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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT ES-SCIENCE

SPECIALITE : CHIMIE

Option : chimie de coordination

Présentée par : BERRADJ Omar

Thème

Synthèse et caractérisation de complexes de cobalt(III) et de cuivre(II) avec la diméthylglyoxime et des composés organiques aminés

Soutenu publiquement, le 17/03/2018 devant le Jury composé de

Mr. HOCINE Smain	Professeur, UMMTO	*Président*
Mr. ADKHIS Ahmed	Professeur, UMMTO	*Rapporteur*
Mr. SAHMOUNE Amar	Professeur, UMMTO	*Examinateur*
Mme DJEBBAR Safia	Professeure, USTHB	*Examinatrice*
Mr. LOUNICI Hakim	Professeur, UMO-Bouira	*Examinateur*
Mme HAMMOUTENE Dalila	Professeure, USTHB	*Examinatrice*

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux de la faculté de chimie de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou, sous la direction de Monsieur le professeur Ahmed ADKHIS. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma gratitude et ma profonde reconnaissance pour son aide précieuse et ses conseils multiples. Sa grande disponibilité m'a aidé à mener à bien ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur Smain HOCINE de l'UMMTO, pour avoir accepté de présider ce jury et d'avoir examiné ce manuscrit.

Mes plus sincères remerciements à Monsieur le Professeur Amar SAHMOUNE de l'UMMTO, à Monsieur le Professeur Hakim LOUNICI de l'UMO-Bouira, à Madame la Professeure Safia DJEBBAR de l'USTHB et Madame la Professeure Dalila HAMMOUTENE de l'USTHB, pour avoir mobilisé leur temps et leur compétence pour examiner et juger ce travail.

Je remercie le responsable de l'Equipe Pharmaco-Chimie Radicalaire (PCR) de la Faculté de Pharmacie de Marseille, le Professeur Patrice Vanelle de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je remercie chaleureusement les Docteurs Youssef KABRI et Omar KHOUMERI, membres permanents de l'Equipe Pharmaco-Chimie Radicalaire (PCR) de la Faculté de Pharmacie de Marseille pour leur aide.

Mes remerciements vont également à Monsieur François Michaud de l'université de Brest pour avoir effectué l'analyse aux rayons X, à Monsieur Giusep Bruno de l'université d'Italie pour avoir effectué les calculs théoriques avec la DFT.

Que les membres de l'équipe du laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux trouvent ici mes remerciements pour leur soutien et encouragement.

Sans pouvoir les citer tous, nous n'oublions pas tous ceux qui, de prés ou de loin, ont contribué directement ou indirectement à ce travail et nous tenons à les en remercier bien sincèrement.

Dédicaces

A tous ceux qui militent pour que la souveraineté des idées soit restaurée dans notre univers culturel, je dédie ce modeste travail.

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Figure I-1-1 : Formule générale des dioximes……..... 3

Figure I-1-2 : Structure de l'aniline……..... 4

Figure I-1-3 : Réaction de production de l'aniline…….. 4

Figure I-1-4 : Spectre électronique de l'aniline…….….. 5

Figure I-1-5 : Formule de l'éthylènediamine……... 5

Figure I-1-5 : Formule de l'éthylènediamine……... 5

Figure I-1-6 : Structures de la purine, de l'adénine et de la guanine……... 7

Figure I-1-7 : Structures de la pyrimidine, de la cytosine, de la thymine et de l'uracile…. 8

Figure I-2-1 : Schéma de la structure du cation complexe $[Co[Hdmg)_2(Pyr)_2]^+$……. 10

Figure I-2-2 : Structure des cobaloximes ($R=CH_3$) $[Co(Hdmg)_2L_1L_2]$…… 11

Figure I-2-3 : Structure de la vitamine B_{12} ($X = CN^-$)……. 13

Figure I-2-4 : Structure abrégée de la vitamine B_{12} et de ses dérivées…… 14

Figure I-2-5 : Les états d'oxydation de la vitamine B_{12}……... 15

Schéma I-1 : Mécanisme de transfert d'hydrogène…….. 17

Figure I-2-6 : Schéma de la structure du complexe $[Cu(acv)_2(H_2O)_3](NO_3)_2.H_2O$ …… 19

Figure I-2-7 : Schéma de la structure du complexe $[Cu(en)_2Cl][PF_6]$……. 20

Figure I-2-8 : Schéma de la structure du complexe bis(1,3-diméthyluracile)dichloro copper (II)…….. 21

Figure II-1 : Dispositif expérimental de synthèse des complexes de Co(III)……... 24

Figure II-2 : Dispositif expérimental de synthèse des complexes de Cu(II)…… 25

Figure IV-1-1 : Schéma de la structure du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$ avec numérotation des atomes autres que l'hydrogène……... 43

Figure IV-1-2 : Schéma d'interactions intermoléculaires pertinentes impliquant le cation, l'anion et l'eau dans le complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$……. 44

Figure IV-1-3 : Fragment central des deux molécules indépendantes du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$……... 48

Figure IV-1-4 : Empilement des molécules dans le réseau cristallin de $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$…… 49

Figure IV-2-1 : Schéma de la structure du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$ avec numérotation des atomes autres que l'hydrogène…… 50

Figure IV-2-2 : Schéma d'interactions intermoléculaires pertinentes impliquant le cation, l'anion et l'eau dans le complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$…… 51
Figure IV-2-3 : Fragment central des deux molécules indépendantes du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$……..…….. 54
Figure IV-2-4 : Empilement des molécules dans le réseau cristallin de $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]$ $NO_3.2H_2O$……. 55
Figure IV-3-1 : diagramme d'énergie (a.u.) et énergie relative (kcal/mol) pour le transfert de protons (I-IV) dans les formules de glyoxime / glyoximato…… 58
Figure IV-3-2 : a) - Diagramme d'énergie potentielle d'interaction $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]$…$NO_3$, b) – Représentation spatiale de la carte de potentiel électrostatique moléculaire du cation isolé calculé au niveau B3LYP / 6-31 + G (d, p)……... 60
Figure IV-3-3 : Orbital moléculaire impliqué dans la liaison halogène (a = LUMO; b HOMO; C = HOMO + LUMO)…… 61
Figure IV-3-4 : a) - Configuration d'équilibre du 4-bromobenzènaminium-nitrate; b, c) - les paramètres structuraux des anions nitriques (les interactions HB sont indiqués en ligne bleu discontinues; d) – Les OM impliqués dans la liaison chalcogène dans I……. 62
Figure IV-3-5 : a) - Diagramme d'énergie résultant de l'interaction 4-bromobenzen-aminium-nitrate dans l'intervalle 2 Å - ∞, b) - Carte de potentiel électrostatique moléculaire (ESP)…….. 64
Figure IV-4-1 : Schéma de la structure du complexe $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$ avec numérotation des atomes autres que l'hydrogène…… 65
Figure IV-4-2 : Interactions intermoléculaires pertinentes impliquant le cation et l'eau dans le complexe $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$…….. 66
Figure V-1-1 : Spectre IR de $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$……. 72
Figure V-1-2 : Spectre IR de $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]$ $NO_3.H_2O$…… 73
Figure V-2-1 : Spectre IR de $[Co(Hdmg)_2(Ura)Cl]$……. 77
Figure V-2-2 : Spectre IR de $[Co(Hdmg)_2(Ura)Br]4H_2O$……... 77
Figure V-2-3 : Spectre IR de $[Co(Hdmg)_2(Ura)I]6H_2O$…….. 78
Figure V-3-1 : Spectres UV-visible de $[Co(Hdmg)_2(Ura)Cl]$ **(a)** et $[Co(Hdmg)_2(Ura)Cl]$ **(b)**……... 80
Figure V-3-2 : Spectres UV-visible de $[Co(Hdmg)_2(Ura)Br]4H_2O$ **(a)** et $[Co(Hdmg)_2(Ura)Br]4H_2O$ **(b)**…….. 81

Figure V-3-3 : Spectres UV-visible de $[Co(Hdmg)_2(Ura)I]6H_2O$ **(a)** et $[Co(Hdmg)_2(Ura)I]6H_2O$ **(b)**……. 82

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Tableau II. 1 : Conductivités de la solution de KCl à différentes températures……. 28

Tableau III-1-1 : Propriétés physico-chimiques des complexes…… 39

Tableau III-1-2 : Composition chimique des complexes……... 40

Tableau IV-1-1: Conditions d'enrigistrement et résultats des affinements du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$…….. 45

Tableau IV-1-2: Distances et angles interatomiques du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$…….. 46

Tableau IV-2-1: Conditions d'enrigistrement et résultats des affinements du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$……. 52

Tableau IV-2-2: Distances et angles interatomiques du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$……. 53

Tableau IV-3-1: Données structurales expérimentales et théoriques du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$…….. 56

Tableau IV-3-2: Données structurales expérimentales et théoriques du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$……..… 57

Tableau IV-4-1: conditions d'enrigistrement et résultats des affinements du complexe $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$…….. 67

Tableau IV-4-2: Distances et angles interatomiques du complexe $[Cu(Thy)_2(en)\ (H_2O)].2H_2O$……. 68

Tableau V-1 : Données IR caractéristiques (cm^{-1}) des ligands et de leurs complexes 71

Tableau V-2 : Données IR caractéristiques (cm^{-1}) des ligands et de leurs complexes 75

Tableau V-3 : Données des spectres d'absorption électroniques des complexes de cobalt avec l'uracile…… 83

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE..... 01

C H A P I T R E I : *Partie théorique*

I. INTRODUCTION..... 03

II. APPERÇU THEORIQUE SUR LES LIGANDS..... 03

II. 1. Dioximes……... 03

II. 2. Aniline……... 04

II. 2. 1. Propriétés spectrales…….. 05

II. 2. 2. Propriétés biologiques……...…… 05

II. 3. Ethylènediamine……...……. 05

II. 4. Bases azotées…….…… 06

II. 4.1. Bases puriques……...……. 06

II. 4. 2. Bases pyrimidiques……... 08

III. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES COMPLEXES DE COBALT ET DE CUIVRE……... 09

III. 1 Complexes de cobalt…… 09

III. 1. 1. Complexes de cobalt (III) avec les dioximes…….…. 09

III. 1. 1. 1. Vitamine B_{12}……...… 12

III. 1. 1. 2. Dérivés de la vitamine B_{12}……...… 14

III. 1. 1. 3. Fonction biologique de la vitamine B_{12}…….. 16

III. 1. 2. Complexes de cobalt (III) avec les bases azotées…….……...…….….. 18

III. 2. Complexes de cuivre…… 18

III. 2. 1. Complexes de cuivre(II) avec l'éthylènediamine……...…… 19

III. 2. 2. Complexes de cuivre(II) avec les bases azotées…… 20

IV. CONCLUSION…….…….. 22

C H A P I T R E II : *Techniques expérimentales*

I. INTRODUCTION……... 23

II. METHODES GENERALES DE SYNTHESES DES COMPLEXES…….. 23

II. 1. Complexes de cobalt(III)……. 23
II. 2. Complexes de cuivre(II)……... 23
III. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX…… 23
III. METHODES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION DES COMPLEXES 25
IV. 1. Méthodes d'analyses…….. 26
IV. 1. 1. Analyse élémentaire……... 26
IV. 1. 2. Spectroscopie d'absorption atomique……. 26
IV. 1. 3. Analyse conductimétrique…….. 27
IV. 1. 5. Point de fusion…… 28
IV. 2. Analyse par diffraction des rayons X……. 28
IV. 3. Méthodes spectroscopiques…… 31
IV. 3. 1. Spectroscopie infrarouge…… 31
IV. 3. 2. Spectroscopie ultraviolet-Visible (UV-Visible)……. 31
IV. 4. Etude théorique des complexes…….. 32

C H A P I T R E III : *Synthèse et propriétés des complexes*

I. INTRODUCTION…….. 37
II. SYNTHESE DES COMPLEXES…… 37
II. 1. Complexes de cobalt(III) avec la diméthylglyoxime, l'aniline et le bromoaniline…. 37
II. 2. Complexes de cobalt(III) avec la diméthylglyoxime, l'uracile et les sels d'halogénures (Cl^-, Br^- et I^-)……. 38
II. 3. Complexes de cuivre(II) avec l'éthylènediamine…… 38
III. PROPRIETES DES COMPLEXES……..…… 40
III. 1. Stabilité……... 41
III. 2. Solubilité……. 41
III. 3. Conductivité…… 41
IV. CONCLUSION…… 41

C H A P I T R E IV : Etude structurale des complexes

I. INTRODUCTION……..…… 42

II. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPLEXE [Co(Hdmg)$_2$(Ani-Br)$_2$]NO$_3$. H$_2$O…… 42

III. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DUCOMPLEXE [Co(Hdmg)$_2$(Ani)$_2$]NO$_3$. 2H$_2$O…….. 49

IV. ETUDE THEORIQUE PAR LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE DES COMPLEXES [Co(Hdmg)$_2$(Ani-Br)$_2$]NO$_3$.H$_2$O et [Co(Hdmg)$_2$(Ani)$_2$]NO$_3$.2H$_2$O…... 56

IV. 1. Calculs des distances de liaisons et des angles……... 56

IV. 2. Calculs des énergies relatives au transfert de protons……. 57

IV. 3. Etude de l'interaction entre le cation complexe et le contre-ion……. 59

IV. 3. 1. Orbitales moléculaires impliquées dans l'interaction cation-anion dans le complexe [Co(Hdmg)$_2$(Ani-Br)$_2$]NO$_3$.H$_2$O……... 60

IV. 3. 2. Influence de la nature de l'interaction oxygène-cation sur la longueur de la liaison nitrate-oxygène de l'anion……. 61

V. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPLEXE [Cu(Thy)$_2$(en)(H$_2$O)]. 2H$_2$O…….. 65

C H A P I T R E V : Etude spectroscopique des complexes

I. I. INTRODUCTION……..…….. 70

II. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXES DE COBALT ET DE CUIVRE CRISTALLISES…….. 70

II. 1. Complexes [Co(Hdmg)$_2$(Ani-Br)$_2$] NO$_3$.H$_2$O et [Co(Hdmg)$_2$(Ani)$_2$]NO$_3$.2H$_2$O……. 70

II. 1. 1. Etude des spectres infrarouges…….. 70

II. 1. 2. Etude des spectres électroniques d'absorption……. 73

II. 2. Complexes [Cu (Thy)$_2$(en) (H$_2$O)].2H$_2$O……. 74

II. 2. 1. Etude des spectres infrarouges…….. 74

II. 1. 2. Etude des spectres électroniques d'absorption……. 75

III. EUDE SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXES DE COBALT A L'URACILE AVEC DES HALOGENES……. 75

III. 1. Etude des spectres infrarouges…… 75

III. 2. Etude des spectres électroniques d'absorption……. 79

IV. CONCLUSION…….. 84

CONCLUSION GENERALE…… 85

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES…….. 87

ANNEXE…….. 96

INTRODUCTION GENERALE

La chimie de coordination est une discipline qui associe le plus souvent la chimie inorganique et la chimie organique. Plus précisément dans ce système, des molécules organiques appelées ligands sont liées à un atome ou ion inorganique central. Cette branche de la chimie a connu un développement important, non seulement dans le domaine de la chimie structurale, des applications analytiques, mais également en raison des propriétés biologiques ou thérapeutiques d'un certain nombre de complexes.

Grâce à leurs larges applications dans divers domaines d'activité chimique, biologique et environnementale, beaucoup d'attention a été prêtée, ces dernières années, aux études des complexes mixtes de métaux de transition **[1-3]**.

En fait, beaucoup de complexes métalliques naturels sont des complexes de ligands mixtes **[4]** contenant deux molécules différentes ou plus. Si le ligand est une macromolécule, elle se lie avec plusieurs sites de coordination **[2]**. En outre, des complexes de ligands mixtes s'avèrent généralement, biologiquement plus actifs que le ligand lui-même **[5]**.

Des recherches récentes ont montré qu'il y'avait un progrès significatif dans l'utilisation des complexes de métaux de transition comme médicaments pour le traitement de plusieurs maladies humaines, comme le cancer, les infections, l'inflammation, le diabète et les désordres neurologiques **[6, 7]**.

Les complexes comportant le fragment bis(dimethylglyoximato)cobalt(III), appelés cobaloximes, son connus pour leur ressemblance à la vitamine B_{12}. L'étude par diffraction des rayons X des alkyl-cobaloximes montre que la charge positive élevée portée par le cobalt assure une liaison relativement forte entre ce dernier et une base de Lewis ou un anion le long de la direction axiale **[8-12]**.

Les composés de coordination de Co(III) avec des α-dioximes peuvent avoir différentes structures selon les conditions de synthèse (pH des solutions), la composition et la nature des ligands coordinés **[13]**. Ils adoptent dans la plupart des cas une géométrie octaédrique fortement stabilisée par des liaisons d'hydrogène dans le plan équatorial **[14]**.

Gupta et Srivastava ont signalé la synthèse de certains complexes de ligands mixtes Cu(II), Ni (II) et Co(II) avec l'uracile, le 2-thiouracile ou la thymine **[15]**. Zaki a synthétisé et caractérisé les complexes binaires de Cu(II), Ni(II) et Co(II) avec la thymine, la 6-aryle ou la thiazolylazo-thymine **[16]**. Dans ces derniers complexes, la thymine se lie au métal comme une molécule neutre.

Les structures des complexes d'ions métalliques avec la thymine ont été largement étudiées, les sites de coordination de cette dernière ont été bien élucidé **[17, 18]**. Le site N (1) a été observé dans les complexes de la thymine avec le cuivre(II). La structure cristalline de [Cu(diéthylènetriamine)(thyminato)(H_2O)]Br.2H_2O illustre bien ce mode de coordination **[19]**. Dans cette structure la sphère de coordination interne présente une géométrie pyramidale à base carrée.

Dans le cadre des travaux entrepris au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux de la faculté de chimie de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou, depuis quelques années, en vue de la synthèse et de la caractérisation de nouveaux complexes de métaux de transition avec des ligands aminés et pour étudier les interactions entre les fonctions oximes et l'aniline dans les cobaloximes, biologiquement importantes**[20]**, nous nous sommes intéressés à l'aniline et au bromo-aniline, deux substances chimiquement très voisines et donc intéressantes à comparer, et aussi, comparer les résultats de l'analyse aux rayons X à ceux obtenus par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Il nous a semblé, aussi, intéressant d'étudier une nouvelles série de complexes de cobalt(III) avec la diméthylglyoxime et l'uracile et un autre complexe de cuivre(II) avec l'éthylène diamine et la thymine obtenu sous forme cristalline.

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

- Chapitre I : Il présente les différents ligands utilisés et leurs complexes d'après des travaux antérieurs et un peu plus de détail sur la vitamine B_{12}.
- Chapitre II : nous décrivons les différentes méthodes de synthèse des complexes et les différentes techniques de caractérisation des composés obtenus.
- Chapitre III : Dans ce chapitre, nous donnons les modes opératoires de synthèse et les propriétés analytiques des complexes.
- Chapitre IV : Il est consacré à l'étude structurale des complexes par les rayons X et l'étude théorique par la fonctionnelle de la densité(*DFT)*.
- Chapitre V : Il est réservé à la caractérisation spectroscopique d'une série de complexes à l'uracile.

CHAPITRE I

PARTIE THEORIQUE

I. INTRODUCTION

Nous allons présenter dans cette partie théorique les différentes molécules organiques utilisées comme ligands dans la synthèse de nos complexes de coordination. Des complexes de cobalt et de cuivre seront aussi présentés avec leurs intérêts biologiques, afin de comprendre les modes de liaisons et justifier le sujet de recherche abordé dans ce travail.

II. APPERÇU THEORIQUE SUR LES LIGANDS

II. 1. Dioximes

Parmi les molécules ou ions chélatants utilisés en chimie de coordination, les dioximes avec leurs groupements azotés donneurs d'électrons occupent une place importante du fait de leurs activités physiologiques. Elles constituent ainsi une classe intéressante de ligands capables de coordiner les ions métalliques et de donner des complexes qui peuvent servir de modèles pour les systèmes biologiques **[21]**. Le groupe oxime (=N-OH) qui est considéré comme un dérivé d'oxy-imine est amphotère avec l'azote légèrement basique et le groupe hydroxyle légèrement acides **[22]**.

Les dioximes ont la formule générale suivante (figure I-1-1) **[23, 24]** :

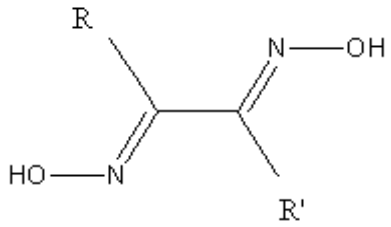


Figure I-1-1 : Formule générale des dioximes (R et R' sont des groupes alkyles)

La diméthylglyoxime a été utilisée dans beaucoup de travaux de synthèse et de caractérisation de complexes avec les ions de métaux de transition, elle se comporte souvent lors de la formation de complexes comme un ligand bidentate avec la création de liaisons analogues à celle d'autres α-dioximes. Le mono anion de la diméthylglyoxime $Hdmg^-$, avec les deux azotes de la fonction oxime =NOH peut chélater des cations métalliques (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{3+}) dans la stœchiométrie 2 :1 pour former des complexes carrés-plans ou octaédriques dont la structure est stabilisée par des liaisons hydrogènes **[25]**.

Les complexes de la diméthylglyoxime avec le cobalt sont appelés cobaloximes et sont considérés comme des complexes modèles de la vitamine B_{12} **[26]**.

II. 2. Aniline

L'aniline est une amine aromatique, sa structure est composée d'un noyau benzénique auquel est relié l'azote de la fonction NH_2 (figure I-1-2).

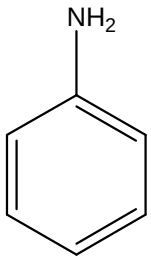


Figure I-1-2 : Structure de l'aniline

Elle est connue également sous les noms d'aminobenzène, phénylamine ou benzèneamine. Elle fut isolée en 1826 par Otto Unverdorben lors de la distillation de l'indigo. En 1841, Carl J. Fritzsche, en traitant l'indigo avec de la potasse, obtient une substance huileuse qu'il baptisa aniline, d'après le nom d'une plante produisant de l'indigo **[27]**.

L'aniline est principalement produite en deux étapes à partir du benzène : nitration en milieu acide nitrique – acide sulfurique à 50-60 °C, conduisant au nitrobenzène, suivi de son hydrogénation à 200-300 °C au contact de différents catalyseurs notamment à base de fer (figure I-1-3).

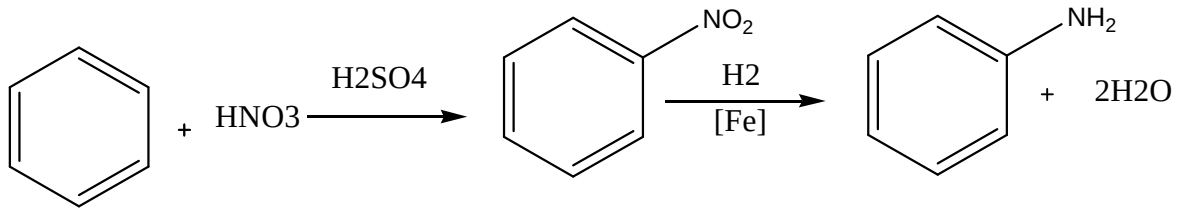


Figure I-1-3 : Réaction de production de l'aniline.

C'est un liquide incolore, à odeur très désagréable, brunissant sous l'action de l'air et de la lumière. Elle est très utilisée dans l'industrie des matières colorantes, des matières plastiques et très consommée en tant qu'accélérateur de la vulcanisation des caoutchoucs **[28]**.

II. 2. 1. Propriétés spectrales

Le spectre électronique de l'aniline montre des bandes d'absorption caractéristiques dans l'ultraviolet à 235 nm et 285 nm (figure I-1-4).

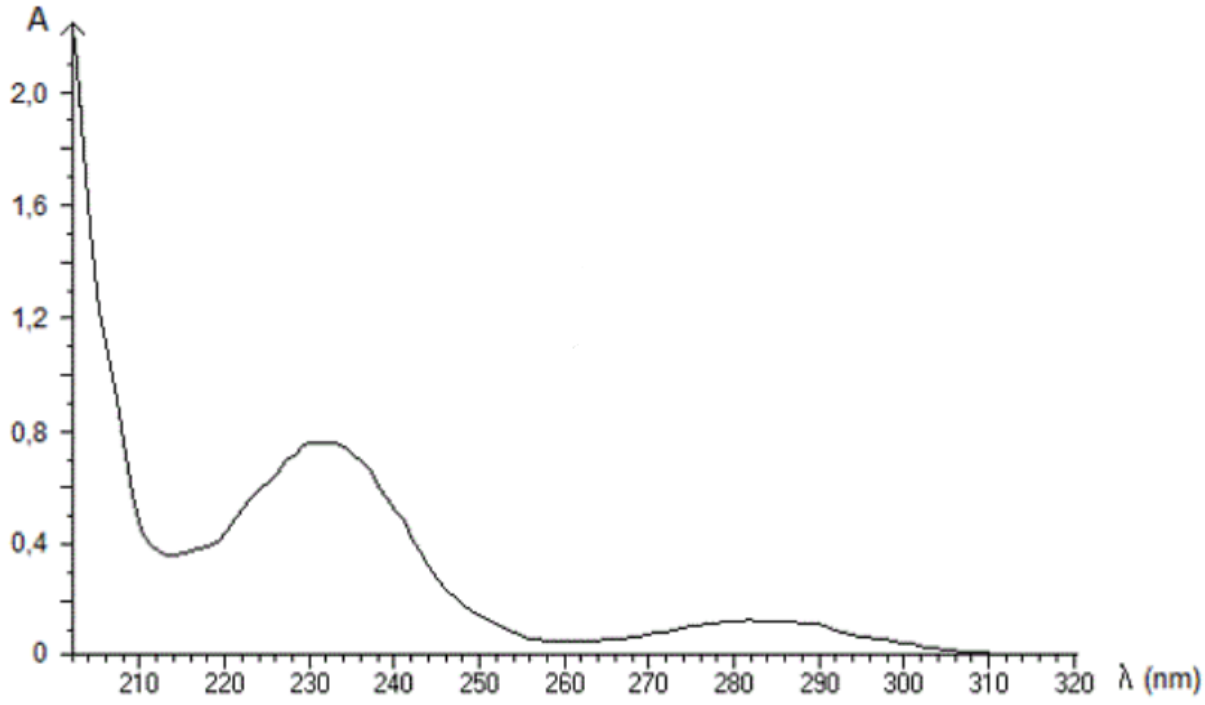


Figure I-1-4 : Spectre électronique de l'aniline

II. 2. 2. Propriétés biologiques de L'aniline

A la fin du 19^{e} siècle, l'aniline a émergé comme produit pharmaceutique, elle est couramment utilisée dans le traitement de la maladie du sommeil et dans les médicaments analgésiques et d'antithermiques **[29].**

II. 3. Ethylènediamine

Parmi les différents ligands bidentates, l'éthylènediamine symbolisé par ″en″ (figure I-1-5) fait partie des plus anciens composés utilisés dans les réactions de complexation des ions de métaux de transition. Dans le processus de complexation avec l'ion métallique central, l'éthylènediamine, avec ses paires d'électrons libres des deux atomes d'azote des groupements amine constitue un excellent ligand bidentate **[30]**.

Les molécules organiques comportant des fonctions amines mono, di, tri, tétra, …amine ont été souvent utilisées dans la synthèse de complexes de métaux de transition.

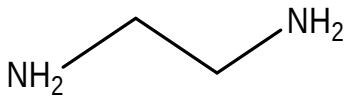


Figure I-1-5 : Formule de l'éthylènediamine

Généralement les cations de métaux de transition présentent une grande affinité à l'éthylène diamine en comparaison avec les métaux alcalins et alcalino-terreux **[31]**. L'éthylènediamine est une base plus forte que l'ammoniac ($K = 8.5 \times 10^{-5}$) bien qu'elle ait des propriétés physico-chimiques comparables à celles de ce dernier, tel que le moment dipolaire, la constante diélectrique **[32]**. Ce ligand peut être partiellement ou complètement protoné, il dépend du pH du milieu.

Dans les solutions aqueuses, l'éthylènediamine réagit fortement avec les molécules d'eau en formant des liaisons hydrogène **[33]**.

II. 4. Bases azotées

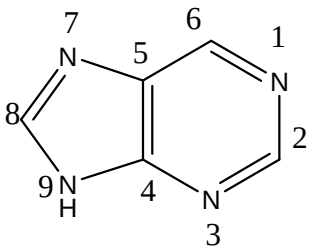
Parmi les bases azotées, trois bases dérivent de la pyrimidine, elles sont dites pyrimidiques, et sont la thymine, la cytosine et l'uracile. Deux autres bases dérivent de la purine et qui sont appelées bases puriques, ce sont la guanine et l'adénine. Ces bases entrent dans la composition des nucléotides et de leurs polymères. L'acide désoxyribonucléique (ADN) contient quatre bases azotées : l'adénine, la guanine, la cytosine et la thymine. L'adénine, la guanine et la cytosine sont aussi présentes dans l'acide ribonucléique (ARN) mais par contre la thymine est remplacée par une autre base pyrimidique, l'uracile **[34]**.

Ces bases puriques et pyrimidiques vont conférer aux composés biologiques dont elles font partie des propriétés capitales **[35]**.

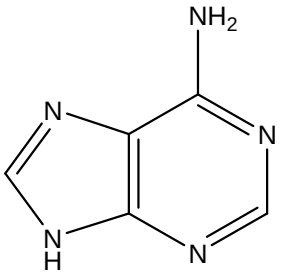
II. 4.1. Bases puriques

Ce sont des molécules à deux cycles : pyrimidine et imidazole. Elles sont représentées dans la figure I-1-6.

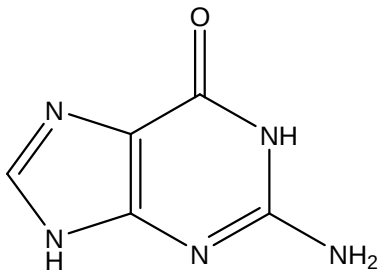
La déficience électronique en positions 2 et 4 et à un degré moindre à la position 8 de la purine peut engendrer une grande variété de réaction de substitution nucléophiles dans ce système purique **[36]**.



Purine



Adénine



Guanine

Figure I-1-6 : Structures de la purine, de l'adénine et de la guanine

- L'Adénine est la 6-aminopurine, elle fut découverte par Kossel en 1885 dans l'hydrolysat acide de l'acide nucléique du pancréas. Elle existe aussi à l'état libre dans les matières fécales et l'urine de l'homme, le lait de vache et dans divers végétaux : betterave, feuilles de thé, de café, de tabac. Certains auteurs ont même proposé de considérer l'adénine comme une vitamine : la vitamine B_4, antiagranulocytaire ou d'équilibre leucocytaire **[36]**.

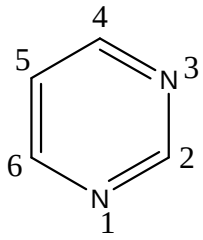
- La Guanine est la 2-amino-6-oxopurine. C'est la plus anciennement connue de toutes les bases des acides nucléiques. Elle doit son nom au fait qu'elle fut séparée du guano par Magnus en 1844. A l'état libre, on la trouve dans des excréments d'Oiseaux, dans ceux des araignées et même de l'Homme. Elle est très peu soluble dans l'eau et se dépose parfois en

cristaux dans les tissus. Une maladie du porc, correspondant un peu à la goutte chez l'Homme, résulte du dépôt de guanine dans les os et les tissus **[36]**.

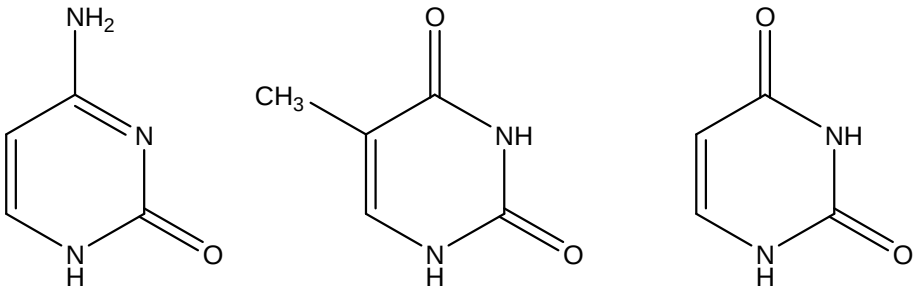
II. 4. 2. Bases pyrimidiques

Ce sont des molécules à six carbones dont deux sont remplacés par l'atome d'azote. Elles sont représentées dans la figure I-1-7.

La position en méta des deux atomes d'azote dans le cycle pyrimidique intensifie leur action. Les positions 2, 4 et 6 sont nettement déficientes en électrons, ce qui favorise des réactions de substitution nucléophile **[36]**.



Pyrimidine



Cytosine Thymine Uracile

Figure I-1-7 : Structures de la pyrimidine, de la cytosine, de la thymine et de l'uracile

- La Cytosine est la 4-amino-2-oxopyrimidine, elle est découverte en 1894 par Kossel dans l'ADN de thymus **[36]**.

- La Thymine est la 5-méthyl-2,4-dioxopyrimidine, elle est isolée en 1893 par Kossel de l' ADN de thymus, d'où son nom. Elle ne forme pas de sels avec les acides, mais se dissout dans les solutions alcalines **[36]**.

- L'Uracile est la 2,4-dioxopyrimidine, elle est isolé en 1900 par Ascoli de l'ARN de levure. C'est la seule base pyrimidique des acides nucléiques retrouvée à l'état libre où elle a été signalée dans l'Ergot de Seigle **[36]**.

III. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES COMPLEXES DE COBALT ET DE CUIVRE

III. 1. Complexes de cobalt

Le cobalt est un élément de la première rangée des métaux de transition et peut manifester trois états d'oxydation, +3, +2 et +1, ce dernier étant très instable mais tout de même important en biologie. Le plus stable est l'état +2. Le cobalt est un élément relativement peu réactif, il n'est pas facilement attaqué par l'air et n'est oxydé que par un apport d'oxygène **[37]**. La découverte en 1948 de la vitamine B_{12} ou cobalamine, dont la molécule renferme un atome de cobalt (soit environ 4 % de Co) a permis d'entrevoir des relations possibles entre le cobalt et l'anémie **[38]**. Depuis, un grand intérêt a été porté à la synthèse de complexes cobaltiques et à l'étude de leurs rôles dans le vivant.

Les structures les plus décrites des complexes cobaltiques sont celles du cobalt (III) qui proviennent de l'oxydation du Co (II) au cours de la complexation **[39]**. West et coll. ont montré que, le plus souvent, ces complexes ont une formule générale de type $[CoL_2]^+$ dont les ligands sont tridentés **[40, 41]**. Lorsque les ligands équatoriaux sont bidentés, les complexes de cobalt ont des compositions de types $[CoL_2X_2]$, $[CoL_2X_2]N$, $[CoL_2XY]$ ou $[CoL_2XY]M$ (L molécule bidentate neutre, X et Y des monoanions, N et M des contre-ions) **[42, 43]**. Toutes ces structures correspondent à une géométrie octaédrique.

L'une des propriétés les plus fascinantes de ces composés de coordination est l'effet exercé par un ligand sur les propriétés physiques et chimiques d'un autre ligand. Cet effet, causé par la transmission électronique interne à travers l'ion métallique central, est appelé effet cis et trans et a fait l'objet de plusieurs études **[44, 45]**.

III. 1. 1. Complexes de cobalt (III) avec les dioximes

Au début du siècle dernier, les dioximes ont été utilisées comme réactifs analytiques pour les métaux de transition, en particulier le nickel et le palladium, puisque Tschugaeffi a découvert et décrit leurs propriétés sélectives. La dioxime la plus étudiée et utilisée est la diméthylglyoxime, qui, avec du nickel, forme un précipité caractéristique, légèrement soluble dans l'eau **[46]**.

Par la suite, la diméthylglyoxime a été utilisée comme réactif dans plusieurs travaux de synthèses de composés de coordination avec des métaux de transition, notamment le cobalt.

Le cobalt (III) avec la diméthylglyoxime forme des complexes stables, de structures variables, selon les conditions de synthèse (pH des solutions), composition et nature des ligands coordinés **[47]**. Ces complexes peuvent être appliqués en tant que catalyseurs industriels **[48, 49]** et comme modèle de la vitamine B_{12} **[43, 50]**.

Des méthodes de synthèse de complexes de cobalt avec la diméthylglyoxime dits cobaloximes du type $[Co(Hdmg)_2XL]$ et $[Co(Hdmg)_2XR]$ (où Hdmg = monoanion de la diméthylglyoxime, X = halogène ou pseudo-halogène, L = base de Lewis et R = groupe alkyle), ainsi que les composés de formules $[Co(Hdmg)_2XY]M$ (où X et Y sont des halogènes ou pseudo-halogènes et $M = H^+, K^+, NH_4^+$, etc) ont été décrites au début du siècle **[51]**.

Ultérieurement, d'autres types de complexes, en l'occurrence, ceux dans lesquels les ligands axiaux sont neutres ont fait l'objet de nombreuses études. Le cobalt (III) adopte la géométrie octaédrique stabilisée par les liaisons hydrogènes formant le plan équatorial. La structure du complexe $[Co[Hdmg)_2(Py)_2][H_2F_3]$ (où Py = Pyridine) est un bon exemple de ce mode de coordination (figure I-2-1) **[52]**.

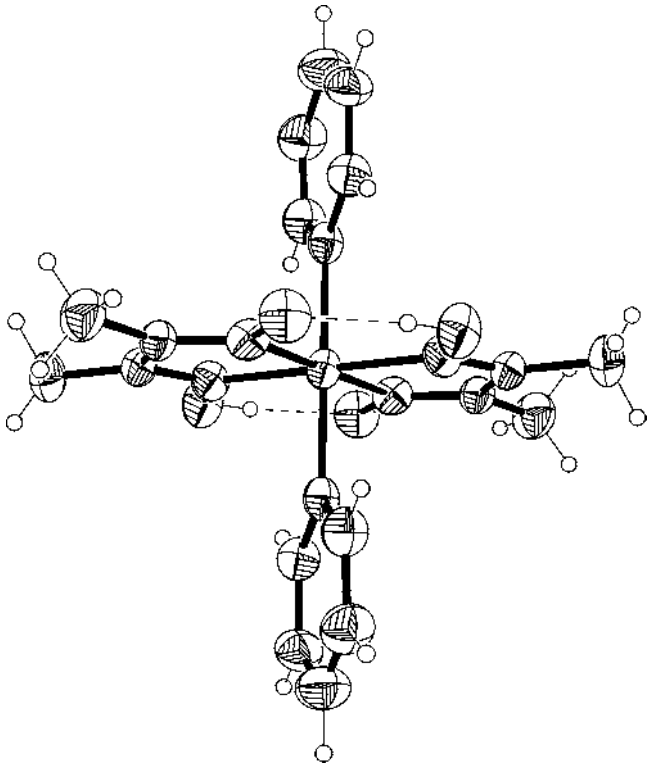


Figure I-2-1 : Schéma de la structure du cation complexe $[Co[Hdmg)_2(Py)_2]^+$

Un très grand nombre de complexes cobaloximes (figure I-2-2) sont considérés comme des modèles de la vitamine B_{12}. Ces composés comportant les deux groupements 2 Hdmg dans le plan équatorial et des ligands axiaux variables on été largement étudiés, essentiellement dans la recherche de la compréhension des facteurs et des mécanismes qui contrôlent l'activité biologique de la vitamine B_{12} **[53, 54]**.

