation des oléfines, qui conduit à un développement exceptionnel dans l'industrie des plastiques [14]. L'intérêt porté à ces composés s'est intensifié dans les années 1990, lorsque les groupes de Jacobsen et Katsuki ont découvert que l'époxydation énantiosélective d'alcènes non fonctionnalisés pouvait être catalysée par des complexes chiraux de type (salen), depuis ce temps, de nombreuses réactions de nature extrêmement variée catalysées par ce type de complexes ont été décrites, parmi ces nombreuses réactions catalysées, les plus représentatives sont les cyclopropanations et sulfimidations (complexes de ruthénium), des aziridinations (complexes de cuivre), des cyanations d'aldéhyde (complexes de vanadium), des hétéro-diels-alder et ouvertures de cycles époxydes (complexes de chrome) et bien d'autres encore [15, 16].

#### **I.1.2.2.2. Comme inhibiteur de corrosion :**

Les bases de Schiff ont été examinées en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour acier doux dans des solutions de HCl à 1,0–6,0 N. Les énergies d'activation en présence et en absence d'inhibiteurs ont été évaluées. Les données de polarisation galvanostatique indiquent que tous ces composés sont principalement des inhibiteurs cathodiques. Tous les inhibiteurs réduisent le courant cathodique et l'aniline N-(p-méthoxybenzylidène) réduit considérablement le courant protecteur. L'effet de différence est positif tant en absence qu'en présence d'inhibiteurs [17].

## I.2. Les hydrazides :

Les hydrazides trouvent un large spectre d'applications dans l'industrie comme la fabrication de polymères ou de colles, leur utilisation comme des médicaments, des conservateurs chimiques pour les plantes ... etc. Les premiers hydrazides utilisés sont ceux de l'acide formique et de l'acide acétique, qui ont été produits dès 1895 par Kurzius [18].

L'hydrazide est un amide hydrazinique produit par l'action d'une hydrazine sur un acide, un chlorure ou un anhydride. Sa formule générale est  $RCONHNH_2$ . L'utilisation des hydrazides comme des produits de départ est cependant un problème difficile, à cause de la régiosélectivité entre les deux amines compétitives présentes dans sa structure : N1 et N2 (Figure I. 1). Sa réactivité à travers le site N1 a été explorée dans les réactions de couplage croisé et dans les réactions d'addition de Michael\*, alors que sa réactivité à travers le site N2 a été presque limitée à la synthèse des hydrazones.

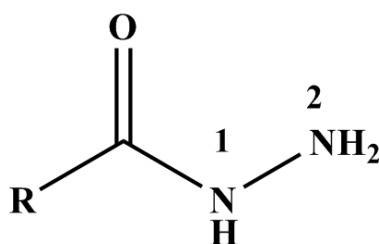


Figure I. 1 : La structure des hydrazides.

\* L'addition de Michael est une réaction qui permet la création de liaisons carbone-carbone, voire de liaisons carbone-soufre. Il s'agit de l'addition nucléophile d'un carbanion sur un composé carbonyle  $\alpha,\beta$ -insaturé (aldéhyde, cétone et même ester  $\alpha,\beta$ -insaturé, des nitriles et des amides  $\alpha,\beta$ -insaturés pouvant aussi être utilisés). Elle appartient à la famille des additions nucléophiles conjuguées.

### I.2.1. Les hydrazides-hydrazones :

Les hydrazides-hydrazones constituent une classe de composés organiques, qui attire l'attention des chercheurs dans la chimie médicinale parce qu'ils contiennent le groupement azométhine ( $-NH-N=CH-$ ) lié au groupement carbonyle, qui est responsable de leurs différentes applications pharmaceutiques et conduit à la synthèse de différents composés hétérocycliques [19]. Cette famille de composés est synthétisée généralement en chauffant les hydrazides substitués appropriés avec des aldéhydes ou des cétones dans des solvants tels que l'éthanol, méthanol, tétrahydrofurane, butanol, acide acétique glacial ou éthanol-acide acétique glacial. Ces composés (Figure I. 2) sont caractérisés par la liaison  $C=N$  (base de schiff), qui est conjuguée par la paire des électrons non liante de l'atome d'azote fonctionnel [20]. Buu-Hoi et

al. [21] en 1953 ont synthétisé des hydrazides-hydrazones dont la toxicité était inférieure à celle des hydrazides à cause du blocage du groupement  $-NH_2$ . Ces résultats confirment l'importance du développement de la synthèse des composés hydrazides-hydrazones.

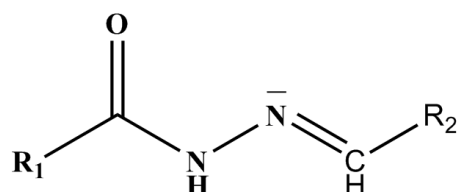


Figure I. 2: Structure des hydrazides-hydrazones.

Les composés hydrazide-hydrazones sont non seulement des intermédiaires, mais également des composés organiques très efficaces. Lorsqu'ils sont utilisés comme intermédiaires, les produits de couplage peuvent être synthétisés en utilisant l'hydrogène actif du groupement azoméline ( $-CONHN=CH-$ ) [22]. Les N-alkylhydrazides peuvent être synthétisés par réduction des hydrazones avec  $NaBH_4$  [23]. Les 1,3,4-oxadiazolines substituées peuvent être synthétisées lorsque les hydrazones sont chauffées en présence d'anhydride acétique [19, 23, 24]. Les 2-azétidinones peuvent être synthétisées lorsque les hydrazones réagissent avec le chloroacétylchlorure de triéthylamine [25]. Les 4-thiazolidinones sont synthétisées lorsque les hydrazones réagissent avec l'acide thioglycolique/acide thiolactique [26, 27].

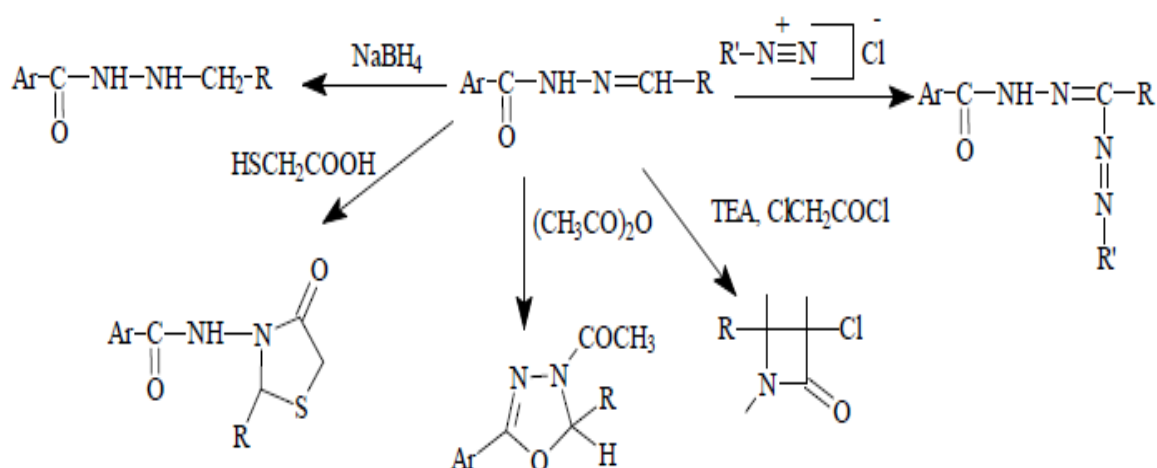


Schéma I. 3 : Les différentes réactions des hydrazones.

### I.2.2. Les aroylhydrazones :

Les aroylhydrazones de formule ( $>C=N-NH-CO-Ar$ ) appartiennent à la classe des bases de schiff. La présence de deux atomes d'azote  $N(sp^2)$  et  $N(sp^3)$  liés entre eux par une liaison simple  $Nsp^2-Nsp^3$  rendent ses composés particuliers à cause de leurs larges applications en chimie et en biologie. Les aroylhydrazones attirent beaucoup l'attention des chimistes ces dernières années pour leurs activités biologiques, leur polyvalence chimique et industrielle ainsi que leur forte tendance à chélater les métaux de transition [28-29]. Cependant, la propriété la plus importante des aroylhydrazones est leur grande activité physiologique due à la présence du pharmacophore actif qui lui fournit une application dans les domaines médicaux et pharmaceutiques avec diverses applications biologiques [30-31]. Comme il est bien connu que les hydrazones jouent un rôle important dans l'activité antimicrobienne, les aroylhydrazones sont synthétisées afin de combattre les maladies avec une toxicité minimale et une efficacité maximale.

#### I.2.2.1. Les complexes à base d'hydrazide-hydrazones et d'aroylhydrazones :

Le développement du domaine de la chimie bioinorganique a augmenté l'intérêt des complexes des hydrazide-hydrazones possédant un proton azométhine  $-NHN=CH-$  car beaucoup de ces complexes peuvent servir de modèles pour des molécules biologiques importantes car elles forment facilement des complexes stables avec la plupart des métaux de transition. Ils ont plusieurs sites de coordination et peuvent se coordonner avec les métaux de transition soit sous la forme énolique (a) soit sous la forme cétonique (b) (Figure I. 3) [32, 33].

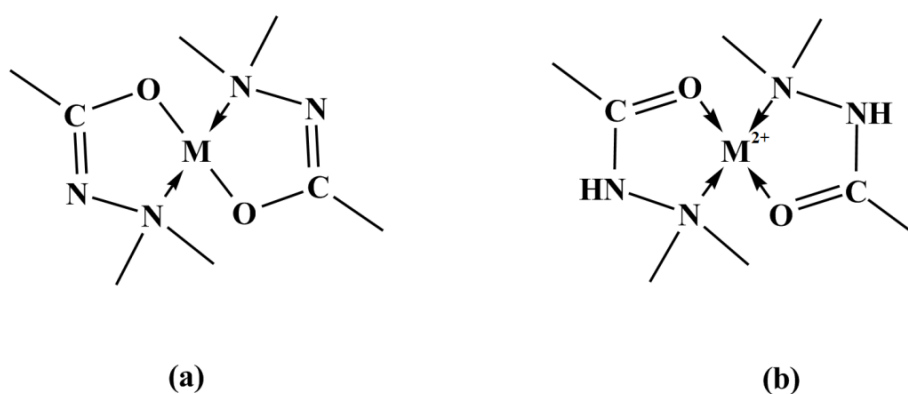
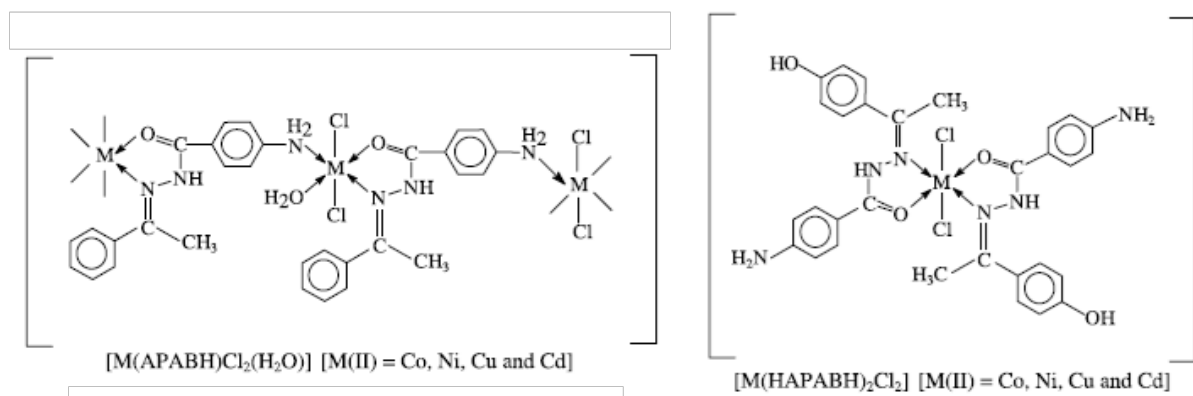


Figure I. 3 : Mode de coordination des hydrazones.