Des études par spectrométrie infrarouge (IR) et diffraction des rayonx X (R-X) ont montré que ces complexes possèdent une configuration octaédrique **[55],** leur structure contient deux ligands dioximes déprotonés liés entre eux par des liaisons hydrogènes, les quatre atomes d'azote coordinés au métal sont plus ou moins coplanaires, les deux sites de coordination en position axiale restant dans le complexe peuvent être occupés par deux ligands neutres, deux ligands anioniques ou encore un ligand neutre et un autre anionique.

La ressemblance des cobaloximes aux composés cobalamines dans leur comportement chimique a été mise en évidence par Schrauzer et coll. **[56, 57]**, ainsi que par L. Randaccio et coll. **[58]**. Il y a une forte ressemblance des ligands équatoriaux indépendamment des ligands axiaux **[59]**.

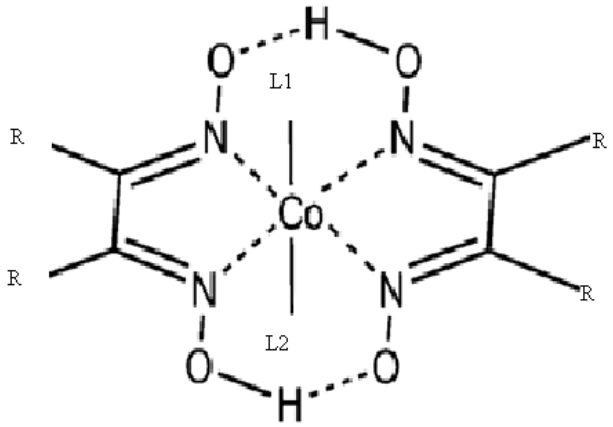


Figure I-2-2 : Structure des cobaloximes (R=CH_3) [$Co(Hdmg)_2L_1L_2$]

Dans leurs investigations sur les propriétés structurales des cobaloximes , Marzilli et coll. **[60, 61]** ont étudié l'influence de l'effet électronique et stérique des ligands sur la longueur de la liaison Co – N (ligand axial). Les résultats obtenus révèlent un allongement de la longueur de cette liaison avec le pouvoir σ-donneur du ligand axial en position trans.

Par ailleurs, des études comparatives ont démontré l'existence d'une étroite similitude entre la nature de cette liaison et celle de (Co – N) dans la vitamine B_{12} **[58, 62]**.

Outre leurs études structurales, les composés cobaloximes ont été sujets à d'importantes investigations électrochimiques **[63, 64]**. De nombreux travaux sur les complexes de cobalt ont démontré que la conversion oxydo-réductrice entre les trois états d'oxydation du métal joue un rôle fondamental dans la chimie des cobaloximes **[65]**. Cette conversion est également connue pour être une clé importante dans la chimie de la vitamine B_{12}.

Des recherches sur les complexes trans-dioximato cobalt(III) contenant de l'aniline ont été, aussi menées et rapportées dans certains travaux **[66-69]**. Dans ces derniers, de nombreux monocristaux ont été obtenu. La longueur de liaison Co-N(aniline) varie entre 2 et 2.18 Å selon la nature du ligand en position trans de l'aniline.

Botoshanskii, Simonov, Malinovskii, Avblov et Bologa (1975), (aniline)-bis(dimethylglyoximato)(chloro)cobalt, Co-N(aniline) = 2.019 Å ; Solans, Font-Barddia, Lopez et Alvarez, Anhydrous trans-(Aniline)chlorobis(dimethylglyoximato)cobalt(III) (1996), Co-N(aniline) = 2.010 Å ; Simonov, Botoshanskii, Malinovskii, Ablov et Nemchinova (1978), (aniline)-bis(dimethylglyoximato)(iodo)cobalt, Co-N(aniline) = 2.053 Å;Marzilli, Bayo, Summers, Thomas, Zangrando, Bresciano-Pahor, Mari et Randaccio (1987), (aniline)bis(dimethylglyoximato)-(R)cobalt, R = CH_2CH_3, CH_2OCH_3, $CH(CH_3)_2$, Co-N(aniline) = 2.147, 2.169, 2.177 Å. Plus l'effet inductif attractif du ligand axial trans à l'aniline est faible plus la liaison Co-N (aniline) est grande.

Battaglia, Corradi, Palmieri, Nardelli et Tani (1974), $[Co(DH)_2(Ani)_2][Cl]$, Co-N(aniline) = 2.001 Å ; Malinovskii, Coropchanu, Bologa et Bel'skii, $[Co(DH)_2(Ani)_2][BF]_4$ (2002), Co-N(aniline) = 2.005, 2.006 Å. D'autres études ont montré que la variation de l'anion de la sphère externe des complexes ($[ZrF_6]^{2-}$, $[Cl^-]$, $[AlF_6]^{3-}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[BF_4]^-$ et $[BeF4]^{2-}$) mène aux structures cristallines ayant des propriétés très différentes **[66, 70-76]**.

III. 1. 1. 1. Vitamine B_{12}

La vitamine B_{12} fut isolée du foie en 1948 **[77]** sous la forme d'un complexe cristallin rouge, contenant du cobalt et du phosphate. La détermination de sa structure (figure I-2-3) a été effectuée par Hodgkin et ses collaborateurs **[78].**

La vitamine B_{12}, aussi appelée cobalamine (Cbl) est un micronutriment essentiel à la vie dans le règne animal. Elle appartient à la famille des coronoïdes dont les autres membres dépourvus d'activité vitaminique sont appelés analogues. Les carences acquises ou héréditaires en vitamine B_{12} se traduisent par une anémie mégaloblastique et des manifestations neurologiques **[79]**. Les nutriments contenant la vitamine B_{12} sont d'origine animale, comme la viande, le foie, les reins, les œufs, le lait, le poisson et les fruits de mer **[80]**.

La vitamine B_{12} est une coenzyme c'est-à-dire qu'elle se fixe à une enzyme sans cofacteur (apoenzyme) pour former ou compléter le site actif. Les enzymes utilisant la vitamine B_{12} comme cofacteur ont d'une manière générale une réactivité mettant en jeu un transfert d'atome d'hydrogène par réaction radicalaire **[81]**.

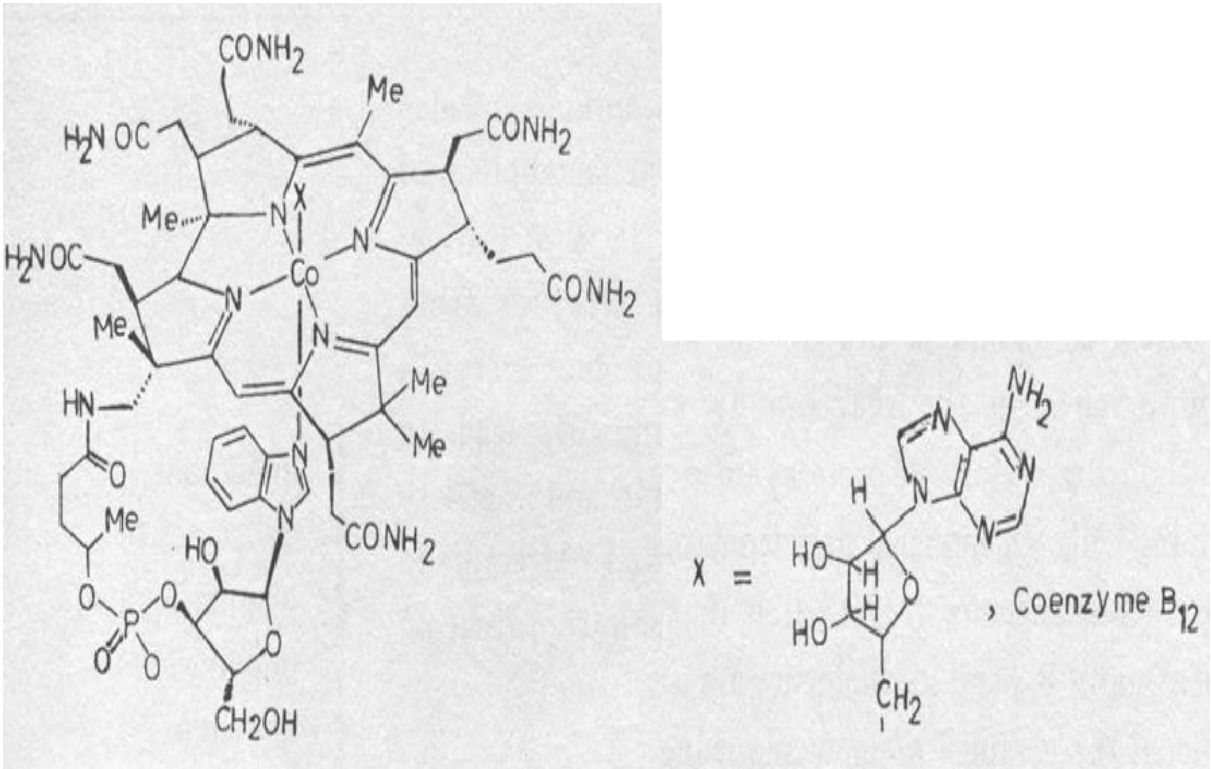


Figure I-2-3 : Structure de la vitamine B_{12} ($X = CN^-$)

La structure de la vitamine B_{12} est d'une géométrie dans laquelle le ligand d'en position équatoriale est lié au cobalt par les quatre atomes d'azote du noyau corrine. Toutes les chaînes latérales de la corrine sont faites de groupes d'acétamide et/ou de propionamide **[59]**. Le ligand, symétrique du ribonucléotide par rapport au plan est variable et labile **[78]**.

La vitamine B_{12}, également connue sous le nom de « cyanocobalamine » est une 5,6-diméthylbenzimidazole-cobamide. Les cobamides sont obtenus par addition, sous la structure plane tétrapyrrolique (position alpha), d'un ribonucléotide lié au cobalt et d'un pyrrole aminopropanol, et au-dessus du plan (position beta) d'un second ligand lié à l'atome de cobalt. Une de ces caractéristiques structurales de la vitamine B_{12} est d'être la seule molécule connue dans la nature ayant un ribonucléotide incorporant une base 5,6-diméthyl-benzimidazole **[78]**.

L'ion cyanure occupe une des positions axiales de la structure (d'où le nom de cyanocobalamine. Cependant, la présence du cyanure est en fait un artefact de préparation, des complexes identiques avec des ions nitrite, sulfite et hydroxyle sont connus.

Ainsi la substitution du groupe CN^- par un autre (hydroxyle) forme l'hydroxy-cobalamine (vitamine B_{12a}) ; la substitution par un groupe nitro conduit à la nitro-cobalamine. Dans la coenzyme B_{12}, le cyanure est remplacé par la 5 désoxyadénosine.

En plus du ligand équatorial, il y a deux ligands axiaux dans la plupart des dérivés de la vitamine B_{12}.

III. 1. 1. 2. Dérivés de la vitamine B_{12}

Généralement, les divers dérivés de la vitamine B_{12} sont le résultat des changements des ligands axiaux liés au cobalt. Souvent il est commode de dessiner une structure considérablement abrégée pour une molécule de la vitamine B_{12} utilisant un rectangle symbolisant le noyau (Figure I-2-4), le ligand R et le nucléotide α-5,6-diméthylbenzimidazole occupent les positions axiales. Quand ce dernier est le ligand inférieur, les molécules sont désignées, habituellement, sous le nom des cobalamines **[79]**.

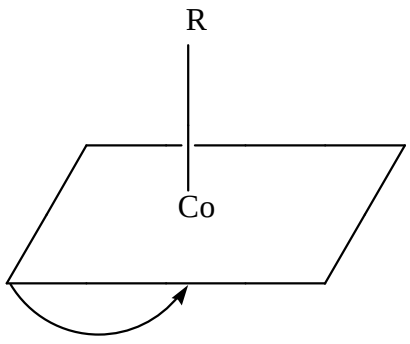


Figure I-2-4 : Structure abrégée de la vitamine B_{12} et de ses dérivées

Lorsque :

- R = CN^- : la molécule est la cyanocobalamine. Cyanocobalamin s'appelle également et correctement la vitamine B_{12}. La présence du cyanure est un objet façonné du procédé d'isolement et est sans signification biologique **[59]**. Le complexe de cyanure n'est pas en activité comme coenzyme. Lorsque :

- R = CH_3 : la molécule est la methylcobalamine

- R = H_2O : la molécule est l'aquocobalamine

- R = OH^- : la molécule est l'hydroxycobalamine

- R = 5'-déoxyadénosine : la molécule est la 5'-déoxyadénosyl-cobalamine, désigné également sous le nom du coenzyme B_{12}.

Excepté la vitamine B_{12}, les autres dérivés se regroupent sous le nom des cobalamines communes.

D'autre part, la vitamine B_{12} peut être réduite chimiquement ou électrolytiquement pour donner des dérivés avec le Cobalt dans des états d'oxydation inférieurs. Un gain d'électron produit un composé désigné sous le nom de la vitamine B_{12r} et une réduction de deux électrons produit un composé désigné sous le nom de la vitamine B_{12s} (r représente réduit et s pour super-réduit). Les états de la réduction du cobalt(III) sont donnés dans la figure I-2-5.

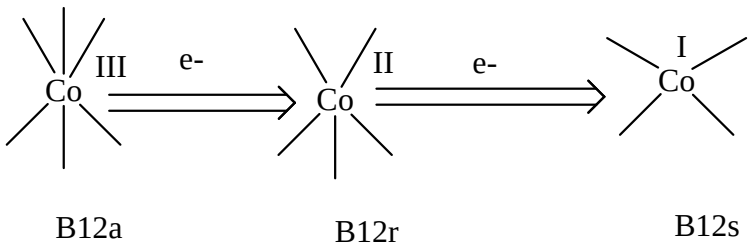


Figure I-2-5 : Les états d'oxydation de la vitamine B_{12}.

La vitamine B_{12r} est une cobalamine (II). La vitamine B_{12s} a été identifiée comme un hydrure de Co(III) (résultant de la protonation de la forme Co(I)) par O. Müller et G. Müller en 1962 **[82]** mais en 1965 Schrauzer **[83]** a montré que les réactions connues de la vitamine B12s, expliquée par sa structure d'hydrure, étaient en fait dues à la forme Co(I) initialement non protonnée.

Les agents réducteurs les plus communs employés pour produire la vitamine B_{12s} incluent le borohydrure de sodium (tétrahydruroborate de sodium), la poussière de zinc mélangée avec le chlorure d'ammonium et les ions chromeux (pH 9-10).

La vitamine B_{12r} est un complexe de bas spin d^7. Il contient un électron non apparié (dans l'orbitale $3d_z^2$) et il est le seul dérivé paramagnétique de la vitamine B_{12}. C'est un complexe de coordinence 5. La forme de B_{12s} est de bas spin d^8, le complexe formé est diamagnétique, c'est un important nucléophile et un intermédiaire efficace dans la synthèse des dérivés alkyles de la cobalamine **[59]**.

III. 1. 1. 3. Fonction biologique de la vitamine B_{12}

Les animaux sont dépourvus de gène codant pour la synthèse de la vitamine B_{12}. En fait, cette dernière est uniquement synthétisée par des bactéries, des levures et peut-être quelques algues. Elle nécessite des mécanismes très complexes pour son assimilation, son transport sanguin et son métabolisme intracellulaire. Trois protéines, le facteur intrinsèque (FI), l'haptocorrine (HC) et la transcobalamine (TC), ainsi que leurs récepteurs spécifiques sont impliqués dans son absorption et son transport **[77]**.

Dans les systèmes biologiques, la vitamine B_{12} fonctionne comme une coenzyme. C'est-à-dire, elle se lie à une enzyme inactive appropriée (l'apoenzyme) pour former le « complexe biologiquement actif d'enzyme-coenzyme'. Elle devient une partie de l'emplacement actif de l'unité catalytiquement fonctionnelle **[84]**. C'est en 1958 que Barker et ses collaborateurs **[77]** ont mis en évidence une telle fonction lorsqu'ils ont isolé de sources microbiennes trois coenzymes contenant la vitamine B_{12}. Ces coenzymes dites cobamides ne contiennent pas le groupe cyano attaché au cobalt comme c'est le cas pour la cyanocobalamine. Au lieu de cela, il y a une adénine-désoxynucléoside (5'-désoxyadénosine) liée au carbone par un lien carbone-cobalt **[85]**.

Chacune des trois coenzymes possède l'adénine désoxynucléoside mais elles diffèrent l'une de l'autre par la fraction benzimidazole de la molécule de B_{12}. Dans l'une, on peut trouver le groupe 5,6-diméthylbenzimidazole tel qu'il existe dans la vitamine B_{12}, dans l'autre du benzimidazole non substitué (sans méthyle) ; dans la troisième, un groupe adényle cobamide.

Ces trois coenzymes cobamides se nomment donc le 5,6- diméthylbenzimidazole-cobamide, le benzimidazole cobamide et l'adényle cobamide.

Les enzymes vitamine B_{12}, impliquant l'espèce cobalt comme site de réaction catalysent de nombreuses réactions d'isomérisation accompagnées d'un réarrangement du squelette carboné.

Ainsi, les réactions enzymatiques nécessitant une coenzyme B_{12} ont pour dénominateur commun, le déplacement d'un atome d'hydrogène H d'un atome de carbone du substrat à l'atome de carbone immédiatement voisin. Ce déplacement s'accompagne habituellement d'un déplacement en sens inverse d'un autre groupe fonctionnel X (X = hydroxyle, amine, alkyle) (schéma I-1.) **[86, 87]**.

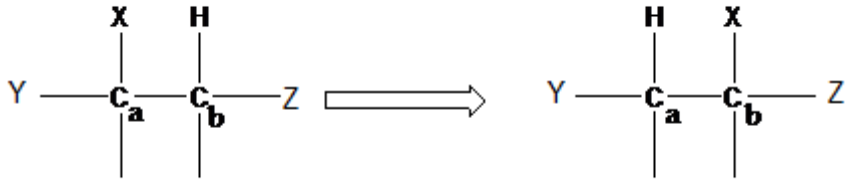


Schéma I-1 : Mécanisme de transfert d'hydrogène.

Dans un autre type de réactions enzymatiques, la vitamine B_{12} intervient comme coenzyme avec la sixième coordinence du cobalt occupée par un méthyle à la place du 5'-désoxyadenosyle : le composé résultant est la méthylcobalamine. Dans ces réactions, la méthylcobalamine fonctionne comme transporteur des groupements méthyle du N^5-méthyltétrahydrofolate vers certaines molécules réceptrices en particulier l'homocystéine qui est méthylée en méthionine **[88],** elle est aussi connue pour son efficacité dans la catalyse de la biosynthèse du méthane et de la réduction du dioxyde de carbone en acide acétique **[89]**.

Il est identifié aussi que les liaisons hydrogène jouent un rôle important dans les interactions enzyme/substrat et/ou enzyme/cofacteur dans le système biologique **[90, 91]**.

Très peu de modèles réels de la coenzyme B_{12} ont été structurellement caractérisés. Les données exactes des structures sont disponibles seulement pour la désoxyadénosylcobalamine **[92]**, la méthylcobalamine **[93]** et l'adénylpropylcobalamine **[94]**.

A cause du très petit nombre de structures établies, les propriétés connues pour les enzymes, en particulier celles relatives aux effets électroniques et stériques dus aux ligands sont limitées

uniquement aux modèles plus simples qui sont ceux avec la diméthylglyoxime **[53]** et les modèles costa **[95]**.

Ces modèles ont été utilisés pour expliquer comment les deux effets cis et trans électroniques et le facteur stérique pourraient influer sur la rupture de la liaison Co-C.

III. 1. 2. Complexes de cobalt (III) avec les bases azotées

Les complexes de cobalt comportant des bases pyrimidique ont été décrits dans la littérature à la fois dans des travaux antérieurs et dans des articles plus récents **[96-99]**.

La thymine et l'uracile et leurs dérivés nucléosidiques et nucléotidiques naturels n'ont pas d'azote hétérocyclique non protonné à pH neutre. La coordination des métaux sur ces sites hétérocycliques est moins favorable que dans les autres constituants communs d'acide nucléique qui ont au moins un atome d'azote avec une paire seule disponible **[100]**. Par conséquent, les complexes métalliques de ces deux bases et leurs dérivés ont été étudiés de manière moins approfondie.

III. 2. Complexes de cuivre

Le cuivre est un élément de transition appartenant au même groupe du tableau périodique que l'or et l'argent. En solution, il se retrouve généralement à deux degrés d'oxydation : +1 et +2 **[101]**.

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie. Il fait partie de nombreuses métallo-enzymes et joue un rôle crucial dans les processus biologiques. Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le fer pour le transport de l'oxygène chez une espèce d'arthropode, la limule, dont le sang est bleu **[102]**. Il a également des applications pharmacologiques en raison de ses activités anti-ulcères, anti-inflammatoires, anticonvulsives et anti-tremblements **[103]**.

La chimie de coordination du cuivre(I) est directement liée à sa configuration électronique d^{10} produisant une répartition symétrique de la charge électronique. Cette situation favorise une disposition tétraédrique autour du centre métallique de sorte à localiser les ligands le plus loin les uns des autres et ainsi minimiser la répulsion électrostatique. Des dérivés de cuivre di et trivalents possédant une géométrie de coordination linéaire et plan trigonal, respectivement, sont aussi connus. Si le cuivre(I) préfère très largement être entouré par

quatre ligands adoptant une géométrie tétraédrique, le cuivre(II) adopte typiquement une géométrie de coordination plan carrée, parfois trigonal plan ou plan carrée avec deux ligands axiaux faiblement liés (octaédrique).

Dans certains cas, le cuivre(II) forme des complexes de structures pyramidales à bases carrées **[104, 105]**. La structure du complexe $[Cu(acv)_2(H_2O)_3](NO_3)_2.H_2O$ (où acv = acyclovir) est un bon exemple de ce mode de coordination (figure I-2-6) **[106]**.

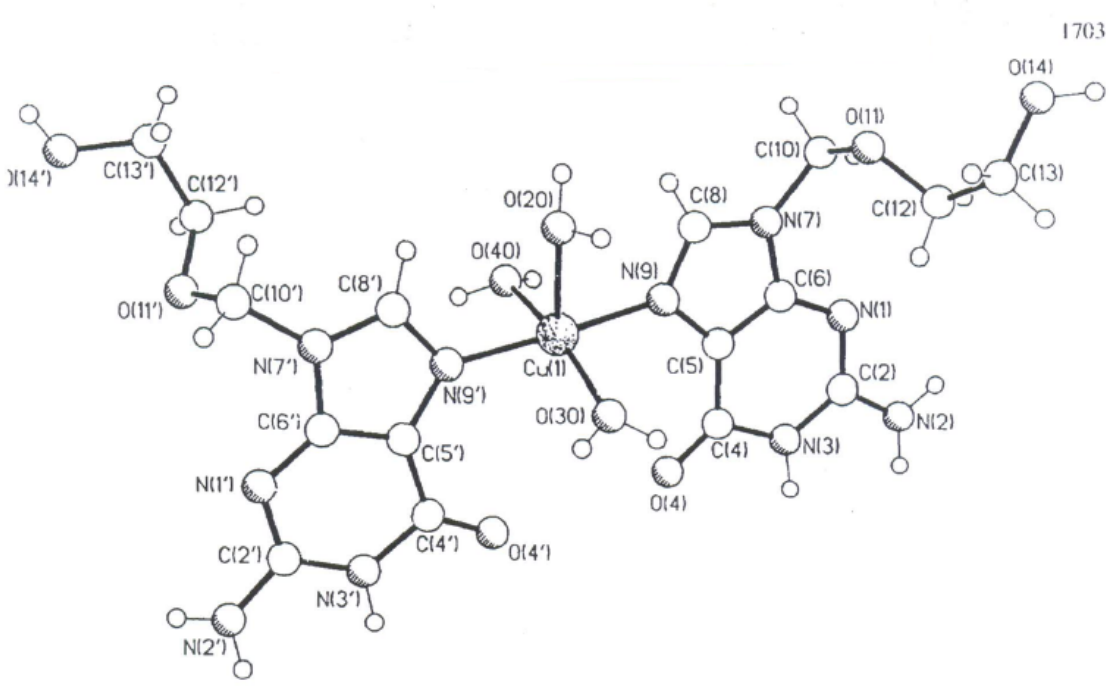


Figure I-2-6 : Schéma de la structure du complexe $[Cu(acv)_2(H_2O)_3](NO_3)_2.H_2O$

III. 2. 1. Complexes de cuivre(II) avec l'éthylènediamine

L'éthylènediamine ($H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$; en) est un ligand chélatant donneur, en combinaison avec du cuivre(II) forme presque toujours un cycle de chélate à cinq chaînons. Lorsque deux de ces cycles apparaissent dans le complexe, ils sont presque toujours trans les uns aux autres, comme le montre la structure du complexe $[Cu(en)_2Cl][PF_6]$ (figure I-2-7) **[107, 108]**.

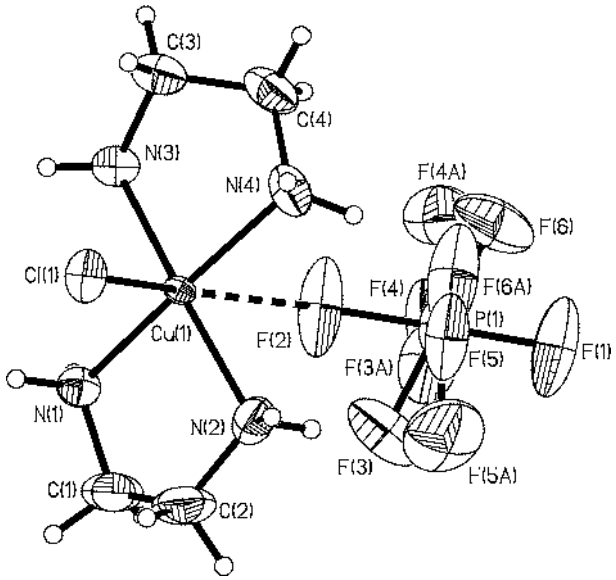


Figure I-2-7 : Schéma de la structure du complexe $[Cu(en)_2Cl][PF_6]$

L'unité asymétrique comprend un complexe mono cationique de $[Cu\ (en)_2Cl]^+$ et un contre ion PF_6. L'ion cuivre(II) est coordiné à deux molécules d'éthylène diamine bidentées [Cu-N allant de 1,992 à 2,021 A˚], à un ion chlore [Cu (1) -Cl (1) 2,597 A], et à un fluor plus éloigné atome du groupe PF6 [Cu (1)….F (2) 3.016 A]

III. 2. 2. Complexes de cuivre(II) avec les bases azotées

Les composés contenant des bases azotées jouent un rôle significatif dans de nombreux processus métaboliques. Les systèmes de cycles de pyrimidine et de purine, présents dans les acides nucléiques, plusieurs vitamines, coenzymes et antibiotiques, fournissent des sites de liaison potentiels pour les ions métalliques **[109, 110]**.

Les travaux sur les interactions des ions métalliques avec les composants de base des acides nucléiques ont porté principalement sur les sites donneurs d'azote. Toutefois, une liaison métal-oxygène peut être observée comme dans le composé bis- (1,3-diméthyluracile) - dichlorocopper(II) où le groupement uracile est fortement lié au métal via l'atome O(4) (figureI-2-6) **[111]**.

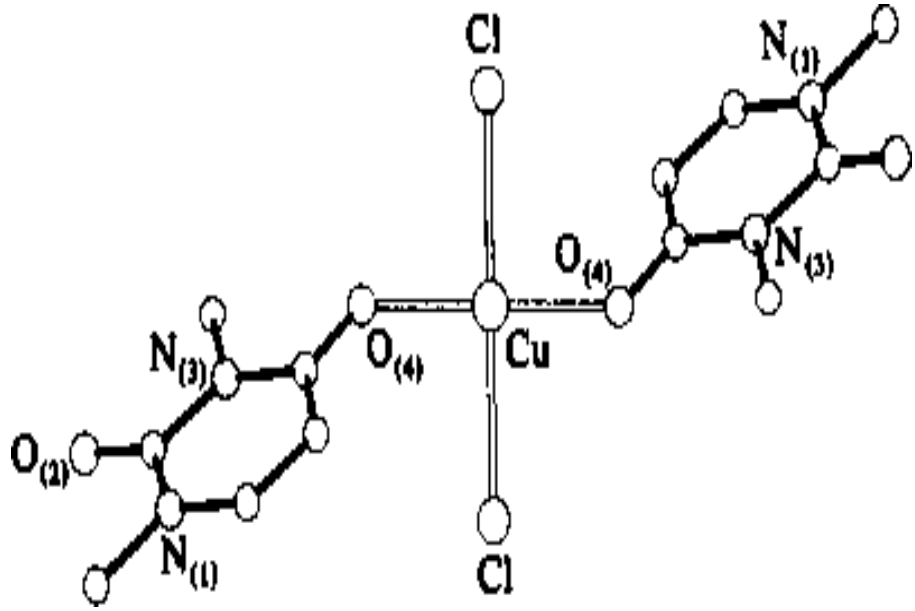


Figure I-2-8: Schéma de la structure du complexe bis(1,3-diméthyluracile)dichlorocuivre(II)

Gupta et Srivastava ont rapporté la synthèse de certains complexes de ligands mixtes Cu(II), Ni(II) et Co(II) avec l'uracile, le 2-thiouracile ou la thymine **[112]**. Zaki a synthétisé et caractérisé les complexes binaires de Cu(II), Ni(II) et Co(II) avec la thymine, la 6-aryle ou la thiazolylazo-thymine **[113]**. Dans ces derniers complexes, la thymine se lie au métal comme une molécule neutre. Une grande attention a également été consacrée aux études des structures et des propriétés spectrales de ces composés. Les sites de coordination N(1) ont été observés pour les complexes de thymine dans le cuivre(II) comme indiqué par les études aux rayons-X. Un exemple est la structure cristalline de [Cu(diéthylènetriamine)(thyminato)(H_2O)] Br.2H_2O **[114]**. Dans cette structure, la sphère de coordination primaire concernant le cuivre est approximativement carrée pyramidale.

IV. CONCLUSION

L'analyse des informations disponibles dans la littérature sur l'aniline, l'éthylènediamine et les bases pyrimidiques nous a montré que tous ces éléments ont une activité biologique importante. Le comportement de ces composés vis-à-vis de la complexation est très varié. Il dépend de la nature du métal et de celle du ligand du point de vue configuration, taille et nombre de centre donneurs.

Les complexes cobaloximes ont une structure octaédrique stabilisée par les liaisons hydrogènes. L'effet électronique et stérique des ligands influe sur la longueur de la liaison Co-N (ligand axial). Les résultats obtenus révèlent un allongement de la longueur de cette liaison avec le pouvoir σ-donneur du ligand axial en position trans. Il y a une étroite similitude entre la nature de cette liaison et celle de (Co-N) dans la vitamine B_{12}.

Les complexes de cuivre présentent différentes configurations : carrée plane, tétraédrique, pyramidale à base carrée et octaédrique, selon la nature des ligands et les conditions opératoires. Le cuivre se lie aux ligands d'acides nucléiques par l'intermédiaire de l'azote, et parfois par le site d'oxygène.

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. INTRODUCTION

Ce chapitre décrit les méthodes générales de synthèse des complexes et les montages expérimentaux utilisés. Les diverses méthodes d'analyses permettant la caractérisation des composés obtenus sont aussi brièvement présentées.

II. METHODES GENERALES DE SYNTHESE DES COMPLEXES

II. 1. Complexes de cobalt(III)

D'une manière générale, les complexes mixtes dioximatocobalt(III) sont synthétisés par réaction du sel de cobalt ($CoCl_2.6H_2O$ ou $Co(NO_3)_2.6H_2O$), avec la diméthylglyoxime (H_2dmg), l'aniline, la bromo-aniline ou l'uracile et un halogénure (Cl, Br ou I). Les réactifs sont pris respectivement dans le rapport molaire 1 : 2 : 2 ou 1 : 2 : 1 : 1.

La réaction a lieu sous une atmosphère riche en oxygène et sous une agitation permanente. La température de réaction est maintenue entre 50 et 60 °C et le temps de réaction varie de 2h à 8h, selon les réactifs utilisés.

II. 2. Complexes de cuivre(II)

La méthode la plus générale de préparation des complexes de cuivre(II) avec des bases azotées et l'éthylènediamine est de mettre en contact les quantités stœchiométriques de sel métallique ($CuSO_4.5H_20$ ou $CuCl_2.2H_2O$), de la base azotée et d'éthylènediamine dans divers solvants, le plus courant étant l'eau. La base azotée qui n'est pas soluble dans l'eau nécessite l'augmentation du pH par l'ajout d'une base (NaOH). Les réactifs sont pris respectivement dans le rapport molaire 1 : 2 : 1 ou 1 : 1 : 2 : 1.

La réaction a lieu sous agitation permanente et sans à une température de 60 °C. Le temps de réaction varie selon les réactifs utilisés.

III. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Tous les complexes de cobalt ont été synthétisés selon la méthode suivante :

Le mélange réactionnel a lieu dans un erlenmeyer de 250 ml qui communique par un tube adducteur relié à une trompe à eau ou à une pompe à vide pour renouveler l'oxygène et permettre à l'ion cobalt(II) de s'oxyder en ion cobalt(III) lors de la synthèse des complexes (figure II-1).

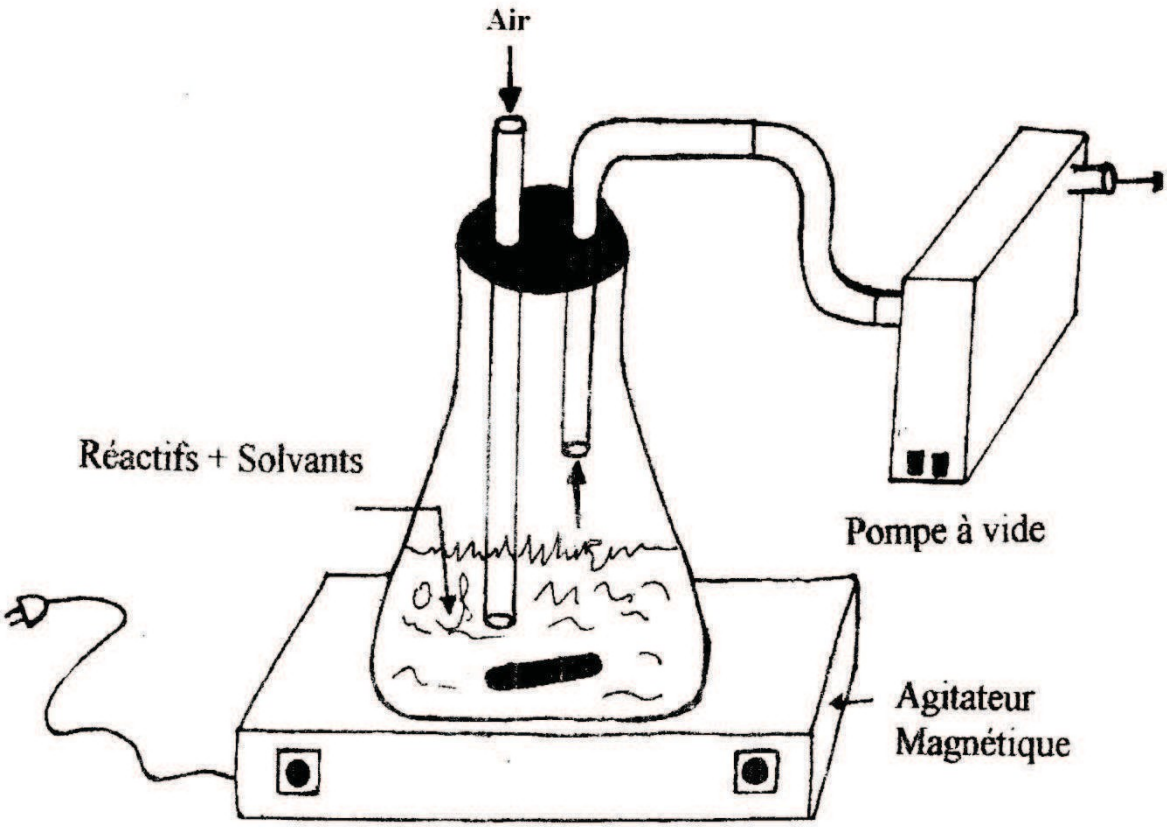


Figure II-1 : Dispositif expérimental de synthèse des complexes de Co(III)

Pour la synthèse des complexes de cuivre, le mélange réactionnel a lieu dans un ballon à fond plat surmonté par un réfrigérant avec circulation d'eau. La réaction s'effectue avec une agitation magnétique et un chauffage à reflux (figure II-2).

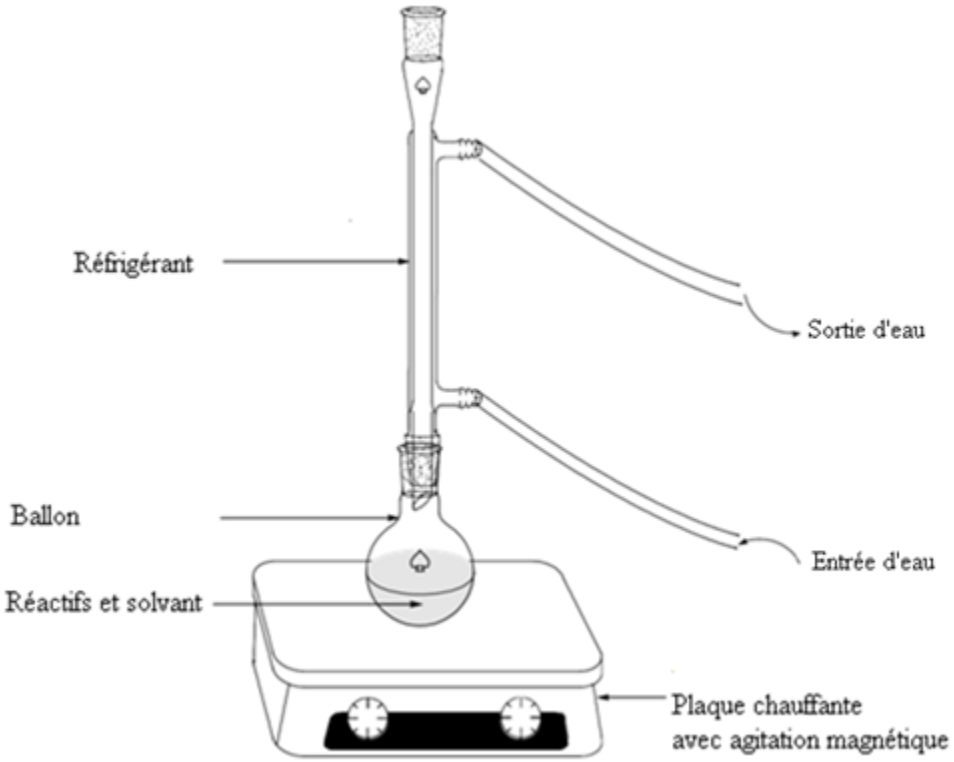


Figure II-2 : Dispositif expérimental de synthèse du complexe de Cu(II)

Pour toutes les réactions, la filtration se fait à travers un creuset filtrant en verre fritté de porosité 3 ou 4. Le creuset est maintenu par une bague en caoutchouc placé dans le col d'un erlenmeyer destiné à l'aspiration. Le précipité obtenu est lavé et séché à l'air libre. Des cristaux sont formés après évaporation du filtrat ou même avant la filtration.

IV. METHODES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION DES COMPLEXES

Pour connaître la nature et la structure des composés obtenus au cours de notre travail de synthèse des complexes de métaux de transition avec des ligands organiques aminés, différentes techniques d'analyses physico-chimiques, spectrométriques et cristallographiques ont été utilisées.

IV. 1. Méthodes d'analyses

IV. 1. 1. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est une technique qui permet de déterminer la composition en éléments chimiques de la matière. Les teneurs en carbone, en hydrogène et en azote (C, H, N) des complexes synthétisés sont obtenues en utilisant un microanalyseur du service de Microanalyse de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris (France).

IV. 1. 2. Spectroscopie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique (AA) permet de doser dans pratiquement toute espèce d'échantillon, un ou plusieurs éléments prédéfinis choisis dans une liste contenant environ 70 (métaux et non métaux). Les applications sont très nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/l (ppm) afin de rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert.

a. Principe

L'analyse se base sur l'absorption des photons par l'atome libre resté à l'état fondamental, qui se traduit par la variation de son énergie au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre. L'élément à doser présenté sous forme d'un composé chimique est vaporisé dans une flamme, cette dernière est produite par la combustion d'un combustible et d'un comburant.

Les photons absorbés sont caractéristiques des éléments absorbants et leur quantité est proportionnelle au nombre d'atome absorbant. Cette méthode nous permet de mesurer les concentrations des éléments métalliques de complexes.

b. Loi de Beer-Lambert

$$A = \log (I_0 / I) = \varepsilon C l$$

A : absorbance.

I_0 : intensité de la radiation incidente.

I : intensité de la radiation transmise.

ε : coefficient d'absorption molaire.

C : concentration de l'élément considéré.

l : longueur du bruleur.

Le pourcentage en élément métallique contenu dans les complexes synthétisés a été déterminé en utilisant un spectromètre Solaar Thermo Elemental.

IV. 1. 3. Analyse conductimétrique

a. Principe

Les mesures de la conductivité nous renseignent sur la nature électrolytique des complexes.

La valeur de la conductivité molaire est déterminée après étalonnage du conductimètre par la relation :

$$\Lambda_M = \delta/C_M$$

Λ_M : conductivité équivalente molaire ($\Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$)

δ : conductivité spécifique ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$), mesure affichée sur le conductimètre.

C_M : concentration molaire ($mol.l^{-1}$)

b. Appareillage

Les mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre du type Consort C3030 à T = 25°C qui a une constante de cellule K égale à 0.98.

Les mesures ont été prises pour des solutions de concentration égale à 10^{-3} M dans le dimethyl sulfoxide (DMSO) où les complexes sont solubles.

c. Etalonnage du conductimètre

L'étalonnage du conductimètre a été effectué au moyen de solution de KCl à différentes températures, de conductivités connues.

Le tableau ci-après rassemble les valeurs de conductivités de la solution de KCl à différentes températures.

Tableau II. 1 : Conductivités de la solution de KCl à différentes températures.

Température (°C)	Conductivité (µS/cm)
19	1251
20	1278
21	1305
22	1332
23	1359
24	1386
25	1413
26	1441

IV. 1. 4. Point de fusion

Le point de fusion ou la température de fusion d'un corps représente la température à une pression donnée, à laquelle un élément pur ou un composé chimique fond c'est-à-dire passe de l'état solide à l'état liquide. Il peut nous renseigner sur la stabilité des complexes synthétisés.

Les points de fusion des complexes synthétisés ont été déterminés en utilisant des tubes capillaires au moyen d'un appareil digital de type MPM-H2.

IV. 2. Analyse par diffraction des rayons X

Au cours de ce travail, les études par diffraction des rayons X sur des monocristaux ont été réalisées sur un diffractomètre Xcalibur Spphir 2 équipé d'un système à basse température à courant jet d'azote (Service commun d'analyse par diffraction des rayons X de l'Université de Brest, France). La source de rayons X était un rayonnement Mo-Ka monochrome au graphite ($\lambda = 0.71073$ A°) à partir d'un tube scellé. La résolution structurale nécessite trois étapes.

a. 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.

b. 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 h k l. Ces intensités, correspondant à l'espace indépendant défini en fonction de la symétrie cristalline de l'échantillon étudié.

Les paramètres du réseau ont été obtenus par la méthode des moindres carrés ajustés aux angles de réglage optimisés de l'ensemble des réductions collectées. Aucune dérive de température n'a été observée pendant la collecte des données.

c. 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 σ(I)

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

Le critère choisi souvent est σ(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.

Les données ont été réduites en utilisant le logiciel Crysalis **[115]** avec l'application de correction d'absorption numérique.

Les structures ont été résolues par des méthodes de basculement utilisant le programme Superflip **[116]**.

Les affinements des variables ont été réalisés par la méthode des moindres carrés à matrice totale sur F^2 en utilisant le programme SHELXL-14 **[117]** et 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 :

$$W = \frac{4{F_0}^2}{[\sigma^2({F_0}^2)+(p{F_0}^2)^2]} \qquad \text{avec} \quad 0.02 \leq p \leq 0.08$$

Enfin, l'accord entre les facteurs de structures calculées (Fc) et observées (Fo) est controlé par les facteurs de reliabilité (fiabilité) R et Rw ainsi que l'estimé de la variance G.O.F (Goodness of Fit) :

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

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

$$G.O.F = \sqrt{\frac{\sum w(|F_0|-|F_c|)^2}{N_{obs}-N_{Var}}}$$

N_{obs} : nombre de points observés = nombre de points mesurés dans le diagramme.

N_{var} : nombre de variables ou nombre de paramètres.

IV. 3. Méthodes spectroscopiques

IV. 3. 1. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FT-IR) ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Tansor 27 FTIR couplé à un support d'échantillon Reflectance totale atténuée (ATR) dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1}. Cette technologie ou technique d'analyse structurale fonctionnelle est basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons **[118]**. Elle fournit des informations spécifiques sur la liaison chimique et les structures moléculaires de l'échantillon. Les liaisons chimiques vibrent à des fréquences caractéristiques, lorsqu'elles sont exposées au rayonnement infrarouge; elles absorbent le rayonnement à des fréquences qui correspondent à leurs modes de vibration. La mesure de l'absorption du rayonnement en fonction de la fréquence produit un spectre qui peut être utilisé pour identifier les composés. Le FT-IR a été utilisé pour obtenir des informations et la confirmation de la présence des groupes fonctionnels des ligands dans les complexes.

IV. 3. 2. Spectroscopie ultraviolet-Visible (UV-Visible)

Les propriétés électroniques des composés de coordination sont dues pour une large part à la présence d'électrons dans les couches d qui sont sensibles à l'environnement de l'ion métallique. En effet, ces niveaux de symétries t_{2g} et e_g ont des énergies différentes mais proches, et le passage d'un électron d'une orbitale t_{2g} à e_g requiert une énergie dans le domaine du visible.

a. Principe

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique mettant en jeu les photons dont les longueurs d'ondes sont dans le domaine des ultraviolet (200 nm - 400nm), du visible et jusqu'au proche infrarouge (750 nm – 1400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueur d'onde, les molécules subissent une transition électronique **[119]**.

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur la mesure de l'absorbance de l'espèce à étudier en solution. L'absorbance à une longueur d'onde λ est définie par $A = \log (I_0 / I_t)$, I_0 étant l'intensité de la radiation incidente et I_t l'intensité de la radiation transmise à cette

longueur d'onde. Grandeur additive, elle est reliée à la concentration de l'espèce absorbante par la loi de Beer-Lembert :

$$A = \varepsilon C l$$

A : absorbance.

ε : coefficient d'absorption molaire ($mol^{-1}.cm^{-1}.L$), il dépend de λ de la substance absorbante.

C : concentration de l'espèce absorbante ($mol^{-1}.L^{-1}$).

l : l'épaisseur de la substance absorbante traversée par le faisceau lumineux (cm).

b. Appareillage

Les spectres UV-Visible ont été enregistrés en solution dans le DMSO, dans des cuves en quartz, à l'aide d'un spectrophotomètre modèle évolution 220, type THERMO scientifique connecté à un micro-ordinateur dans la gamme spectrale 900-200 nm.

IV. 4. Etude théorique des complexes

a. Introduction

Au début du $XX^{ième}$ siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons **[120]**, les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique.

b. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou *DFT*

L'actuelle popularité de l'approche *DFT* est relativement récente; W. Kohn a obtenu le prix Nobel pour ses travaux sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité en 1998. Les premiers codes commerciaux (DeMon **[121]**, DGauss **[122]** et DMol **[123]**) sont apparus seulement au début des années 90 alors même que le concept de la *DFT* était tout au plus considéré comme une simple référence dans les manuels de la chimie quantique de l'époque. Au milieu des

années 90, la *DFT* a connue sa véritable ascension et plusieurs applications dans le domaine de la chimie bio-inorganique ont vu le jour. Dans les années 2000, les calculs *DFT* sur des systèmes possédant des métaux de transition ont régné en maître notamment dans les journaux à publications scientifiques tels que les très connus Journal of the American Chemical Society, Angewandte Chemie et bien d'autres encore. Très peu de temps après, un certain nombre de groupes de chercheurs expérimentaux se sont intéressés de près aux possibilités que pouvaient représenter les calculs théoriques de type *DFT* et se sont investis dans des collaborations en ce sens. De nos jours, l'approche *DFT* s'est notablement démocratisée et elle est maintenant perçue comme un outil performant accessible à tous.
Cette méthode de calcul peut servir soit à valider les conclusions établies à l'issue de l'analyse des données expérimentales soit à exclure les possibilités qui ont été proposées au préalable.

b. 1. Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux.
En mécanique quantique, le traitement de tout système polyélectronique moléculaire, comportant n électrons et M noyaux, passe par la résolution de l'équation de Schrödinger **[124]** relative aux états stationnaires. L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}\,\Psi = E\,\Psi$$

$\hat{H}$ est l'opérateur hamiltonien décrivant les interactions entre les particules constituant le système étudié. E est l'énergie totale et Ψ la fonction d'onde décrivant l'état du système.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou *DFT* de l'anglais Density Functionnal Theory vise à résoudre l'équation de Schrödinger en exprimant l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système.

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il parait essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique (ρ).

b. 2. La Densité Electronique

Un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle **[125]**, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique ρ(r)est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x,y,z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N - nombre total d'électrons - lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho\,(r \to \infty) = 0 \\ \int (\rho r)dr = N \end{cases}$$

Plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur la densité électronique ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes **[126]**.

b. 3. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964 ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30 qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé.

b.3. 1. Premier théorème

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien $\hat{H}$, l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle E(Ψ). Pour un système à N électrons, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ fixe complètement l'hamiltonien $\hat{H}$. Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe $V_{ext}(r)$, nous pouvons déterminer de façon unique

l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental. Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé.
Du point de vue électronique, il existe deux façons d'envisager un système atomique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, l'une semblant être l'image de l'autre.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn **[123]** consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique.
Le potentiel $V_{ext}(r)$ est, en effet, déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$. Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(r)$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Ainsi pour un système défini par un nombre d'électrons N, des positions $R\alpha$ et des charges nucléaires $Z\alpha$, par ajout de la densité électronique ρ, nous pouvons construire l'hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde Ψ_{fond} et à l'énergie E_{fond} fondamentales propres de ce système :

$$\rho \rightarrow (N, Z\alpha, R\alpha) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi_{fond} \rightarrow E_{fond} \text{ (et autres propriétés)}$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$, $E = E(\Psi)$.
Tout le problème de la *DFT* revient à calculer la fonctionnelle $F_{HK}(\rho)$, car en connaissant cette fonctionnelle, nous pourrons résoudre l'équation de Schrôdinger non pas d'une façon approximative, mais d'une façon exacte.

b.3. 2. Deuxième théorème

Le second théorème de Hohenberg et Kohn **[127]** peut s'énoncer de la façon suivante :
l'énergie $E(\rho_{test})$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test} \geq 0$ et $\int \rho_{test}(r)dr = N$ et associée à un potentiel extérieur V_{ext}, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E[\rho_{fond}]$.
Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde, $E[\Psi]$ **[128, 129]**. Or, d'après

le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai.

A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique. $E[\rho_{test}] \geq E[\rho_{fond}]$.

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

Tous les calculs de *DFT* ont été effectués en utilisant le paquet de programme GAUSSIAN 03 **[130]** sur l'ordinateur personnel du processeur i7. Les optimisations géométriques ont été effectuées au niveau *DFT*. L'effet de la corrélation des électrons sur la géométrie moléculaire a été pris en compte en utilisant l'hybride à trois paramètres de Becke et le gradient corrigé Lee-Yang-Parr fonctionnel corrélatif (B3LYP) **[131]** employant le potentiel de cœur effectif quasi-relativiste (SDP REC) et les ensembles de base de valence recommandés par le groupe de Stuttgart **[132]**. B3LYP et plusieurs autres fonctions telles que CAM-B3LYP **[133]**, HSE1PBE **[134]**, PBEPBE **[135]** et HCTH **[136]** ont été utilisés conjointement avec les ensembles de base standard {(6-31 + G (d, p))} afin de tester leur capacité à reproduire les données expérimentales de rayons X.

Les calculs d'interaction énergétique, en tant qu'énergie à point unique (SPE), pour couple cationique / anionique ont été calculés, à partir des données des structures cristallines du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$, en faisant varier la distance appropriée (N – O…Br) de 2 Å à ∞. L'énergie infinie était égale à la somme des énergies des deux groupes individuels; Cette énergie a été prise comme nulle. Les géométries moléculaires minimales de la phase gazeuse ainsi que celles du modèle réduit pour les deux composés ont également été optimisées à différents niveaux en utilisant plusieurs ensembles de base.

CHAPITRE III

SYNTHESE ET PROPRIETES DES COMPLEXES

I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous allons présenter en détail comment nous avons préparé les complexes métalliques de cobalt(III) et de cuivre(II) en utilisant des ligands commerciaux : diméthylglyoxime, éthylènediamine, aniline, bromo-aniline, uracile et thymine. Les composés obtenus sont des complexes mixtes.

Les rapports stœchiométriques métal / ligands sont 1 : 2 : 2 et 1 : 2 : 1 : 1 pour les complexes de cobalt et 1 : 1 : 2 : 1 pour le complexe de cuivre. Le temps de réaction et/ou de précipitation varie selon chaque complexe.

Dans certains cas, une évaporation est nécessaire pour permettre la cristallisation du complexe.

En général, les monocristaux s'obtiennent, soit dans les précipités qui sont les résultats de la filtration, soit lors de la cristallisation du filtrat. Parfois, il faut passer par une recristallisation.

II. SYNTHESE DES COMPLEXES

II. 1. Complexes de cobalt(III) avec la diméthylglyoxime, l'aniline et le bromoaniline

- **Complexe bis(aniline)bis(dimethylglyoximato)cobalt(III)nitrate dihydrate : $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$**

La diméthylglyoxime (0,46 g, 4 mmol) est dissoute dans l'éthanol à 60 °C, la solution obtenue est additionnée à 10 ml d'une solution aqueuse de $Co(NO_3)_2,6H_20$ (0.58 g, 5 mmol). Au mélange obtenu est ajoutée par petites portions de l'aniline (0,35 ml, 4 mmol). Le mélange résultant est maintenu sous agitation avec un apport d'oxygène de l'air constant.

Au bout de 2h de réaction, un précipité brun foncé est obtenu. ce dernier est d'abord filtré. Le filtrat est laissé s'évaporer à température ambiante. Au bout de quelques semaines, des cristaux brun foncés se sont constitués. Ils sont isolés puis séchés.

- **Complexe bis(p-bromoaniline)bis(dimethylglyoximato)cobalt(III)nitrate monohydrate : $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$**

Les conditions de preparation et les concentrations des réactifs sont identiques à celles du complexe précédent, sauf qu'au lieu de l'aniline, nous avons utilisé le bromoaniline. Les monocristaux obtenus sont également isolés et séchés de la même manière.

II. 2. Complexes de cobalt(III) avec la diméthylglyoxime, l'uracile et les sels d'halogénures (Cl^-, Br^- et I^-)

- **Complexe chlorobis(dimethylglyoximato)uracilcobalt(III): $[Co(Hdmg)_2\ (Ura)Cl]$**

Le complexe est préparé en ajoutant 10 ml d'une solution aqueuse de $CoCl_2.6H_2O$ (0.56 g, 2 mmol) à 50 ml d'une solution éthanolique chaude de diméthylglyoxime (0.46 g, 4 mmol). Au mélange obtenu est additionnés l'uracile (0.22 g, 2 mmol) préalablement dissoute dans 50 ml d'éthanol absolu et 10 ml d'eau distillée.

Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à une température de 50°C durant environ 7 heures. Le précipité solide obtenu est récupéré par filtration à travers un filtre en verre fritté et lavé successivement avec de l'eau et de l'éthanol pour éliminer toute trace de métal ou de ligand, puis avec de l'éther éthylique et laissé sécher.

- **Complexe tetraaquabromobis(dimethylglyoximato)uracilecobalt(III): $[Co(Hdmg)_2\ (Ura)Br]4H_2O$**

La méthode de synthèse de ce complexe est similaire à celle utilisée pour le chlorocomplexe, sauf que le sel métallique employé est le $Co(NO_3),6H_2O$ (0.58 g, 2 mmol) avec addition du NaBr (0.21 g, 2 mmol) dissous dans 10 ml d'eau distillée.

- **Complexe hexaaquaiodobis(dimethylglyoximato)uracilecobalt(III): $[Co(Hdmg)_2\ (Ura)I]6H_2O$**

La synthèse de ce composé s'est opérée dans les mêmes conditions que pour le bromocomplexe, excepté que, le NaBr est remplacé par le KI (0.33 g, 2 mmol).

II. 3. Complexes de cuivre(II) avec l'éthylènediamine

- **Complexe aqua-bis(thymine)éthylènediaminecopper(II)dihydrate $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)]2H_2O$**

La thymine solide (0.63g, 5 mmol) est introduite dans 20 ml d'eau. A la suspension obtenue, une solution 1M de NaOH est ajoutée jusqu'à obtention d'une solution à pH=8. A cette dernière, sont additionnées progressivement 10 ml d'une solution aqueuse de $CuSO_4.5H_20$ (1.25g, 5 mmol). Le mélange obtenu est maintenu sous agitation pendant 2h, ensuite une solution d'éthylènediamine (0.18g, 3 mmol) est versée par petites portions. Le mélange

obtenu est maintenu de nouveau sous agitation durant 8h à 60°C, puis refroidi jusqu'à température ambiante. Le mélange est ensuite filtré.

Le filtrat est laissé pour recristallisation à l'air libre. Au bout de quelques jours, des cristaux bleus se sont formés et sont isolés.

L'ensemble des données analytiques, caractéristique des complexes est donné dans les tableaux III-1-1 et III-1-2.

Les mesures de la conductivité molaire ont toutes été réalisées dans le DMSO.

Tableau III-1-1 : Propriétés physico-chimiques des complexes

Complexe	Formule M (g/mol)	Couleur	Rendement (%)	P.fusion (°C)	Λ_m ($\Omega^{-1}Cm^2mol^{-1}$)
$[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$	$C_{20}H_{32}CoN_7O_9$ (573.46)	Rouge	-	-	-
$[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$	$C_{20}H_{28}Br_2CoN_7O_8$ (715.21)	Rouge	46.4	-	-
$[Co(Hdmg)_2(Ura)Cl]$	$CoC_{12}H_{18}N_6O_6Cl$ (436.76)	Marron-gris	50.37	209	2.30
$[Co(Hdmg)_2(Ura)Br]4H_2O$	$CoC_{12}H_{26}N_6O_{10}Br$ (553.26)	Marron-noir	-	-	6.53
$[Co(Hdmg)_2(Ura)\ I]6H_2O$	$CoC_{12}H_{30}N_6O_{12}I$ (636.03)	marron	41.66	212	5.20
$[Cu\ (Thy)_2(en)(H_2O)]2H_2O$	$C_{12}H_{23}CuN_6O_7$ (427.91)	bleu	39	-	12.62

Tableau III-1-2 : Composition chimique des complexes

Complexe	Analyse élémentaire trouvée (Calculée) (%)						
	Co / Cu	C	H	N	Cl	Br	I
$[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]$ $NO_3.2H_2O$	-	42.85 (41.88)	6.13 (5.58)	18.02 (17.10)	-	-	-
$[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]$ $NO_3.H_2O$	-	32.97 (33.66)	3.94 (3.93)	13.75 (13.75)	-	-	-
$[Co(Hdmg)_2(Ura)\ Cl]$	14.39 (13.49)	31.81 (32.97)	4.50 (4.12	19.19 (19.23)	8.13 (4.29)	-	-
$[Co(Hdmg)_2(Ura)\ Br]4H_2O$	10.56 (10.65)	25.95 (26.02)	4.40 (4.69)	14.37 (15.18)	-	12.26 (14.46)	-
$[Co(Hdmg)_2(Ura)\ I]6H_2O$	11.92 (11.16)	22.49 (22.77)	3.61 (4.7)	12.88 (13.28)	-	-	19.09 (20.51)
$[Cu\ (Thy)_2(en)\ (H_2O)]2H_2O$	14.91 (14.89)	34.12 (33.76)	5.59 (5.43)	20.27 (19.69)	-	-	-

III. PROPRIETES DES COMPLEXES

Les complexes synthétisés sont des solides, certains cristallisés et d'autres en poudres, les premiers sont sous forme d'un cristal coloré et d'une poudre colorée. Certains composés ont un point de fusion net, mais d'autres affichent plutôt une décomposition.

III. 1. Stabilité

Tous les complexes sont stables et ne nécessitent pas de condition particulière de conservation.

III. 2. Solubilité

Les complexes sont tous très faiblement solubles à température ambiante dans l'eau et dans les solvants organiques comme le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol. Ils sont légèrement solubles dans le chloroforme, l'acétone et solubles dans le diméthylsulfoxyde et le diméthylformamide.

III. 3. Conductivité

Les mesures de la conductivité réalisées dans le diméthylsulfoxyde à 25°C ont montré que les complexes de cobalt avec l'uracile obtenus sont peu, voir pas ionique, car les conductivités molaires sont faibles. Ce qui nous permet de conclure que les ions chlorures, bromures et iodure font partie des complexes.

Le complexe de cuivre présente une conductivité ionique un peu élevée mais reste faible. Ce qui nous permet de conclure que les deux molécules de la thymine font partie du complexe et qu'elles sont liées au cation métallique sous forme d'ion thyminato.

IV. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode de préparation des complexes. Nous avons également déterminé leurs caractères analytiques : analyse élémentaire, point de fusion, conductivité molaire et couleur.

Les données analytiques ont montré que les complexes synthétisés sont mononucléaires et de deux formes : anionique et neutre.

L'analyse élémentaire, pour les éléments constituant les différents complexes a donné lieu à des valeurs proches de celles calculées théoriquement à partir des formules que nous avons proposées.

CHAPITRE IV

ETUDE STRUCTURALE DES COMPLEXES

I. INTRODUCTION

La synthèse des différents complexes nous a permis d'obtenir, après plusieurs essais, trois monocristaux correspondant aux formules $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$, $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$ et $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)]2H_2O$. Afin de déterminer leurs structures moléculaires, ces monocristaux ont été analysés par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Xcalibur Sapphire 2. Nous avons pu ainsi connaître, sans ambiguïté, leurs géométries, l'isomérie conformationnelle ou configurationnelle de leurs ligands pendant la complexation ainsi que les atomes qui interviennent dans les liaisons entre les ligands et le cation métallique. Pour déterminer l'empilement des molécules et évaluer la capacité des méthodes théoriques à reproduire les résultats expérimentaux, nous avons mené une étude théorique par la fonctionnelle de la densité *DFT* sur les complexes $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]$ $NO_3.H_2O$ et $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$.

Trois autres composés $[Co(Hdmg)_2(Ura)Cl]$, $[Co(Hdmg)_2(Ura)\ Br]4H_2O$ et $[Co(Hdmg)_2(Ura)\ I]6H_2O$ ont été synthétisés et obtenus sous forme de poudre et des études spectroscopiques ont été menées pour determiner leurs structures.

II. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPLEXE $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$

Les données cristallographiques relatives au complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$ et les conditions d'enregistrement et d'affinement sont répertoriées dans le tableau IV-1-1. Les atomes non hydrogène sont affinés d'une façon anisotrope. Alors que les atomes d'hydrogène sont déterminés à partir des synthèses de Fourier-Différence **[137]** et ils sont affinés de façon isotrope.

Le tableau IV-1-2 regroupe les distances et les angles interatomiques. Dans l'annexe, le tableau 1 rassemble les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique à température ambiante.

La présentation du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$ avec la numérotation des atomes est donnée à la figure IV-1-1.

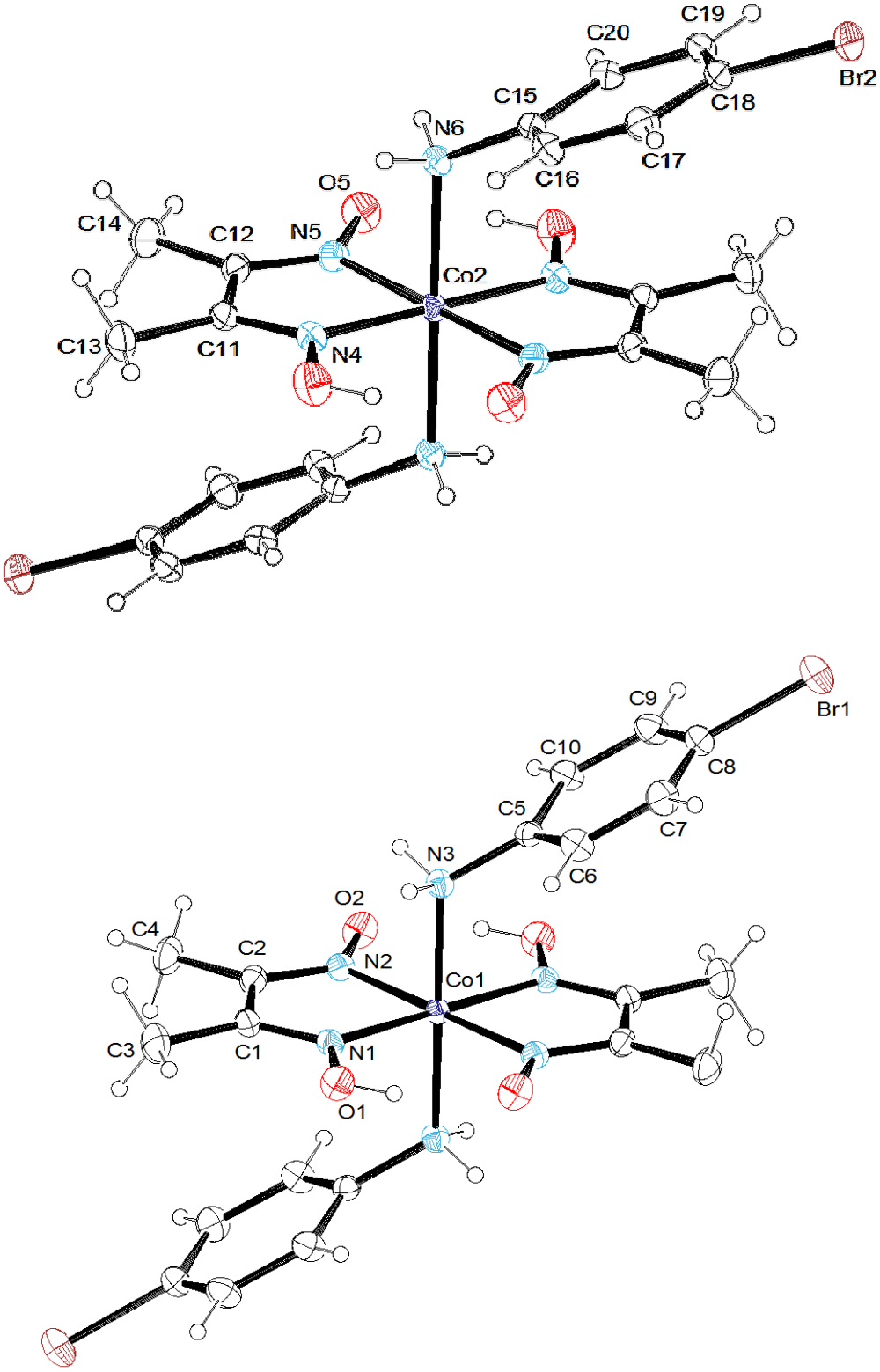


Figure IV-1-1 : Schéma de la structure du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$ avec numérotation des atomes autres que l'hydrogène. Les atomes non numérotés sont liés aux atomes numérotés par le code de symétrie –x, -y, -z.

Description structurale

Le compose $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$ cristallise dans un système triclinique avec un groupe spatial P-1 et un nombre de motifs par maille Z = 2. La structure de la sphère interne est constituée de deux monoanions de la diméthylglyoxime et de deux molécules neutres de para-bromoaniline centrosymétriques avec le cobalt placé au centre de symétrie (figure IV-1-1). L'unité asymétrique contient deux complexes semi-cationiques, un anion nitrate et une molécule d'eau de cristallisation, aussi bien le nitrate que l'eau interagissent l'un avec l'autre et avec le complexe cationique par plusieurs liaisons hydrogènes fortes (HB), liaisons halogène (XB) et des interactions de C-H…π pour stabiliser la structure moléculaire entière. Toutes ces interactions sont représentées dans la figure (IV-1-2) et discutées avec plusieurs calculs théoriques. Dans l'annexe, le tableau 7 rassemble les différentes liaisons hydrogène à 298K.

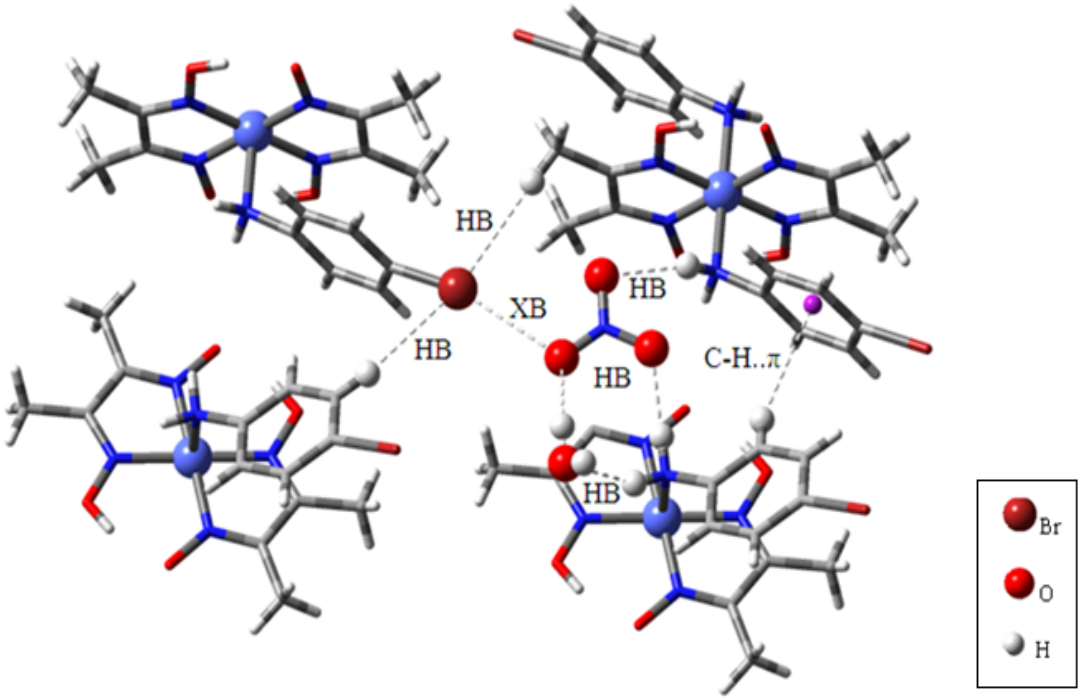


Figure IV-1-2 : Schéma d'interactions intermoléculaires pertinentes impliquant le cation, l'anion et l'eau dans le complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$

Tableau IV-1-1: Conditions d'enrigistrement et résultats des affinements du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$

Données cristallographiques et physiques

Composé	$[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]\ NO_3.H_2O$
Formule brute	$C_{20}H_{28}Br_2CoN_7O_8$
Masse molaire; g.mol^{-1}	513.24
Système cristallin	Triclinique
Groupe spatial	P-1
a ; Å	8.6463(3)
b ; Å	11.5149(4)
c ; Å	13.5027(5)
α ; deg	92.426(3)
β ; deg	97.902(3)
γ ; deg	90.552(3)
V ; Å^3	1330.23(8)
Z	2
Densité calculée ; g.cm^{-3}	1.781
Dimensions du cristal ; mm^3	0.20 x 0.09 x 0.04
Coefficient d'absorption ; mm^{-1}	3.706

Conditions d'enregistrement des intensités diffractées

Radiation	MoKα(λ=0.71073Å)
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	multi scan
Limites des h k l	$-12 \leq h \leq 12$
	$-13 \leq k \leq 16$
	$-19 \leq l \leq 17$

Conditions pour les affinements structuraux

Nombre de réflexions enregistrées avec $I > 2\sigma(I)$	8016
Nombre de variables	370
Schéma de pondération	$w=1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.0368P)^2+0.0000P]$ avec $P=(F_0^2+2F_c^2)/3$
R	0.0302
Rw	0.0653
Premier pic de densité électronique résiduelle ; e$^-$Å^{-3}	0.602
GOF	0.836

Tableau IV-1-2: Distances et angles interatomiques du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$

Distances (Å) interatomiques

Co1 – N1	1.8842(14)	Co2 – N4	1.8942(16)
Co1 – N2	1.9013(15)	Co2 – N5	1.8992(15)
Co1 – N3	2.0088(17)	Co2 – N6	2.0159(16)
C1 – C2	1.467(3)	C11 – C12	1.447(3)
C5 – N3	1.444(2)	C15 – N6	1.446(2)
N1 – O1	1.342(2)	N4 – O4	1.354(2)
N2 – O2	1.343(2)	N5 – O5	1.315(2)
C8 – Br1	1.897(2)	C18 – Br2	1.9013(19)
O1 – O1´	2.490(2)	O4 – O4´	2.513(2)

Angles (°) interatomiques

N1 – C1 – C2	113.00(16)	N4 – C11 – C12	113.21(17)
N1 – C1 – C3	123.3(2)	N4 – C11 – C13	123.3(2)
N2 – C2 – C1	112.87(17)	N5 – C12 – C11	113.28(16)
N2 – C2 – C4	123.3(2)	N5 – C12 – C14	122.2(2)
C1 – N1 – O1	120.44(16)	C11 – N4 – O4	119.46(17)
C1 – N1 – Co1	116.57(13)	C11 – N4 – Co2	116.57(15)
C2 – N2 – O2	121.46(16)	C12 – N5 – O5	122.83(16)
C2 – N2 – Co1	115.91(13)	C12 – N5 – Co2	115.57(14)
N1 – Co1 – N1´	180	N4 – Co2 – N4´	180.00(9)
N1 – Co1 – N2	81.60(7)	N4 – Co2 – N5	81.27(7)
N1 – Co1 – N2´	98.40(7)	N4 – Co2 – N5´	98.73(7)
N2 – Co1 – N2´	180.00(8)	N5 – Co2 – N5´	180.00(6)
N2 – Co1 – N3	89.11(7)	N5 – Co2 – N6	94.00(7)
C5 – N3 – Co1	121.15(12)	C15 – N6 – Co2	117.90(12)
N3 – Co1 – N3´	180.00(10)	N6 – Co2 – N6´	180.00(10)

Polyèdre de coordination

Dans le complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$, la coordination est effectuée entre les quatre ligands (deux Hdmg et deux Ani-Br) et le cobalt à travers l'azote de l'oxime des ligands équatoriaux et l'azote de bromoaniline des ligands axiaux. Ceci donnant lieu à un polyèdre de coordination octaédrique. Les angles de valence N1 – Co1 – N1, N2 – Co1 – N2 et N3 – Co1 – N3 étant égaux à 180°, confirme cette géométrie.

Les paramètres du complexe sont en accord avec certains composés similaires dans lesquels la seule différence avec ce composé est la nature du contre-anion et la présence de substituant p-bromo sur le ligand aniline **[137-139]**. Les distances de liaison équatoriales Co1 – N1 et Co1 – N2 vont de 1.884(1) Å à 1.901(1) Å **[140-143]**.

Les angles de liaison équatoriales N1 – Co1 – N2 et N1 – Co2 – $N2^-$ sont respectivement égaux à 81.60(7)°et 98.40(7)°. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues pour des composés similaires. La longueur de la liaison Co1 – N3 est de 2.009(2) Å et celle de la liaison Co2 – N6 de 2.016(1) Å. La distance moyenne étant de 2.012 Å. Dans tous les composés similaires, ces valeurs vont de 1.997 Å **[138]** à 2.023 Å **[144]**.

En comparant notre complexe aux complexes trans-bis(p-aminotoluène)bis (diméthylglyoximato) cobalt(III) et cis-bis(p-aminotoluène)bis(diméthylglyoximato) cobalt(III) diperchlorate hemi-hydrates **[138]**, on observe une petite différence dans la liaison Co1 – N3 et la liaison C5 – N3. L'effet des groupements ortho-méthyl donneurs d'électrons semble être la cause de l'allongement de la liaison C5 – N3 qui est de 1.445(2) Å dans le complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$, tandis que dans les complexes cités, la distance de liaison est de 1.447 Å. Malheureusement, nous ne pouvons pas rationaliser ces paramètres en raison du manque de données supplémentaires avec d'autres substituants sur le phényle.

Les distances O – O de 2.513(2) Å et 2.490(2) Å sont totalement en accord avec tous les composés cités en référence et qui contiennent des ligands glyoximate monodéprotonés.

Les distances des liaisons N4 – O4 et N5 – O5 qui sont de 1.315(2) Å et 1.354(2) Å sont compatibles avec une déprotonation nette des groupements hydroxyles O4 – H4 et O5 – H5. Les deux ligands équatoriaux sont coordinnés à l'atome métallique sous forme de glyoximate (-1) de manière centrosymétrique (figure IV-1-3-b), alors que dans le complexe cationique, identifié dans Co1(figure IV-1-3-a), les distances de liaison de N1 – O1 et N2 – O2 qui sont égales, respectivement, à 1.342(2) Å et 1.343(2) Å indiquent la présence mixte dans le

complexe d'un transfert synchrone de double proton entre les groupement glyoximate équatoriaux. Alternativement, cette situation peut être considérée comme un mélange de six formules de résonance non équivalentes toutes présentes à l'état solide en raison de la barrière à faible énergie pour le transfert de protons, comme c'est décrit dans les calculs théoriques.