De nombreuses études ont montré que l'activité biologique des hydrazones augmente par complexation, tandis que leur toxicité diminue [34, 35]. La présence des groupements fonctionnels, tel que : -Cl, -OH, -SO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, conduit à l'augmentation de l'activité biologique du ligand ainsi que ses complexes correspondants [36-37].

Quelques arylhydrazones et leurs complexes présentant une activité antibactérienne importante sont rapportés, les travaux de Singh et al. [38] ont rapporté l'activité antibactérienne des complexes de cobalt (II), de nickel (II), de zinc (II), de cuivre (II) et de cadmium (II) à base d'acétophénone-4-aminobenzoylhydrazone et de 4-hydroxyacétophénone-4aminobenzoylhydrazone (Figure I. 4). Les auteurs ont évalué l'activité antibactérienne de ces complexes contre *Escherichia coli* et *Aspergillus noir*. Ils ont indiqué qu'à chaque concentration, les complexes de cuivre (II) sont plus actifs que les complexes de zinc (II) avec les deux hydrazones. Dans le cas de ces travaux, l'activité antifongique des complexes métalliques est inférieure à celle de leurs ligands de départ.

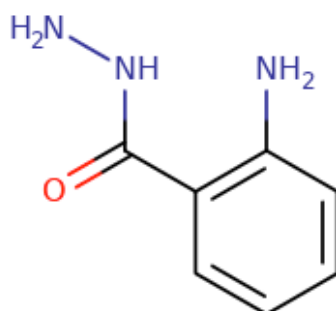
Ces complexes sont actifs contre une ou plusieurs souches bactériennes et fongiques, donnant ainsi naissance à une nouvelle classe de bactéricides et fongicides à base de métaux.



**Figure I. 4 :** Structures des complexes de base de schiff.

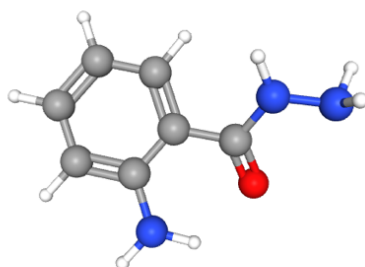
### I.2.3. L'hydrazide 2-aminobenzhydrazide (ABH) :

Le 2-aminobenzhydrazide (ABH) est connu commercialement sous le nom de 2-aminobenzamide. Ce composé est très soluble dans DMF, DMSO, et les alcools. Il a un point de fusion entre 122- 124°C, avec une masse molaire 151,17g/mol (figure I. 5).



**Figure I. 5 :** 2-aminobenzohydrazide (ABH).

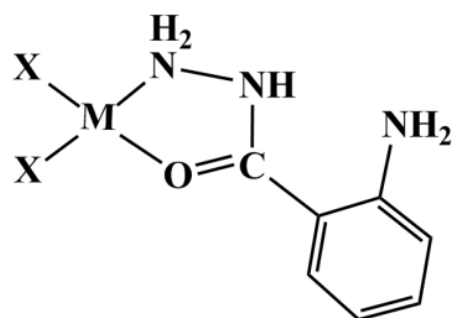
La formule générale  $C_7H_9N_3O$  cristallise dans le système cristallin orthorhombique avec le groupe d'espace  $Pca2_1$  (29) et les paramètres de la maille  $a=23,058(29)$ ,  $b=6,3563(6)$ ,  $c=5,0670(14)$ ,  $\alpha =90^\circ$   $\beta=90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  (Figure I. 6).



**Figure I. 6 :**Représentation de la structure cristalline de l'ABH.

La chimie de coordination des métaux de transition avec les ligands de la famille des hydrazides intéresse beaucoup de chercheurs à cause des différents modes de coordination établi par ces ligands avec des métaux que ce soit riche ou pauvres en électrons pour cette raison, plusieurs complexes à base d'hydrazides ont été synthétisés et caractérisés.

Saeed-Ur-Rehman , et al. [39,40] ont synthétisé l'hydrazide (2-aminobenzohydrazide) qui a montré des propriétés antibactériennes et antifongiques . Comparativement, les complexes de cuivre (2), de nickel (2) , de cobalt (2) et de zinc(2) (figure I.7) de ce composé étaient plus actifs contre une ou plusieurs souches bactériennes et fongiques , donnant ainsi naissance à une nouvelle classe de bactéricides et fongicides à base de métaux .



**M: Cu, Ni, Co, Zn**

**X: Cl, Br**

**Figure I. 7 :** structure des complexes à base de 2-aminobenzohydrazide.

### I.3. L'acétylacétone (Acac) :

L'acétylacétone est un composé organique de formule chimique  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ . C'est un liquide incolore, classé comme 1,3-dicétone. Il existe en équilibre avec un tautomère  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{OHCH}_3$ . Ces tautomères s'interconvertissent si rapidement dans la plupart des conditions qu'ils sont traités comme un seul composé dans la plupart des applications. c'est un liquide incolore qui est un précurseur de l'anion acétylacétonate (généralement abrégé Acac), un ligand bidenté. C'est également un élément de base pour la synthèse de composés hétérocycliques.

#### I.3.1. Structure de l'acétylacétone :

L'acétylacétone est une molécule à deux formes tautomères en équilibre dynamique. La forme énol est caractérisée par une liaison hydrogène interne qui forme un cycle stable à six chaînons et est la forme prédominante à température ambiante.[41] Bien que de nombreuses études aient été faites sur la transition[42] d'équilibre, aucune étude structurale directe n'a été faite sur les deux formes de la molécule. La molécule présente un intérêt particulier car une étude de la structure cristalline par Schaefer et Wheatley[43] du tétraacétyléthane, qui est un dimère de la forme énol de l'acétylacétone, a révélé que la liaison hydrogène intramoléculaire est très courte, 2,424 Å, et que la liaison dans le cycle avait des valeurs impliquant un caractère aromatique. Il était intéressant de déterminer si la configuration stable du cycle, avec une petite liaison hydrogène, était préservée dans la phase vapeur.

On pourrait s'attendre à ce que la configuration cétone soit très différente de la forme énol, avec des changements significatifs dans la longueur des liaisons et l'orientation des deux groupes acétyle. Les 30 atomes comprenant les deux formes tautomères produisent 210 distances interatomiques qui contribuent au diagramme de diffraction. Parmi elles, 80 distances sont significativement distinctes, présentant un défi complexe aux méthodes d'analyse par diffraction électronique.

### I.3.2. Propriété :

Les formes tautomères énol et cétone de l'acétylacétone coexistent en solution, comme montré figure (I. 8). La symétrie  $C_{2v}$  de la forme énol (forme à droite pour l'équilibre décrit figure 8) a été observée *via* différentes méthodes incluant la spectroscopie micro-ondes. La liaison hydrogène de l'énol réduit la répulsion stérique entre les deux groupes carbonyles. La constante d'équilibre  $K$  entre les deux formes tautomères est de 11,3 en phase gazeuse. Cette constante tend à croître dans les solvants apolaires : dans le cyclohexane : 42 ; dans le toluène : 10 ; dans le THF : 7,2 ; diméthylsulfoxyde : 2 ; et dans l'eau : 0,23. L'ion acétylacétonate  $C_5H_7O_2^-$  est la base conjuguée du pentane-2,4-dione. En réalité, l'ion libre n'existe pas en solution, mais est lié à un cation comme  $Na^+$ . En pratique, l'existence de l'anion libre, communément abrégé en  $acac^-$ , est un modèle utile.

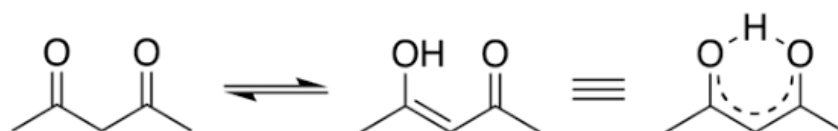
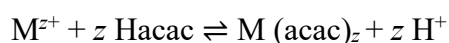


Figure I. 8 : Tautomérie de l'acétylacétone.

### I.3.3. Utilisation

L'acétylacétonate d'anions est utilisé comme ligand bidenté et pour les métaux complexants (en particulier ceux de transition) pour créer les acétylacétonates métalliques, les composés utilisés en tant que catalyseurs dans une synthèse industrielle [44, 45] ou étudiés pour leurs activités biologiques [46, 47].

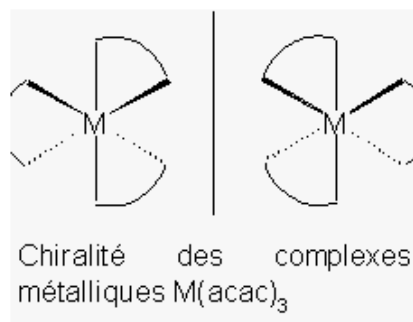
La réaction qui produit l'acétylacétonate de métal est comme suit:



L'acétylacétone est également utilisé en tant que précurseur pour hétérocycles en combinaison avec d'autres composés.

### I.3.4. Coordination :

L'anion acétylacétonate forme des complexes avec de nombreux ions de métaux de transition dans lesquels les deux atomes d'oxygène se lient au métal pour former un anneau de chélation à six membres. On peut citer parmi ces complexes :  $Mn(acac)_3$ , le  $VO(acac)_2$ ,  $Fe(acac)_3$ , et  $Co(acac)_3$ . Tout complexe de la forme  $M(acac)_3$  est chiral (ils ne sont pas superposables à leurs images dans un miroir), comme indiqué sur la figure (I. 9).



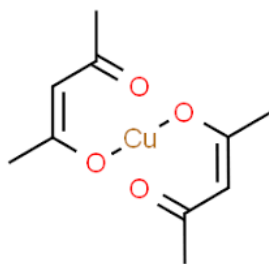
**Figure I. 9 :** chiralité des complexes métalliques  $M(acac)_3$ .

De plus, les complexes  $M(acac)_3$  peuvent être réduits par voie électrochimique, avec un taux de réduction dépendant du solvant et du centre métallique. Les complexes double ou triple du type  $M(acac)_2$  et  $M(acac)_3$  sont typiquement solubles dans des solvants organiques, contrairement aux halogénures de métaux liés. En raison de ces propriétés, ces complexes sont très largement utilisés comme précurseurs ou réactifs de catalyse. Les applications les plus importantes incluent leur utilisation en tant que « réactifs de déplacement » RMN, comme catalyseurs pour les synthèses organiques, et comme précurseurs pour les catalyseurs d'hydroformylation. L'ion  $C_5H_7O_2^-$  se lie parfois aux métaux par son atome de carbone central; ce mode de liaison est plus commun pour les métaux de transition de la troisième période comme le platine (II) ou l'iridium (III).

### I.3.5. Exemples d'acétylacétonates de métaux :

#### I.3.5.1. Acétylacétonate de cuivre II :

Le  $Cu(acac)_2$  (figure I. 10) préparé par traitement de l'acétylacétonone avec du  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  et disponible dans le commerce, catalyse les réactions de couplage et de transferts de carbènes.



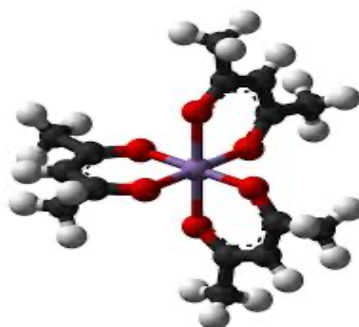
**Figure I. 10:** Le  $\text{Cu}(\text{acac})_2$

### I.3.5.2. Acétylacétonate de cuivre I :

Contrairement au chélate de cuivre II, l'acétylacétonate de cuivre I est une espèce oligomérique réactive à l'air. Il est employé pour catalyser les réactions de Michaels.