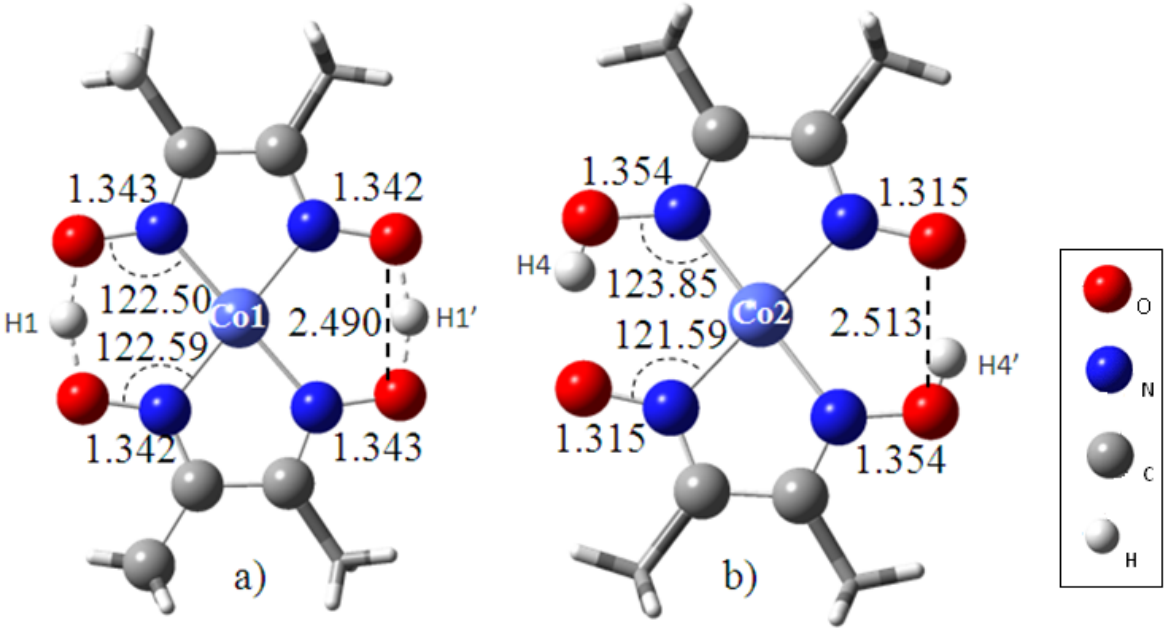


Figure IV-1-3 : Fragment central des deux molécules indépendantes du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$

Réseau cristallin

Le schéma d'empilement des molécules dans le réseau cristallin de $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$ est présenté dans la figure IV-1-4.

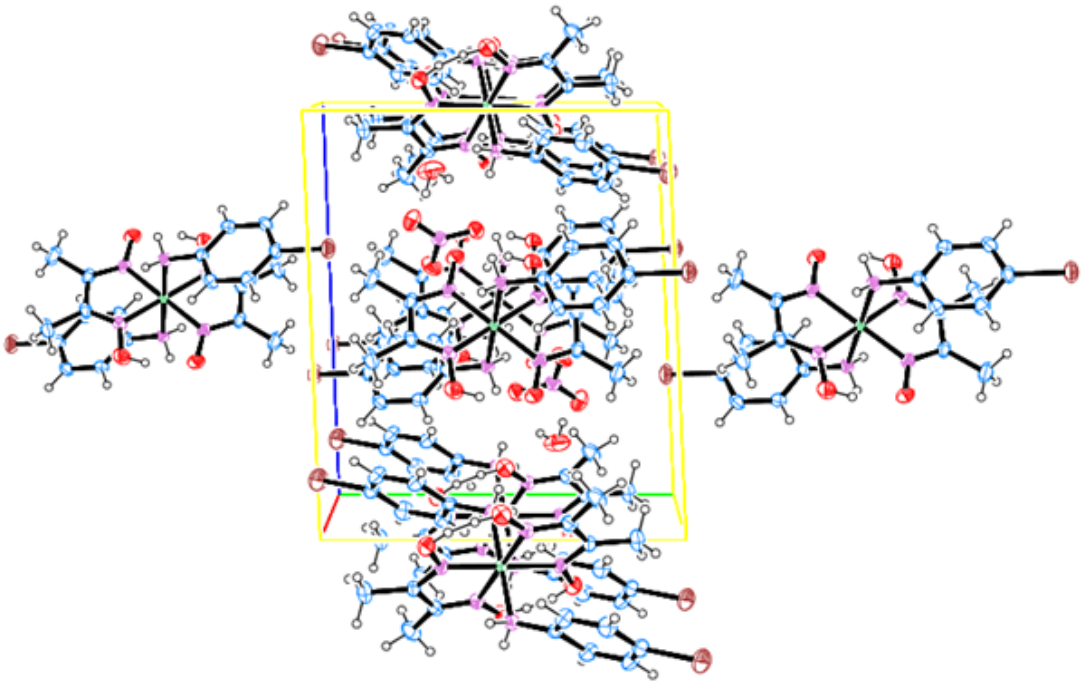


Figure IV-1-4 : Empilement des molécules dans le réseau cristallin de $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$

III. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DUCOMPLEXE $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$

Les données cristallographiques relatives au complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$ et les conditions d'enregistrement et d'affinement sont repertoriées dans le tableau IV-2-1. Les atomes non hydrogène sont affinés d'une façon anisotrope. Alors que les atomes d'hydrogène sont déterminés à partir des synthèses de Fourier-Différence **[145]** et ils sont affinés de façon isotrope.

Le tableau IV-2-2 regroupe les distances et les angles interatomiques. Dans l'annexe, le tableau 2 rassemble les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique à température ambiante. La présentation du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$ avec la numérotation des atomes est donnée à la figure IV-2-1.

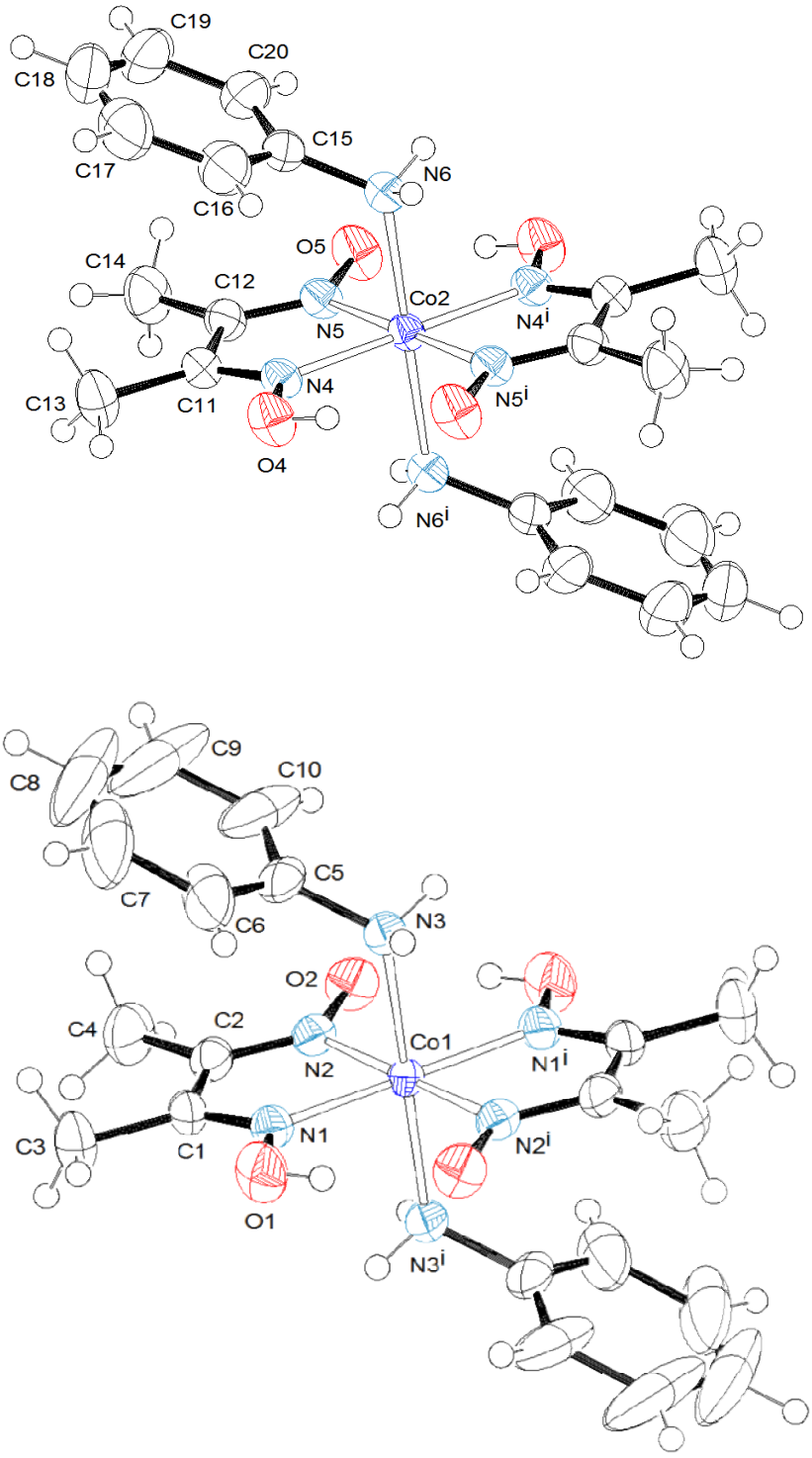


Figure IV-2-1 : Schéma de la structure du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$ avec numérotation des atomes autres que l'hydrogène. Les atomes non numérotés sont liés aux atomes numérotés par le code de symétrie –x, -y, -z.

Description structurale

$[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$ cristallise dans un système triclinique avec un groupe d'espace P-1 et un nombre de motifs par maille Z = 2. Sa structure est constituée de deux monoanions de la diméthylglyoxime et de deux molécules neutres d'aniline centrosymétriques avec le cobalt placé au le centre de symétrie (figure IV-2-1).

L'unité asymétrique contient deux complexes semi-cationiques, un anion nitrate et deux molécules d'eau de cristallisation, aussi bien le nitrate que l'eau interagissent les uns avec les autres et avec le complexe cationique par plusieurs liaisons hydrogènes fortes (HB) et par une liaison chalcogène (CB) pour stabiliser la structure moléculaire entière. Toutes ces interactions sont représentées dans la figure (IV-2-2) et discutées dans plusieurs calculs théoriques. Dans l'annexe, le tableau 8 rassemble les différentes liaisons hydrogène à 298K.

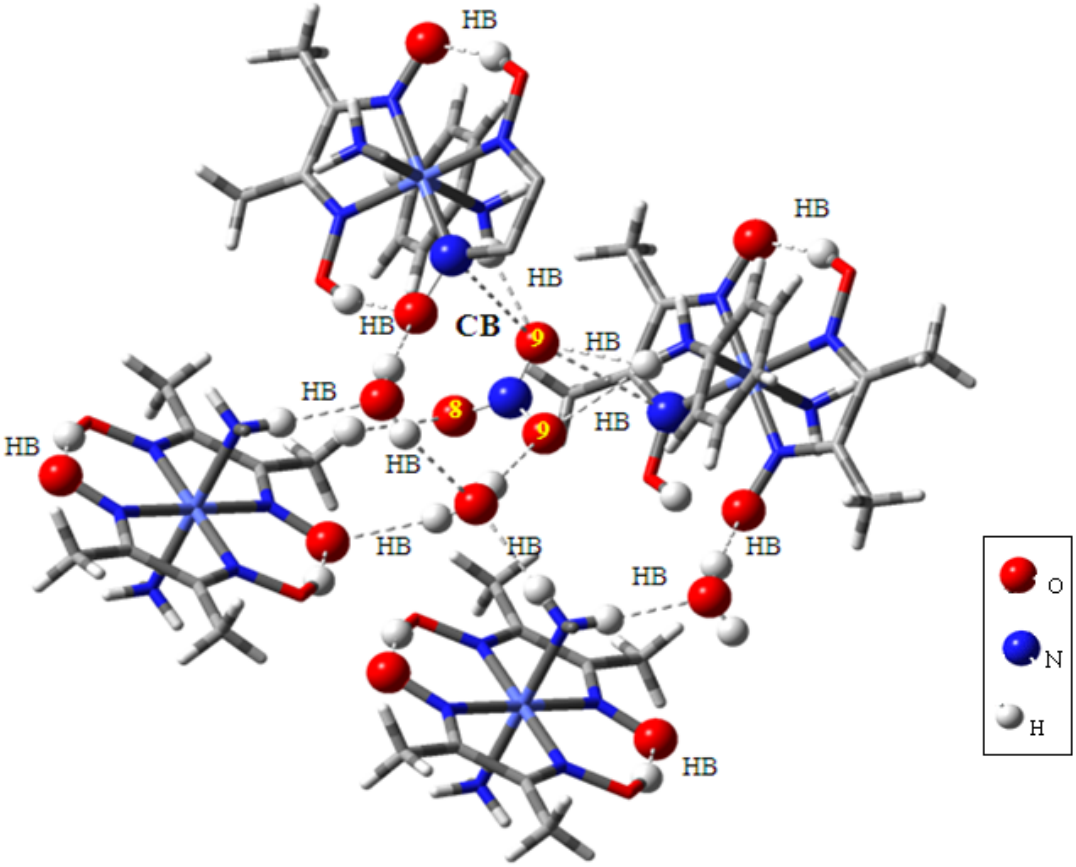


Figure IV-2-2 : Schéma d'nteractions intermoléculaires pertinentes impliquant le cation, l'anion et l'eau dans le complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$

Tableau IV-2-1: Conditions d'enrigistrement et résultats des affinements du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$

Données cristallographiques et physiques

Composé	$[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]\ NO_3.2H_2O$
Formule brute	$C_{20}\ H_{32}Co\ N_7\ O_9$
Masse molaire; g.mol^{-1}	573.46
Système cristallin	Triclinique
Groupe spatial	P-1
a ; Å	7.60990(10)
b ; Å	11.1769(2)
c ; Å	16.9273(3)
α ; deg	70.954(2)
β ; deg	83.185(2)
γ ; deg	74.309(2)
V ; Å^3	1309.49(4)
Z	2
Densité calculée ; g.cm^{-3}	1.454
Dimensions du cristal ; mm^3	0.54 x 0.31 x 0.22
Coefficient d'absorption ; mm^{-1}	0.716

Conditions d'enregistrement des intensités diffractées

Radiation	MoKα(λ=0.71073Å)
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	multi scan
Limites des h k l	$-10 \leq h \leq 9$
	$-14 \leq k \leq 14$
	$-22 \leq l \leq 22$

Conditions pour les affinements structuraux

Nombre de réflexions enregistrées avec $I > 2\sigma(I)$	6480
Nombre de variables	355
Schéma de pondération	$w=1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.0610P)^2+0.2699P]$ avec $P=(F_0^2+2F_c^2)/3$
R	0.0349
Rw	0.0980
Premier pic de densité électronique résiduelle ; e$^-$Å^{-3}	0.530
GOF	1.077

Tableau IV-2-2: Distances et angles interatomiques du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$

Distances (Å) interatomiques

Co1 – N1	1.8870(13)	Co2 – N4	1.8913(13)
Co1 – N2	1.8979(13)	Co2 – N5	1.8904(13)
Co1 – N3	2.0073(13)	Co2 – N6	2.0157(14)
C1 – C2	1.467(3)	C11 – C12	1.468(2)
C5 – N3	1.432(2)	C15 – N6	1.446(2)
N1 – O1	1.3547(18)	N4 – O4	1.3492(18)
N2 – O2	1.3286(18)	N5 – O5	1.3288(18)
C8 – Br1	–	C18 – Br2	–
O1 – O1´	2.500(2)	O4 – O4´	2.494(2)

Angles (°) interatomiques

N1 – C1 – C2	113.14(14)	N4 – C11 – C12	112.70(14)
N1 – C1 – C3	123.47(18)	N4 – C11 – C13	123.79(17)
N2 – C2 – C1	112.47(15)	N5 – C12 – C11	112.74(14)
N2 – C2 – C4	123.52(17)	N5 – C12 – C14	123.08(16)
C1 – N1 – O1	119.85(14)	C11 – N4 – O4	119.88(13)
C1 – N1 – Co1	116.73(12)	C11 – N4 – Co2	116.67(11)
C2 – N2 – O2	121.72(14)	C12 – N5 – O5	121.59(14)
C2 – N2 – Co1	116.20(12)	C12 – N5 – Co2	116.45(11)
N1 – Co1 – N1´	180.00(7)	N4 – Co2 – N4´	180.00(9)
N1 – Co1 – N2	81.42(6)	N4 – Co2 – N5	81.44(6)
N1 – Co1 – N2´	98.58(6)	N4 – Co2 – N5´	98.56(6)
N2 – Co1 – N2´	180.00(6)	N5 – Co2 – N5´	180.00(6)
N2 – Co1 – N3	89.11(7)	N5 – Co2 – N6	89.41.00(6)
C5 – N3 – Co1	120.30(11)	C15 – N6 – Co2	119.82(10)
N3 – Co1 – N3´	180.00(13)	N6 – Co2 – N6´	180.00(10)

Polyèdre de coordination

Dans le complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$, la coordination est effectuée entre les quatre ligands (deux Hdmg et deux Ani) et le cobalt à travers l'azote de l'oxime de ligands équatoriaux et l'azote de l'aniline des ligands axiaux. Ceci donnant lieu à un polyèdre de coordination octaédrique. Les angles de valence N1 – Co1 – N1, N2 – Co1 – N2 et N3 – Co1 – N3 étant égaux à 180°, cette valeur confirme cette géométrie.

Les paramètres structurales sont exactement semblables à ceux du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$ et d'autres complexes cationiques identiques rapportés jusqu'à présent.

D'autres part, malgré leurs differents états d'oxydation, nous avons observé les mêmes paramètres structuraux pour les complexes cationiques avec Co(III) que ceux rapportés dans certains complexes avec Co(II) similaires tels que le bis(aniline)bis(glyoximato)cobalt(II) trihydrate **[146]** et bis(bis(dimethylglyoximato)(O-aminotoluène)cobalt(II)). Pour ce dernier complexe, deux liaisons O – O très différentes ont été signalées (2.396 Å et 2.932Å).

Les distances N – O et O – O sont présentées dans la figure IV-2-3.

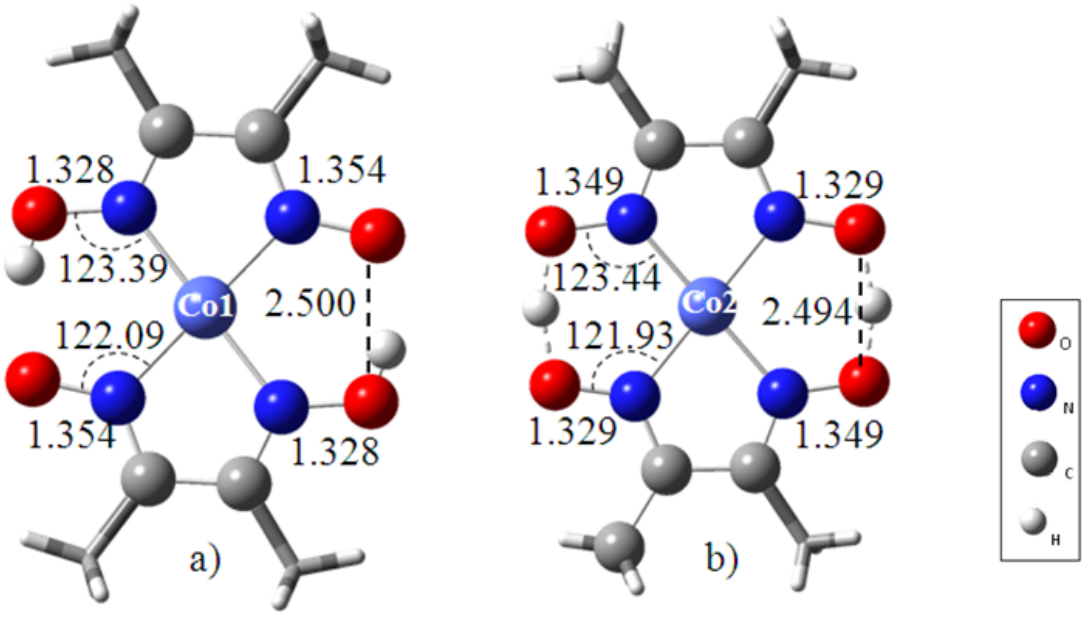


Figure IV-2-3 : Fragment central des deux molécules indépendantes du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$

Réseau cristallin

Le schéma d'empilement des molécules dans le réseau cristallin de $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$ est présenté dans la figure IV-2-4.

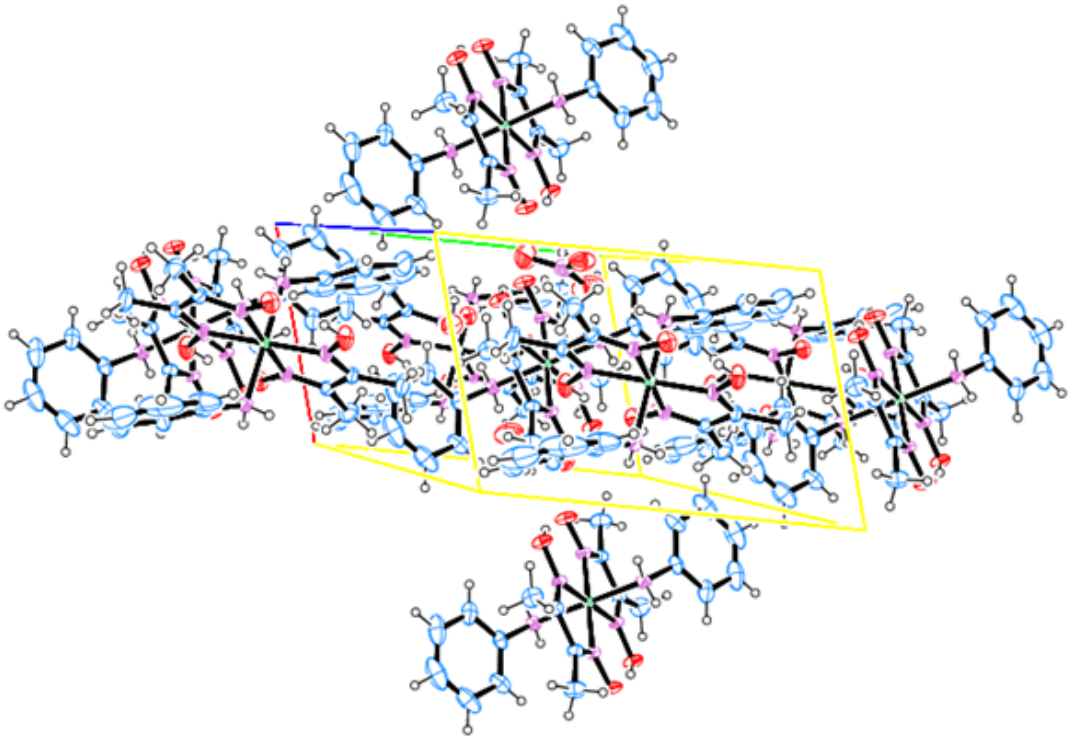


Figure IV-2-4 : Empilement des molécules dans le réseau cristallin de $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$

IV. ETUDE THEORIQUE PAR LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE *DFT* DES COMPLEXES $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$ et $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$

Des calculs théoriques ont été réalisés afin de comprendre la nature des interactions à l'état solide et déterminer l'empilement moléculaire complet en évaluant la capacité des fonctionnelles à reproduire avec fiabilité les données expérimentales des rayon X.

IV. 1. Calculs des distances de liaisons et des angles

Les composés $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$ et $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$ ne diffèrent que par la présence d'un atome de brome dans le ligand aniline. Comme on peut le voir dans les figures IV-1-4 et IV-2-4, leurs empilements sont totalement différents, néanmoins tous les paramètres structuraux sont identiques à l'exception des petites différences résultant des différentes interactions anions-cations.

Les programmes utilisés et les résultats de calculs obtenus sont représentés dans les tableaux IV-3-1 et IV-3-2. Tous les calculs ont été réalisés à l'aide de SDD, LANL2DZ et 6-31 + G (d, p), les valeurs mentionnées ont été obtenues avec la base 6-31 + G (d, p).

Tableau IV-3-1: Données structurales expérimentales et théoriques du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$. les calculs ont été réalisés avec la base 6-31 + G (d, p).

	RX	B3LYP	CAM-B3LYP	HSE1PBE	PBEPBE	HCTH
Co – N1	1.889(1)	1.9180	1.9050	1.9010	1.9029	1.9094
Co – N2	1.890(1)	1.9296	1.9082	1.9096	1.9194	1.9314
Co – N3	2.012(2)	2.0296	1.9984	1.9996	2.0305	2.0890
N1 – O1	1.348(2)	1.3591	1.3487	1.3410	1.3543	1.3437
N2 – O2	1.329(2)	1.3017	1.2996	1.2926	1.3125	1.2864
C1 – C2	1.457(3)	1.4726	1.4744	1.4669	1.4673	1.4613
C5 – N3	1.445(2)	1.4525	1.4507	1.4432	1.4486	1.4370
C8 – Br1	1.899(2)	1.8921	1.8802	1.8740	1.8868	1.8760
O1- - -O1′	2.502(2)	2.5289	2.4978	2.4913	2.4894	2.5303
N1 – Co – N2	81.4(1)	81.37	81.52	81.87	81.99	81.35
N1 – Co – N2′	98.5 (1)	98.50	98.48	98.13	98.00	98.65
C5 – N3 – Co	121.1(1)	122.73	121.60	121.60	121.62	124.36
N3 – Co – N3′	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00

Tableau IV-3-2: Données structurales expérimentales et théoriques du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$. les calculs ont été réalisés avec la base 6-31 + G (d, p).

	RX	B3LYP	CAM-B3LYP	HSE1PBE	PBEPBE	HCTH
Co – N1	1.887(2)	1.9174	1.9098	1.9099	1.8986	1.9086
Co – N2	1.898(1)	1.9294	1.9008	1.9005	1.9202	1.9338
Co – N3	2.007(1)	2.0297	1.9980	1.9986	2.0266	2.0816
N1 – O1	1.354(2)	1.3583	1.3476	1.3408	1.3546	1.3424
N2 – O3	1.328(2)	1.3017	1.3000	1.2922	1.3117	1.2858
C1 – C2	1.467(3)	1.4726	1.4743	1.4663	1.4673	1.4613
C5 – N3	1.433(2)	1.4552	1.4524	1.4450	1.4521	1.4413
O1- - -O´	2.499(2)	2.5356	2.5028	2.4977	2.4995	2.5320
N1 – Co – N2	81.44(6)	81.45	81.53	81.88	81.93	81.38
N1 – Co – N2'	98.56(6)	98.55	98.47	98.12	98.07	98.62
C5 – N3 – Co1	120.32(5)	122.87	122.03	121.57	121.57	124.49
N3 – Co – N3'	180.00	172.00	179.99	180.00	179.99	179.99

Les différentes fonctionnelles testées ont bien reproduit la géométrie expérimentale des deux complexes. Parmi toutes, la méthode HSE1PBE conduit à de meilleurs résultats.

IV. 2. Calculs des énergies relatives au transfert de protons

Conformément à certains exemples précédents de la littérature, nous avons observé, en particulier dans le composé $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$, un changement significatif dans les distances de liaison de N – O dans le ligand diméthylglyoximato et une présence systématique de plus d'un complexe dans l'unité asymétrique. Afin de clarifier cet aspect, nous avons effectué des calculs de profil d'énergie potentielle sur un système pris comme modèle, qui a reproduit le fragment central $Co(Hdmg)_2$ du complexe. Ainsi, $Co(Hdmg)_2(NH_3)_2$ a été affiné avec les mêmes fonctionnelles que celles utilisées pour les deux complexes. Nous avons de nouveau obtenu un excellent accord avec les données expérimentales à partir du modèle optimisé. La structure géométrique de ce dernier indique la présence de deux atomes d'hydrogène situés entre les deux fragments équatoriaux Hdmg de part et d'autre de l'atome de cobalt. L'énergie calculée de tous les isomères et les six formules non indépendantes sont représentées sur la figure IV-3-1.

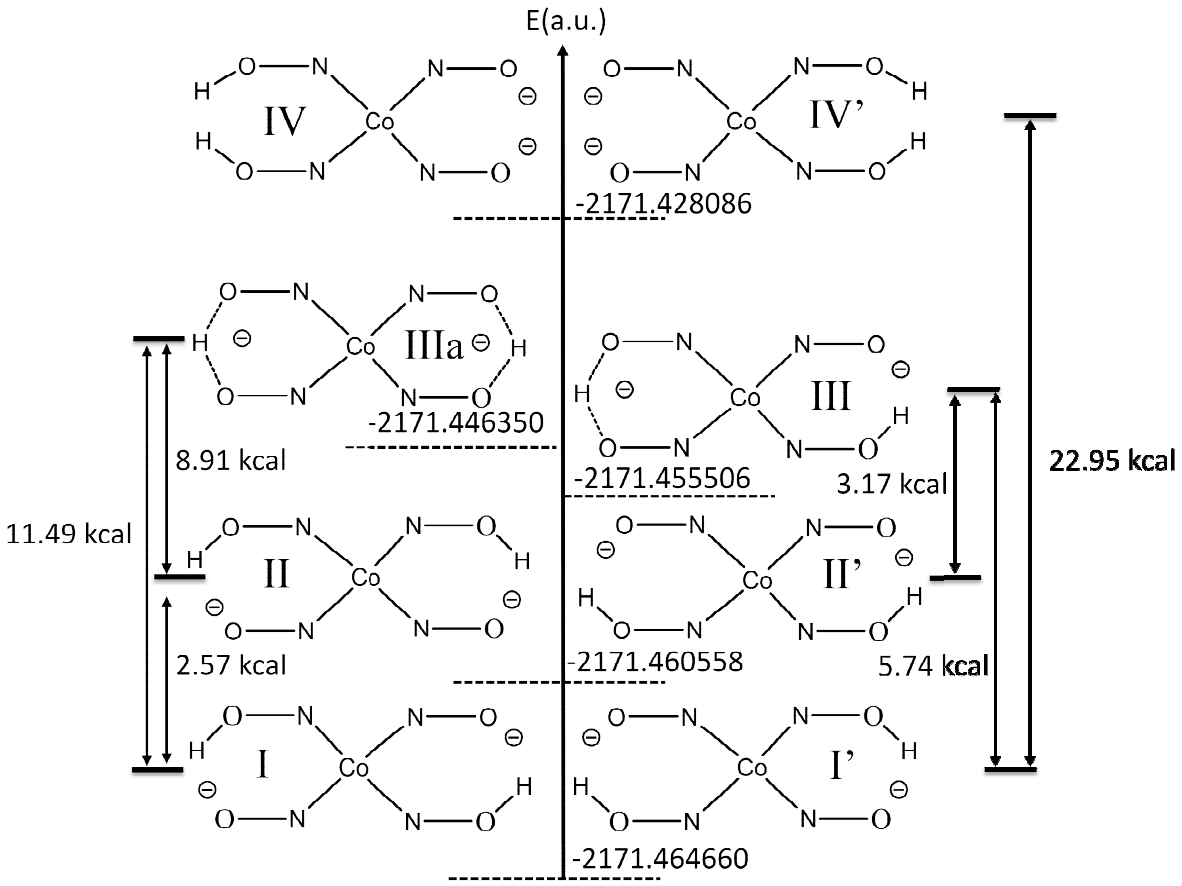


Figure IV-3-1 : diagramme d'énergie (a.u.) et énergie relative (kcal/mol) pour le transfert de protons (I-IV) dans les formules de glyoxime / glyoximato.

Nous remarquons que la différence d'énergie entre la formule I et II est de 2,57 kcal seulement, alors que la différence entre II et III est de 3,17 kcal. En passant de I à II, le système doit surmonter une barrière de transition faible. Cela explique clairement la présence systématique dans l'unité asymétrique à l'état solide de plus d'une molécule avec des liaisons N – O différentes.

La formule IV est située à 22,95 kcal/mol au dessus de I. les paramètres structuraux calculés fournissent deux valeurs correspondant aux distances O…O qui sont de 2,818 Å et 2,804 Å. La dernière se référant à la distance entre les atomes d'oxygène des groupements hydroxyles.

IV. 3. Etude de l'interaction entre le cation complexe et le contre-ion

Les deux complexes sont impliqués dans des interactions intermoléculaires intéressantes. La liaison halogène a bénéficié d'une attention particulière, surtout dans les interactions supramoléculaires **[147]**. La nature de l'interaction XB et les forces impliquées ont été étudiées par plusieurs groupes de recherche **[148]**. L'interaction XB est hautement directionnelle et peut être rationalisée par la présence d'une région de potentiel électrostatique positif connue sous le nom de s-hole, centrée le long de l'axe R-X sur la partie la plus extérieure de l'halogène. L'interaction est efficace si les distances intermoléculaires halogène-nucléophile sont plus courtes que les rayons de van der Waals et si les angles correspondants sont optimaux. Les énergies d'interaction, les distances et les angles sont généralement déterminés théoriquement.

À partir de l'espace existant entre les atomes X et B, nous avons calculé le profil de potentiel d'énergie en faisant varier la distance Br …O1 de 2.500 Å à 20 Å en utilisant des pas variables appropriés. Le pas de 0.1Å est pris autour de la somme des deux rayons de vander Waals des deux atomes Br et O, au-delà les pas deviennent plus élevés, et ce jusqu'à 5 Å. Nous avons obtenu une énergie d'interaction de 15,36 kcal mol^{-1}, correspondant à une distance Br …O1 de 2,900 Å, ce qui est très proche de la distance observée expérimentalement (3,145 Å) figure IV-3-2. Cette distance est inférieure à la somme des rayons de van der Waals pour les atomes d'oxygène et de brome (3,370 Å).

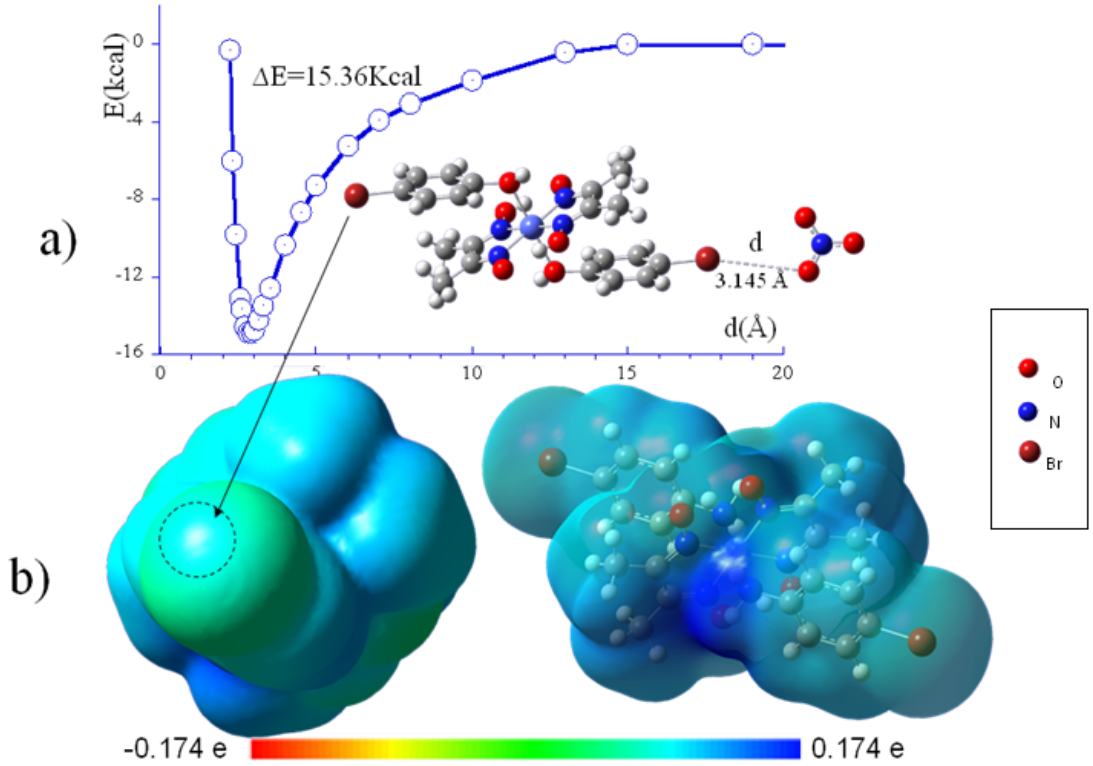


Figure IV-3-2 : a) - Diagramme d'énergie potentielle d'interaction de $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]\ldots NO_3$, b) – Représentation spatiale de la carte de potentiel électrostatique moléculaire du cation isolé calculé au niveau B3LYP / 6-31 + G (d, p).

IV. 3. 1. Orbitales moléculaires impliquées dans l'interaction cation-anion dans le complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$

Les orbitales frontières, l'*HOMO* (*Highest occupied molecular orbital*) et la *LUMO* (*Lowest unoccupied molecular orbital*) sont des paramètres très importants pour expliquer la réactivité chimique **[149-151]**. La figure IV-3-3 sur laquelle sont présentés les deux groupes interactifs montrent clairement que la LUMO est localisé sur l'atome de brome du complexe cationique, tandis que l'*HOMO* est localisé sur l'atome d'oxygène de l'anion. Les transitions électroniques sont décrites de l'*HOMO* vers la *LUMO*.

La paire libre d'oxygène fait face à la s-hole de brome, confirmant les bonnes valeurs trouvées pour les angles N – O…Br et C – Br…O observés dans la structure cristalline (109,17° et 165,27°, respectivement). De nombreux groupes de recherche ont rapporté différents intervalles d'énergie calculée pour la liaison halogène. Aussi, Resnati et all **[147c]** ont rapporté des valeurs d'énergie, très fluctuantes, qui varient entre 2 et 48 kcal mol^{-1}.

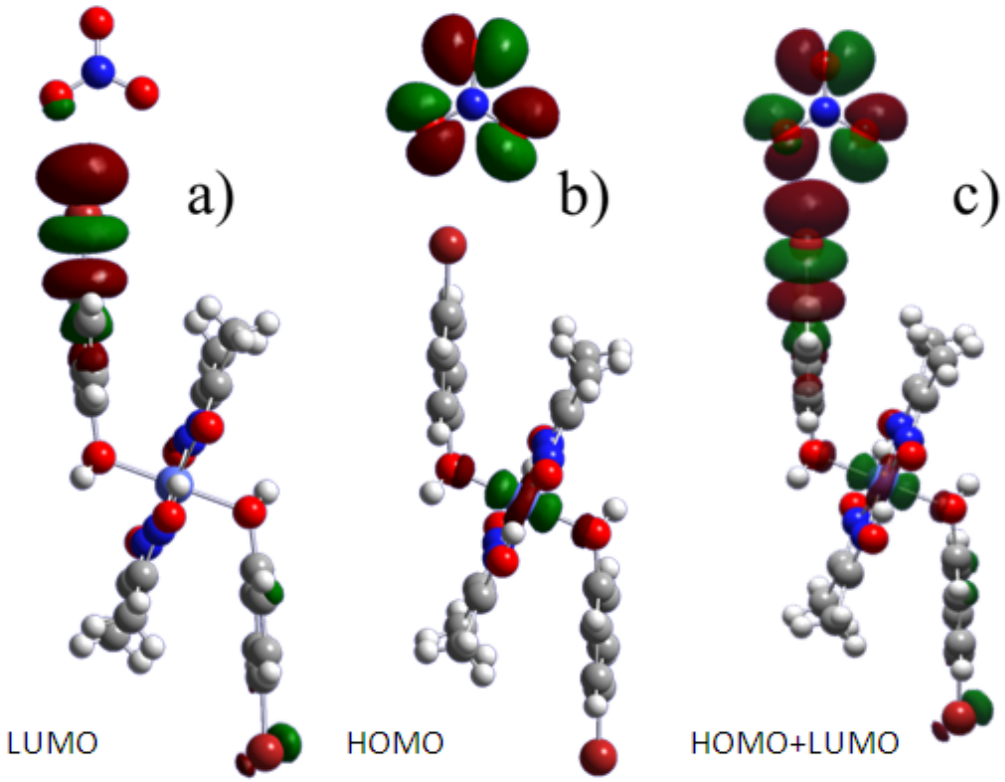


Figure IV-3-3 : Orbital moléculaire impliqué dans la liaison halogène (a = LUMO; b = HOMO; C = HOMO + LUMO).

IV. 3. 2. Influence de la nature de l'interaction oxygène-cation sur la longueur de la liaison nitrate-oxygène de l'anion

Les anions nitrates dans $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$ et $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$ sont impliqués dans plusieurs interactions électrostatiques. Tous les atomes d'oxygène du groupe nitrate sont engagés dans des interactions HB, XB et CB très fortes, sauf O8, c.f. figure IV-2-2, qui ne forme qu'une faible liaison HB avec un H d'un groupe méthyle glyoximato.

Dans le composé $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$, les trois distances de liaison N – O anioniques sont très différentes, les deux premières sont de 1,249 Å et de 1,240 Å et la troisième n'est que de 1,206 Å. Cette différence considérable est due au fait que les deux

longues distances se rapportent à deux atomes d'oxygène O7 et O9 impliqués dans des liaisons hydrogène O…H très fortes (1,944 Å et 1,992 Å), tandis que O8 est impliqué dans un HB très faible à 2,590 Å avec un atome d'hydrogène méthyle du ligand diméthylglyoximato. Les atomes d'oxygène désignés O6 et O9 dans la figure IV-3-4 des deux complexes sont respectivement impliqués dans XB forte (II) ou HB forte (I).

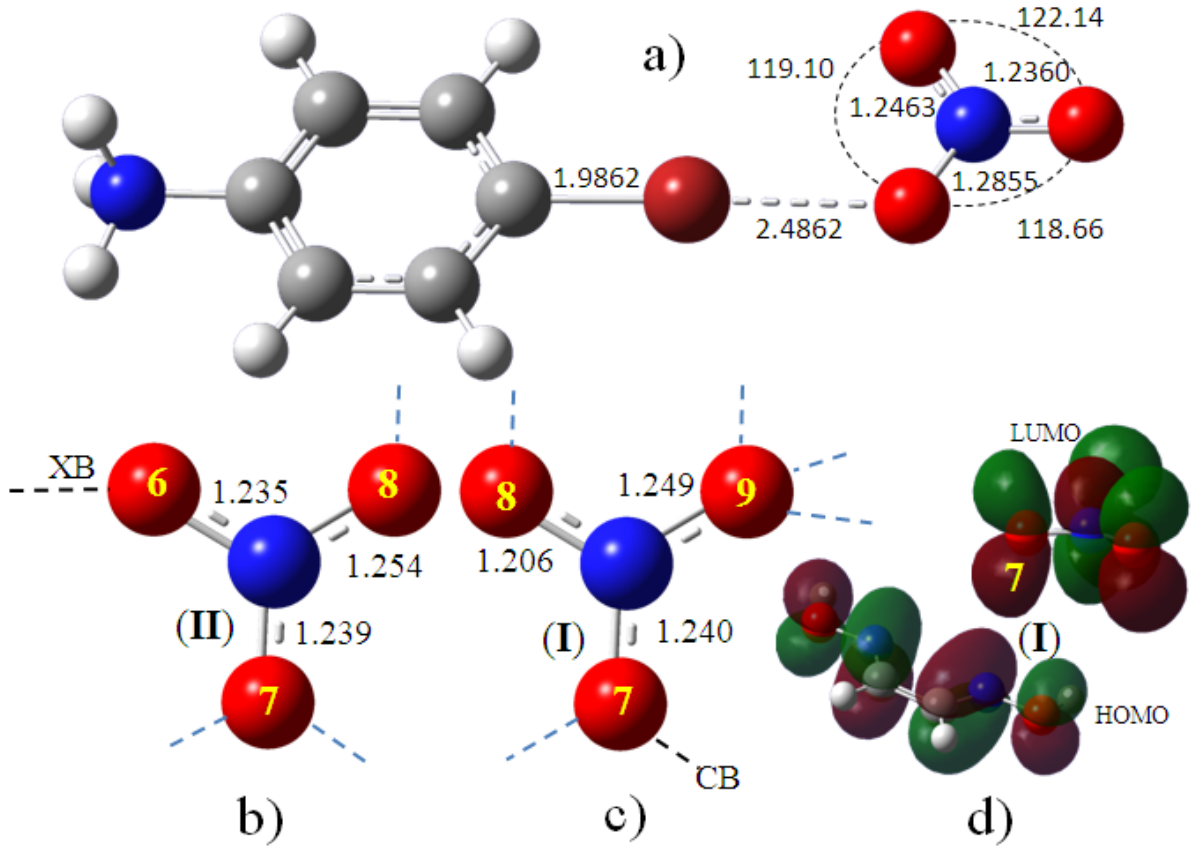


Figure IV-3-4 : a) - Configuration d'équilibre du 4-bromobenzènaminium-nitrate; b, c) - les paramètres structuraux des anions nitriques (les interactions HB sont indiqués en lignes bleu discontinues; d) – Les OM impliqués dans la liaison chalcogène dans I.

Comme on peut le constater sur la figure IV-3-4, plus l'interaction NO…cation est forte plus la liaison N – O correspondante s'allonge.

Les observations expérimentales sont conformes aux calculs théoriques réalisés sur le sel p-bromobenzenaminium-nitrate tel que représenté sur la figure IV-3-4a.

Les calculs effectués à plusieurs niveaux de complexité sur ce couple pris comme modèle pour explorer la nature de l'interaction forte XB présente dans II fournissent des indications fiables sur la différence significative des distances de liaison N – O.

Dans I, nous avons observé une interaction entre O7 et C1 du fragment glyoximato à 2,991 Å (bien en dessous de la somme des rayons de van der Waals des deux éléments, 3,22 Å). Une telle interaction place l'atome de carbone C1 presque perpendiculaire au plan du groupe nitrate contenant O7 (105.07 °), qui montre également deux liaisons hydrogène fortes avec NH_2 et un atome d'hydrogène du phényle. Ces deux interactions sont capables de soustraire une autre densité d'électrons rendant plus anisotropique le nuage électronique de l'atome d'oxygène. En plus de l'effet électrostatique, un certain degré de recouvrement entre les orbitales π^b de la fraction C – N et π^* de O – N est également possible, figure IV-3-4(d). Sur la base des paramètres structuraux et la nature des OM impliquées, on peut considérer cette interaction
N – O…C = N, comme une réelle interaction chalcogène.

Pour clarifier davantage la nature de la liaison halogène, nous avons également effectué d'autres calculs de profil de potentiel énergétique. A partir de la géométrie optimisée mentionnée ci-dessus du couple ionique p-bromoanilinium-nitrate, Nous avons effectué une série de calculs single-point en faisant tourner l'ensemble du groupe nitro par pas de 5 ° autour de l'axe C – Br en maintenant la séparation Br…O (2.485 Å) constante. Comme prévu, nous avons trouvé le minimum à 180 ° pour l'angle de liaison C – Br…O, dont la valeur énergétique est de 15,76 kcal en dessous du maximum, voir figure IV-3-5. Il faut noter que dans un intervalle d'environ 20 ° autour du minimum, la variation d'énergie est très faible (moins de 1 kcal). Cette figure montre que l'énergie d'interaction diminue lorsque l'angle dépasse les 110° ; cela serait dû à l'interaction entre l'oxygène et l'hydrogène en ortho.

À partir de cette dernière observation, nous pouvons conclure que la liaison halogène, même dans la géométrie XB réelle (non idéale) en raison de toutes les autres interactions présentes à l'état solide, contribue de manière significative à l'énergie totale d'empilement du cristal.

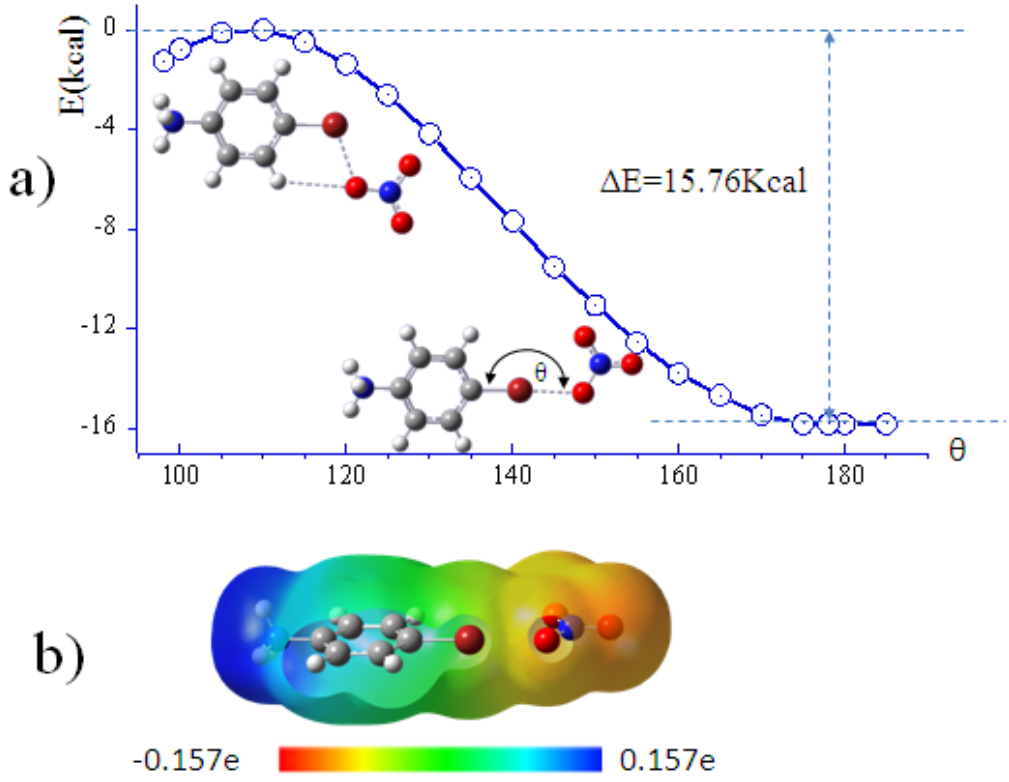


Figure IV-3-5 : a) - Diagramme d'énergie résultant de l'interaction 4-bromobenzenaminium-nitrate ; b) - Carte de potentiel électrostatique moléculaire (ESP).

V. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPLEXE $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$

Les données cristallographiques relatives au complexe $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$ et les conditions d'enregistrement et d'affinement sont repertoriées dans le tableau IV-4-1. Les atomes non hydrogène sont affinés d'une façon anisotrope. Alors que les atomes d'hydrogène sont déterminés à partir des synthèses de Fourier-Différence **[145]** et ils sont affinés de façon isotrope.

Le tableau IV-4-2 regroupe les distances et les angles interatomiques. Dans l'annexe, le tableau 3 rassemble les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique à température ambiante.

La présentation du complexe $[Cu(Thy)_2(en)\ (H_2O)].2H_2O$ avec la numérotation des atomes est donnée à la figure IV-4-1.

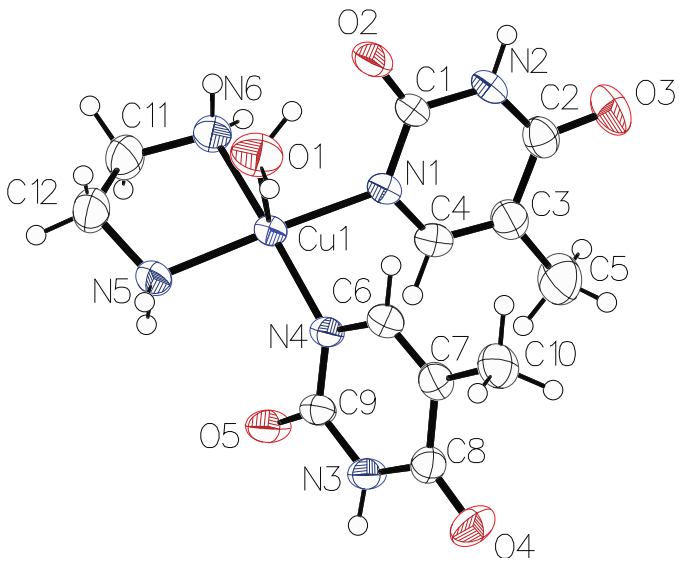


Figure IV-4-1 : Schéma de la structure du complexe $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$ avec numérotation des atomes autres que l'hydrogène.

Description structurale

[Cu $(Thy)_2$(en) (H_2O)].$2H_2O$ cristallise dans un système triclinique avec un groupe spacial P-1 et un nombre de motifs par maille Z = 2. Sa structure est constituée d'une molécule d'éthylènediamine, de deux ions thyminato et une molécule d'eau avec le cuivre placé sur le centre asymétrique (figure IV-4-1).

L'unité asymétrique contient un complexe semi-cationique et deux molécules d'eau de cristallisation, l'eau interagit avec le complexe cationique par plusieurs liaisons hydrogènes fortes pour stabiliser la structure moléculaire entière. Toutes ces interactions sont représentées dans la figure (IV-4-2). Les liaisons hydrogène sont représentées avec des lignes rouges pointillées. Dans l'annexe, le tableau 9 rassemble les différentes liaisons hydrogènes à 298K.

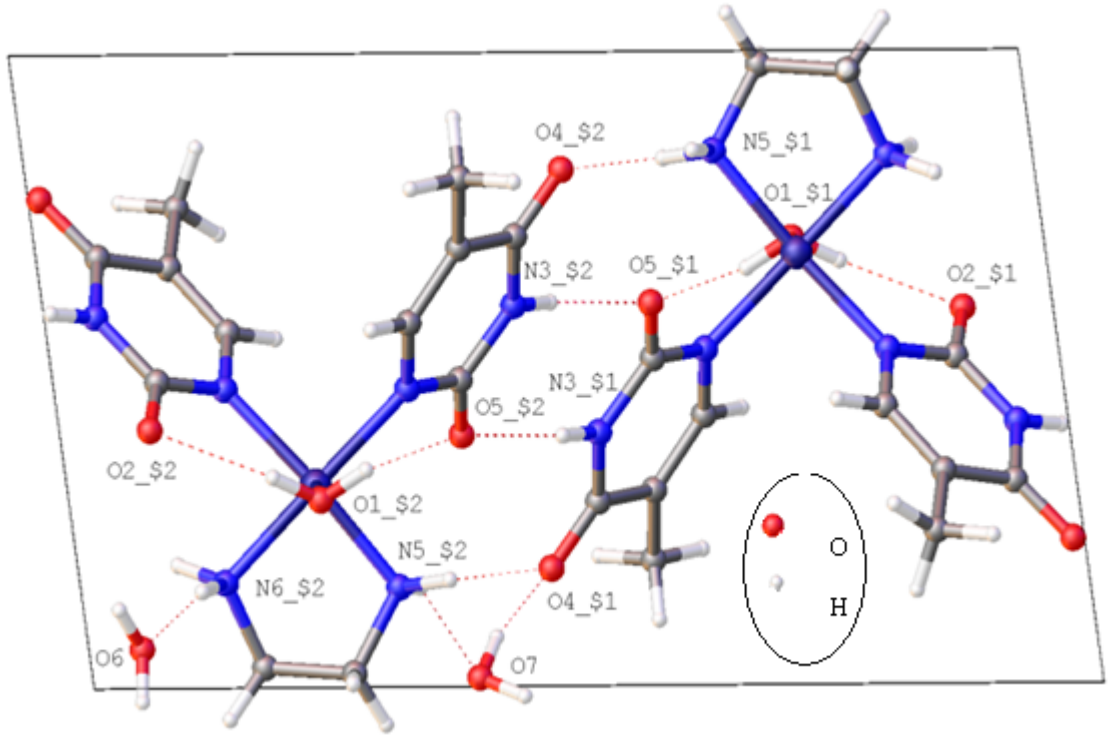


Figure IV-4-2 : Interactions intermoléculaires pertinentes impliquant le cation et l'eau dans le complexe [$Cu(Thy)_2(en)(H_2O)$].$2H_2O$

Tableau IV-4-1: conditions d'enrigistrement et résultats des affinements du complexe $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$

Données cristallographiques et physiques

Composé	$[Cu\ (Thy)_2(en)\ (H_2O)].2H_2O$
Formule brute	$C_{12}H_{23}CuN_6O_7$
Masse molaire; $g.mol^{-1}$	426.90
Système cristallin	Triclinique
Groupe spatial	P-1
a ; Å	6.1648(6)
b ; Å	9.5515(9)
c ; Å	15.8251(16)
α ; deg	81.282(8)
β; deg	79.513(9)
γ ; deg	82.921(8)
V ; $Å^3$	901.28(16)
Z	2
Densité calculée ; $g.cm^{-3}$	1.573
Dimensions du cristal ; mm^3	0.46 x 0.21 x 0.1
Coefficient d'absorption ; mm^{-1}	1.26

Conditions d'enregistrement des intensités diffractées

Radiation	MoKα(λ=0.71073Å)
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	multi scan
Limites des h k l	$-8 \leq h \leq 7$
	$-13 \leq k \leq 14$
	$-22 \leq l \leq 22$

Conditions pour les affinements structuraux

Nombre de réflexions enregistrées avec $I > 2\sigma(I)$	4416
Nombre de variables	273
Schéma de pondération	$w=1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.0630P)^2+0.0000P]$ avec $P=(F_0^2+2F_c^2)/3$
R	0.0410
Rw	0.1073
Premier pic de densité électronique résiduelle ; $e^-Å^{-3}$	0.49
GOF	1.044

Tableau IV-4-2: Distances et angles interatomiques du complexe $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$

Distances (Å) interatomiques	
C1 – N1	1.346(3)
C4 – N1	1.358(3)
C11 – C12	1.481(4)
C9 – O5	1.248(3)
C6 – N4	1.339(3)
C9 – N4	1.367(3)
N1 – Cu1	2.0067(18)
N4 – Cu1	2.0048(19)
N5 – Cu1	2.004(2)
N6 – Cu1	2.003(2)
O1 – Cu1	2.418(2)

Angles (°) interatomiques	
C9 – N4 – Cu1	118.82(15)
C12 – N5 – Cu1	109.92(16)
C11 – N6 – Cu1	109.45(16)
N6 – Cu1 – N5	83.59(9)
N6 – Cu1 – N4	166.82(9)
N5 – Cu1 – N4	91.67(8)
N6 – Cu1 – N1	94.95(8)
N5 – Cu1 – N1	176.65(9)
N4 – Cu1 – N1	89.10(8)
N6 – Cu1 – O1	92.51(9)
N5 – Cu1 – O1	88.79(9)
N4 – Cu1 – O1	99.69(8)
N1 – Cu1 – O1	94.29(8)

Polyèdre de coordination

Dans le complexe $[Cu(Thy)_2(en)\ (H_2O)].2H_2O$, la coordination est effectuée entre les deux ligands thyminato et le cuivre à travers l'azote de l'ion thymine chargé négativement, les deux azotes de l'éthylènediamine et l'oxygène de l'eau. Ceci donnant lieu à un polyèdre de coordination pyramidal quadratique. Les angles de valence N6 – Cu1 – N4, N5 – Cu1 – N1 sont proches de 180° et N1 – Cu1 – O1, N4 – Cu1 – O1, N5 – Cu1 – O1, N6 – Cu1 – O1 sont proches de 90°, ces valeurs confirment cette géométrie.

Les distances des liaisons Cu1 – N1 = 2.0067(18) Å, Cu1 – N4 = 2.0048(19) Å, Cu1 – N5 = 2.004(2) Å et Cu1 – N6 = 2.003(2) Å concordent avec les distances de ces mêmes liaisons dans les complexes de cuivre(II) décrits par O.V. Dolomanov et col. **[152]**.

La longueur de la liaison Cu – O (2.418(2) Å) est beaucoup plus grande que celle des Cu – N et celle trouvée par O.V. Dolomanov et col. (2.208(215) Å). Cette déformation est liée à la configuration électronique d^9 de cuivre(II) et reflète une stabilisation énergétique du complexe par abaissement de symétrie (effet ″Jahn-Teller″).

CHAPITRE V

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXES

I. INTRODUCTION

Il n'a pas été possible de croître des monocristaux de tous les complexes synthétisés. En conséquence, leur structure cristallographique n'a pas été établie.

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la résolution structurale des trois complexes obtenus sous forme de monocristaux, deux de cobalt et un de cuivre. Ces structures cristallographiques nous ont permis de déterminer la formule brute des complexes, la géométrie des complexes autour des éléments centraux et la nature des atomes coordinateurs.

Dans ce chapitre, en premier lieu, nous présentons les résultats des études infrarouges et électroniques des monocristaux. Nous allons ensuite faire des propositions structurales à une série de trois complexes de cobalt à partir des données obtenues par les techniques spectroscopiques telles que l'étude des spectres infrarouges, des spectres électroniques.

II. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXES DE COBALT ET DE CUIVRE CRISTALLISES.

II. 1. Complexes $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$ et $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$

II. 1. 1. Etude des spectres infrarouges

La technique de la spectroscopie infrarouge permet de savoir s'il y a complexation ou non par comparaison du spectre du ligand libre avec celui du composé obtenu. En effet, l'engagement d'une molécule comme ligand dans un complexe métallique s'accompagne de modifications de son spectre infrarouge. Ces modifications sont représentés par :

- Déplacement de certaines bandes ;
- Apparition de nouvelles bandes ;
- Disparition de certaines bandes ;
- Multiplication de certaines bandes.

Les données spectrales IR des ligands et de leurs complexes $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$ et $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$ sont regroupées dans le tableau V-1 ci-après.

Tableau V-1 : Données IR caractéristiques (cm^{-1}) des ligands et de leurs complexes

Composé	νOH(H_2O)	νOH(oxime)	ν_{as}(NH)	ν_s(NH)	ν(C=N)	ν(NO)	δ(NO)	ν(Co-N)
H_2dmg	-	3195	-	-	1447	1140 1020	974	-
Ani	-	-	3346	3211	-	-	-	-
Ani-Br	-	-	3473	3381	-	-	-	-
$[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.$ $2H_2O$	3465	-	3248	3192	1483	1247 1094	979	514 444
$[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]$ $NO_3.H_2O$	3446	-	3262	-	1502	1240 1094		514 463

Le spectre infrarouge de H_2dmg libre montre une bande large à 3195 cm^{-1} attribuée au groupe O – H de l'oxime, une bande d'intensité moyenne à 1447 cm^{-1} est caractéristique de la fréquence de vibration d'élongation de C = N. Dans les spectres des complexes (figure V-1 et V-3), cette absorption est déplacée à 1483 cm^{-1} pour le complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$ et 1502 cm^{-1} pour le complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$. Une bande intense observée à 1361 cm^{-1} est due aux groupes méthyle de H_2dmg libre. Cette bande s'est déplacée à 1381 cm^{-1} dans le complexe **[153]**. Les bandes dues à ν_{as}(NO), νs(NO) et δ(NO) situées à 1140, 1020 et 974 cm^{-1}, respectivement, dans le spectre de H_2dmg, se sont déplacées vers des valeurs élevées de nombres d'ondes dans les spectres des complexes. Plus précisément, ces bandes, de plus fortes intensités, sont localisées dans les domaines 1240-1247 cm^{-1} (ν_{asNO}), 1094 cm^{-1} (ν_{sNO}) et à 979 cm^{-1} (δ_{NO}). Ces valeurs confirment la coordination de la diméthylglyoximato au cation métallique central **[154-156]**.

Les spectres IR des complexes $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$ et $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$ contiennent aussi des bandes larges à 3465 et 3446 cm^{-1}, respectivement, indiquant la présence de molécules d'eau de cristallisation.

Deux bandes d'absorption assignées à ν_{as} et ν_s du groupe NH à 3346 et 3211 cm^{-1} pour l'aniline, et à 3473 et 3381 cm^{-1} pour la p-bro-moaniline sont présentes dans leurs spectres infrarouges respectifs **[157]**. Dans le complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$, deux bandes

sont localisées à 3248 et 3192 cm^{-1} et dans le complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]$ $NO_3.H_2O$, une bande est observée à 3262 cm^{-1}, ce qui indique la présence d'aniline et de p-bromoaniline, respectivement, dans ces complexes.

Par ailleurs, de nouvelles bandes sont observées dans les spectres IR des deux complexes à 514 cm^{-1} et dans la région 444-463 cm^{-1} correspondant à la vibration asymétrique et symétrique Co-N (Oxime), respectivement **[158, 159]**.

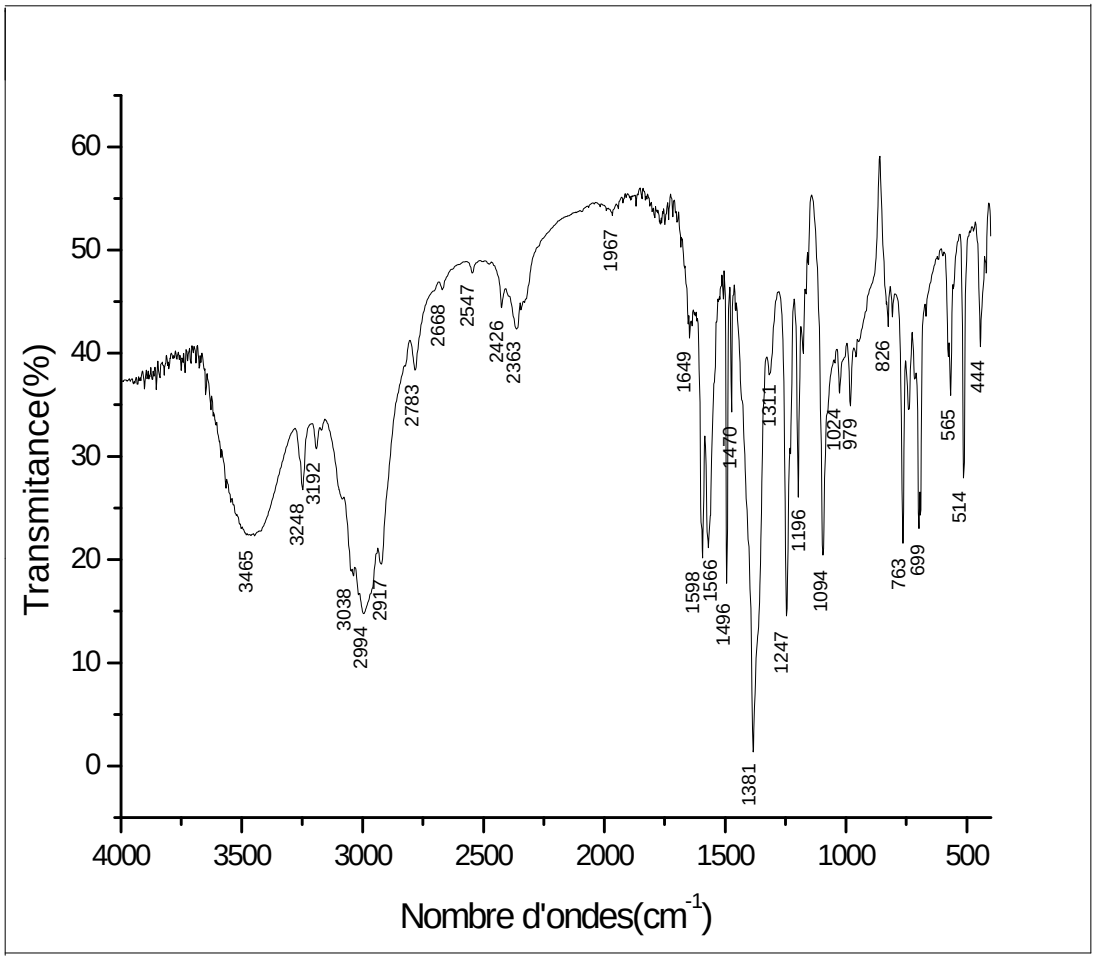


Figure V-1-1 : Spectre IR de $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$

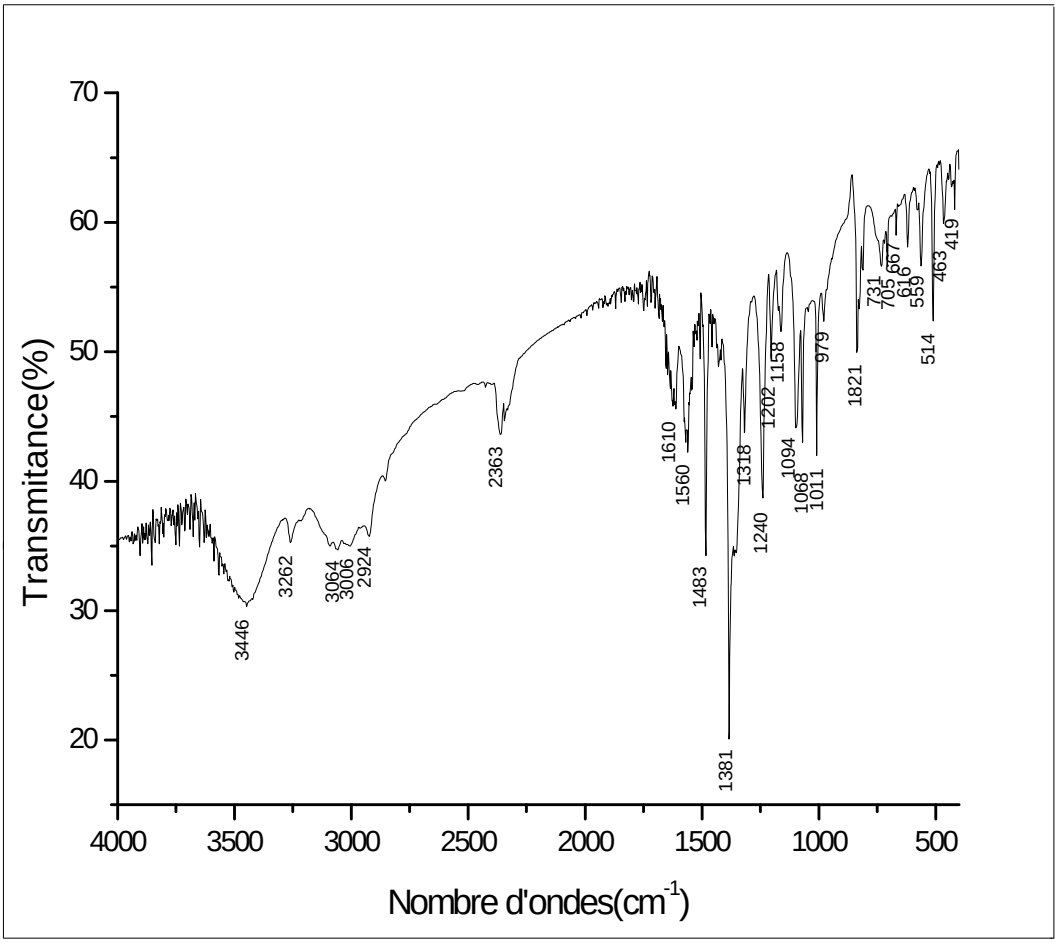


Figure V-1-2 : Spectre IR de $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]\ NO_3.H_2O$

II. 1. 2. Etude des spectres électroniques

Les spectres électroniques sont généralement obtenus lorsqu'il y a une transition électronique au sein des orbitales atomiques nd des ions ou des atomes de métaux de transition. Ces spectres sont pratiquement identiques pour un complexe à l'état solide ou en solution à condition que le solvant ne réagisse pas avec le complexe. Ils sont caractérisés par la présence, en générale d'une à trois bandes situées dans les domaines du proche infrarouge et/ou du visible et de l'ultraviolet **[160]**. Ce nombre de bande et leur position dépendent :

- du nombre de ligands autour de l'ion métallique ;
- de la nature des ligands ;
- de la géométrie du complexe.

Les spectres UV-Visible traduisent donc le mieux la structure des systèmes à électrons mobiles, particulièrement des composés aromatiques. Les transitions engendrées sont du type **[161]** :

$\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, TC et d-d.

Les spectres UV-Visible peuvent être aussi interprétés par le transfert de charge entre le métal et le ligand **[162],** des transitions d-d et des transitions intra ligands.

Dans le domaine de l'ultraviolet (UV), la bande à 275 nm de H_2dmg libre correspond à une transition π-π^* des groupes oxime **[163]**. Un déplacement hypsochromique de cette absorption est observé dans les complexes. Les spectres UV des complexes $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$ et $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]\ NO_3.H_2O$ montrent chacun deux bandes d'absorption. Les bandes à 223 nm pour le premier et à 252 nm pour le dernier sont typiques des complexes de Co(III) avec des ligands diméthylglyoximato et sont dues à la transition intra ligand π-π^* de H_2dmg **[164, 165]**. Deux autres bandes à 355 et 365 nm, respectivement, sont produites par l'aniline et la p-bromo-aniline dans les complexes correspondants, qui sont dues au transfert de charge des ligands axiaux à l'ion cobalt. Une seule bande faible et large à 485 et 490 nm, respectivement, affectée à une transition $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, est observée. La bande de transition $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ n'est pas observée dans le spectre des complexes, probablement parce qu'elle est masquée par les bandes de transfert de charge **[166, 167]**.

II. 2. Complexe $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$

II. 2. 1. Etude des spectres infrarouges

Les spectres IR du complexe métallique révèlent la présence du groupe hydroxyle des molécules d'eau hydratées et coordinées dans les régions 3540-3410 cm^{-1} et 3300-3250 cm^{-1}, respectivement. Les bandes dans la région 3289-3163 cm^{-1} peuvent être attribuées à la vibration d'élongation de NH_2 de l'éthylènediamine et de la vibration d'élongation N – H de la thymine dans le complexe **[168]**. Les bandes aigues et de faible intensité se situant dans la région 2952-2853 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation C – H de l'éthylènediamine et de la thymine. Deux nouvelles bandes apparaissent à 487 cm^{-1} et à 598 cm^{-1} dans les spectres des complexes mais absentes dans les spectres des ligands, elles peuvent être attribuées respectivement à des vibrations ν (Cu – N) et ν (Cu – O) **[169]**. Les bandes d'absorption à 1746 et 1621 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence du groupe C = O dans la thymine **[170]**.

II. 2. 2. Etude des spectres électroniques

Les spectres électroniques du complexe montrent trois bandes d'absorption dans la région 38000-41600 cm^{-1} (263-240 nm), liées au transfert de charge intra ligand π-π * et n-π * **[171]**. Le spectre visible affiche une bande d'absorption assez large à environ 21300 cm^{-1} (469 nm), cette bande est associée à la transition d-d, elle est caractéristique des complexes de coordinence cinq de Cu(II) **[172]**.

III. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES COMPLEXES DE COBALT A L'URACILE AVEC DES HALOGENES.

III. 1. Etude des spectres infrarouges

Les données spectrales IR des ligands et de leurs complexes $[Co(Hdmg)_2(Ura)Cl]$, $[Co(Hdmg)_2(Ura)Br]4H_2O$ et $[Co(Hdmg)_2(Ura)I]6H_2O$ sont regroupées dans le tableau V-2 ci-après.

Tableau V-2 : Données IR caractéristiques (cm^{-1}) des ligands et de leurs complexes

Composé	ν (O-H)	ν(C=N)	ν(C-H)	ν (N-H)	ν(C=O)	ν(=CH)	ν(Co-N)	δ(CH_3)
H_2dmg	3195	1447	2929	-	-	-	-	1381
Ura	-	-	-	3400	1716	3048	-	-
$[Co(Hdmg)_2(Ura)Cl]$	-	1458	2930	3452	1719	3108	507 ; 412	1388
$[Co(Hdmg)_2(Ura)Br]4H_2O$	3446	1451	2936	-	1712	3108	507 ; 417	1388
$[Co(Hdmg)_2(Ura)I]6H_2O$	3446	1444	2930	-	1719	3019	514 ; 412	1381

Dans les spectres infrarouges des complexes (figures V-3, V-4 et V-5), la fréquence d'élongation ν(C=N) du monoanion $Hdmg^-$ s'est légèrement décalée vers de grands nombres d'ondes pour les complexes $[Co(Hdmg)_2(Ura)Cl]$ et $[Co(Hdmg)_2(Ura)Br]$ $4H_2O$ et vers un plus petit nombre d'ondes pour le complexe $[Co(Hdmg)_2(Ura)I]6H_2O$, approximativement à 1444 cm^{-1}. Dans les cristaux de cobalt que nous avons obtenus,

ν(C=N) est égale à 1483 et 1502.Ceci montre que la diméthylglyoxime est coordinée au cobalt par les deux atomes d'azote de la fonction « oxime » **[173-176]**.

La fréquence de vibration ν(OH) du monoanion de la diméthylglyoxime, qui se trouvait à 3195 cm^{-1}, s'est littéralement déplacée vers des faibles nombres d'ondes dans les complexes. Un tel déplacement des bandes s'explique par la présence de fortes liaisons hydrogène intramoléculaires **[176, 177]**.

La fréquence de vibration δ(CH_3) observée à 1381 cm^{-1} dans le spectre de H_2dmg libre, n'a presque pas subit de variation dans les complexes. Les valeurs des fréquences sont de 1388, 1388 et 1381 cm^{-1}, respectivement pour les chloro, bromo et iodo complexes. Ces valeurs indiquent la présence de la diméthylglyoxime dans les trois complexes.

Les spectres IR des trois complexes exhibent une nouvelle bande de forte intensité dans la région (507-515 cm^{-1}) qui est absente dans les spectres des ligands libres. Cette bande est caractéristique des composés cobaloximes et elle est due aux vibrations de la liaison cobalt-N(Oxime) **[173, 174, 176]**.

Une bande large est apparue à 3446 cm^{-1} dans les complexes avec Br et I, elle est due à la vibration ν(OH) de l'eau d'hydratation. La bande ν(NH) qui est observée à 3452 dans le complexe de cobalt avec Cl est masquée par la bande ν(OH) dans les complexes avec Br et I.