### I.3.5.3. Acétylacétonate de manganèse III :

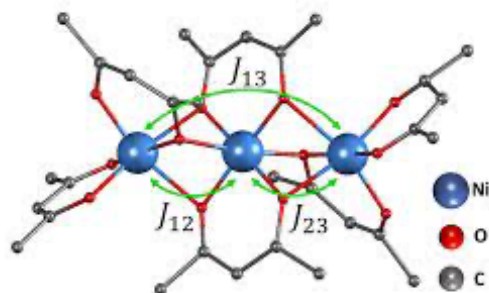
$\text{Mn}(\text{acac})_3$  (figure I. 11), oxydant monoélectronique, est communément utilisé pour le couplage des phénols. Il est préparé par réaction directe de l'acétylacétonone et du permanganate de potassium. En termes de structure électronique,  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  est un composé haut-spin. Sa structure octaédrique distordue traduit les distorsions géométriques dues à l'effet Jahn-Teller. Les deux structures les plus communes de ce complexe sont les suivantes : une avec une élongation quadratique, l'autre avec une compression quadratique. Dans l'élongation, deux liaisons Mn-O mesurent 2,12 Å alors que les quatre autres mesurent 1,93 Å. Dans le cas de la compression, deux liaisons Mn-O mesurent 1,95 Å alors que les quatre autres mesurent 2,00 Å. Les effets de l'élongation quadratique sont plus significatifs que les effets de la compression quadratique.



**Figure I. 11 :** Acétylacétonate de manganèse III.

**I.3.5.4. Acétylacétonate de nickel :**

Ce composé n'est pas le composé de formule  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , mais le trimère  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$ . C'est un solide vert émeraude soluble dans le benzène, qui est très utilisé dans la préparation des complexes  $\text{Ni}(\text{O})$ . Exposé à l'atmosphère,  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$  se transforme en l'hydrate monomère vert crayeux. ( figure I. 12)



**Figure I. 12 :** complexe de le trimère  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$

**Références**

- [1] A.C. Riddiford, *Adv. electrochem. Emg*, 47, **1966**.
- [2] R. M. Essa, M.F. Shazly and M.F. Iskander, *Anorg. Allg. Chem*, 354, 90, **1967**.
- [3] Yu. Ya. Kharitonou, R. I. Mackkhoshvili, *Zh. Neorg. Khim*, 17(4), 1059, **1979**.
- [4] H. H. Fox, *J. Org. Chem*, 17, 542, **1957**.
- [5] H.J. Billmann and R.L. Schmidgall, *J. Pharm. Sci.* 59, 1191, **1970**.
- [6] P.G. Kulkarni, G.B. Avaji, Bagihalli, S.A. Patil, P.S. Badami, *J. Coord. Chem*, **2009**.
- [7] G. Puthilibai, S. Vasudevan, S.K. Rani, G. Raj. *Spec. Acta-P A: M and Bio Spect*, **2009**
- [8] F. Fenanir; *Synth and cara*, *Mém de Mag*, univ de Sétif, Algérie **2009**.
- [9] G.B. Bagihalli, P.G. Avaji, S.A. Patil, P. Badami. *Eur J Med. Chem*, **2008**.
- [10] N. Chitrapriya, V. Mahalingam, L.C. Channels, M. Zeller, F.R. Fronczek, K. Natarajan. *Ino, Chim, Acta*, **2008**.
- [11] A.S. El-Tabl, F.A. El-Saied, W. Plass, A.N. Al-Hakimi, *Spec, Acta Part A*, 71,90 **2008**.
- [12] A.K. Sutar, Y. Das, S. Pattnaik<sup>1</sup>, N. Nath<sup>1</sup>, P. Rath<sup>2</sup>, T. Maharana, *synthe, Inte J, M, S, and App*, **2013**.
- [13] A. Abu-Dief, I. M. A. Mohamed - Beni-suef. *Uni. J. bas. Appl. Sci*, 4, 2, 119-133, **2015**.
- [14] K.C. Gupta, A. K Sutar – *Coord. Chem. Rev*, 252, 12–14, 1420-1450, **2008**.
- [15] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, and L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 18,7063–7064, **1991**.
- [16] A. Zulauf, M. Mellah, X. Hong, E. Schulz, *Dalton. Trans, pubs.rsc.org*, **2010**.
- [17] S. Mouzali, thèse de doctorat, univ, abbas ferhat sétif 1, **2018**.
- [18] P.A.S. Smith, *Org Rea.3, F,L, Publish-ers, Moscow*, **1951**.
- [19] S. Rollas et Ş. G. Küçükgülzel, *Mole*, 12, 1910, **2007**.
- [20] E. J. Corey et D. Enders. *Tet, Lett.*, 17, 11, **1976**.
- [21] P. H. Buu-Hoi, D. Xuong et al, *J. Chem. Soc*, 1358, **1953**.
- [22] V. Singh, V. K. Srivastava et al, *Arzneim-Forsch. Drug. Res.*, 42, 993, **1992**.
- [23] N. Ergenç et N. S Günay, *Eur. J. Med. Chem.*, 33, 143, **1998**.
- [24] H. N. Doğan, A. Duran et al, *Med. Sci. Res*, 26, 755, **1998**.
- [25] R. Kalsi, M. Shrimali, et al, *Indian J. Pharm. Sci.*, 41, 353, **2006**.
- [26] Ş. G. Küçükgülzel, E. E. Oruç et al, *Eur. J. Med. Chem*, 37, 197, **2002**.
- [27] Ş. G. Küçükgülzel, A. Kocatepe et al, *Eur. J. Med. Chem.*, 41, 353, **2006**.
- [28] P. V. Chalapathi, B. Prathima et al, *Res. J. Chem. Environ.*, 15, 579, **2011**.

- [29] C. Z. Zheng, L. Wang et al, *J. Mol. Struct*, 1018, 78, **2012**.
- [30] S. Banerjee, S. Mondal et al, *Polyhedron*, 28, 2785, **2009**.
- [31] R. N. Singh, A. Kumar et al, *J. Mol. Struct*, 1049, 419, **2013**.
- [32] K. K. Narang, T. R. Rao et al, *Synth. React. Inorg. Met.-Org.Chem*,30,931. **2000**.
- [33] A. S. A. Zidan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*, 34, 743, **2004**.
- [34] D. Z. Obadovic, D. M. Petrovic et al, *J. Therm. Anal*, 36, 99, **1990**.
- [35] M. M. Abou Sekkina et M. G. Abou El-Azm, *Thermochim. Acta*, 79, 47, **1984**.
- [36] M. Mohan, A. Kumar et al, *Inorg. Chim. Acta*, 136, 65, **1987**.
- [37] B. Singh, K. K. Narang et al, *Synth. Rea. Inorg. Met-Org. Chem.*, 33, 6, 1025, **2003**.
- [38] S. U. Rehman et al, *Syn. Reac. Inorg. Met-Org. Nan-Met. Chem*, 40, 847, **2010**.
- [39] S. U. Rehman, Sadia Rehman and al, *J. Sau. Chem. Soc*, 17, 353, **2013**.
- [40] E. S. Gould, Holt , Rinehart and Winston, New York, N. Y, p 376, **1959**.
- [41] L. W. Reeves, *Can. J. Chem.*, 35,1551, **1957**;
- [42] J. Powling and H. J. Bernstein, *J. Amer. Chem. SOC.*, 73, 4353 **1951**.
- [43] J. P. Schaefer and P. J. Wheatley, *J. Chem. SOC.A* , 528 ,**1966**.
- [44] A. Misono, Y. Uchida et M hidai, *Bull. Soc. Chim. J*, 39, 11, 2425-2429, **1966**.
- [45] D. Kimberly, M. Charleton and Ernest M. Prokopchuk, *J. Chem. Edu*, 88,8, 1155-1157, **2011**.
- [46] S. Q. Zhang, G.Chen and Lu Wan-Liang, *J. Bone*, 25, 5, 293-301, **2007**.
- [47] S.Q. Zhang, Xu and W .Zhong Lu-Liang, en. *J. Ino. Bio*, 99, 5, 1064-1075, **2005**.

Deuxième chapitre  
Partie expérimentale

## II.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter la synthèse et la caractérisation structurale par spectroscopie infra-rouge et diffraction des rayons X, de complexe symétriques à base de dérivés d'hydrazones de cuivre. La méthode générale suivie pour obtenir des complexes de base de schiff consiste de synthétiser la base de schiff tout d'abord, puis la réagir avec les métaux de transition, mais nous n'avons pas pu obtenir la base de schiff, alors nous avons préparé le complexe selon la synthèse *in situ*.

## II.2. Mode opératoire :

Le ligand 2-aminobenzohydrazone (0,2 mmol, 0,0302g) est ajouté à (0,1 mmol, 0,0199g) de  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans le minimum du DMSO en présence d'acétylacétone (0,1g). Le mélange est soumis à une agitation magnétique à la température ambiante. La solution trouble est filtrée et laissée à l'air libre pour la cristallisation. Après 1 mois, des cristaux apparaissent de couleur rouge bordeaux. Ces derniers sont utilisés dans une mesure de diffraction des rayons X sur monocristal qui a permis d'identifier la structure cristalline du composé.

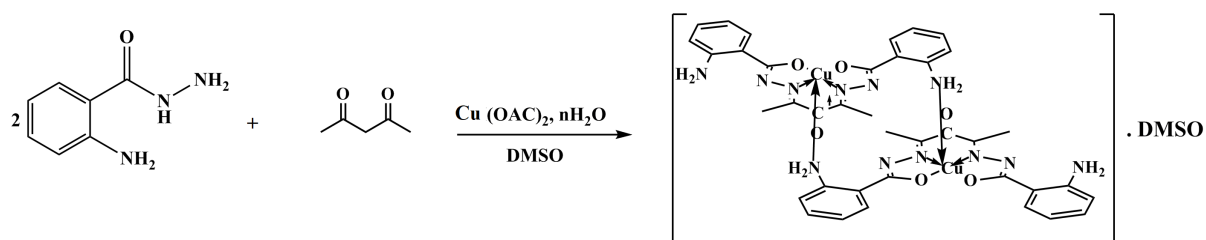


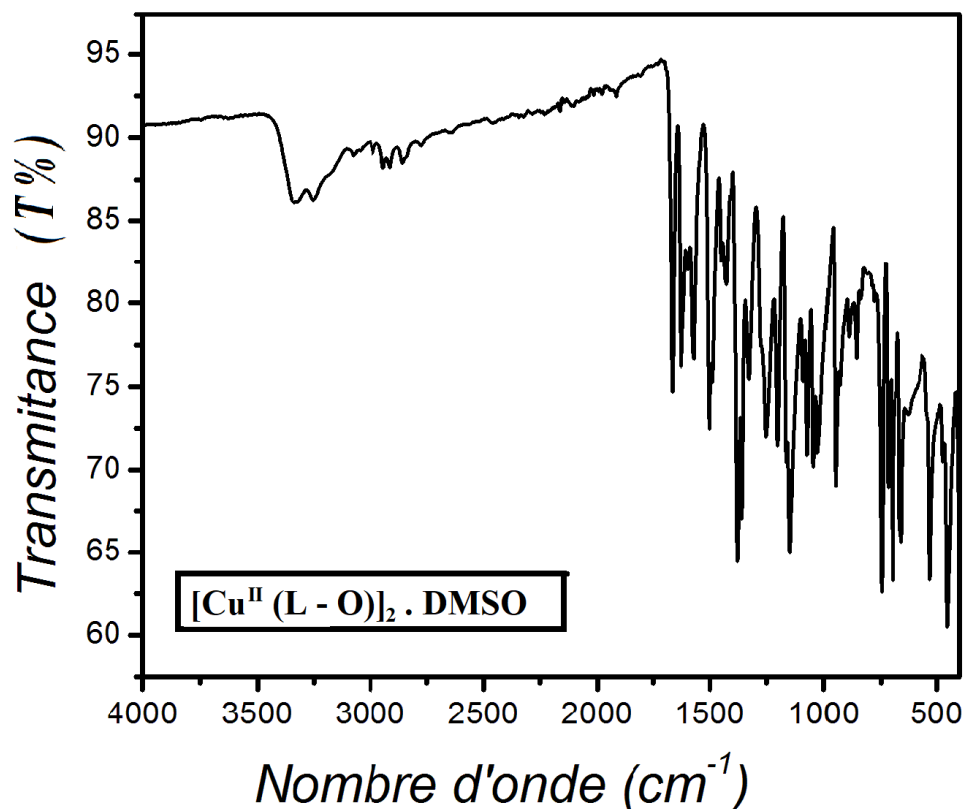
Schéma.II.1: Équation de la réaction du complexe.