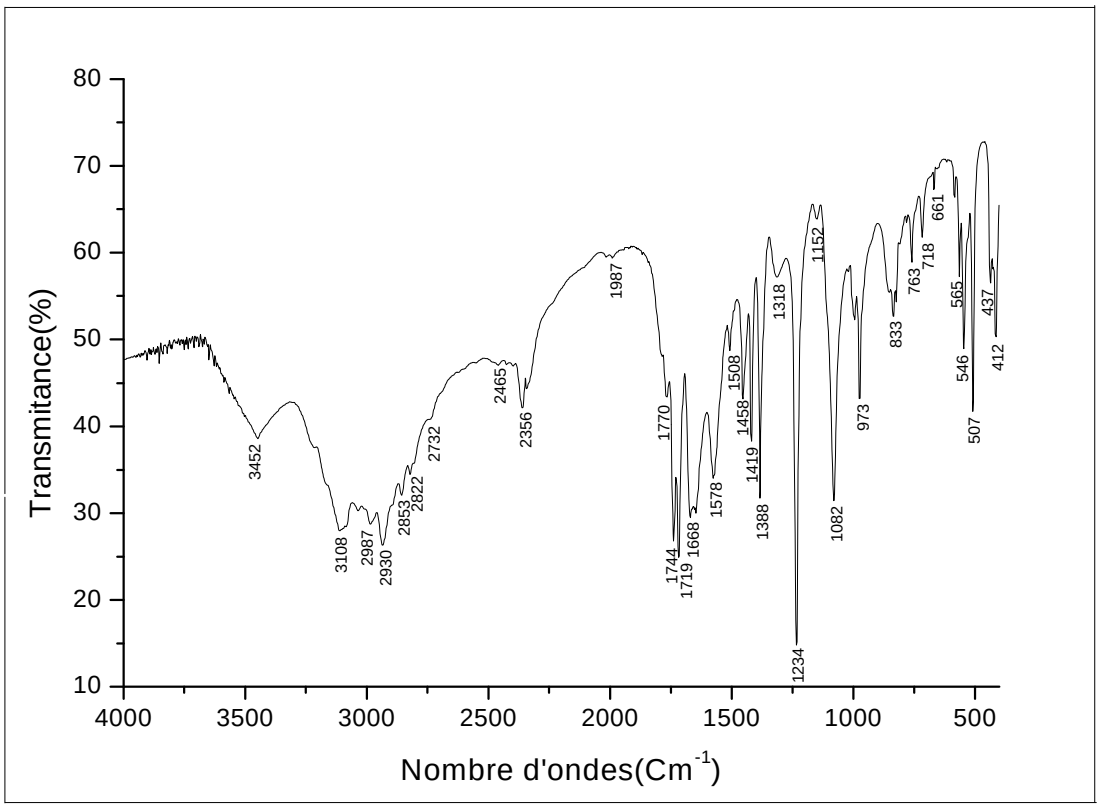


Figure V-2-1 : Spectre IR de $[Co(Hdmg)_2(Ura)Cl]$

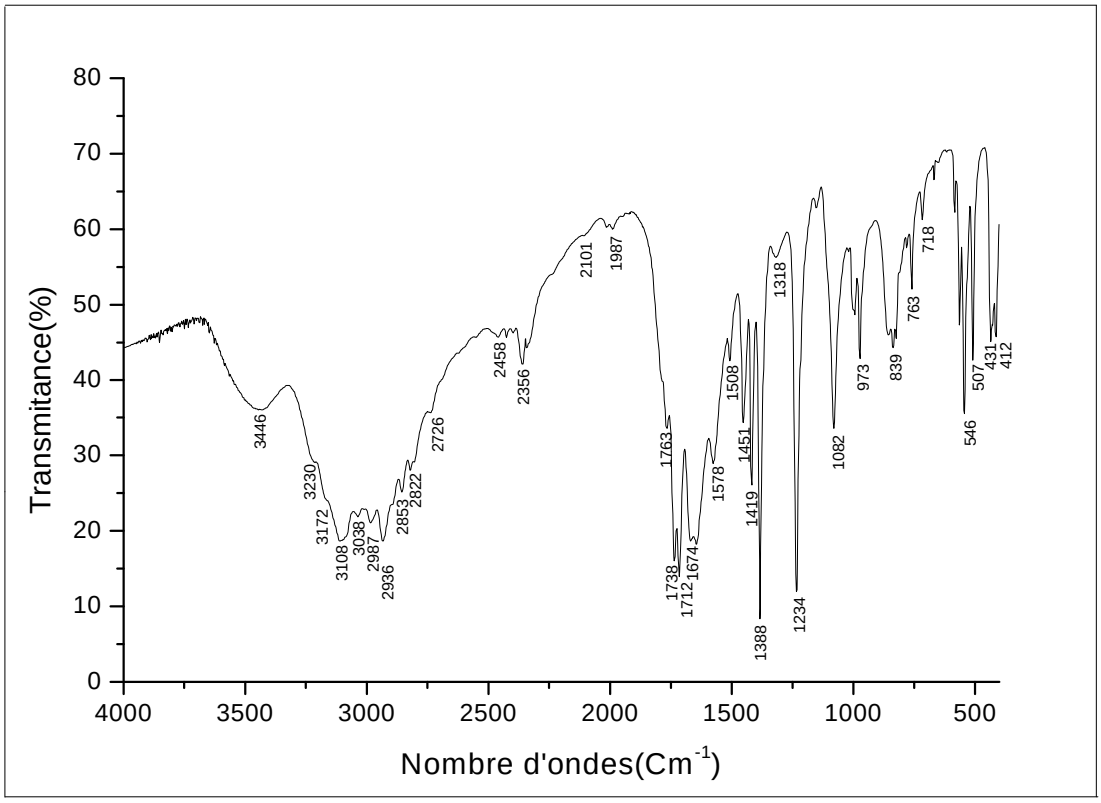


Figure V-2-2 : Spectre IR de $[Co(Hdmg)_2(Ura)Br]4H_2O$

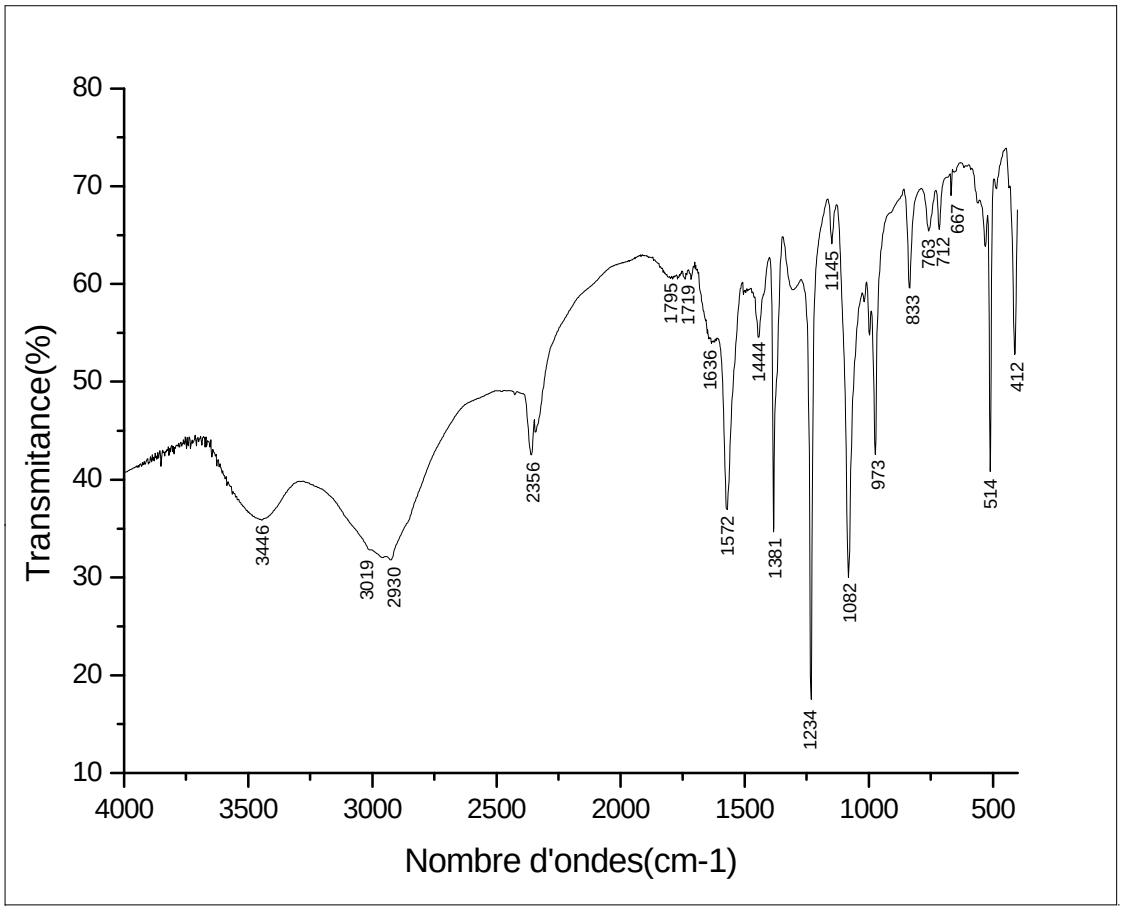


Figure V-2-3 : Spectre IR de $[Co(Hdmg)_2(Ura)I]6H_2O$

III. 2. Etude des spectres électroniques

Les spectres d'absorption électroniques de l'uracile et de la diméthylglyoxime montrent deux bandes de forte intensité à 250 et 275 nm (tableau V-3), respectivement. Ces bandes sont dues aux transitions π-π*.

Dans les spectres des complexes, la bande correspondant à la transition π-π* de l'uracile, s'est déplacée vers de grandes longueurs d'ondes, ceci atteste de la présence de l'uracile dans les complexes. Cette bande est située dans la région 263-238 nm.

Par ailleurs, l'absorption associée à la diméthylglyoxime libre a subit dans la région de l'UV un effet batochromique dans les spectres des complexes. Les valeurs de ces bandes correspondent à 307, 308 et 312 nm, respectivement, pour les chloro, bromo et iodo complexes. Ces valeurs correspondent à celles des transferts de charge L→M **[159]**, elles sont concordantes avec la position des halogènes dans la série spectrochimique des ligands : $\mathrm{Cl} > Br > I$.

Dans le domaine visible, les spectres électroniques des complexes affichent chacun une bande d'absorption de faible intensité correspondant aux transitions d-d. les maximums des longueurs d'onde sont de 550, 555 et 450 nm, respectivement, pour les complexes chloro, bromo et iodo (figures V- 6, 7 et 8)

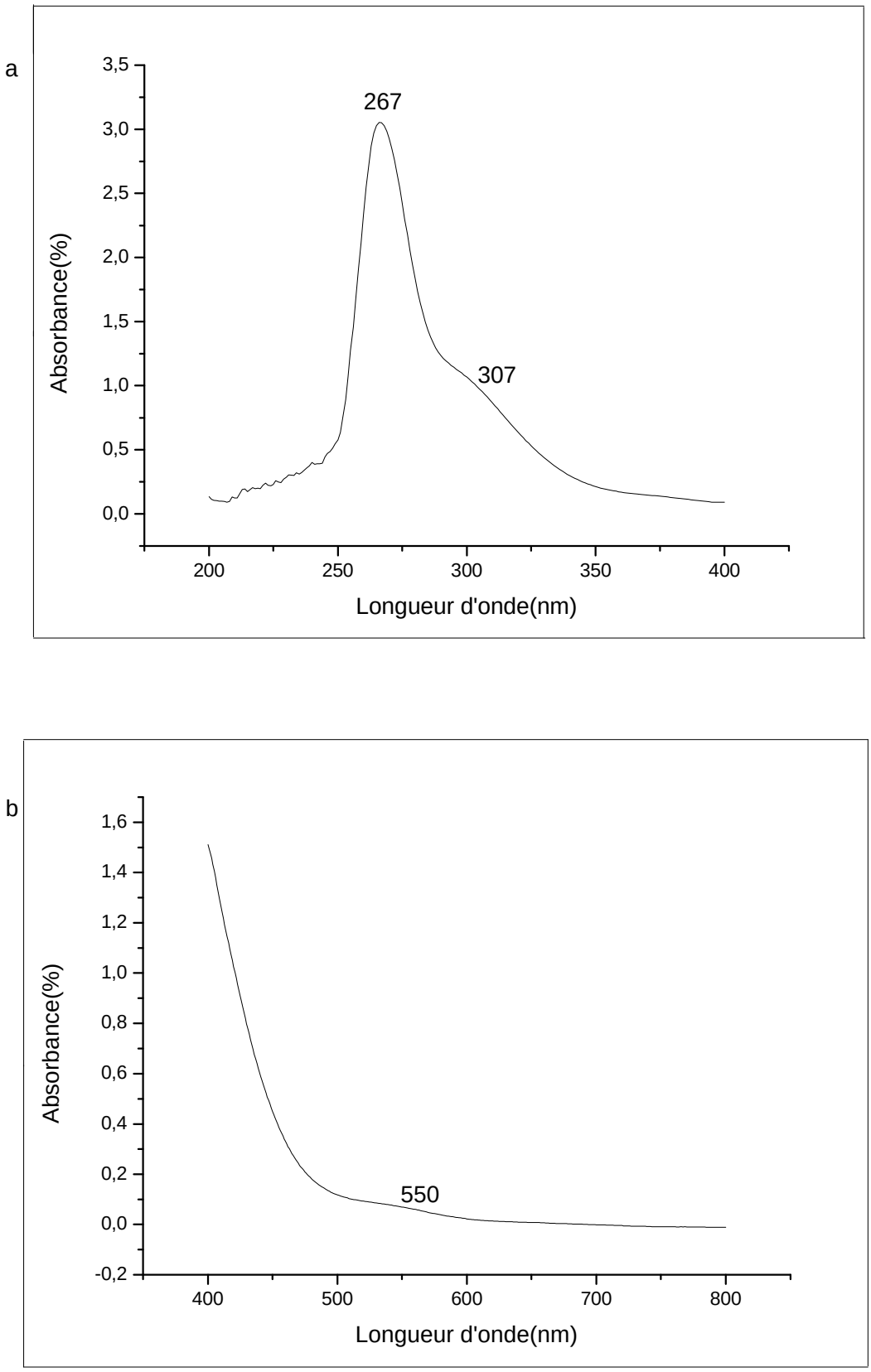
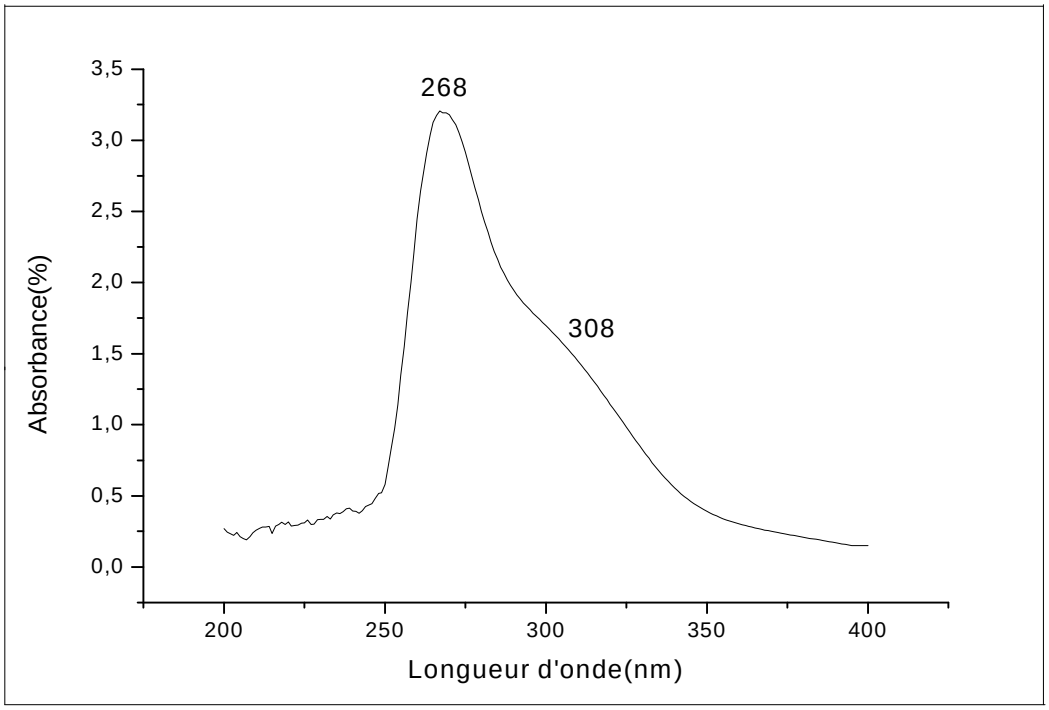


Figure V-3-1 : Spectres UV-visible de $[Co(Hdmg)_2(Ura)Cl]$ (**a**) et $[Co(Hdmg)_2(Ura)Cl]$ (**b**)



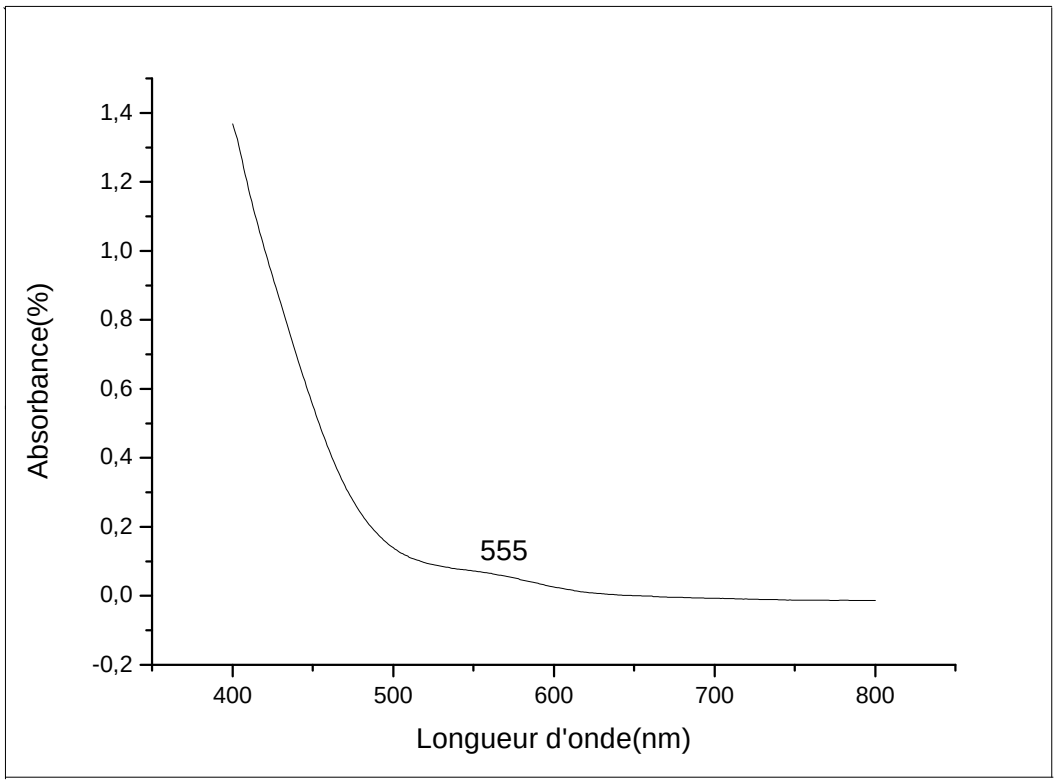
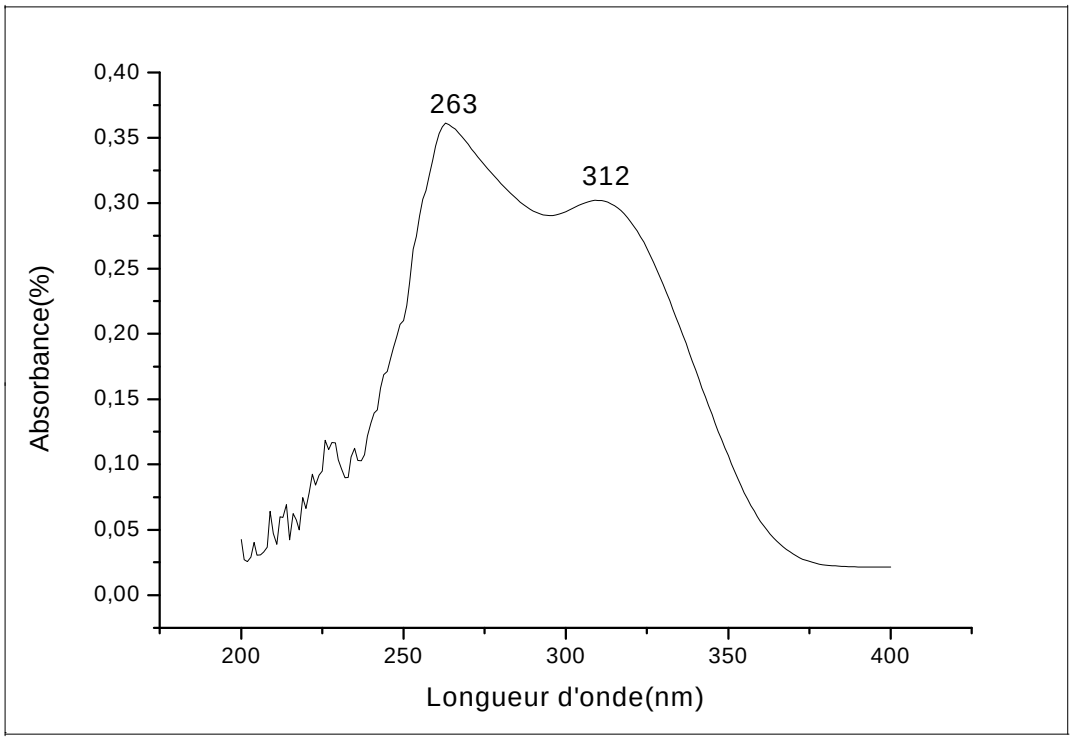


Figure V-3-2 : Spectres UV-visible de $[Co(Hdmg)_2(Ura)Br]4H_2O$ (**a**) et

$[Co(Hdmg)_2(Ura)Br]4H_2O$ (**b**)



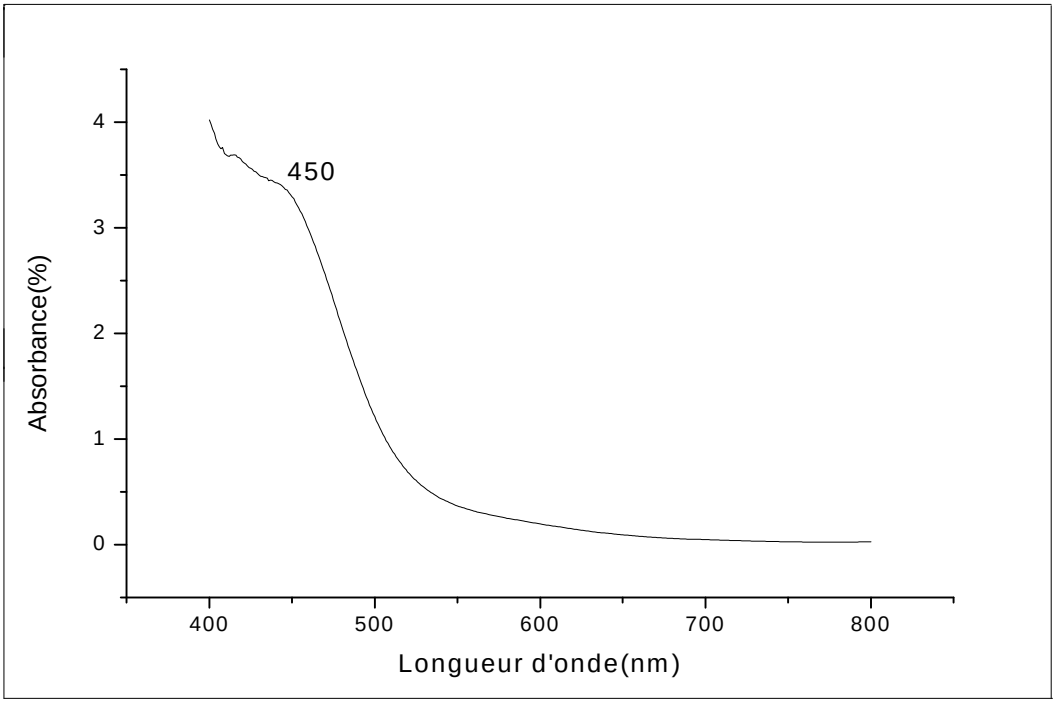


Figure V-3-3 : Spectres UV-visible de $[Co(Hdmg)_2(Ura)I]6H_2O$ (**a**) et $[Co(Hdmg)_2(Ura)I]6H_2O$ (**b**)

Tableau V-3 : Données des spectres d'absorption électroniques des complexes de cobalt avec l'uracile

Complexe	λ (nm)	ν (cm^{-1})	ε ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$)	Transition
Ura	250	40000	3985	π-π*
H_2dmg	275	36364	2380	π-π*
	267	37453	3039	π-π*
[Co(Hdmg)$_2$(Ura) Cl]	307	32573	950	TC
	550	18181	75	d-d
	268	37313	3193	π-π*
[Co(Hdmg)$_2$(Ura)Br]4H_2O	308	32468	1549	TC
	555	18018	78	d-d
	263	38023	360	π-π*
[Co(Hdmg)$_2$(Ura) I]6H_2O	312	32051	303	TC
	450	22222	3280	d-d

TC: Transfert de charge

IV. CONCLUSION

Les spectres infrarouges nous ont permis de déterminer les atomes coordinateurs dans chaque complexe. En s'appuyant sur les résultats de l'étude structurale effectuée par diffraction des rayons X (cf. Chapitre IV), tous les ligands aminés sont liés aux cations métalliques par l'intermédiaire d'un atome d'azote.

Tous les complexes sont stabilisés par des liaisons hydrogène.

L'étude des spectres électroniques nous a permis d'avoir une idée sur l'environnement dans lequel se trouvent les ligands des différents complexes.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé cinq nouveaux complexes cobaloximes et un nouveau complexe de cuivre.

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

- $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$
- $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$
- $[Cu\ (Thy)_2(en)\ (H_2O)]2H_2O$

La détermination de leurs structures par diffraction des rayons X a montrée que les trois complexes cristallisent dans un système triclinique avec un groupe spatial P-1 et un nombre de motifs par maille Z = 2.

Dans les deux complexes de cobalt $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$ et $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$, la coordination est effectuée entre les quatre ligands (deux $Hdmg^-$ et deux Ani ou Br-Ani) et le cobalt à travers l'azote de l'oxime de ligands équatoriaux et l'azote de l'aniline ou p-bromoaniline des ligands axiaux. Ceci donnant lieu à des polyèdres de coordination octaédrique. Nous avons noté une déprotonation de l'oxygène de l'oxime du ligand équatorial dans les deux complexes et il y a formation de liaison hydrogène stabilisante de l'empilement moléculaire des deux composés.

Dans le complexe $[Cu(Thy)_2(en)\ (H_2O)].2H_2O$, la coordination est effectuée entre les deux ligands thyminato à travers l'azote de l'ion thymine chargé négativement, les deux azotes de l'éthylènediamine et l'oxygène de l'eau avec le cuivre. Ceci donnant lieu à un polyèdre de coordination pyramidal quadratique.

Des calculs théoriques ont été réalisés sur les deux complexes de cobalt afin de comprendre la nature des interactions à l'état solide et déterminer l'empilement moléculaire complet de chaque composé en évaluant la capacité des fonctionnelles à reproduire avec fiabilité les données expérimentales des rayon X.

La comparaison des données théoriques et expérimentales présente une bonne corrélation, ce qui confirme la fiabilité des méthodes employées dans ce travail pour expliquer la nature de toutes les interactions, puis la nature de l'emballage moléculaire entier. En outre, les résultats théoriques indiquent que la méthode HSE1PBE donne des résultats satisfaisants avec des ensembles de base {(6-31 + G (d, p))}.

Les calculs des énergies relatives au transfert de protons dans le complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$ ont été effectués à partir d'un complexe plus simple $[Co(Hdmg)_2 (NH_3)_2]$, pris comme modèle. Les résultats ont permis d'expliquer clairement la présence systématique dans l'unité asymétrique à l'état solide de deux molécules avec des liaisons N-O différentes.

L'étude des interactions inter et intra moléculaire a montré le rôle important des liaisons hydrogène et halogène dans la stabilité de la structure cristalline.

Pour les autres complexes, $[Co(Hdmg)_2(Ura)Cl]$, $[Co(Hdmg)_2(Ura)Br]4H_2O$ et $[Co(Hdmg)_2 (Ura)I]6H_2O$, nous avons présenté, d'abord, les résultats des études infrarouges et électroniques des composés. L'exploitation de ces résultats et de ceux de la cristallographie nous a permis de déterminer les structures des trois complexes.

Ainsi, dans les trois complexes cobaloximes à l'uracile, la coordination est effectuée entre les quatre ligands (deux $Hdmg^-$, Ura et X) et le cobalt à travers l'azote de l'oxime de ligands équatoriaux et l'azote de l'uracile et un halogène, ceci donnant lieu à des polyèdres de coordination octaédrique.

Les résultats de l'analyse élémentaire et de la conductimétrie ont montrés que les formules proposées correspondent aux composés recherchés.

Comme perspective de ce travail, nous pouvons envisager les travaux suivants :

Sur le plan chimique, il est possible, entre autre, de rechercher l'effet de la présence en position para de l'aniline de divers substituants.

Sur le plan biologique, nous pensons qu'il serait possible, à partir des résultats antérieurs et de ceux de nos travaux, de rechercher des relations entre la structure des complexes et leur activité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] V. Khanolkar, D. Jahagirdar, D. Khanolkar, *J. Inorg. Nucl. Chem*., **1973**, 35, 931.

[2] M. Bruce, P. Ronaldo, *J. Inorg. Nucl. Chem*., **1974**, 36, 1665.

[3] V. Ramanujam, U. Krishnan, *J. Indian Chem. Soc*., **1981**, 8, 425.

[4] D. Perrin, R. Agarwal, *"Metal ions in Biological System"*, New York, **1973**, 2, 167.

[5] G. Malik, S. Singh, J. Tandon, *J. Inorg. Nucl. Chem*., **1977**, 39, 1279.

[6] R. Shazia, I. Mohammed, N. Anwar, A. Haji, A. Amin, Transition metal complexes as potential therapeutic agents, *Academic journals.org* BMBR, **2010**, 5, 38.

[7] K. Sanjay, S. Bharti, K. Singh, Metal based drugs : current use and future potential pharmaceutical chemistry research lab. Departement of pharmaceutics, institue of technology, Banaras Hundu Uni, India, 1, 39.

[8] G. N. Schrauzer, J. Kohnl, *Chem. Ber*., **1964**, 97, 3056.

[9] G. N. Schrauzer, *Acc. Chem. Res*., **1968**, 1, 97.

[10] J. M. Pratt, P. J. Craig, *Adv. Organometal. Chem*., **1973**, 11, 331.

[11] D. G. Brown, *Prog, Inorg. Chem*., **1973**, 18, 177.

[12] G. Lenhert, *J. Chem. Soc., Chem. Comm*., **1967**, 980.

[13] S.T. Malinovskii, E. B. Coropchanu, A. O. Bologa, V. K. Bel'skii, *Rus. Jour. Coor. Chem*., **2002**, 28, 346.

[14] B. G. Brown, *Prog, Inorg. Chem*., **1973**, 18, 17.

[15] Z. M. Zaki, *Spectrochim. Acta*., **2000**, 564, 1917.

[16] P.T. Selvi, M. Murali, M. Palaniandravar, M. Kockerling, G. Henkel, *Inor Chim.Acta*., **2002**, 340, 139.

[17] A.Terron, A. Garcia-Rason, J. J. Fiol, S. Amengal, M. Barcelo-Oliver, R. M.Toraro, M. C. Apella, E. Molins, I. J. Mata, *Inorg. Biochem*., **2004**, 98, 632.

[18] T. J. Kistenmacher, T. Sorrell, L. G. Marzilli, *Inorg. Chem*., **1975**, 14, 2479.

[19] S. Mansy, R. S. Tobias, *Inorg. Chem*., **1975**, 14, 287.

[20] P. Bercher, Une histoire des microbes, Paris : Jhon libbey eurotex, **2007**.

[21] A. Tai, E. Lien, M. Mc and T. Kwaja, *Med. Chem*., **1984**, 27, 236.

[22] S. Birsen, B. O. Atas, *Transi. Met. Chemist*., **2006**, 31, 56.

[23] L. Tschugaev, *Académie des sciences, URSS*, **1954**, 1, 88.

[24] A. Ablov, N. Samuc, M. Popov, *Académie des sciences, URSS*, **1956**, 106, 665.

[25] E. Coropceanu, L. Croitor, M. Gdaniec, B. Wicher, M. *Fonar, Inorganica Chimica Acta*, **2009**, 362, 2151.

[26] L. Randaccio, S. Geremia, R. Dreos-Garlatti, G. Tauzher, F. Asaro, G. Pellizer, *Inorg.*

Chimi. Acta,**1992**, 194, 1.

[27] D. Pattie, Cargoes et harvests. *4ième ed.*, *Trimity université*, **2013**.

[28] A. Virot, Encyclopidie de sécurité et de santé au travail. *3ième ed.*, *Genève* : *Internationl labour organisation*, **2000**.

[29] P. Bercher, Une histoire des microbes, Paris : *Jhon libbey eurotex*, **2007**.

[30] S. Gurdip, S. Premfelix, K. P. Durgesh, *Thermochim. Acta*, **2004**, 411, 61.

[31] C. De Stefano, C. foti, S. Sammartano, *Chem. Eng. Data*, **1999**, 44, 744.

[32] W. H. Bromley, W. F. Luder, *Am. Chem. Soc*., **1944**, 66, 107.

[33] Y. Cheng, M. Page, C. Jolicoeur, *Phys. Chem*., **1993**, 97, 7359.

[34] J. McMurry, T. Begley, *Chimie Organique des Processus Biologiques*, **2006**, *1er ed. De Boeck et Larcier s. a., Bruxelles*.

[35] S. Weinman, P. Méhul, *Biochimie*, 2000, *Dunod, Paris*, 2.

[36] J. E. Courtois, R. Perles, *Précis de Chimie Biologique*, **1972**, *Tome II, Masson et Cie, Paris-VIe*, 12.

[37] J. Fisher, J. R. P. Arnold, Chimie pour Biologistes, **2001**, 92, Port Royal Livres, Paris.

[38] J. E. Courtois, R. Perles, *Précis de Chimie Biologique*, **1971**, *2emed, Masson et Cie, Paris*.

[39] M. Jouad, thèse de doctorat d'université, Université d'Angers, **2002**.

[40] D. X. West, M. A. Lockwood, *Transi. Met. Chem*., **1997**, 22, 447.

[41] D. X. West, J. K. Swearingen, J. Valdes-Martinez, S. Hernandez-Ortega, A. K. El Sawaf, F. Van. Meurs, A. Castineeiras, I. Garcia, E. Bermejo, *Polyh.*, **1999**, 18, 2919.

[42] A. Kumar, U. Chandra, S. Chandra, *Synth. React. Inorg. Met. Chem*., **1993**, 23, 671.

[43] J. H. Weber, G. N. Schrauzer, *Am. Chem. Soc*., **1970**, 92, 726.

[44] G. Tauzher, R. D. Garlatti, G. Costa, *Inorg. Chim. Acta*., **1983**, 75, 145.

[45] L. G. Marzilli, P. J. Toscano, J. H. Ramsden, L. Randaccio, N. Bresciani-Pahor, *Adv. Chem. Ser*., **1982**, 196, 85.

[46] G. N. Schrauzer, R. I. Windgassen, *Am. Chem. Soc*., **1967**, 86, 1999.

[47] A. V. Ablov, *Doklady Akad Nauk, SSR*, **1954**, 97, 1019.

[48] P. N. Bourosh, O. A. Bologa, Yu. A. Simonov, G. Bocelli, N. V. Gerbeleu, *Russ. Coor. Chem*., **2004**, 31, 641.

[49] N. Bresciani-Pahor, M. Forcatin, L. G. Marzilli, L. Randaccio, M. Summers, *Coord. Chem. Rev*, **1985**, 63, 125 and references therien.

[50] P. J. Toscano, L. G. Marzilli, *Prog. Inorg. Chem*. **1984**, 31, 105 and references therein.

[51] Y. Ohasi, Y. Sasada, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1977**, 50, 1710.

[52] G. N. Schrauzer, J. Kohnle, *Chem. Ber.*, **1964**, 97, 3056.

[53] G. N. Schrauzer, *Accounts Chem. Res.*, **1968**, 1, 97.

[54] L. Randaccio, N. Bresciani-pahor, E. Zangrando, L. G. Marzilli, *Chem. Soc. Rev.*, **1989**, 18, 225.

[55] K. H. Reddy, *Coordi. Comp. in Biolo.*, **1999**, 4, 67.

[56] M. F. Summers, P. J. Toscano, N. Bresciani-Pahor, G. Nardin, L. Randaccio, L. G. Marzilli, *Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6259.

[57] E. Ngameni, A. Nassi, J. Ngoumé, M. M. Bélombé, R. Roux, *Electrochim. Acta*, **1995**, 40, 2533.

[58] D. Lexa, J. M. Saveant, *Accts Chem. Rev.*, **1983**, 16, 235.

[59] N. Bresciani-Pahor, L. Randaccio, L. G. Marzilli, P. J. Toscano, A. C. Sandercock, *Jour. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1982**, 129.

[60] G. N. Schrauzer, L. P. Lee, *Jour. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 2997.

[61] C. M. Elicott, E. Hershanhart, R. G. Finke, B. L. Smith, *Am. Chem. Soc.*, **1981**,103, 5558.

[62] R. Seeber, W. O. Parker, P. A. Marzilli, L. G. Marzilli, *Organometal.*, **1989**, 8, 2377.

[63] Vahelyi, J. Zsako, G. Liptay, S. M. Somay, *Rev. Roum. Chim.*, **1985**, 30, 695.

[64] T. M. Brown, A. T. Dronsfield, J. H. Fowler, S. W. Hill, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 299, 277.

[65] K. L. Brown, G. N. Jang, R. Segal, K. Rajeswar, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 128, 197

[66] L. P. Battaglia, A. M. Corradi, C. G. Palmieri, M. Nardelli, M. E. V. Tani, *Acta Cryst. Sec. B*, **1974**, 30, 1114.

[67] V. Stavila, A. Gulea, S. Shova, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 2060.

[68] Y. Yanse, H. Yoshimura, S. Kinoshita, *Acta Cryst. Sect. C*, **1990**, 46, 36.

[69] S. T. Malinovskii, E. B. Coropceanu, O. A. Bologa, V. K. Belskii, *Coord. Chim.* **2002**, 28, 370.

[70] P. N. Bourosh, O. A. Bologa, V. Lozan, O. Ciobanica, I. Bulhac, A. V. Vologzhanina, Yu. A. Simonov, *Rus. Jour. Courd. Chem.* **2010**, 36, 204.

[71] P. N. Bourosh, É. B. Coropceanu, Yu. A. Simonov, *Zh. Neorg. Khim.*, **2002**, 47, 1467.

[72] Yu. A. Simonov, V. N. Kravtsov, N. V. Gerbeleu, *ibid*.,**1999**, 44, 1468.

[73] S. T. Malinovskii, É. B. Coropceanu, O. A. Bologa, and V. K. Belskii, *Coord. Chim*., **2002**, 28, 370.

[74] P. N. Bourosh, É. B. Coropceanu, Yu. A. Simonov, *ibid*., 647.

[75] S. T. Malinovskii, O. A. Bologa, É. B. Coropceanu, *ibid*., **2004**, 30, 363.

[76] S. T. Malinovskii, O. A. Bologa, É. B. Coropceanu, *Struct. Chem*., **2007**, 48, 690.

[77] J. L. Guéant, D. Coelho. J. P. Nicolas, *Bull. Acad. Natle Méd*., **2014**, 198, 1141.

[78] F. Watanabe, Vitamin B_{12} sources and bioavailability, *Exp. Biol. Med*. **2007**; 232: 1266.

[79] K. Hussain Reddy, *Resonance* **1999**, *4*, 66.

[80] H. A. Harper, V. W. Rodwell, P. A. Mayes, « *Précis de Biochimie* », **1982**, 5 ed. Française, les Presses de l'Université de Laval, Québec.

[81] D. C. Hodgkin, J. Lindsey, R. A. Sparks, K. N. Trueblood, J. G. White, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*., **1962**, 266, 494.

[82] O. Müller, G. Müller, *Biochemis. Zeitschrift***, 1962**, *336*, 299.

[83] Gn. Schrauze, Rj. Windgass, J. Kohnle, *Chem. Ber. Recl*., **1965**, *98*, 3324.

[84] H. Barker, H. Weissbach, R. D. Smith, *Proc. Natl. Acad. Sc. U. S. A.*, **1958**, 44, 1093.

[85] J. J. R. Frausto Da Silva, R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of elements, The Inorganic Chemistry of life, Clarendon Press, Oxford*, **1993**.

[86] J. M. Pratt, *Departement of Chemistry, University of Witwatersrand*, 1, Jan Smuts Juannesburg, South Africa **2001**.

[87] J. M. Pratt, in : *Dlphin (Ed), B_{12}, 1, Wiley, New York*, **1982**, 325.

[88] A. Tefferi, R. K. Pruthi, Mayo Clin. Proc, **1994**, 69, 181.

[89] J. M. Wood, D. G. Brown, *Struct. Bonding (Berlin)*, **1972**, 11, 47.

[90] G. A. Jeffrey, W. Saenger, Hydrogen Bonding in Biological Structures, *Springer, Berlin*, **1991**.

[91] G. A. Jeffrey, An Introduction to Hydrogen Bonding, *Oxford University Press, New York*, **1997**.

[92] H. Savage, P. Lindley, J. Finney, P. Timmins, *Acta Crist*., **1987**, B 43, 280.

[93] M. Rossi, J. Glusker, L. Randaccio, M. Summers, P. Toscano, L. Marzilli, *Am. Chem. Soc*., **1985**, 107, 1729.

[94] T. G. Pagaano, L. G. Marzilli, M. M. Flocco, C. Tsai, H. L. Carrell, J. Glusker, *Am. Chem. Soc*., **1991**, 113, 531.

[95] G. Costa, G. Mestroni, E. de Savorgani, *Inorg. Chim. Acta*, **1969**, 3, 323.

[96] M. M. Taqui Khan, S. Satyanarayana, M. S. Jyoti, A. Purshotham, *Indian Chem*. **1983**, 22A, 364.

[97] S. Satyanarayana, K. Venugopal, *Indian Chem*., **1989**, 28A, 169.

[98] G. N. Mukherjee, T. K. Ghosh, *Indian Chem*. *Soc*., **1991**, 68, 194.

[99] G. Mukherjee, T. Ghosh, *Inorg. Biochem*., **1995**, 59, 827.

[100] G. L. Eichhorn, *Inorg. Biochem*., **1973**, chap. 33.

[101] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, fifth edition, J. Wiley and sons, **1988**.

[102] Encyclopédie Universalis.

[103] J. R. J. Sorenson, *Med. Chem*. **1976**, 19, 135

[104] S. Shanmuga Sundara Raj, R. Thirumurugan, G. Shanmugam, H. K. Fun, J. Manonmani, M. Kandaswamy, *Acta Cryst., Sect. C 55*, **1999**, 894.

[105] S. Shanmuga Sundara Raj, K. Gunasekaran, D. Velumurugan, J. Manonmani, M. Kandaswamy, *Acta Cryst., Sect. C 55*, **1999**, 1222.

[106] I. Turel, N. Bukovec, M. Goodgame, D. J. Wiliams, *Polyhed.*, **1996**, 16, 1701.

[107] S. S. Batool, S. R. Gilani, M. N. Tahir, A. Siddique, W. T. A. Harrison, *Struct. Chemist*., **2016**, 57, 6, 1176.

[108] J. R. Anacona, C. Gutierrez, C. Rodriguez-Barbarin, *Monatshefte fur Chemie* , **2004**, 135, 785.

[109] F. Huesco, N. A. Ilan, M. N. Moreno, J. M. Martinez, M. J. Ramirez, *Inorg. Biochem*. **2003**, 94, 326.

[110] U. Habib, A. Badshah, U. FlÖrke, R. A. Qureshi, B. Mirza, Nazar-ul-Islam, A. Khan, *Chem. Crystallo*., **2009**, 39, 730.

[111] B. A. Cartwright, M. Goodgame, K. W. Johns, C. Skapski, *Biochem*., **1978**, 175, 337.

[112] M. Gupta, M.N. Srivastava, *Polyhedron* **1985**, 4, 475.

[113] Z. M. aki, *Spectrochim. Acta*. **2000**, 564, 1917.

[114] T. J. Kistenmacher, T. Sorrell, L.G. Marzilli, *Inorg. Chem*. **1975**, 14, 2479.

[115] Agilent, CrysAlis PRO, Agilent Technologies Ltd, Yarnton, England, **2012**.

[116] L. Palatinus, G. Chapuis, *Appl. Cryst*., **2007**, 40, 786.

[117] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008** A 64, 112.

[118] S. P. Wolf, T. Dean, *Biochem.*, **1986**, 234.

[119] Skoog, et al., Principales of Instrumental Analysis, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, **2007**, 169.

[120] L. de Broglie, *Ann. Phys.*, **1925**, 3, 22.

[121] M. E. Casida et al., de Mon Software, **1997**.

[122] U. D. Gauss, Cray Research Inc., Cray Research Park, 655 Lone Oak Drive, Eagan, MN 55121.

[123] J. E. Ridley and M. C. Zerner, Theoret. Chim. Acta. 42, 223.

[124] E. Schrôdinger, *Ann. Phys*., **1926**, 79, 361.

[125] W. Heisenberg, *Ann. Phys*., **1927**, 43, 172.

[126] M. Orio, *Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I, France,* **2007**.

[127] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev*. **1964**, B136, 864.

[128] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci*., **1979**, 76, 6062.

[129] M. Levy, *Phys. Rev*., **1982**, A26, 1200.

[130] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R.Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham,V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople, GAUSSIAN 03, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA (USA), **2003**.

[131] A.D. Becke, *Chem. Phys*., **1993**, 98, 5648.

[132] D. Andrae, U. Häuβermann, M. Dolg, H. Stoll, H.Preuβ, *Theor. Chim. Acta*, **1999**, 77, 123.

[133] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett*., **2004**, 393, 51.

[134] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *Chem. Phys*., **2006**, 124, 219906.

[135] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett*., **1996**, 77, 3865.

[136] F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, N. C. Handy, *Chem. Phys*., **1998**, 109, 6264.

[137] L.P. Battaglia, A.M. Corradi, C.G. Palmieri, M. Nardelli, M.E.V. Tani, *Acta Cryst*., B 30 **1974**,1114.

[138] L. J. Chen, S. Lin, M. X. Yang, S. X. Liu, Jiegou Huaxue, *Chin. J. Struct. Chem*., **2003**, 22,

255.

[139] A.P. Rija, E.B. Coropceanu, O.A. Bologa, S.T. Malinovskii, M. Gdaniec, *Struct. Chem*., **2007**, 48, 1132.

[140] L.G. Marzilli, F. Bayo, M.F. Summers, L.B. Thomas, E. Zangrando, N. Bresciani-Pahor, M. Mari, L. Randaccio, *Am. Chem. Soc*., **1987**, 109, 6045.

[141] A. Sekine, Y. Ohashi, Bull. *Chem. Soc. Jpn*., **1991**, 64, 2183.

[142] N. Bresciani Pahor, L. Randaccio, E. Zangrando, P.A. Marzilli, *Chem. Soc. Dalton Trans*., **1989**, 1941.

[143] S. Geremia, M. Mari, L. Randaccio, E. Zangrando, *Organom. Chem*., **1991**, 408, 95.

[144] V. Stavila, A. Gulya, S. Shova, M. Gdaniec, Yu. A. Simonov, Russ. *Coord. Chem*., **2002**, 28, 565.

[145] Cristal Structure Analysis, Molecular Enraf-Nonius (MolEN), **1990**, Delft Instruments X-ray Diffraction B. V. Rontnenweg 1 2624 BD Delft, The Netherlands.

[146] Y.A. Simonov, A.A. Dvorkin, A.V. Ablov, T.I. Malinovskii, O.A. Bologa, Russ. *Coord. Chem*.,**1975**, 1, 1284.

[147] (a) P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *Acc. Chem. Res*., **2005**, 386;
(b) P. Metrangolo, G. Resnati, *Science*, **2008**, 321, 918;
(c) P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int*., **2008**, 47, 6114;
(d) P. Metrangolo, J.S. Murray, T. Pilati, P. Politzer, G. Resnati, G. Terraneo, *Cryst. Growth Des*., **2011**, 11, 4238;
(e) L. Meazza, J.A. Foster, K. Fucke, P. Metrangolo, G. Resnati, J.W. Steed, *Nat. Chem*. **2013**, 5, 42;
(f) A.R. Voth, F.A. Hays, P.S. Ho, *PNAS*, **2007**, 104, 6188;
(g) K.E. Riley, P. Hobza. *Cryst. Growth Des*., **2011**, 11, 4272;
(h) P. Auffinger, F.A. Hays, E. Westhof, P.S. Ho, *PNAS*, **2004**, 16789;
(i) H.L. Nguyen, P.N. Horton, M.B. Hursthouse, A.C. Legon, D.W. Bruce, *Am. Chem.Soc*. **2004**, 126, 16;
(j) A.R. Voth, P. Khuu, K. Oishi, P.S. Ho, *Nat. Chem*., **2009**, 1, 74;
(k) H. Matter, M. Nazare, S. Güssregen, D.W. Will, H. Schreuder, A. Bauer, M. Urmann, K. Ritter, M. Wagner, V. Wehner, *Angew. Chem. Int.*, **2009**, 48, 2911;

(l) M. Mazik, A. Hartmann, P.G. Jones, *Eur. J. Org. Chem*., **2010**, 458.

[148] (a) T. Clark, M. Hennemann, J.S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model*. **2007**, 13, 291;
(b) P. Politzer, P. Lane, M.C. Concha, Y. Ma, J.S. Murray, *J. Mol. Model*, **2007**, 13, 305;
(c) F.A. Bulat, A. Toro-Labbe, T. Brinck, J.S. Murray, P. Politzer, *Mol. Model*, **2010**, 1679;
(d) P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, Phys. *Chem. Chem. Phys*., **2010**, 12, 7748;
(e) K.E. Riley, J.S. Murray, J. Fanfrlík, J. ˜Rez˜a˜c, R.J. Sola, M.C. Concha, F.M. Ramos, P. Politzer, *J. Mol. Model*., **2011**, 17, 3309.

[149] (a) K. Fukui, *Science*, **1982**, 218, 747;
(b) R. Kumar, S. Obrai, J. Mitra, *Spectrochim. Acta A*, **2013**, 115, 244.

[150] A. Terbouche, C. Ait-Ramdane-Terbouche, S. Djebbar, D. Gerniche, R. Bgtache, N. E. H. Bensiradj, A. Saal, D. Hauchard, *Mol. Struct*., **2014**, 1076, 501.

[151] N. Tidjani-Rahmouni, N. E. H. Bensiradj, S. Djebbar, O. Benali-Baitich, *Mol. Struct*., **2014**, 1075, 254.

[152] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, *Appl. Crystallogr*., **2009**, 42, 339.

[153] S. SenthanilSelvi, A. Dayalan, *Int.J. Eng. Sci*., **2013**, 2, 30.

[154] R. Chaudhary, Shelly, *Chem. Pharm. Res*., **2010**, 2, 707.

[155] V. Sridhar, D. Sudashan Reddy, N. Ravikumar Reddy, S. Satyanarayana, *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci*., **2002**, 114, 11.

[156] S. Caleb Noble Chander, D. Sangeetha, M.N. Arumugham, *Trans. Met. Chem*., **2011**, 36, 211.

[157] E.B. Coropceanu, A.P. Rija, V.I. Lozan, O.A. Bologa, A.A. Boldisor, I.I. Bulhac, V. ChKravtsov, P.N. Bourosh, *Russ. J. Coord. Chem*., **2012**, 38, 545.

[158] S. C. Nayak, P. K. Das, K. K. Sahoo, *Anal. Appl. Pyrolysis*, **2003**, 70, 699.

[159] A. Adkhis, O. Benali-Baitich, M. A. Khan, G. Bouet, *Met.Org.Chem*, 2000, 30, 1849.

[160] M. Jouad, Thèse de Doctorat d'université, Université d'Aangers, France, **2002**.

[161] F. Rouessac, A. Rouessac, « *Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes* », **1995**, 153.

[162] F. A. Cotton, G. Wilkinson, « *Advence Inorganic Chemestry* », 3rd Edition, Wiley Eastern, Ltd., **1986**, 893.

[163] S. T. Malinovskii, E. B. Coropchanu, A. O. Bologa, V. K. Bel'skii, *Russ. J. Coord. Chem*., **2002**, 28, 370.

[164] E.B. Coropceanu, A.P. Rija, V.I. Lozan, O.A. Bologa, A.A. Boldisor, I.I. Bulhac, V. Ch.

Kravtsov, P.N. Bourosh, *Russ. J. Coord. Chem*., **2012**, 38, 545.

[165] S.C. Nayak, P.K. Das, K.K. Sahoo, *Chem. Pap*., **2003**, 57, 91.

[166] J.K. Das, K.C. Dash, *Transit. Met. Chem*., **1987**, 12, 69.

[167] N.K. Singh, M.K. Bharty, R. Dulare, R.J. Butcher, *Polyhedron*, **2009**, 28, 2443.

[168] P. Tripathi, A. Pal, V. Jancik, A.K. Pandey, J. Singh, N.K. Singh, *Polyhed*., **2007**, 26, 2597.

[169] I.T. J. Ahmed, *Anal. Appl. Pyrolysis*, **2007**, 80, 383.

[170] A. Adkhis, O. Benali-Baitich, S. Djebbar, A. Kadri, M. Khan, G. Bouet, *Synth. React. Met.Org.Chem*, **2003**, 33, 35.

[171] J. Losada, I. Del Peso, L. Beyer, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 321, 107.

[172] F. A. Mautner, F.R. Louka, S.S. J. Massoud, *Molecul. Struct*., **2009**, 921, 333.

[173] D. C. War, P. J. Mackie, W. A. Denny, *Polyhedron*, **1993**, 12, 11, 1371.

[174] Y. Yamano, I. Massuda, K. Shinra, *Bultin of the Chimical Society of Japan*, **1971**, 44, 1581.

[175] E. J. Starr, M. Naidoo, A. T. Hutton, J. R. Moss, *Organomet. Chem*., **1996**, 526, 321.

[176] V. Alexander, *Inorg. Chem. Acta*, **1993**, 204, 109.

[177] V. V. Ramanujam, V. Alexander, *Inorg. Chem*., **1987**, 26, 3124.

ANNEXE

Tableau 1. Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de Complexe[$Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2$] $NO_3.H_2O$

Atome	***x***	***y***	***z***	U_{eqv}
C1	0.5120(3)	0.73106(16)	0.05122(15)	0.0348(5)
C2	0.6478(2)	0.68176(17)	0.11150(15)	0.0335(4)
C3	0.4733(4)	0.85673(18)	0.0549(2)	0.0613(7)
H3A	0.3784	0.869	0.011	0.092
H3B	0.5566	0.9012	0.034	0.092
H3C	0.46	0.881	0.1221	0.092
C4	0.7661(3)	0.7524(2)	0.17988(18)	0.0495(6)
H4A	0.8113	0.7058	0.2333	0.074
H4B	0.7166	0.8184	0.2071	0.074
H4C	0.8464	0.7785	0.1432	0.074
C5	0.2859(2)	0.36629(16)	0.11452(14)	0.0306(4)
C6	0.1365(2)	0.34170(18)	0.06658(16)	0.0391(5)
H6	0.0825	0.3974	0.0282	0.047
C7	0.0674(3)	0.23469(19)	0.07551(17)	0.0441(5)
H7	-0.0331	0.218	0.0436	0.053
C8	0.1491(3)	0.15311(18)	0.13226(16)	0.0421(5)
C9	0.2976(3)	0.17731(19)	0.18008(17)	0.0441(5)
H9	0.3515	0.1214	0.2182	0.053
C10	0.3664(2)	0.28346(18)	0.17170(15)	0.0382(5)
H10	0.4667	0.2998	0.2042	0.046
N1	0.43065(19)	0.65445(13)	-0.00669(12)	0.0293(3)
N2	0.65634(18)	0.57042(13)	0.09743(12)	0.0303(4)
N3	0.3594(2)	0.47755(13)	0.10457(13)	0.0314(4)
O1	0.30294(18)	0.68561(12)	-0.06730(11)	0.0432(4)
H1	0.2658	0.6287	-0.1012	0.065
O2	0.77475(17)	0.51023(13)	0.14442(11)	0.0431(4)
Co1	0.5	0.5	0	0.02527(8)
Br1	0.05745(4)	0.00538(2)	0.14626(2)	0.06742(10)
H3M	0.286(3)	0.5317(18)	0.096(2)	0.081
H3N	0.415(3)	0.501(2)	0.1617(15)	0.081
C11	0.9167(2)	0.72577(16)	0.52553(15)	0.0349(5)
C12	1.0112(2)	0.72499(16)	0.44495(15)	0.0354(5)
C13	0.8515(3)	0.83381(18)	0.5678(2)	0.0543(7)
H13A	0.7926	0.8142	0.6202	0.081
H13B	0.7845	0.8704	0.5159	0.081
H13C	0.9355	0.8862	0.5943	0.081
C14	1.0558(3)	0.83126(19)	0.39448(19)	0.0579(7)
H14A	1.1148	0.809	0.3417	0.087
H14B	1.1181	0.8825	0.4424	0.087
H14C	0.9632	0.8704	0.3671	0.087
C15	0.7482(2)	0.35804(15)	0.37695(14)	0.0300(4)
C16	0.6377(2)	0.32509(17)	0.43488(15)	0.0348(4)
H16	0.6006	0.379	0.4788	0.042
C17	0.5821(3)	0.21204(17)	0.42774(16)	0.0394(5)
H17	0.509	0.1887	0.4677	0.047
C18	0.6365(3)	0.13363(16)	0.36032(16)	0.0365(5)
C19	0.7419(3)	0.16728(17)	0.29962(15)	0.0375(5)
H19	0.7747	0.1146	0.253	0.045
C20	0.7990(2)	0.28021(16)	0.30839(14)	0.0339(4)
H20	0.8716	0.3037	0.2682	0.041
N4	0.89628(19)	0.62415(13)	0.55816(12)	0.0314(4)
N5	1.06001(19)	0.62169(13)	0.42189(12)	0.0318(4)
N6	0.8168(2)	0.47354(13)	0.39151(13)	0.0307(4)

O4	0.8115(2)	0.61234(14)	0.63437(12)	0.0508(4)
H4	0.8132	0.5445	0.6505	0.076
O5	1.14444(19)	0.60182(13)	0.34921(11)	0.0467(4)
Co2	1	0.5	0.5	0.02530(8)
Br2	0.56196(3)	-0.022886(18)	0.350722(19)	0.05376(8)
H6M	0.752(3)	0.5249(17)	0.4076(17)	0.065
H6N	0.848(3)	0.4954(19)	0.3349(14)	0.065
O3	0.1417(3)	0.6588(2)	0.14418(15)	0.0861(7)
H3V	0.191(4)	0.678(3)	0.2005(19)	0.129
H3W	0.077(4)	0.610(3)	0.163(3)	0.129
N7	0.5118(2)	0.65410(15)	0.32474(13)	0.0372(4)
O6	0.4353(2)	0.72729(14)	0.27572(13)	0.0568(5)
O7	0.6125(2)	0.68295(15)	0.39616(13)	0.0588(5)
O8	0.4915(2)	0.54789(13)	0.30174(12)	0.0506(4)

Tableau 2. Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de complexe[$Co(Hdmg)_2(Ani)_2$] $NO_3.2H_2O$

Atome	***x***	***y***	***z***	U_{eqv}
C1	0.4037(2)	0.27249(15)	0.02613(11)	0.0351(4)
C2	0.3381(2)	0.31113(16)	0.10145(11)	0.0343(3)
C3	0.3847(4)	0.1499(2)	0.01487(16)	0.0581(6)
H3A	0.4412	0.1423	-0.0377	0.087
H3B	0.2576	0.1522	0.0155	0.087
H3C	0.4431	0.0763	0.0595	0.087
C4	0.2409(3)	0.2350(2)	0.17349(14)	0.0530(5)
H4A	0.3283	0.1717	0.2124	0.08
H4B	0.171	0.1912	0.1539	0.08
H4C	0.1605	0.2931	0.2008	0.08
C5	0.7739(2)	0.26951(18)	0.10128(14)	0.0460(5)
C6	0.8381(4)	0.1703(2)	0.0661(3)	0.0826(10)
H6	0.8633	0.188	0.0089	0.099
C7	0.8644(5)	0.0412(3)	0.1197(5)	0.147(3)
H7	0.9089	-0.028	0.0978	0.176
C8	0.8253(6)	0.0165(4)	0.2031(5)	0.194(4)
H8	0.8427	-0.0694	0.2376	0.232
C9	0.7603(5)	0.1171(5)	0.2370(3)	0.152(3)
H9	0.7333	0.0988	0.2941	0.182
C10	0.7349(3)	0.2459(3)	0.18621(17)	0.0812(10)
H10	0.6927	0.3146	0.2087	0.097
C11	0.5037(2)	0.32310(16)	0.65559(10)	0.0320(3)
C12	0.6758(2)	0.36272(17)	0.64581(10)	0.0324(3)
C13	0.4514(3)	0.2248(2)	0.73161(12)	0.0503(5)
H13A	0.3223	0.233	0.7326	0.075
H13B	0.4819	0.2394	0.7806	0.075
H13C	0.5161	0.1387	0.7307	0.075
C14	0.8184(3)	0.3084(2)	0.70966(12)	0.0512(5)
H14A	0.9368	0.2926	0.6826	0.077
H14B	0.7996	0.2278	0.7483	0.077
H14C	0.8109	0.3697	0.7394	0.077
C15	0.6980(3)	0.22660(17)	0.50246(10)	0.0390(4)
C16	0.5909(4)	0.1380(2)	0.52868(14)	0.0566(5)
H16	0.4718	0.1614	0.511	0.068
C17	0.6631(5)	0.0131(2)	0.58194(17)	0.0797(9)
H17	0.5917	-0.0471	0.6003	0.096

C18	0.8393(6)	-0.0211(3)	0.60723(16)	0.0879(11)
H18	0.887	-0.1045	0.6426	0.105
C19	0.9455(4)	0.0666(3)	0.58079(16)	0.0788(9)
H19	1.065	0.0425	0.5981	0.095
C20	0.8749(3)	0.1920(2)	0.52803(13)	0.0534(5)
H20	0.9468	0.2519	0.5102	0.064
N1	0.48360(19)	0.35337(13)	-0.02809(9)	0.0315(3)
N2	0.37843(18)	0.41788(13)	0.09918(8)	0.0297(3)
N3	0.74532(19)	0.40224(13)	0.04855(9)	0.0327(3)
H3D	0.8273	0.4036	0.0055	0.039
H3E	0.7735	0.4482	0.078	0.039
N4	0.40505(18)	0.38030(13)	0.59038(8)	0.0292(3)
N5	0.69352(17)	0.44805(14)	0.57395(8)	0.0297(3)
N6	0.62468(19)	0.35769(13)	0.44895(8)	0.0323(3)
H6D	0.5442	0.353	0.4158	0.039
H6E	0.7171	0.3838	0.4154	0.039
O1	0.5557(2)	0.32879(14)	-0.09997(9)	0.0489(3)
H1	0.5986	0.3893	-0.1293	0.073
O2	0.33480(19)	0.46740(13)	0.16241(7)	0.0419(3)
O4	0.24427(17)	0.35197(14)	0.58888(8)	0.0414(3)
H4	0.1997	0.3914	0.5429	0.062
O5	0.84206(16)	0.49390(14)	0.55285(8)	0.0437(3)
Co1	0.5	0.5	0	0.02447(8)
Co2	0.5	0.5	0.5	0.02477(8)
O3	0.3774(2)	0.32761(17)	0.33761(10)	0.0579(4)
H3V	0.388(4)	0.363(3)	0.2857(11)	0.087
H3W	0.268(3)	0.340(3)	0.3537(18)	0.087
O6	0.9584(3)	0.41464(19)	0.35057(11)	0.0631(4)
H6V	0.918(5)	0.460(3)	0.3024(13)	0.095
H6W	0.980(5)	0.470(3)	0.3680(19)	0.095
N7	0.9130(2)	0.60029(19)	0.13456(11)	0.0496(4)
O7	0.9446(2)	0.5880(2)	0.06372(11)	0.0659(5)
O8	0.9435(3)	0.6895(2)	0.15126(14)	0.0838(6)
O9	0.8451(3)	0.5160(2)	0.18745(14)	0.0946(7)

Tableau 3. Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique de complexe[Cu $(Thy)_2(en)$ $(H_2O)].2H_2O$

Atome	***x***	***y***	***z***	U_{eqv}
C1	0.1942(4)	0.4837(2)	0.09659(14)	0.0326(5)
C2	0.3256(4)	0.7090(2)	0.02359(15)	0.0344(5)
C3	0.4865(4)	0.6912(2)	0.08057(15)	0.0359(5)
C4	0.4826(4)	0.5734(2)	0.13963(15)	0.0373(5)
H4	0.5878	0.5617	0.1778	0.045
C5	0.6461(5)	0.8005(3)	0.07075(19)	0.0494(6)
H5A	0.7259	0.7833	0.1201	0.074
H5B	0.5649	0.8955	0.0688	0.074
H5C	0.7522	0.7945	0.0169	0.074
C6	0.3481(5)	0.4826(3)	0.39655(15)	0.0405(6)
C7	0.0774(4)	0.6794(3)	0.43915(15)	0.0387(5)
C8	-0.0323(4)	0.6633(3)	0.37026(17)	0.0415(6)
C9	0.0587(4)	0.5610(3)	0.32061(16)	0.0413(6)
H9	-0.0138	0.5506	0.2741	0.05

C10	-0.2376(5)	0.7581(4)	0.3549(2)	0.0670(9)
H10A	-0.1973	0.8526	0.3278	0.101
H10B	-0.3363	0.7662	0.4103	0.101
H10C	-0.3135	0.7174	0.3164	0.101
C11	0.2727(6)	0.0317(3)	0.32777(18)	0.0561(7)
H11A	0.113	0.0308	0.3263	0.067
H11B	0.3186	-0.0503	0.3692	0.067
C12	0.4033(6)	0.0209(3)	0.24025(19)	0.0606(8)
H12A	0.5636	0.0043	0.2434	0.073
H12B	0.3611	-0.0594	0.2159	0.073
N1	0.3441(3)	0.46964(19)	0.15016(12)	0.0327(4)
N2	0.1948(3)	0.6001(2)	0.03402(12)	0.0353(4)
N3	0.2450(3)	0.4709(2)	0.33082(12)	0.0375(4)
N4	0.2598(4)	0.5856(2)	0.44906(13)	0.0403(5)
N5	0.3121(4)	0.1650(2)	0.35515(13)	0.0411(5)
N6	0.3558(4)	0.1562(2)	0.18495(13)	0.0404(5)
O1	0.0541(3)	0.39630(19)	0.10235(11)	0.0454(4)
O2	0.2990(3)	0.81407(19)	-0.03125(12)	0.0510(5)
O3	0.5208(4)	0.4064(2)	0.41049(13)	0.0625(6)
O4	0.0184(3)	0.7718(2)	0.48885(13)	0.0562(5)
O5	0.7331(3)	0.2957(2)	0.24987(13)	0.0570(5)
Cu1	0.33653(5)	0.31863(3)	0.253411(16)	0.03248(11)
H2N	0.106(4)	0.6066(19)	-0.0002(14)	0.039
H4N	0.340(3)	0.602(2)	0.4810(15)	0.039
H5M	0.432(3)	0.154(3)	0.3739(16)	0.039
H5N	0.210(3)	0.189(2)	0.3934(14)	0.039
H6M	0.234(3)	0.167(3)	0.1720(16)	0.039
H6N	0.452(4)	0.158(3)	0.1406(13)	0.039
H5O	0.791(4)	0.311(3)	0.3013(14)	0.049
H5P	0.853(4)	0.328(3)	0.2002(14)	0.049
O6	0.7218(5)	0.0677(3)	0.4402(2)	0.1003(10)
H6O	0.817(8)	0.131(4)	0.464(3)	0.15
H6P	0.817(8)	-0.027(3)	0.458(3)	0.15
O7	0.0198(6)	0.0145(4)	0.1181(3)	0.1146(12)
H7O	-0.092(8)	0.090(5)	0.086(3)	0.172
H7P	-0.070(9)	0.050(6)	0.179(2)	0.172

Tableau 4. Paramètres de déplacement anisotropique de complexe

$[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]\ NO_3.H_2$

Atome	***U11***	***U22***	***U33***	***U23***	***U13***	***U12***
C1	0.0459(13)	0.0249(9)	0.0356(11)	0.0009(8)	0.0125(10)	-0.0010(8)
C2	0.0309(11)	0.0352(10)	0.0352(11)	-0.0054(8)	0.0102(9)	-0.0076(8)
C3	0.092(2)	0.0280(11)	0.0632(17)	-0.0006(10)	0.0088(15)	0.0068(12)
C4	0.0459(14)	0.0494(13)	0.0513(14)	-0.0157(11)	0.0068(11)	-0.0162(11)
C5	0.0318(11)	0.0338(10)	0.0270(10)	-0.0001(8)	0.0077(8)	-0.0030(8)
C6	0.0303(12)	0.0425(11)	0.0443(12)	0.0079(9)	0.0030(9)	0.0019(9)
C7	0.0303(12)	0.0506(13)	0.0504(14)	-0.0001(10)	0.0031(10)	-0.0092(10)
C8	0.0492(14)	0.0369(11)	0.0419(12)	0.0012(9)	0.0127(11)	-0.0106(10)
C9	0.0459(14)	0.0439(12)	0.0423(13)	0.0143(10)	0.0018(11)	0.0017(10)
C10	0.0306(12)	0.0456(12)	0.0371(11)	0.0088(9)	-0.0018(9)	-0.0047(9)
N1	0.0301(9)	0.0273(8)	0.0311(9)	0.0050(6)	0.0056(7)	0.0039(7)
N2	0.0268(9)	0.0334(8)	0.0305(9)	0.0006(7)	0.0033(7)	-0.0019(7)
N3	0.0283(9)	0.0310(8)	0.0355(9)	0.0009(7)	0.0067(7)	-0.0004(7)
O1	0.0447(9)	0.0396(8)	0.0429(9)	0.0048(7)	-0.0042(7)	0.0132(7)
O2	0.0313(8)	0.0502(9)	0.0442(9)	-0.0013(7)	-0.0068(7)	0.0078(7)
Co1	0.0250(2)	0.02247(16)	0.02780(19)	0.00139(13)	0.00164(15)	0.00048(14)
Br1	0.0851(2)	0.04749(14)	0.07163(19)	0.00560(12)	0.01884(15)	-0.02699(14)
C11	0.0345(12)	0.0262(9)	0.0397(11)	-0.0033(8)	-0.0089(9)	0.0005(8)
C12	0.0390(12)	0.0249(9)	0.0389(11)	0.0053(8)	-0.0082(9)	-0.0070(8)
C13	0.0574(16)	0.0332(11)	0.0671(16)	-0.0097(11)	-0.0069(13)	0.0127(11)
C14	0.0766(19)	0.0345(11)	0.0589(16)	0.0153(11)	-0.0066(14)	-0.0150(12)
C15	0.0306(11)	0.0268(9)	0.0303(10)	0.0007(7)	-0.0038(8)	-0.0015(8)
C16	0.0333(11)	0.0324(10)	0.0381(11)	-0.0056(8)	0.0051(9)	-0.0026(8)
C17	0.0364(12)	0.0393(11)	0.0418(12)	0.0027(9)	0.0028(10)	-0.0063(9)
C18	0.0396(12)	0.0266(9)	0.0390(11)	0.0006(8)	-0.0093(10)	-0.0038(8)
C19	0.0417(13)	0.0347(10)	0.0330(11)	-0.0078(8)	-0.0030(9)	0.0045(9)
C20	0.0349(12)	0.0382(10)	0.0280(10)	-0.0006(8)	0.0031(9)	-0.0005(9)
N4	0.0300(9)	0.0320(8)	0.0319(9)	-0.0028(7)	0.0045(7)	-0.0004(7)
N5	0.0339(10)	0.0300(8)	0.0313(9)	0.0053(7)	0.0038(7)	-0.0072(7)
N6	0.0312(10)	0.0278(8)	0.0324(9)	0.0004(7)	0.0023(7)	-0.0027(7)
O4	0.0567(11)	0.0476(9)	0.0533(10)	-0.0030(8)	0.0279(9)	0.0014(8)
O5	0.0591(11)	0.0478(9)	0.0379(8)	0.0063(7)	0.0228(8)	-0.0089(7)
Co2	0.0285(2)	0.02074(16)	0.02703(19)	0.00151(13)	0.00505(15)	-0.00289(14)
Br2	0.06889(18)	0.02810(11)	0.05972(16)	0.00281(10)	-0.00707(13)	-0.00835(10)
O3	0.0953(19)	0.120(2)	0.0483(11)	0.0195(12)	0.0196(11)	0.0553(15)
N7	0.0365(10)	0.0397(10)	0.0365(10)	-0.0003(8)	0.0093(8)	-0.0003(8)
O6	0.0521(11)	0.0494(9)	0.0688(12)	0.0179(8)	0.0027(9)	0.0080(8)
O7	0.0567(11)	0.0623(11)	0.0510(10)	-0.0171(8)	-0.0090(9)	-0.0025(9)
O8	0.0630(11)	0.0380(8)	0.0468(9)	-0.0038(7)	-0.0046(8)	-0.0009(7)

Tableau 5. Paramètres de déplacement anisotropique de complexe

$[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]\ NO_3.2H_2O$

Atome	***U11***	***U22***	***U33***	***U23***	***U13***	***U12***
C1	0.0355(8)	0.0246(7)	0.0465(9)	-0.0099(7)	-0.0109(7)	-0.0070(6)
C2	0.0296(8)	0.0297(8)	0.0399(9)	-0.0037(6)	-0.0061(6)	-0.0078(6)
C3	0.0727(15)	0.0341(10)	0.0763(15)	-0.0200(10)	-0.0087(12)	-0.0212(10)
C4	0.0520(12)	0.0492(11)	0.0549(12)	-0.0042(9)	0.0037(9)	-0.0245(9)
C5	0.0289(8)	0.0335(9)	0.0638(12)	0.0052(8)	-0.0181(8)	-0.0061(7)
C6	0.0556(14)	0.0348(11)	0.158(3)	-0.0294(15)	-0.0438(17)	0.0047(10)
C7	0.082(3)	0.0322(14)	0.307(8)	-0.007(3)	-0.093(4)	-0.0023(14)
C8	0.076(3)	0.076(3)	0.335(9)	0.109(4)	-0.095(4)	-0.038(2)
C9	0.0558(18)	0.160(4)	0.139(3)	0.106(3)	-0.038(2)	-0.034(2)
C10	0.0393(12)	0.098(2)	0.0644(15)	0.0310(14)	-0.0173(10)	-0.0108(12)
C11	0.0331(8)	0.0328(8)	0.0288(7)	-0.0087(6)	0.0020(6)	-0.0081(6)
C12	0.0293(8)	0.0385(8)	0.0283(7)	-0.0099(6)	-0.0030(6)	-0.0062(6)
C13	0.0561(12)	0.0531(11)	0.0358(9)	0.0000(8)	0.0016(8)	-0.0220(9)
C14	0.0437(11)	0.0674(13)	0.0361(9)	-0.0055(9)	-0.0128(8)	-0.0109(9)
C15	0.0503(10)	0.0328(8)	0.0307(8)	-0.0116(7)	0.0034(7)	-0.0046(7)
C16	0.0755(15)	0.0417(11)	0.0557(12)	-0.0178(9)	0.0102(11)	-0.0214(10)
C17	0.128(3)	0.0415(12)	0.0643(15)	-0.0152(11)	0.0265(17)	-0.0267(15)
C18	0.136(3)	0.0467(14)	0.0464(13)	-0.0012(11)	0.0075(16)	0.0125(17)
C19	0.087(2)	0.0671(17)	0.0522(13)	-0.0107(12)	-0.0141(13)	0.0263(15)
C20	0.0523(12)	0.0513(12)	0.0446(10)	-0.0131(9)	-0.0048(9)	0.0062(9)
N1	0.0351(7)	0.0271(6)	0.0345(7)	-0.0133(5)	-0.0063(5)	-0.0044(5)
N2	0.0288(6)	0.0290(6)	0.0289(6)	-0.0065(5)	-0.0033(5)	-0.0050(5)
N3	0.0296(7)	0.0276(6)	0.0391(7)	-0.0073(5)	-0.0071(5)	-0.0054(5)
N4	0.0248(6)	0.0339(7)	0.0301(6)	-0.0092(5)	0.0026(5)	-0.0113(5)
N5	0.0224(6)	0.0391(7)	0.0285(6)	-0.0108(5)	-0.0019(5)	-0.0082(5)
N6	0.0328(7)	0.0340(7)	0.0289(6)	-0.0096(5)	0.0011(5)	-0.0075(5)
O1	0.0708(10)	0.0441(7)	0.0412(7)	-0.0261(6)	0.0049(6)	-0.0164(7)
O2	0.0501(8)	0.0434(7)	0.0322(6)	-0.0152(5)	0.0051(5)	-0.0098(6)
O4	0.0321(6)	0.0548(8)	0.0402(7)	-0.0077(6)	0.0003(5)	-0.0244(6)
O5	0.0268(6)	0.0660(9)	0.0400(7)	-0.0086(6)	-0.0031(5)	-0.0228(6)
Co1	0.02662(15)	0.02074(14)	0.02639(14)	-0.00788(10)	-0.00379(10)	-0.00440(10)
Co2	0.02018(14)	0.02974(15)	0.02413(14)	-0.00669(11)	-0.00012(10)	-0.00801(10)
O3	0.0643(10)	0.0679(10)	0.0433(8)	-0.0170(7)	-0.0074(7)	-0.0171(8)
O6	0.0724(11)	0.0724(12)	0.0541(9)	-0.0246(8)	0.0166(8)	-0.0351(9)
N7	0.0366(8)	0.0637(11)	0.0530(10)	-0.0264(9)	-0.0059(7)	-0.0072(8)
O7	0.0456(8)	0.1067(14)	0.0631(10)	-0.0488(10)	0.0014(7)	-0.0215(9)
O8	0.0792(13)	0.0892(14)	0.1097(16)	-0.0645(13)	-0.0211(11)	-0.0149(11)
O9	0.0740(13)	0.1146(18)	0.0810(14)	0.0011(12)	-0.0009(11)	-0.0394(13)

Tableau 6. Paramètres de déplacement anisotropique de complexe

$[Cu\ (Thy)_2(en)\ (H_2O)].2H_2O$

Atome	*U11*	*U22*	*U33*	*U23*	*U13*	*U12*
C1	0.0394(12)	0.0345(11)	0.0251(10)	-0.0031(9)	-0.0085(9)	-0.0043(9)
C2	0.0379(12)	0.0323(11)	0.0306(11)	-0.0033(9)	-0.0017(9)	-0.0012(9)
C3	0.0385(13)	0.0346(12)	0.0358(12)	-0.0082(10)	-0.0055(9)	-0.0053(10)
C4	0.0419(13)	0.0370(12)	0.0368(12)	-0.0075(10)	-0.0147(10)	-0.0031(10)
C5	0.0549(16)	0.0434(14)	0.0537(16)	-0.0050(12)	-0.0119(12)	-0.0169(12)
C6	0.0572(16)	0.0357(12)	0.0331(12)	-0.0103(10)	-0.0186(11)	0.0015(11)
C7	0.0428(13)	0.0377(12)	0.0354(12)	-0.0091(10)	0.0016(10)	-0.0093(10)
C8	0.0421(14)	0.0406(13)	0.0436(14)	-0.0100(11)	-0.0092(11)	-0.0027(11)
C9	0.0501(15)	0.0403(13)	0.0372(12)	-0.0069(10)	-0.0186(11)	0.0002(11)
C10	0.0566(19)	0.063(2)	0.087(2)	-0.0303(18)	-0.0244(17)	0.0154(15)
C11	0.086(2)	0.0361(14)	0.0449(15)	0.0007(12)	-0.0074(14)	-0.0144(14)
C12	0.100(3)	0.0348(14)	0.0447(16)	-0.0046(12)	-0.0101(15)	-0.0034(15)
N1	0.0424(11)	0.0305(9)	0.0286(9)	-0.0015(7)	-0.0147(8)	-0.0067(8)
N2	0.0395(11)	0.0377(10)	0.0309(10)	0.0011(8)	-0.0145(8)	-0.0058(8)
N3	0.0520(12)	0.0334(10)	0.0312(10)	-0.0088(8)	-0.0178(9)	0.0020(9)
N4	0.0555(13)	0.0405(11)	0.0307(10)	-0.0141(9)	-0.0160(9)	-0.0026(10)
N5	0.0520(13)	0.0414(12)	0.0274(10)	-0.0042(9)	-0.0024(9)	-0.0016(10)
N6	0.0573(14)	0.0371(11)	0.0279(10)	-0.0053(8)	-0.0088(9)	-0.0050(10)
O1	0.0541(11)	0.0489(10)	0.0387(9)	0.0085(8)	-0.0221(8)	-0.0223(9)
O2	0.0574(12)	0.0401(10)	0.0525(11)	0.0133(8)	-0.0149(9)	-0.0079(8)
O3	0.0782(15)	0.0606(12)	0.0611(13)	-0.0323(11)	-0.0458(11)	0.0259(11)
O4	0.0565(12)	0.0596(12)	0.0563(12)	-0.0322(10)	-0.0025(9)	-0.0011(10)
O5	0.0524(12)	0.0715(14)	0.0468(11)	-0.0038(10)	-0.0066(9)	-0.0122(10)
Cu1	0.04491(19)	0.02917(16)	0.02552(15	-0.00425(10	-0.01189(11	-0.00232(11)
O6	0.105(2)	0.0842(19)	0.132(3)	-0.0438(19)	-0.060(2)	0.0082(16)
O7	0.112(3)	0.096(2)	0.147(3)	0.018(2)	-0.070(2)	-0.0235(19)

Tableau 7. Liaisons hydrogène pour le complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]$

$NO_3.H_2O$ à 296 K (Å et deg.)