## II.3. Caractérisations chimiques

### II.3.1. La spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification des composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

Le spectre infrarouge du complexe (**Figure.II.1**) a été enregistré dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  sur un spectromètre Perkin Elmer GX FT-IR 2000. Le spectre a été enregistré à partir d'une pastille de bromure de potassium (KBR), dans laquelle est dispersé le produit.



**Figure.II.1** : spectre Infra-rouge de complexe.

Le spectre infrarouge montre une intense bande d'absorption au voisinage de 1626  $\text{cm}^{-1}$  correspond au groupe azométhine (C=N) caractérisant la base de schiff [1]. On observe ainsi une bande moyenne à 1579  $\text{cm}^{-1}$  montrée la vibration d'élongation de la double liaison aromatique (C=C) et une bande d'intensité moyenne observée vers 1330  $\text{cm}^{-1}$  représente la vibration d'élongation de la liaison (C-O). Une bande d'intensité moyenne à 1672  $\text{cm}^{-1}$  due à la présence du groupe céto (C=O) sur le carbone central de méthylène du ligand (L-O)<sup>2-</sup>. On observe aussi un pic faible vers 3077  $\text{cm}^{-1}$  indiquant la vibration de (C-H) aromatique et deux pics situés au voisinage de 2855  $\text{cm}^{-1}$  correspondants à la vibration d'élongation de (C-H) aliphatique, une autre bande intense au voisinage de 1385  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'élongation (C-N). Les deux bandes à 526  $\text{cm}^{-1}$  et 454  $\text{cm}^{-1}$  correspondent au liaisons (Cu-O) et (Cu-N) respectivement [2].

**Tableau.II.1** : bandes d'absorption d'IR caractéristiques du complexe.

<b>Fonctions</b>	<b>Bandes d'absorption (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Intensité</b>
<b>v (N-H)</b>	<b>3252-3336</b>	<b>Faible et large</b>
<b>v (C-H) (aromatique)</b>	<b>3077</b>	<b>Faible</b>
<b>v (C-H) (aliphatique)</b>	<b>2855</b>	<b>Faible</b>
<b>v (C=O)</b>	<b>1672</b>	<b>Moyenne</b>
<b>v (C=N)</b>	<b>1626</b>	<b>Moyenne</b>
<b>v (C=C)</b>	<b>1579</b>	<b>Moyenne</b>
<b>v (C=N-O)</b>	<b>1506</b>	<b>Moyenne</b>
<b>v (C-N)</b>	<b>1385</b>	<b>Forte</b>
<b>v (C-O)</b>	<b>1330</b>	<b>Faible</b>
<b>v (N-N)</b>	<b>1044</b>	<b>Moyenne</b>
<b>v (Cu-O)</b>	<b>526</b>	<b>Moyenne</b>
<b>v (Cu-N)</b>	<b>454</b>	<b>Moyenne</b>

### II.3.2. Étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

L'étude préliminaire de diffraction des rayons X a établi que le composé cristallise dans le groupe d'espace  $p2_1/c$  du système Monoclinique avec les paramètres de maille suivants :  $a=11.770(2)$  Å,  $b=8.457(15)$  Å,  $c=22.844$  Å (4) Soit un volume de  $1324.3(10)$  Å<sup>3</sup>.

La collection des intensités diffractées a été réalisée à température ambiante dans un domaine angulaire en  $\theta$  allant de  $3.1^\circ$ - $25.1^\circ$ .

Sur la totalité des réflexions enregistrées (14165), seules 3998 réflexions satisfaisant au critère  $I > 2\sigma(I)$  ont été retenues pour la résolution structurale, le modèle cohérent à l'unité asymétrique pour le composé est rapidement obtenu, les atomes d'hydrogène des cycles phényles ont été placés par calcul géométrique. par contre les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été localisés par Fourier différence puis affinés initialement en utilisant les contraintes sur les distances O-H=0.85 Å, H...H=1.40 Å

L'affinement final de la structure a conduit aux facteurs de confiance satisfaisants non pondéré R de 0.065 % et pondéré  $R_w$  de 0.159 % avec une estimation de la variance de 1.057. À ce stade d'affinement, une synthèse Fourier différence révèle des pics  $\Delta\rho_{\min}$  et  $\Delta\rho_{\max}$  de -0.673 ; 0.652 e/Å<sup>3</sup>, respectivement.

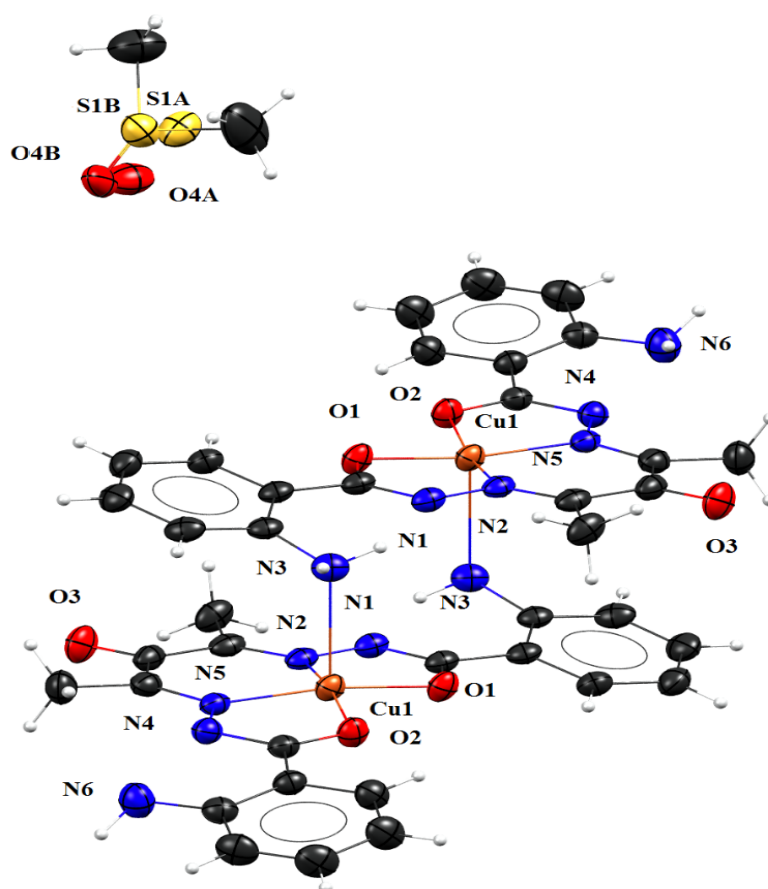
Le tableau (II.2).ci-dessous résume les résultats de l'analyse cependant, les coordonnées atomiques suivies par leurs écarts types et leurs facteurs d'agitation thermique, les distances interatomiques, les principaux angles des liens, les valeurs des angles de torsion et la géométrie des liaisons hydrogène sont consignés dans les tableaux classifiés en annexes.

Tableau.II.2 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe.

<b>Données cristallographiques</b>	
<b>Formule</b>	<b>C<sub>40</sub> H<sub>42</sub> Cu<sub>2</sub> N<sub>12</sub> O<sub>7</sub> S</b>
<b>Masse moléculaire (g /mol)</b>	520.06
<b>Système cristallin</b>	<b>Monoclinique</b>
<b>Groupe d'espace (N°) ; Z</b>	P2 <sub>1</sub> /c (14) ; 4
<b>Paramètres de maille (Å, °)</b>	a = 11.770 (2) b = 8.457 (15) c = 22.844 (4) β = 92.410 (8)
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	1324.3 (10)
<b>d (g /cm<sup>3</sup>)</b>	1.298
<b>F (000)</b>	540
<b>Conditions d'enregistrement</b>	
<b>Diffractomètre</b>	<b>APEX II, Bruker-AXS</b>
<b>Réflexions mesurées</b>	14165
<b>Réflexions indépendantes ; paramètres</b>	3998 ; 322
<b>Réflexions I&gt;2σ(I); Rint</b>	3129 ; 0.081
<b>θ<sub>min</sub> – θ<sub>max</sub></b>	3.1°- 25.1°
<b>h, k ,l</b>	-13 14 -10 9 - 27 27
<b>Température (k)</b>	296
<b>Résultats d'affinement</b>	
<b>R<sub>1</sub>(all data); wR<sub>2</sub>(all data) (%)</b>	0.081; 0.174
<b>R<sub>1</sub>(obs data) (%)</b>	0.065
<b>wR<sub>2</sub>(obs) (%)</b>	0.159
<b>S (GooF)</b>	1.057
<b>Δρ<sub>min</sub> ; Δρ<sub>max</sub> (e/Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.673 ; 0.652

Les données cristallographiques ont été effectuées sur un diffractomètre APEXII, Bruker-AXS avec un rayonnement Mo K $\alpha$  monochromaté graphite ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) à 296 (1) K en utilisant la technique de balayage  $\varphi / \omega$  [3]. La structure a été résolue à l'aide de méthodes directes et de la synthèse des différences de Fourier successives (SHELXS-2014), et affinés en utilisant la méthode des moindres carrés de la matrice complète sur F2 avec des paramètres thermiques anisotropes pour tous les atomes autres que l'hydrogène (SHELXL-2014) [4]. Tous les atomes autres que l'hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir des cartes de Fourier de différence, affectées de facteurs de déplacement isotropes et incluses dans les cycles de raffinement final en utilisant des contraintes géométriques. Les parcelles moléculaires ont été réalisées avec le programme Mercury [5]. Les calculs géométriques ont été réalisés avec PLATON [6].

La structure du complexe montre qu'il est constitué d'un dimère de cuivre et une molécule de solvation de DMSO (Figure.II.2).



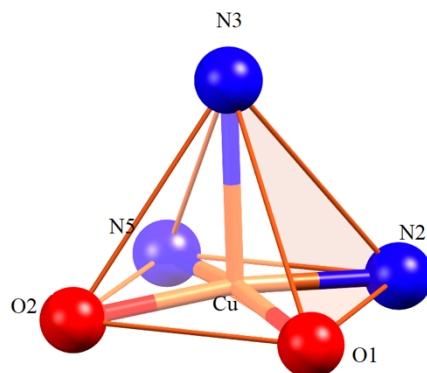
**Figure.II.2** : Représentation du complexe. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30% de probabilité.

Dans la structure du dimère, les centres métalliques sont pentacoordinés par deux atomes d'azote (N2 et N5) et deux atomes d'oxygène (O1 et O2) qui appartiennent à la base de schiff et l'atome d'azote N3 du groupement amino du même ligand.

Les valeurs des angles et des longueurs de liaisons pertinents de la sphère de coordination (**Figure.II.3**) de l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  rassemblées dans le (**tableau II.3**) indiquent une élongation axial importante de la géométrie pyramidale suivant  $\text{Cu}\dots\text{N3}$ . En effet, la distance  $\text{Cu-N3}$  égale à 2,451(3) Å, est supérieure à celles des liaisons équatoriales du cuivre avec N2, N5, O1 et O2 comprises entre 1,920(3) Å et 1,943(3) Å. Les valeurs des angles O1CuO2, O2CuN5, N5CuN2 et N2CuO1 qui varient entre 81,60(1) Å et 99,66(1) Å sont un peu loin de 90°, indiquent une légère déformation au niveau de la base carrée. Pour les angles N3CuN2, N3CuN5, N3CuO2 et N3CuO1 leurs valeurs de 93,55(1) Å, 93(1) Å, 96,07(1) Å, 97,06(1) Å respectivement sont proches de 90° confirmant la géométrie de type pyramide à base carrée.

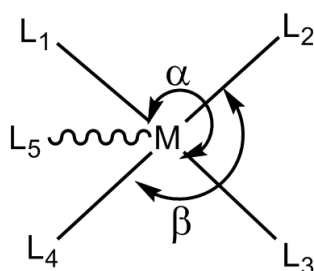
**Tableau II.3 : Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)**

Le complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L-O})_2]_2$ . DMSO		
Distance (Å)	Cu-O2	1,920(3)
	Cu-N5	1,928(2)
	Cu-O1	1,929(2)
	Cu-N2	1,943(3)
	Cu-N3	2,451 (3)
Angle (°)	O1CuO2	99,66
	O2CuN5	81,60
	N5CuN2	95,31
	N2CuO1	81,71



**Figure.II.3** : la coordinence du centre métallique dans le complexe.

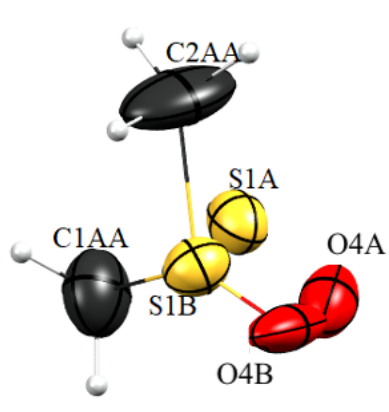
Dans le complexe, le centre métallique  $\text{Cu}^{\text{II}}$  est entouré de cinq atomes ce qui peut donner lieu à une géométrie pyramide à base carrée ou bipyramide à base triangulaire. Dans ce type de complexes, le paramètre  $\tau_5$ , appelé indice de trigonalité [7], permet d'apprécier le type de distorsion autour du centre métallique :  $\tau_5 = (\alpha - \beta)/60$ , ou  $\alpha$  et  $\beta$  sont les angles croisés formés à partir de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  et de deux des quatre proches voisins de la sphère de coordination du métal,  $\tau_5 = 0$  pour une pyramide à base carrée parfaite et  $\tau_5 = 1$  pour une bipyramide trigonale parfaite (**Figure.II.4**).



**Figure.II.4** : Relation angulaires définissant  $\tau_5$ .

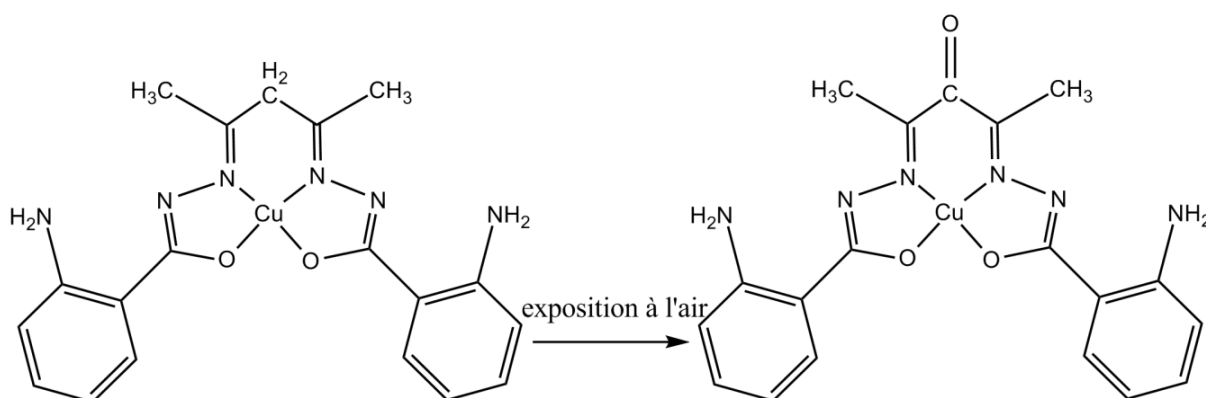
Les angles  $\text{N2CuO2}$  ( $\beta$ ) et  $\text{N5CuO1}$  ( $\alpha$ ) dans le complexe sont presque égaux de valeurs  $170,03(1)^\circ$  et  $169,66(1)^\circ$  respectivement. La valeur de  $\tau_5$  qui est 0,006 indique que la géométrie du centre  $\text{Cu}^{\text{II}}$  est parfaitement du type pyramide à base carrée.

La molécule de solvation DMSO présente un désordre que nous avons résolu en considérant une répartition statistique 35 : 65 de l'atome S1 et 25 : 75 de l'atome O4 (**Figure.II.5**).



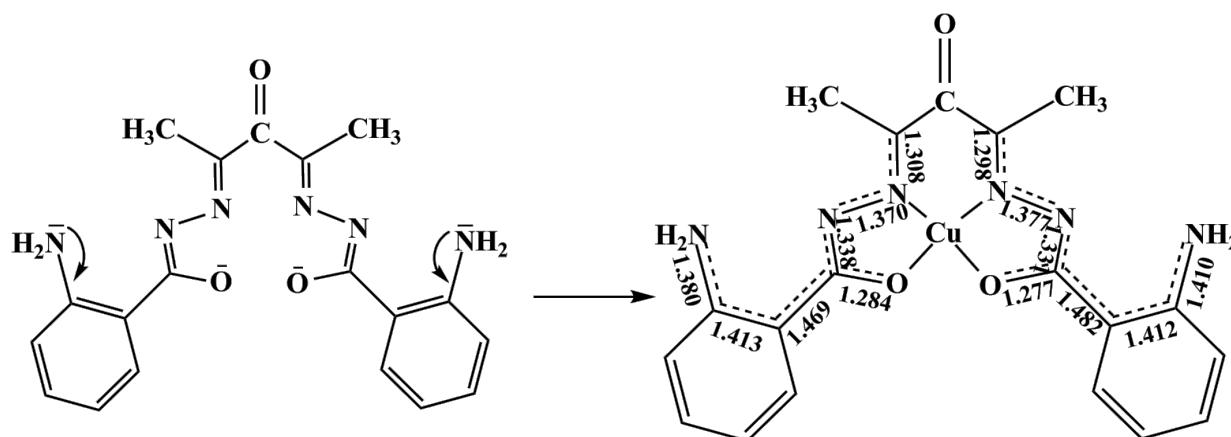
**Figure.II.5** : Présentation du désordre dans la molécule de solvation.

Durrant et ses collaborateurs ont signalé que le ligand dans  $[Cu^{II}(L1)]$  est susceptible de s'oxyder dans l'air [8]. Ils ont suggéré que l'oxydation impliquait l'addition d'un seul atome d'oxygène au squelette du méthylène avec une perte concomitante de deux atomes d'hydrogène (**Figure.II.6**).



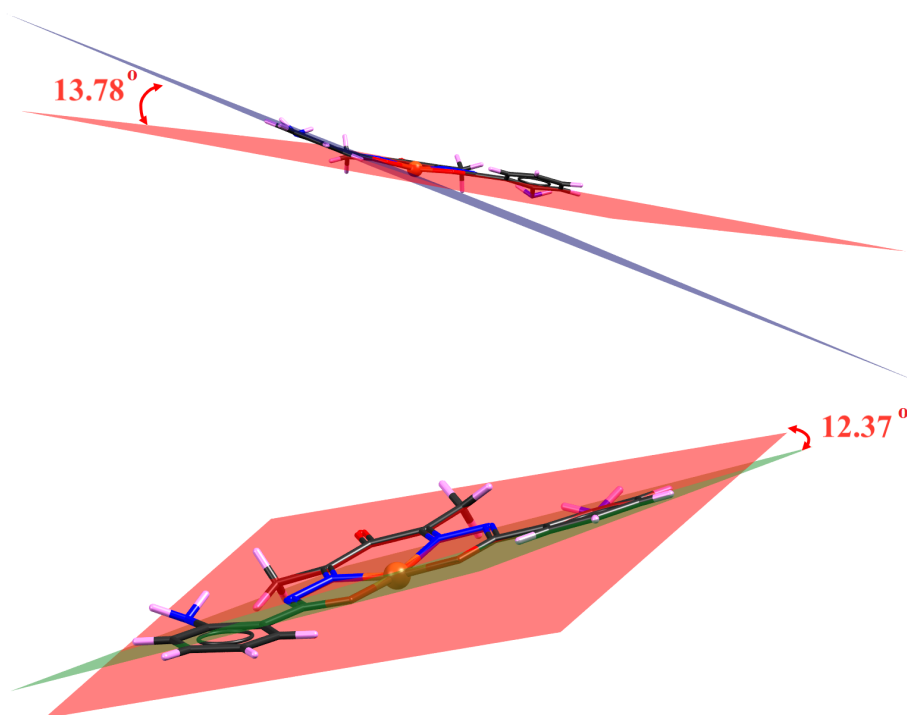
**Figure.II.6** : Formation oxydative du complexe.

Les valeurs des longueurs de liaisons dans le complexe correspondent à des liaisons conjuguées par l'effet du doublet non liant du groupement amino et la déprotonation de la base de schiff au niveau des deux protons dans les groupements hydrazides. (**Figure.II.7**).



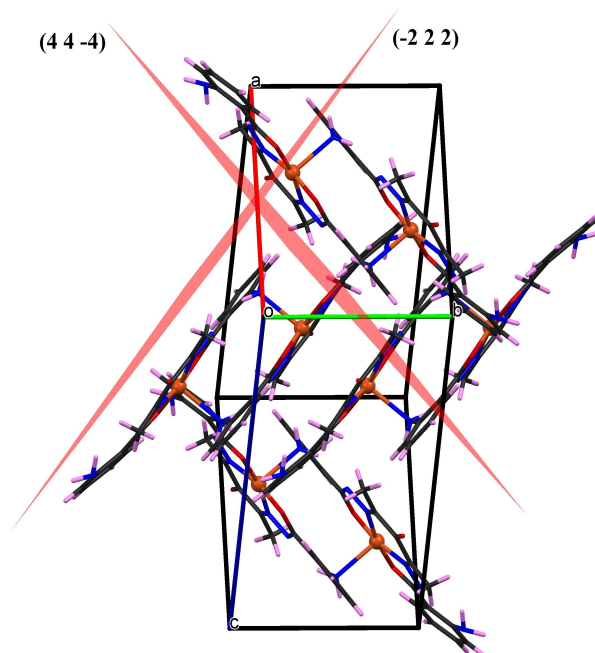
**Figure.II.7** : forme déprotonée de la base de schiff et la résonance dans le complexe.

Dans l'unité asymétrique, les deux cycles aromatiques sont hors du plan général du complexe qui contient les atomes O1, O2, N5, N3 et l'atome central Cu<sup>II</sup>; un de ces cycles est décalé avec  $13,78^\circ$ , l'autre avec un angle de  $12,32^\circ$  (**Figure.II.8**).



**Figure.II.8** : Non planéité de la molécule.

L'enchaînement des molécules dans la maille montre qu'elles se déploient parallèlement aux deux plans croisés  $(4\ 4\ -4)$  et  $(-2\ 2\ 2)$ . (**Figure.II.9**).



**Figure.II.9** : Enchaînement des molécules dans la maille.

Dans ce composé, la majorité des liaisons hydrogène sont établies par le DMSO, sauf deux liaisons intramoléculaires de type N-H...N entre les atomes d'azote des deux groupements amino et les atomes N1 et N6 de la base de schiff. Chaque molécule DMSO est reliée à deux dimères par trois liaisons hydrogène, une liaison modérée de type N-H...O et deux liaisons faibles de type C-H...O.

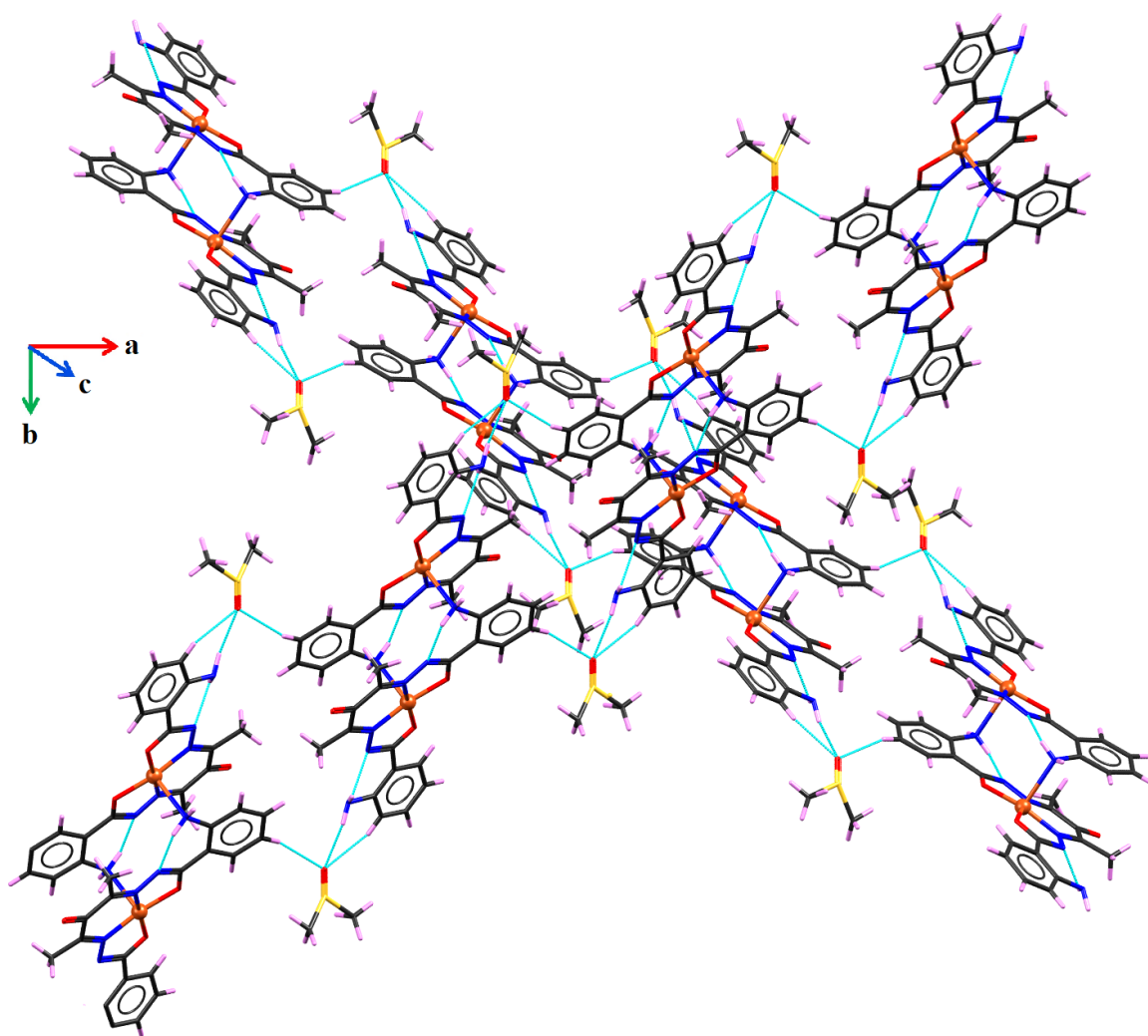
Les distances entre donneur D et accepteur A (D...A), l'atome d'hydrogène et l'accepteur et l'accepteur A (H...A) ainsi que les angles D-H...A sont rassemblés dans le tableau (II.4)

**Tableau.II.4** : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe.

	Partenaire	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
<b>Interaction</b>	N3-H3B-N1	2,062	2,742 (5)	132
	N6-H6A-N4	2,142	2,724 (5)	122
	N6-H6B-O4B <sup>i</sup>	2,33	3,153 (19)	152
	C6-H6B-O4B <sup>ii</sup>	2,52	3,41 (2)	160
	C16-H16-O4B	2,59	3,40 (2)	145

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

L'édifice cristallin de la structure se présente sous forme de chaînes monodimensionnelles infinies disposées parallèlement aux deux plans croisés  $(-2\ 2\ 2)$  et  $(4\ 4\ -4)$ . Ces chaînes sont constituées des entités dinucléaires  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}-\text{O})]_2$  précédemment décrites et des molécules DMSO de solvation. La majorité des liaisons hydrogène sont établies par la molécule de DMSO, sauf deux liaisons intramoléculaires de type N-H...N entre les atomes d'azote des deux groupements amino et les atomes N1 et N6 de la base de schiff. Chaque molécule DMSO est reliée à deux dimères par trois liaisons hydrogène, une liaison modérée de type N-H...O et deux liaisons faibles de type CH...O. La jonction entre ces chaînes est assurée par des interactions de type van der Waals suivant les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  (**Figure.II.10**).



**Figure.II.10** : Les différentes liaisons hydrogène présent dans le complexe.

La cohésion cristalline de la structure est renforcée par des interactions faibles du type C-H... $\pi$  selon l'axe  $\vec{c}$  (**Figure.II.11**), Tableau (II.5).

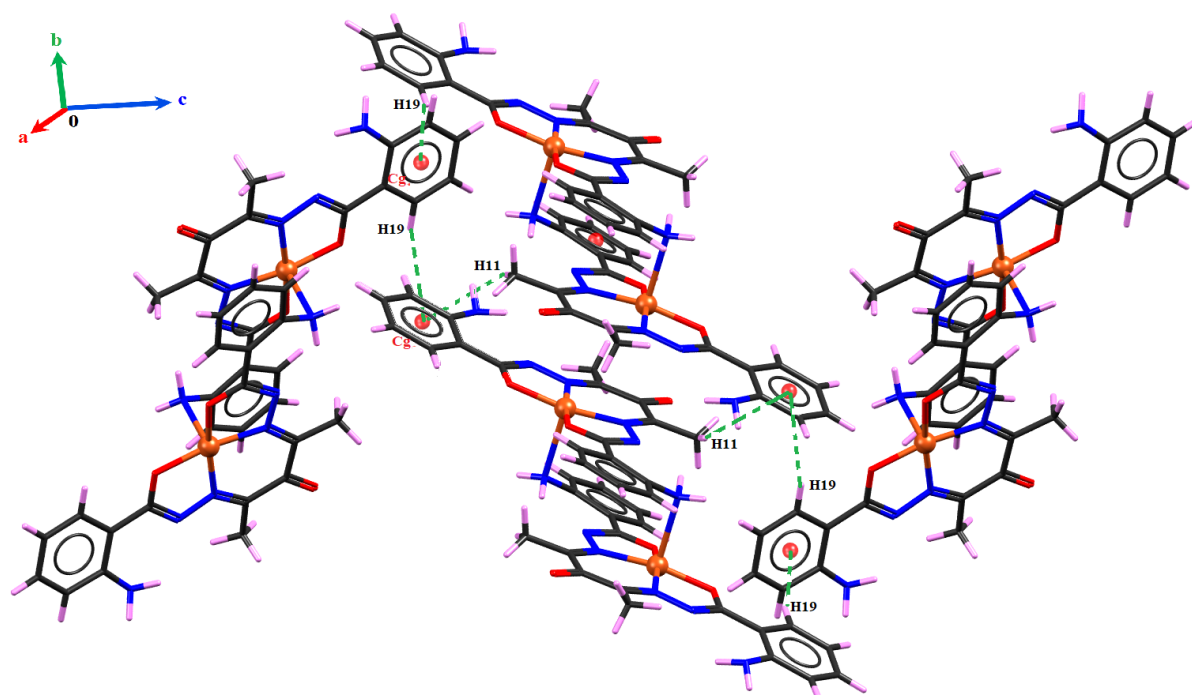
**Tableau.II.5**: Distances et angles caractérisant les liaisons C-H... $\pi$  dans le complexe

[Cu<sup>II</sup>(L<sup>1</sup>-O)]<sub>2</sub> · DMSO

Liaisons	H...Cg (Å)	C-H...Cg (°)
C19 – H19...Cg	3,573	163,47
C11 – H11B... Cg <sup>i</sup>	3,28	124,62

Code de symétrie : (i) x, 1-y, z.

Cg : C12, C13, C14, C15, C16, C17.



**Figure.II.11** : Les différentes liaisons C-H... $\pi$  présentées dans le complexe.

## Références

- [1] A. A. Ahmed, S. A. BenGuzzi., A. A. EL-Hadi, J. Science and Its Applications, **2007**.
- [2] R. Dualé, les selections une collection des techniques de l'ingénieur, Spectrométries, 2<sup>ème</sup> édition. Paris, **2013**.
- [3] Bruker APEXII et SAINT, Bruker AXS Inc, Madison. Wisconsin. USA, **2007**.
- [4] G.M. Sheldrick, Acta. Cryst, C71, 3, 2015.
- [5] C. F. Macrae, P. R. Edgington et al, J. Appl. Cryst, 39, 453-457, **2006**.

[6] A. L. Spek, Acta. Cryst, D65, 148-155, **2009**.

[7] A. W. Addison, T. N. Rao et al, J. Chem. Soc. Dalton trans., 1349, **1984**.

[8] S. C. Davies, M. C. Durrant et al, J. Chem. Res., (S), 100, **2001**.

# Conclusion générale et perspectives

## Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail nous avons synthétisé et caractérisé un complexe de base de schiff de cuivre.

L'hydrazide 2-aminobenzohydrazide autant que ligand et l'acétylacétone comme coligand, et l'acétate de cuivre II sont utilisés comme réactifs de départ pour la préparation de ce complexe.

L'étude structurale nous a permis :

- D'obtenir les longueurs de liaisons intramoléculaires et les angles de valence, avec une grande précision.
- De définir le type de coordination et plus particulièrement, le développement tridimensionnel de la structure.

L'analyse des données par infrarouge montre les différentes fonctions caractérisant la structure notamment la vibration de valence de la fonction imine ce qui confirme la formation de la liaison Métal - ligand.

A la fin, ce travail nous a permis de transmettre une expérience avec la synthèse de complexe à base de métaux de transition, l'étude par diffraction des rayons X, la résolution structurale en utilisant la chaîne de programmes WingX, et les illustrations graphiques réalisées par les deux logiciels Ortep et Mercury. La détermination des bandes des liaisons du complexe et le mode de coordination du ligand a été confirmé par spectrométrie IR en utilisant le logiciel Origin.

Nous espérons compléter ce travail par l'analyse des propriétés biologiques du complexe et d'exploiter la chimie de l'aroylhydrazone pour pouvoir l'isoler avant complexation, cela nous permettra d'étudier la corrélation structure- propriétés biologiques.

# Annexes

**Table 1**  
**Experimental details**

Crystal data	
Chemical formula	$C_{38}H_{36}Cu_2N_{12}O_6 \cdot 2(C_2H_6S) \cdot 2(O)$
$M_r$	520.06
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/c$
Temperature (K)	273
$a, b, c$ (Å)	11.770 (2), 8.4569 (15), 22.844 (4)
$\beta$ (°)	92.410 (8)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2271.9 (7)
$Z$	4
Radiation type	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.09
Crystal size (mm)	× ×
Data collection	
Diffractometer	APEX II Bruker
No. of measured, independent and observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections	14165, 3998, 3129
$R_{int}$	0.081
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å <sup>-1</sup> )	0.597
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , $wR(F^2)$ , $S$	0.066, 0.174, 1.06
No. of reflections	3998
No. of parameters	322
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta\rho_{max}$ , $\Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.65, -0.67

#### Crystal data

$C_{38}H_{36}Cu_2N_{12}O_6 \cdot 2(C_2H_6S) \cdot 2(O)$	$V = 2271.9$ (7) Å <sup>3</sup>
$M_r = 520.06$	$Z = 4$
Monoclinic, $P2_1/c$	$F(000) = 1076$
$a = 11.770$ (2) Å	$D_x = 1.520$ Mg m <sup>-3</sup>
$b = 8.4569$ (15) Å	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å
$c = 22.844$ (4) Å	$\mu = 1.09$ mm <sup>-1</sup>
$\beta = 92.410$ (8)°	$T = 296$ K

#### Data collection

Detector resolution: 18.4 pixels mm <sup>-1</sup>	$R_{int} = 0.081$
Absorption correction: :	$\theta_{max} = 25.1^\circ$ , $\theta_{min} = 3.1^\circ$
	$h = -13 \rightarrow 14$
14165 measured reflections	$k = -10 \rightarrow 9$
3998 independent reflections	$l = -27 \rightarrow 27$

3129 reflections with  $I > 2\sigma(I)$ 

## Refinement

Refinement on $F^2$	Hydrogen site location: mixed
Least-squares matrix: full	H-atom parameters constrained
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.066$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1044P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.174$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
$S = 1.06$	$\Delta\rho_{\max} = 0.65 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
3998 reflections	$\Delta\rho_{\min} = -0.67 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
322 parameters	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c = kF_c[1 + 0.001xF_c\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$ )
0 restraints	Extinction coefficient: 0.025 (3)

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Cu1	0.55282 (3)	0.31903 (5)	0.44615 (2)	0.0417 (3)	
O1	0.4114 (2)	0.2062 (3)	0.43371 (11)	0.0479 (7)	
O3	0.7552 (2)	0.4130 (4)	0.61355 (12)	0.0672 (9)	
O2	0.5630 (2)	0.4172 (3)	0.37077 (11)	0.0489 (7)	
C3	0.2487 (3)	-0.0651 (4)	0.52384 (16)	0.0413 (8)	
N3	0.3203 (3)	-0.0971 (4)	0.57345 (14)	0.0484 (8)	
H3A	0.2783	-0.1205	0.6038	0.058*	
H3B	0.3615	-0.0117	0.5827	0.058*	
N2	0.5315 (2)	0.2546 (4)	0.52661 (12)	0.0389 (7)	
N1	0.4404 (2)	0.1543 (4)	0.53221 (14)	0.0414 (7)	
N5	0.6775 (2)	0.4607 (3)	0.46481 (12)	0.0392 (7)	
N4	0.7149 (2)	0.5430 (4)	0.41767 (13)	0.0437 (7)	
C1	0.3839 (3)	0.1377 (4)	0.48090 (15)	0.0390 (8)	
C2	0.2806 (3)	0.0373 (4)	0.47854 (16)	0.0413 (8)	
C4	0.1466 (3)	-0.1473 (5)	0.51696 (19)	0.0519 (10)	
H4	0.1240	-0.2132	0.5469	0.062*	
C5	0.0782 (3)	-0.1334 (5)	0.4668 (2)	0.0572 (11)	
H5	0.0106	-0.1901	0.4633	0.069*	
C6	0.1089 (3)	-0.0363 (5)	0.42168 (19)	0.0551 (10)	
H6	0.0628	-0.0270	0.3878	0.066*	
C7	0.2103 (3)	0.0476 (5)	0.42790 (17)	0.0472 (9)	
H7	0.2319	0.1124	0.3974	0.057*	
C8	0.5971 (3)	0.2837 (5)	0.57242 (16)	0.0438 (9)	
C11	0.5783 (4)	0.2134 (6)	0.63071 (17)	0.0585 (11)	
H11A	0.6245	0.1205	0.6359	0.088*	
H11B	0.4996	0.1854	0.6332	0.088*	
H11C	0.5986	0.2889	0.6608	0.088*	

C9	0.6980 (3)	0.3907 (5)	0.56824 (17)	0.0472 (9)	
C10	0.7366 (3)	0.4703 (4)	0.51448 (17)	0.0460 (9)	
C13	0.6457 (3)	0.5163 (4)	0.37073 (15)	0.0400 (8)	
C14	0.6636 (3)	0.6051 (4)	0.31660 (16)	0.0433 (9)	
C15	0.7404 (3)	0.7325 (5)	0.31206 (18)	0.0488 (9)	
C16	0.7390 (4)	0.8156 (5)	0.2588 (2)	0.0655 (13)	
H16	0.7885	0.9003	0.2551	0.079*	
C17	0.6684 (5)	0.7773 (6)	0.2126 (2)	0.0678 (13)	
H17	0.6696	0.8362	0.1783	0.081*	
C18	0.5948 (4)	0.6512 (6)	0.21633 (19)	0.0635 (12)	
H18	0.5472	0.6237	0.1844	0.076*	
C19	0.5923 (3)	0.5669 (5)	0.26730 (17)	0.0530 (10)	
H19	0.5423	0.4822	0.2696	0.064*	
N6	0.8158 (3)	0.7777 (5)	0.35687 (18)	0.0680 (11)	
H6A	0.7862	0.7644	0.3922	0.082*	
H6B	0.8364	0.8809	0.3555	0.082*	
C12	0.8457 (4)	0.5612 (6)	0.5195 (2)	0.0634 (12)	
H12A	0.8724	0.5811	0.4810	0.095*	
H12B	0.9015	0.5007	0.5416	0.095*	
H12C	0.8332	0.6599	0.5389	0.095*	
S1B	0.0652 (2)	0.7226 (3)	0.20627 (9)	0.0694 (5)	0.65
O4A	0.1350 (6)	0.6360 (10)	0.1665 (3)	0.090 (2)	0.75
C1AA	0.0265 (6)	0.8983 (8)	0.1693 (3)	0.110 (2)	
H1AA	0.0556	0.9798	0.1448	0.164*	
H1AB	-0.0055	0.9453	0.2031	0.164*	
H1AC	-0.0313	0.8398	0.1477	0.164*	
C2AA	0.1477 (9)	0.8072 (9)	0.2625 (3)	0.153 (4)	
H2A1	0.0762	0.7877	0.2800	0.229*	
H2A2	0.1697	0.9152	0.2691	0.229*	
H2A3	0.2046	0.7384	0.2799	0.229*	
S1A	0.1350 (4)	0.7728 (6)	0.19116 (19)	0.0760 (10)	0.35
O4B	0.0728 (19)	0.591 (2)	0.1888 (9)	0.097 (7)	0.25

Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cu1	0.0447 (3)	0.0490 (4)	0.0311 (3)	0.00089 (18)	-0.0039 (2)	0.00481 (18)
O1	0.0473 (14)	0.0637 (18)	0.0320 (14)	-0.0024 (12)	-0.0058 (11)	0.0103 (12)
O3	0.0702 (18)	0.092 (3)	0.0384 (16)	-0.0045 (16)	-0.0164 (14)	-0.0039 (16)
O2	0.0549 (15)	0.0539 (17)	0.0371 (14)	-0.0071 (12)	-0.0069 (12)	0.0088 (12)
C3	0.0424 (18)	0.042 (2)	0.040 (2)	0.0133 (15)	0.0081 (15)	0.0000 (16)
N3	0.0547 (18)	0.052 (2)	0.0394 (18)	0.0046 (14)	0.0104 (14)	0.0033 (15)
N2	0.0408 (15)	0.0429 (17)	0.0330 (16)	0.0130 (13)	0.0019 (13)	-0.0026 (13)
N1	0.0458 (16)	0.0469 (18)	0.0318 (17)	0.0103 (13)	0.0037 (13)	0.0023 (13)

N5	0.0422 (15)	0.0400 (17)	0.0349 (16)	0.0095 (12)	-0.0029 (13)	-0.0011 (13)
N4	0.0473 (16)	0.0441 (18)	0.0395 (17)	0.0018 (13)	-0.0014 (13)	-0.0009 (14)
C1	0.0415 (18)	0.042 (2)	0.034 (2)	0.0121 (15)	0.0038 (15)	0.0024 (16)
C2	0.0382 (17)	0.044 (2)	0.042 (2)	0.0128 (15)	0.0071 (15)	0.0027 (16)
C4	0.046 (2)	0.053 (2)	0.058 (3)	0.0110 (17)	0.0170 (19)	0.0102 (19)
C5	0.0371 (19)	0.059 (3)	0.076 (3)	0.0032 (18)	0.006 (2)	0.000 (2)
C6	0.043 (2)	0.064 (3)	0.058 (3)	0.0072 (18)	-0.0051 (18)	-0.003 (2)
C7	0.047 (2)	0.049 (2)	0.046 (2)	0.0078 (17)	0.0005 (16)	0.0067 (18)
C8	0.048 (2)	0.050 (2)	0.034 (2)	0.0178 (16)	0.0038 (16)	-0.0034 (16)
C11	0.059 (2)	0.083 (3)	0.033 (2)	0.012 (2)	-0.0004 (19)	0.003 (2)
C9	0.050 (2)	0.053 (2)	0.038 (2)	0.0140 (17)	-0.0089 (17)	-0.0096 (18)
C10	0.051 (2)	0.043 (2)	0.043 (2)	0.0084 (16)	-0.0032 (17)	-0.0063 (17)
C13	0.0433 (18)	0.039 (2)	0.038 (2)	0.0066 (15)	0.0008 (15)	0.0013 (15)
C14	0.0441 (19)	0.046 (2)	0.040 (2)	0.0050 (16)	0.0031 (16)	0.0035 (17)
C15	0.053 (2)	0.049 (2)	0.045 (2)	0.0048 (18)	0.0069 (18)	0.0005 (19)
C16	0.075 (3)	0.057 (3)	0.065 (3)	-0.008 (2)	0.017 (3)	0.016 (2)
C17	0.093 (3)	0.067 (3)	0.044 (3)	-0.001 (3)	0.007 (2)	0.013 (2)
C18	0.092 (3)	0.065 (3)	0.033 (2)	-0.001 (2)	-0.003 (2)	0.004 (2)
C19	0.065 (2)	0.053 (2)	0.041 (2)	-0.0010 (19)	-0.0004 (19)	0.0004 (19)
N6	0.072 (2)	0.066 (3)	0.066 (3)	-0.0169 (19)	-0.002 (2)	0.005 (2)
C12	0.064 (2)	0.066 (3)	0.059 (3)	-0.013 (2)	-0.013 (2)	-0.002 (2)
S1B	0.0824 (15)	0.0657 (15)	0.0598 (12)	-0.0061 (11)	0.0009 (11)	0.0013 (10)
O4A	0.113 (5)	0.088 (5)	0.068 (4)	0.036 (4)	0.000 (3)	-0.007 (3)
C1AA	0.122 (5)	0.099 (5)	0.108 (5)	0.035 (4)	0.008 (4)	0.017 (4)
C2AA	0.248 (11)	0.124 (7)	0.079 (5)	-0.030 (6)	-0.070 (6)	-0.003 (4)
S1A	0.066 (2)	0.100 (3)	0.063 (2)	0.011 (2)	0.0038 (19)	-0.002 (2)
O4B	0.137 (18)	0.058 (12)	0.090 (15)	0.009 (11)	-0.066 (13)	-0.018 (10)

## Geometric parameters (Å, °)

Cu1—O2	1.920 (2)	C11—H11C	0.9600
Cu1—N5	1.929 (3)	C9—C10	1.488 (6)
Cu1—O1	1.929 (3)	C10—C12	1.497 (5)
Cu1—N2	1.943 (3)	C13—C14	1.469 (5)
Cu1—N3 <sup>i</sup>	2.451 (3)	C14—C15	1.413 (6)
O1—C1	1.278 (4)	C14—C19	1.413 (5)
O3—C9	1.226 (4)	C15—N6	1.380 (5)
O2—C13	1.284 (4)	C15—C16	1.404 (6)
C3—C4	1.392 (5)	C16—C17	1.355 (7)
C3—N3	1.410 (5)	C16—H16	0.9300
C3—C2	1.412 (5)	C17—C18	1.379 (7)
N3—Cu1 <sup>i</sup>	2.451 (3)	C17—H17	0.9300
N3—H3A	0.8900	C18—C19	1.366 (6)
N3—H3B	0.8900	C18—H18	0.9300

N2—C8	1.298 (5)	C19—H19	0.9300
N2—N1	1.378 (4)	N6—H6A	0.8993
N1—C1	1.330 (5)	N6—H6B	0.9068
N5—C10	1.308 (4)	C12—H12A	0.9600
N5—N4	1.370 (4)	C12—H12B	0.9600
N4—C13	1.338 (4)	C12—H12C	0.9600
C1—C2	1.482 (5)	S1B—O4B	1.190 (19)
C2—C7	1.397 (5)	S1B—C2AA	1.733 (7)
C4—C5	1.378 (6)	S1B—C1AA	1.760 (7)
C4—H4	0.9300	O4A—S1A	1.287 (8)
C5—C6	1.377 (6)	C1AA—S1A	1.718 (7)
C5—H5	0.9300	C1AA—H1AA	0.9600
C6—C7	1.390 (5)	C1AA—H1AB	0.9600
C6—H6	0.9300	C1AA—H1AC	0.9600
C7—H7	0.9300	C2AA—S1A	1.657 (8)
C8—C11	1.483 (5)	C2AA—H2A1	0.9600
C8—C9	1.499 (6)	C2AA—H2A2	0.9600
C11—H11A	0.9600	C2AA—H2A3	0.9600
C11—H11B	0.9600		
O2—Cu1—N5	81.60 (11)	H11B—C11—H11C	109.5
O2—Cu1—O1	99.66 (10)	O3—C9—C10	116.8 (4)
N5—Cu1—O1	169.66 (12)	O3—C9—C8	116.6 (4)
O2—Cu1—N2	170.03 (12)	C10—C9—C8	126.6 (3)
N5—Cu1—N2	95.30 (13)	N5—C10—C9	121.2 (3)
O1—Cu1—N2	81.72 (12)	N5—C10—C12	121.4 (4)
O2—Cu1—N3 <sup>i</sup>	96.07 (11)	C9—C10—C12	117.4 (3)
N5—Cu1—N3 <sup>i</sup>	93.00 (12)	O2—C13—N4	123.0 (3)
O1—Cu1—N3 <sup>i</sup>	97.06 (12)	O2—C13—C14	118.0 (3)
N2—Cu1—N3 <sup>i</sup>	93.55 (11)	N4—C13—C14	118.9 (3)
C1—O1—Cu1	110.3 (2)	C15—C14—C19	118.4 (3)
C13—O2—Cu1	111.0 (2)	C15—C14—C13	124.5 (3)
C4—C3—N3	118.6 (3)	C19—C14—C13	116.9 (3)
C4—C3—C2	118.6 (3)	N6—C15—C16	119.2 (4)
N3—C3—C2	122.6 (3)	N6—C15—C14	123.4 (4)
C3—N3—Cu1 <sup>i</sup>	110.4 (2)	C16—C15—C14	117.5 (4)
C3—N3—H3A	109.6	C17—C16—C15	122.7 (4)
Cu1 <sup>i</sup> —N3—H3A	109.6	C17—C16—H16	118.7
C3—N3—H3B	109.6	C15—C16—H16	118.7
Cu1 <sup>i</sup> —N3—H3B	109.6	C16—C17—C18	120.2 (4)
H3A—N3—H3B	108.1	C16—C17—H17	119.9
C8—N2—N1	118.7 (3)	C18—C17—H17	119.9
C8—N2—Cu1	127.9 (3)	C19—C18—C17	119.4 (4)
N1—N2—Cu1	113.1 (2)	C19—C18—H18	120.3

C1—N1—N2	110.2 (3)	C17—C18—H18	120.3
C10—N5—N4	118.3 (3)	C18—C19—C14	121.8 (4)
C10—N5—Cu1	127.0 (3)	C18—C19—H19	119.1
N4—N5—Cu1	114.1 (2)	C14—C19—H19	119.1
C13—N4—N5	109.9 (3)	C15—N6—H6A	111.7
O1—C1—N1	124.1 (3)	C15—N6—H6B	113.9
O1—C1—C2	117.8 (3)	H6A—N6—H6B	105.4
N1—C1—C2	118.1 (3)	C10—C12—H12A	109.5
C7—C2—C3	118.6 (3)	C10—C12—H12B	109.5
C7—C2—C1	116.8 (3)	H12A—C12—H12B	109.5
C3—C2—C1	124.6 (3)	C10—C12—H12C	109.5
C5—C4—C3	121.5 (4)	H12A—C12—H12C	109.5
C5—C4—H4	119.2	H12B—C12—H12C	109.5
C3—C4—H4	119.2	O4B—S1B—C2AA	126.0 (9)
C6—C5—C4	120.7 (4)	O4B—S1B—C1AA	130.8 (10)
C6—C5—H5	119.6	C2AA—S1B—C1AA	97.7 (4)
C4—C5—H5	119.6	S1A—C1AA—H1AA	109.5
C5—C6—C7	118.6 (4)	S1A—C1AA—H1AB	109.5
C5—C6—H6	120.7	H1AA—C1AA—H1AB	109.5
C7—C6—H6	120.7	S1A—C1AA—H1AC	109.5
C6—C7—C2	122.0 (4)	H1AA—C1AA—H1AC	109.5
C6—C7—H7	119.0	H1AB—C1AA—H1AC	109.5
C2—C7—H7	119.0	S1A—C2AA—H2A1	109.5
N2—C8—C11	122.8 (4)	S1A—C2AA—H2A2	109.5
N2—C8—C9	120.6 (3)	H2A1—C2AA—H2A2	109.5
C11—C8—C9	116.6 (3)	S1A—C2AA—H2A3	109.5
C8—C11—H11A	109.5	H2A1—C2AA—H2A3	109.5
C8—C11—H11B	109.5	H2A2—C2AA—H2A3	109.5
H11A—C11—H11B	109.5	O4A—S1A—C2AA	125.9 (5)
C8—C11—H11C	109.5	O4A—S1A—C1AA	116.2 (5)
H11A—C11—H11C	109.5	C2AA—S1A—C1AA	102.3 (5)
C4—C3—N3—Cu1 <sup>i</sup>	87.2 (3)	C11—C8—C9—O3	-1.1 (5)
C2—C3—N3—Cu1 <sup>i</sup>	-87.5 (4)	N2—C8—C9—C10	-1.5 (5)
C8—N2—N1—C1	-179.4 (3)	C11—C8—C9—C10	177.8 (3)
Cu1—N2—N1—C1	-5.3 (3)	N4—N5—C10—C9	176.9 (3)
C10—N5—N4—C13	178.6 (3)	Cu1—N5—C10—C9	-12.5 (5)
Cu1—N5—N4—C13	6.8 (3)	N4—N5—C10—C12	-3.4 (5)
Cu1—O1—C1—N1	5.4 (4)	Cu1—N5—C10—C12	167.2 (3)
Cu1—O1—C1—C2	-176.5 (2)	O3—C9—C10—N5	-176.1 (3)
N2—N1—C1—O1	-0.2 (5)	C8—C9—C10—N5	4.9 (6)
N2—N1—C1—C2	-178.2 (3)	O3—C9—C10—C12	4.1 (5)
C4—C3—C2—C7	-2.2 (5)	C8—C9—C10—C12	-174.8 (3)
N3—C3—C2—C7	172.5 (3)	Cu1—O2—C13—N4	0.8 (4)

C4—C3—C2—C1	177.1 (3)	Cu1—O2—C13—C14	-178.5 (2)
N3—C3—C2—C1	-8.2 (5)	N5—N4—C13—O2	-5.1 (5)
O1—C1—C2—C7	-11.0 (5)	N5—N4—C13—C14	174.2 (3)
N1—C1—C2—C7	167.1 (3)	O2—C13—C14—C15	171.0 (3)
O1—C1—C2—C3	169.7 (3)	N4—C13—C14—C15	-8.4 (5)
N1—C1—C2—C3	-12.1 (5)	O2—C13—C14—C19	-3.9 (5)
N3—C3—C4—C5	-173.4 (4)	N4—C13—C14—C19	176.8 (3)
C2—C3—C4—C5	1.4 (5)	C19—C14—C15—N6	-178.3 (4)
C3—C4—C5—C6	-0.3 (6)	C13—C14—C15—N6	6.9 (6)
C4—C5—C6—C7	-0.1 (6)	C19—C14—C15—C16	1.3 (5)
C5—C6—C7—C2	-0.7 (6)	C13—C14—C15—C16	-173.5 (4)
C3—C2—C7—C6	1.9 (5)	N6—C15—C16—C17	179.2 (5)
C1—C2—C7—C6	-177.5 (3)	C14—C15—C16—C17	-0.5 (6)
N1—N2—C8—C11	0.0 (5)	C15—C16—C17—C18	-0.7 (7)
Cu1—N2—C8—C11	-173.2 (3)	C16—C17—C18—C19	1.1 (7)
N1—N2—C8—C9	179.3 (3)	C17—C18—C19—C14	-0.2 (7)
Cu1—N2—C8—C9	6.1 (5)	C15—C14—C19—C18	-1.0 (6)
N2—C8—C9—O3	179.5 (3)	C13—C14—C19—C18	174.2 (4)

Symmetry code: (i)  $-x+1, -y, -z+1$ .



## Résumé

Nous nous sommes intéressés aux ligands bases de schiff ainsi que les complexes de métaux de transition obtenus à partir de ces agents chélatants.

Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'étude structurale d'un complexe de cuivre (II) de formule générale :  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L-O})]_2 \cdot \text{DMSO}$  avec une base de Schiff symétrique tétradentate : L'acétylacétone bis (2-aminobenzohydrazone).

L'ion métallique de ce complexe est dans un environnement pyramidal à base carrée. Le plan équatorial de cette géométrie est occupé par les quatre sites de coordination  $[\text{N}_2\text{O}_2]$  du ligand tétradentate bis-déprotoné ( $\text{H}_2\text{L-O}$ ) et la position axiale est occupée par un atome d'azote du groupement amino du même ligand de la molécule adjacente (1-x, 1-y, -z). L'édifice cristallin de la structure du complexe est assuré par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène modérés de type N - H...O et des liaisons faibles de type C - H...O et C- H...  $\pi$ .

**Mots clé** : base de Schiff, hydrazide, diffraction des RX, métaux de transition, complexes.

## Abstract

We were interested in the Schiff base ligands as well as the transition metal complexes obtained from these chelating agents

The work presented in this thesis concerns the structural study of a copper (II) complex with the general formula:  $[\text{CuII}(\text{L-O})]_2 \cdot \text{DMSO}$  with a symmetrical Schiff base tetradentate: Acetylacetonone bis (2-aminobenzohydrazone).

The metal ion of this complex is in a square-based pyramidal environment. The equatorial plane of this geometry is occupied by the four  $[\text{N}_2\text{O}_2]$  coordination sites of the bis-deprotonated tetradentate ligand ( $\text{H}_2\text{L-O}$ ) and the axial position is occupied by a nitrogen atom of the amino group of the same ligand of the adjacent molecule (1-x, 1-y, -z). The crystalline edifice of the structure of the complex is provided by a three-dimensional network of moderate hydrogen bonds of the N - H...O type and weak bonds of the C - H...O and C- H...  $\pi$  type.

**Key words:** Schiff base, hydrazide, X-ray diffraction, transition metals, complexes.

## الملخص

لقد كنا مهتمين بقواعد شيف وكذلك المعقدات المعدنية الانتقالية التي تم الحصول عليها

من هذه السندات

يتعلق العمل المقدم في هذه المذكرة بالدراسة الهيكلية لمركب النحاس (II) ذوالصيغة العامة:  $[CuII(L-O)]_2 \cdot 2DMSO$  مع قاعدة شيف متناظرة رباعية : أسيتيل أسيتون ثنائي (2-أمينوبنزوهيدرازون).

يوجد أيون المعدن لهذا المركب في هرم مربع القاعدة. يشغل المستوى الاستوائي لهذه الهندسة أربعة مواقع تنسيق  $[N_2O_2]$  للسند الرباعي ثنائي التكافؤ  $(H_2L-O)$  ويشغل الموضع المحوري ذرة نيتروجين من المجموعة الأمينية لنفس السند الترابطي للخلية المجاورة. يتم توفير الصرح البلوري لهيكل المعقد من خلال شبكة ثلاثية الأبعاد من الروابط الهيدروجينية المعتدلة من النوع



**الكلمات المفتاحية:** قاعدة شيف، هيدرازيد، الأشعة السينية، معادن انتقالية، معقد.