D-H…A	**d(D-H)**	**d(H…A)**	**d(D…A)**	**<(DHA)**
O1-H1…O2	0.82	1.7	2.490(2)	162.4
N3-H3M…O3	0.892(16)	2.074(19)	2.906(3)	155(2)
N3-H3N…O8	0.883(16)	1.965(17)	2.831(2)	166(3)
O4-H4…O5	0.82	1.73	2.513(2)	159.9
N6-H6N…O2	0.892(15)	2.58(2)	3.351(2)	146(2)
N6-H6M…O7	0.857(15)	2.194(16)	3.006(2)	158(2)
O3-H3V…O6	0.840(18)	2.27(3)	2.970(3)	141(4)

Tableau 8. Liaisons hydrogène pour le complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]\ NO_3.2H_2O$ à 296 K (Å et deg.)

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
N3-H3D…O7	0.9	1.98	2.851(2)	161.9
N3-H3E…O9	0.9	2.38	3.258(3)	164
N6-H6D…O3	0.9	2.07	2.967(2)	174.6
N6-H6E…O6	0.9	2.08	2.968(2)	170.2
O1-H1…O2	0.82	1.71	2.499(2)	161.1
O4-H4…O5	0.82	1.71	2.4938(18)	159.8
O3-H3V…O2	0.842(17)	2.059(19)	2.876(2)	163(3)
O3-H3W…O6	0.832(17)	2.28(2)	3.075(3)	160(3)
O6-H6V…O9	0.851(17)	1.938(19)	2.765(3)	163(3)
O6-H6W…O5	0.825(17)	2.21(2)	2.923(2)	145(3)

Tableau 9. Liaisons hydrogène pour le complexe $[Cu\ (Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$ à 296 K (Å et deg.)

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
N2-H2N…O1	0.83(2)	2.05(2)	2.861(2)	167(3)
N4-H4N…O3	0.81(2)	2.04(2)	2.819(3)	160(3)
N5-H5M…O6	0.833(16)	2.244(18)	3.055(4)	165(2)
N5-H5N…O4	0.828(16)	2.171(17)	2.988(3)	169(2)
N6-H6M…O7	0.807(16)	2.42(2)	3.028(4)	133(2)
N6-H6N…O2	0.831(16)	2.103(17)	2.929(3)	173(2)
O5-H5O…O3	0.985(18)	2.37(3)	2.925(3)	114.6(19)
O5-H5P…O1	1.014(18)	1.887(19)	2.898(3)	175(2)
O6-H6O…O4	1.04(2)	1.78(2)	2.821(3)	175(4)
O6-H6P…O4	1.05(2)	2.20(2)	3.241(4)	177(4)
O7-H7O…O2	1.07(2)	1.76(2)	2.818(4)	169(5)

ARTICLES

Journal of Molecular Structure 1131 (2017) 266–274

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

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

Synthesis, spectroscopy, crystal structure and DFT studies of cobalt(III) complexes featuring dimethylglyoximate and aniline or *p*-bromoaniline ligands

O. Berradj [a], A. Adkhis [a, *], H. Bougherra [a], G. Bruno [b], F. Michaud [c]

[a] Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux, Université M. Mammeri, Tizi Ouzou, Algeria
[b] Département des Sciences Chimiques Viale F. Stagno D'Alcontres, 31 98166 Messina (Vill. S. Agata), Italy
[c] Université de Brest, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 8 September 2016
Received in revised form
19 October 2016
Accepted 20 November 2016
Available online 21 November 2016

Keywords:
Dimethylglyoxime
Cobalt complexes
IR and UV–Visible studies
DFT calculations
Crystal structure

ABSTRACT

Two new cobalt(III) compounds $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3\cdot 2H_2O$ (**I**) and $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3\cdot H_2O$ (**II**), where Hdmg is the dimethylglyoximate monoanion, Ani is aniline and Ani-Br is *p*-bromoaniline, were synthesized and characterized using spectroscopic techniques including IR, UV–Visible, and X-ray diffraction. In the octahedral Co(III) complexes, the two dimethylglyoximato ions are coordinated to a cobalt atom in a planar configuration and are connected by intramolecular O–H···O hydrogen-bonding. The nitrogen atoms of the two aniline ligands occupy the apical sites. A Density Functional Theory approach has been successfully used for the investigation of the nature of solid state interactions and determination of the whole molecular packing. It was found that the computational data are in good agreement with the experimental results.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Cobaloxime complexes are of interest from both chemical and biological point of view [1]. Because of similarities in structures and chemical behaviours, they are considered as vitamin B_{12} model compounds [2,3]. During the last decades a few ionic mononuclear *trans*-octahedral Co(III) complexes with the formula $[Co(Hdmg)_2A_2]X$, where Hdmg is dimethylglyoximate monoanion, A a neutral organic ligand, and X a counter-anion (Cl^-, Br^-,I^-, NO_3^-, BF_4^- …), have been studied. In the octahedral coordination sphere of the central cobalt atom, four coordination sites in the equatorial positions are occupied by nitrogen atoms of two dimethylglyoximate monoanions, and the other two sites are occupied by atoms of monodentate neutral ligands [4,5]. In these *trans*-octahedral complexes, the oxygen atoms of two dimethylglyoximates are connected by intramolecular O–H···O hydrogen bonding leading to a stable pseudo-macrocyclic system. Previous investigations on aniline-containing *trans*-dioximato complexes were reported in a few publications [6–8] and the crystal structures of this type of cobaloxime featuring various counter-anions such as $[BF_4]^-$ and $[ZrF_6]^{2-}$ have been described [7,8].

In this work, we report the synthesis and spectroscopic characterization by IR, UV–visible and X-ray diffraction analysis, of two Co(III) coordination compounds, namely $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3\cdot 2H_2O$ (**I**) and $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3\cdot H_2O$ (**II**). *Ab initio* and DFT calculations on compounds **I** and **II** and in model systems were performed in order to understand the role of intra- and intermolecular interactions: hydrogen bonding (HB), halogen bonding (XB), and C–H … π interactions, in determining the whole molecular packing and their influence on the molecular geometries and in the unusual systematic presence of more than one complex in asymmetric units.

2. Experimental

2.1. Materials and physical measurements

Dimethylglyoxime (H_2dmg), aniline and *p*-bromoaniline were purchased from commercial sources and used as received. Other chemical reagents of reagent grade, were used without purification.

* Corresponding author.
E-mail address: aadkhis@ummto.dz (A. Adkhis).

http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.11.058
0022-2860/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

2.2. Synthesis of [Co(Hdmg)$_2$(Ani)$_2$]NO$_3$·2H$_2$O (**I**)

A solution of dimethylglyoxime (0.46 g, 4 mmol) in hot ethanol (50 ml) was continuously added to a stirred solution of Co(NO$_3$)$_2$·6H$_2$O (0.58 g, 2 mmol) in water (10 ml). Aniline (0.35 ml, 4 mmol) was then added in the reaction vessel. The resulting mixture was oxidized with oxygen from air during 1 h. A dark brown precipitate was obtained, which was first filtered and then kept for evaporation at room temperature. Dark brown crystals were formed after a few weeks.

Yield: 11.5%; Elemental analysis for $C_{20}H_{32}CoN_7O_9$; % calc: C: 41.88, H: 5.58, N: 17.10; % found: C: 42.85, H: 6.13, N: 20.02; MW: 573.46.

2.3. Synthesis of [Co(Hdmg)$_2$(Ani-Br)$_2$]NO$_3$·H$_2$O (**II**)

The complex (**II**) was prepared following the same method as described above for complex **I**, but using *p*-bromoaniline (0.7 g, 4 mmol) instead of aniline.

Yield: 46.4%; Elemental analysis for $C_{20}H_{28}Br_2CoN_7O_8$; % calc: C: 33.66, H: 3.93, N: 13.75; % found: C: 32.97, H: 3.94, N: 13.75; MW: 713.

2.4. X-ray crystallography

Experimental details of the X-ray analyses for [Co(Hdmg)$_2$(Ani)$_2$]NO$_3$·2H$_2$O (**I**) and [Co(Hdmg)$_2$(Ani-Br)$_2$]NO$_3$·H$_2$O (**II**) complexes are provided in Table 1. Diffraction data are collected on a Xcalibur Sapphire 2 diffractometer equipped with a nitrogen jet stream low-temperature system. The X-ray source was graphite monochromated Mo-$K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) from a sealed tube. Lattice parameters were obtained by least-squares fit to the optimized setting angles of the entire set of collected reflections. No temperature drift was observed during the data collections. Data were reduced by using Crysalis software [9] with applying numerical absorption corrections. The structures were solved by charge flipping methods using the Superflip program [10]. Refinements were carried out by full-matrix least-squares on F^2 using the SHELXL-14 program [11] on the complete set of reflections.

2.5. Theoretical calculations

All DFT calculations were performed by using the GAUSSIAN 03 program package [12] on i7 processor personal computer. Geometry optimizations were carried out at the DFT level. The effect of electron correlation on the molecular geometry was taken into account by using Becke's three-parameter hybrid, and the gradient corrected Lee–Yang–Parr correlational functional (B3LYP) [13] employing the quasi-relativistic effective core potential (RECP) SDD and valence basis sets recommended by Stuttgart group [14]. B3LYP and several other functionals such as CAM-B3LYP [15], HSE1PBE [16], PBEPBE [17] and HCTH [18] were used in conjunction with the standard basis sets {(6-31 + G(d,p))} in order to test their ability to reproduce the experimental X-ray data.

Energy interaction calculations, as single point energy (SPE), for cationic/anionic couple was computed, starting from the crystal structures data of **II**, varying the appropriate distance (N–O···Br) from 2 Å to ∞. Infinite energy was set equal to the sum of the energies of the two individual groups; this energy was taken as zero. Gas phase minimum molecular geometries as well as those of the reduced model for both compounds was also optimized at various level using several basis sets. All the tested functionals reproduced well the X-ray molecular geometries. Among those, HSE1PBE seemed to be the best in simulating X-ray structural parameters in conjunction with {(6-31 + G(d,p))} basis sets.

Table 1
Crystal data and structure refinement for complexes **I** and **II**.

	I	II
Empirical formula	C_{20} H_{32}Co N_7 O_9	C_{20} $H_{28}Br_2$ Co N_7 O_8
Formula weight	573.46	713.24
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1
a(Å)	7.60990(10)	8.6463(3)
b(Å)	11.1769(2)	11.5149(4)
c(Å)	16.9273(3)	13.5027(5)
α(°)	70.954(2)	92.426(3)
β(°)	83.185(2)	97.902(3)
γ(°)	74.309(2)	90.552(3)
V(Å3)	1309.49(4)	1330.23(8)
Z	2	2
Dcalc(g cm3)	1.454	1.781
l (mm-1)	0.716	3.707
F(000)	600	716
Crystal size (mm)	0.54 x 0.31 x 0.22	0.20 x 0.09 x 0.04
h range (°)	2.96 to 28.28	2.94 to 30.51
Limiting indices	−10<=h<=9	−12<=h<=12
	−14<=k<=14	−13<=k<=16
	−22<=l<=22	−19<=l<=17
Goodness-of-fit (GOF) on F^2	1.077	0.836
Final R indices [I >2sigma(I)]	$R_1 = 0.0349$	$R_1 = 0.0302$
	$wR_2 = 0.0980$	$wR_2 = 0.0653$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0426$	$R_1 = 0.0608$
	$wR_2 = 0.1015$	$wR_2 = 0.0690$
Largest diff. peak and hole (e Å^{-3})	0.530 and −0.382	0.602 and −0.515

3. Results and discussion

3.1. X-ray structures description

The **ORTEP** drawings with the atomic numbering scheme for **II** is given in Fig. 1. The asymmetric unit contains two half-cation complexes, a nitrate ion and one water molecule of crystallization, both nitrate and water are interacting with each other and with the cation complex *via* several strong hydrogen bonds (HB), halogen bond (XB), and a C–H … π interactions to stabilize the whole molecular packing. All these interactions are depicted in Fig. 2 and discussed together with several theoretical calculations.

Structural parameters of [Co(Hdmg)$_2$(Ani-Br)$_2$]NO$_3$·H$_2$O (**II**) are in good agreement with some similar compounds in which the only difference with the compound **II** is the nature of the counter-anion and the presence of *p*-bromine substituent on the aniline ligand [19–21]. The Co1–N1 and Co1–N2 equatorial bond distances range from 1.884(1) Å to 1.901(1) Å; in all similar compounds the Co–N bond lengths are well within three times the estimated standard deviations (e.s.d.'s.) [22–25]. The equatorial bond angles N1–Co1–N2' of 81.60(7)° together with the complementary 98.40(7)° of (N1–Co–N2) are also in total agreement with parent compounds.

Little differences are observed in the axial Co–N bond distances inside two cationic complexes in the cell, the Co1–N3 and Co2–N6 bond distances in **II** are 2.009(2) Å and 2.016(1) Å [average 2.012 Å]. In all parent compounds these values are ranging from 1.997 Å [20] to 2.023 Å [26]; whereas the N–Co–N' bond angle is fixed to 180° due to symmetry requirement. The same inversion center on metal atom set two aniline ligands *trans* to each other with respect to the N–Co–N' axis, large deviations from the eclipsed form are present in *trans*-bis(*p*-aminotoluene)-bis(dimethylglyoximato)cobalt(III) and in *cis*-bis(*p*-

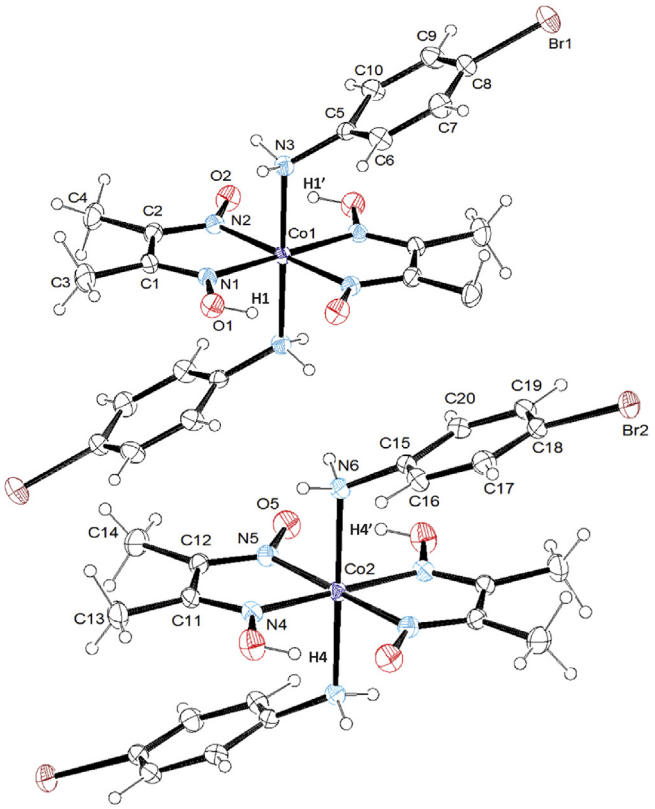


Fig. 1. ORTEP drawing (thermal ellipsoid; 40% probability) for compound **II** with the non-hydrogen atoms numbering scheme. Unlabeled atoms are related to label atoms by the symmetry code $-x, -y, -z$.

aminotoluene)-bis(dimethylglyoximato)cobalt(III) diperchlorate hemi-hydrates [20]. Here, a small deviation in Co–N axial length and C5–N3 bond distances is observed. The effect of electron-donating *ortho* methyl groups seems to be the lengthening of the C5–N3 bond, in **II** it is 1.445(2) Å, while the corresponding cited bond distance is 1.447 Å. Unfortunately we can't rationalize these parameters due to the lack of additional structures with substituents on the phenyl fragment.

The O···O separations of 2.513(2) Å and 2.490(2) Å in **II** are in full agreement with all cited parent compounds containing mono-deprotonated glyoximate ligands. However, the difference requires a few comments. Although H1 and H4 atoms appear in the difference Fourier maps, they were set in the ideal position for a hydroxyl group, their positioning being in accordance with the N–O bond distances, with the oxygen bonded to H showing a longer O–N bond distance. This happens for the cation complex identified with Co2, here the N4–O4 and N2–O5 bond distances of 1.354(2) Å and 1.315(2) Å, respectively, are consistent with a clear deprotonation of the O5 hydroxyl group. Both axial ligands are coordinated to metal atom as glyoximate(1-) in a centrosymmetric fashion (Fig. 3b). While in the cationic complex, identified in Co1 (Fig. 3a), the equal bond distances N1–O1 (1.342(2) Å) and N2–O2 (1.343(2) Å) are indicating the mixed presence in the complex of a synchronous double proton transfer between the equatorial glyoximate groups. Alternatively this situation can be seen as a mixture of six non-equivalent resonance formulas all present in the solid state due to low energy barrier for proton transfer, as discussed below.

The **ORTEP** drawings with the atomic numbering scheme for **I** is given in Fig. 4. Also in this case the asymmetric unit contains two half-cation complexes, a nitrate anion and two water molecules of crystallization, both nitrate and water are interacting with each other and with the cation complex *via* several strong hydrogen bonds and by a chalcogen bond (CB) (Fig. SIII).

Structural parameters in $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ (**I**) are exactly similar to those of **II** and other identical cationic complexes reported so far. Despite their different oxidation states, we observed the same structural parameters for the Co(III) cationic complexes as those reported in some parent Co(II) complexes such as bis(anilino)-bis(glyoximato)cobalt(II) trihydrate [27] and bis(-bis(dimethylglyoximato)-(*o*-aminotoluene)cobalt(II)). For this complex two very different O···O separations were reported (2.396 Å and 2.932 Å).

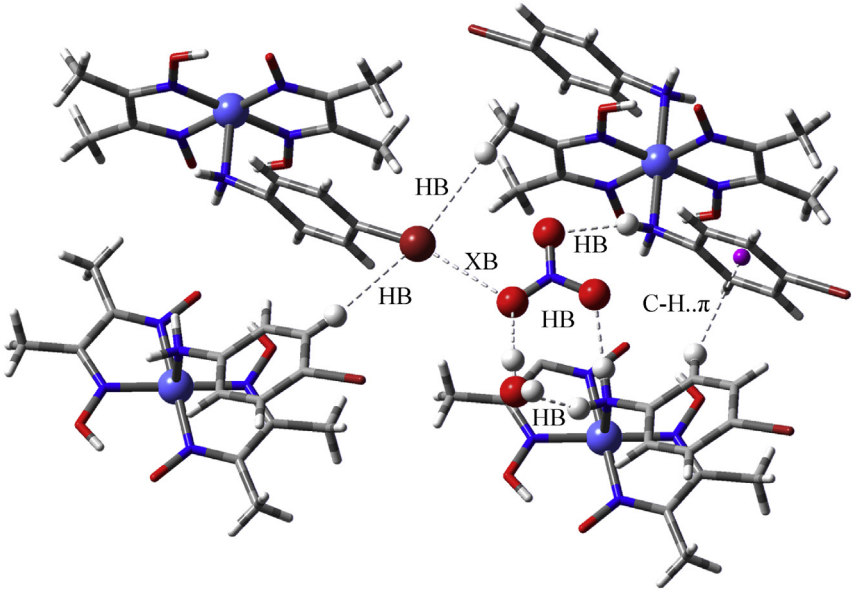


Fig. 2. Some relevant intermolecular interactions involving cation, anion and water in **II**. (HB, hydrogen bond; XB, halogen bond).

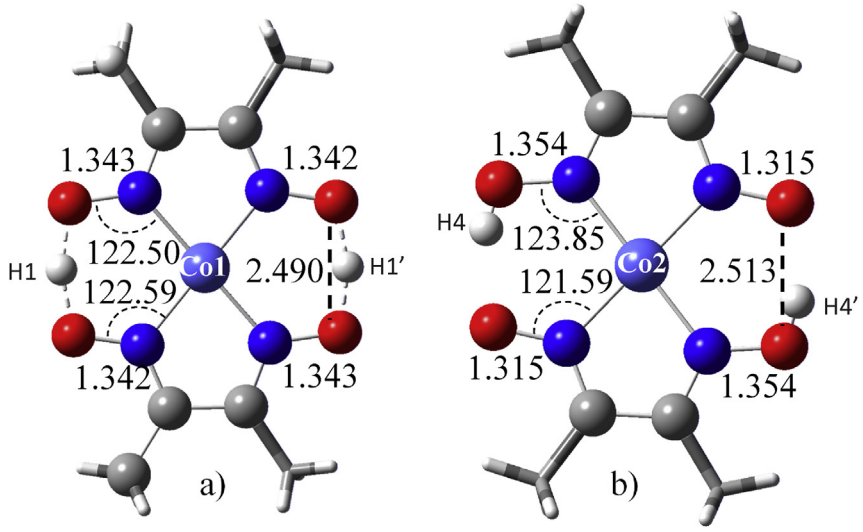


Fig. 3. Central fragment of the two independent molecules of II in the unit cell.

3.2. Computational results

Theoretical calculations were made in order to understand the nature of the solid state interactions and to determine the whole molecular packing by evaluating functionals ability to reproduce the experimental X-ray data with relatively low cost basis set.

Compounds **I** and **II** differ only by the presence of a *p*-bromine atom on the aniline ligand. As can be seen in Figs. SI and SII, their packings are totally different, nevertheless all structural parameters are identical with the small differences arising from different non-bonding interactions. As can be seen in Table 2, all used functionals reproduced correctly the experimental geometry of both compounds, however HSE1PBE provided the best results. All computed geometries were confirmed to be a minimum by the lack of imaginary frequencies in the IR computed spectra.

In line with some previous examples of the literature, we have observed, especially in compound **II**, a significant change in N–O bond distances within the dimethylglyoximate ligand, and a systematic presence of more than one complex in the asymmetric unit. In order to clarify this aspect we performed calculations of potential energy profile on a model system, which reproduced the central fragment of the complex. Thus, $Co(Hdmg)_2[NH_3]_2$ was refined with the same functionals as those used for all complexes. We again obtained an excellent agreement with the experimental X-ray parameters starting from the optimized model, whose geometry indicated the presence of two hydrogen atoms sitting in opposite dimethylglyoximate ligands. The computed energy of all isomers and the six non-independent formulas are depicted in Fig. 5.

As can be seen in Fig. 5, the energy difference between formula **I** and **II** is 2.57 kcal only, whereas the difference between **II** and **III** is 3.17 kcal. Going from one to another formulas, (**I** →**II**) the system must overcome a low transition barrier. This relative low barrier clearly explains the presence in the solid state of several structural combinations as well as the systematic presence in the asymmetric unit of more than one molecule with different N–O bonds. Formula **IV** is 22.95 kcal above the energy of **I**, computed structural parameters provide two O···O separations of 2.8179 Å and 2.8041 Å, the last one referring to the hydroxyl oxygen atoms.

Another important aspect that we wanted to investigate by calculations concerned the nature of the non-bonding interactions. Both complexes **I** and **II** are involved in some interesting intermolecular and intramolecular interactions (see Fig. 2 and Fig. SIII). Halogen bonding, has received particular attention especially in supramolecular interactions [28]. The nature of XB and the forces involved have been investigated by several research groups [29]. XB interaction is highly directional and can be rationalized by the presence of a region of positive electrostatic potential known as the σ-hole, centered along the R-X axis on the outermost portion of the halogen surface and an electronegative belt. The interaction is effective if the intermolecular halogen–nucleophile distances are shorter than the van der Waals radii and the corresponding angles are optimal. The interaction energies, distances, and angles are generally rationalized by calculations.

Starting from geometry of ion pair extracted from X-ray structures, we have computed the energy potential profile by varying the Br···O1 distance from 2.500 Å to 20 Å by using appropriate variable steps (0.1 Å near the minimum, 5 Å very far from it). We obtained an interaction energy of 15.36 kcal mol^{-1}, corresponding to a minimum at 2.900 Å, which is very close to the experimentally observed Br···O separation of 3.145 Å (see Fig. 6). This distance is lower than the sum of van der Waals radii for oxygen and bromine atoms (3.370 Å). The HOMO and LUMO (depicted in Fig. 7) of two interacting groups clearly show that the LUMO is localized on the bromine atom of cation complex, while the HOMO is localized on the oxygen atom of the anion.

The oxygen lone pair faces the bromine σ-hole, confirming the good values found for the N–O···Br and C–Br···O angles observed in the crystal structure (109.17° and 165.27°, respectively). Many research groups have reported different intervals for the range of calculated energy of halogen bonding, Resnati and co-workers [28c] reported a large range of energy values that vary between 2.40 and 48 kcal mol^{-1}.

The nitrate anions in complexes **I** and **II** are involved in several non-bonding interactions. All the oxygen atoms of the nitrate group are engaged in very strong HB, XB, and CB interactions, except O8, which forms only a weak HB bond with an H of a glyoximate methyl group located in its proximity.

In compound **I**, the three anionic N–O bond distances are quite different, the first two are 1.249 Å and 1.240 Å and the third is 1.206 Å. This considerable difference is due to the fact that the two

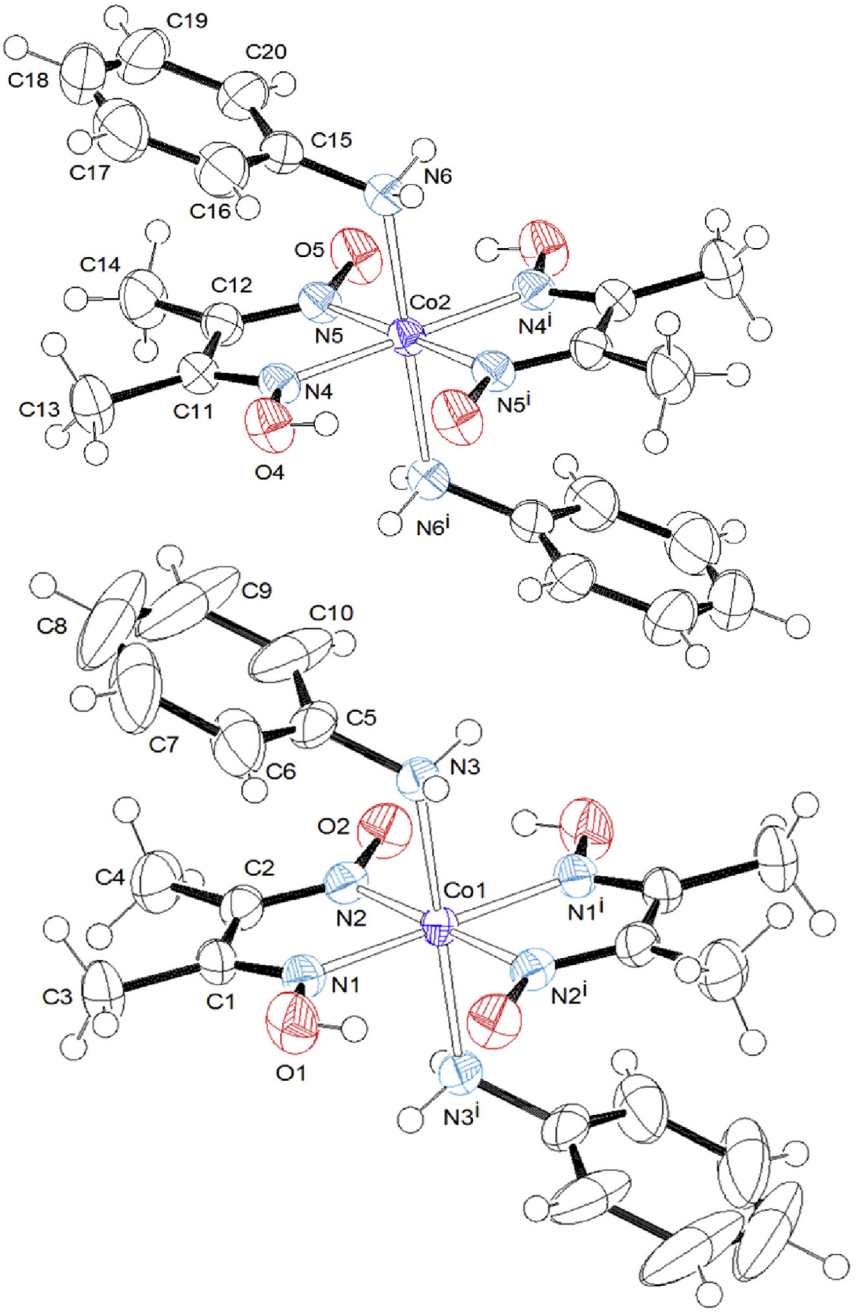


Fig. 4. ORTEP drawing (thermal ellipsoid; 40% probability) for compound **I** with the non-hydrogen atoms numbering scheme.

long distances refer to two oxygen atoms involved in very strong hydrogen bonds (O···H 1.944 Å and 1.992 Å), while O8 is involved in a very weak HB at 2.590 Å with a methyl hydrogen atom of dimethylglyoximate ligand.

Oxygen atoms labelled O6 and O9 in Fig. 8b–c of both compounds are involved in strong XB (**II**) or strong HB (**I**). As it can be seen in Fig. 8, the stronger the interaction, the longer the corresponding N–O. Experimental observations are consistent with theoretical calculations optimizing the geometry of the ionic couple: *p*-bromoanilinium/nitrate salt as depicted in Fig. 8a.

Calculations performed at several levels of complexity on this couple taken as model to explore the nature of the strong XB interaction present in **II** provide reliable indications about the significant difference of the N–O bond distances. In **I**, we observed an interaction between O7 and C1 of glyoximate fragment at 2.991 Å (well below the sum of the van der Waals radii of the two elements; 3.22 Å). Such interaction places the carbon atom C1 almost perpendicular to the plane of the nitrate group containing O7 (105.07°), which also shows two strong hydrogen bonds with NH_2 and a phenyl hydrogen atom. These two interactions are able to subtract other electron density making further anisotropic the electron cloud of the atom of oxygen. In addition to the electrostatic effect, some degree of molecular orbital (MO) overlapping between the π^b of C–N moiety and the π^* of O–N bond is also possible (see Fig. 8d). On the basis of structural parameters and the nature of MO involved, we are

Table 2
Selected computed[a] and experimental structural data for **I** and **II**.

I						
	RX	B3LYP	CAM-B3LYP	HSE1PBE	PBEPBE	HCTH
Co-N1	1.887(2)	1.9174	1.9098	1.9099	1.8986	1.9086
Co-N2	1.898(1)	1.9294	1.9008	1.9005	1.9202	1.9338
Co-N3	2.007(1)	2.0297	1.9980	1.9986	2.0266	2.0816
N1-O1	1.354(2)	1.3583	1.3476	1.3408	1.3546	1.3424
N2-O2	1.328(2)	1.3017	1.3000	1.2922	1.3117	1.2858
C1-C2	1.467(3)	1.4726	1.4743	1.4663	1.4673	1.4613
C5-N3	1.433(2)	1.4552	1.4524	1.4450	1.4521	1.4413
C8-Br1	–	–	–	–	–	–
O1···O2	2.499(2)	2.5356	2.5028	2.4977	2.4995	2.5320
N1-Co-N2	81.44(6)	81.45	81.53	81.88	81.93	81.38
N1-Co-N2′	98.56(6)	98.55	98.47	98.12	98.07	98.62
C5-N3-Co	120.32(5)	122.87	122.03	121.57	121.57	124.49
N3-Co-N3′	180	172.00	179.99	180.00	179.99	179.99
II						
	RX	B3LYP	CAM-B3LYP	HSE1PBE	PBEPBE	HCTH
Co-N1	1.889(1)	1.9180	1.9050	1.9010	1.9029	1.9094
Co-N2	1.890(1)	1.9296	1.9082	1.9096	1.9194	1.93.14
Co-N3	2.012(2)	2.0296	1.9984	1.9996	2.0305	2.0890
N1-O1	1.348(2)	1.3591	1.3487	1.3410	1.3543	1.3437
N2-O2	1.329(2)	1.3017	1.2996	1.2926	1.3125	1.2864
C1-C2	1.457(3)	1.4726	1.4744	1.4669	1.4673	1.4613
C5-N3	1.445(2)	1.4525	1.4507	1.4432	1.4486	1.4370
C8-Br1	1.899(2)	1.8921	1.8802	1.8740	1.8868	1.8760
O1···O2	2.502(2)	2.5289	2.4978	2.4913	2.4894	2.5303
N1-Co-N2	81.4(1)	81.37	81.52	81.87	81.99	81.35
N1-Co-N2′	98.5 (1)	98.50	98.48	98.13	98.00	98.65
C5-N3-Co	121.1(1)	122.73	121.60	121.60	121.62	124.36
N3-Co-N3′	180	180	180	180	180	180.00

[a] All calculations were made using SDD, LANL2DZ and 6–31 + G(d,p) basis set, reported values were obtained with the last one.

inclined to consider this N–O···C=N interaction, as a real chalcogen interaction.

To further clarify the nature of the halogen bond we have also performed another energy potential profile calculations, starting from the above mentioned optimized geometry of the ionic couple *p*-bromoanilinium/nitrate; we have performed a series of single point energies by rotating the whole nitro group by step of 5° around the C–Br axis keeping fixed the Br···O separation (2.4852 Å). As expected we found the minimum at 180° for the C–Br—O bond angle, the energy value of which is 15.76 kcal below the maximum. It must be noted that in a range of about 20° around the minimum, the variation of energy is very small (less than 1 kcal, see Fig. 9a). From the same picture, the maximum expected at 90° in correspondence of halogen electronegative belt and the negative lone pair of oxygen atom is in fact achieved near 110°, likely due to an attractive interaction between oxygen atom and *ortho* hydrogen.

From this last observation we can conclude that the halogen bond, even in non-ideal XB geometry because of all the other interactions present in the solid state, has a highly significant contribution to the whole crystal packing energy.

3.3. IR spectra

IR spectral data for the two complexes and the ligands are given in Table 3.

The IR spectra of free H_2dmg shows a broad band at 3195 cm^{-1} assigned to OH group of oxime, a medium intense band at 1447 cm^{-1} characteristic of C=N stretching vibration. In the spectra of the complexes, this υ(C=N) absorption is shifted at 1483 cm^{-1} for complex **I** and 1502 cm^{-1} for complex **II**. An intense band at 1361 cm^{-1} is due to the methyl groups of free H_2dmg, which is shifted to 1381 cm^{-1} in the complex [30]. Bands due to υ_{asNO}, υ_{sNO} and δ_{NO} are found at 1140, 1020 and 974 cm^{-1}, respectively, in accordance with values reported for H_2dmg. The IR spectrum of the complexes exhibits absorption bands with a strong intensity in the range 1240–1247 cm^{-1} (υ_{asNO}), 1094 cm^{-1} (υ_{sNO}) and at 979 cm^{-1} (δ_{NO}), which confirmed the coordination of dimethylglyoximate to the central atom [31–33]. The IR spectra of the complexes **I** and **II** contain broad bands at 3465 and 3446 cm^{-1}, respectively, indicating the presence of associated water molecules.

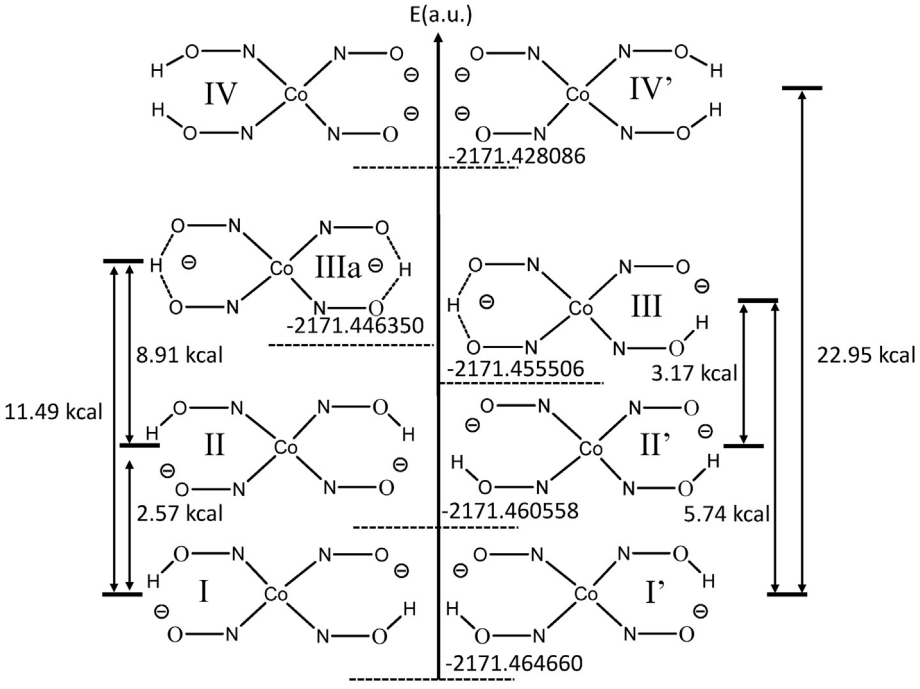


Fig. 5. Energy diagram (in a.u.) and relative energy (kcal) for proton transferring (**I-IV**) in glyoxime/glyoximate formulas.

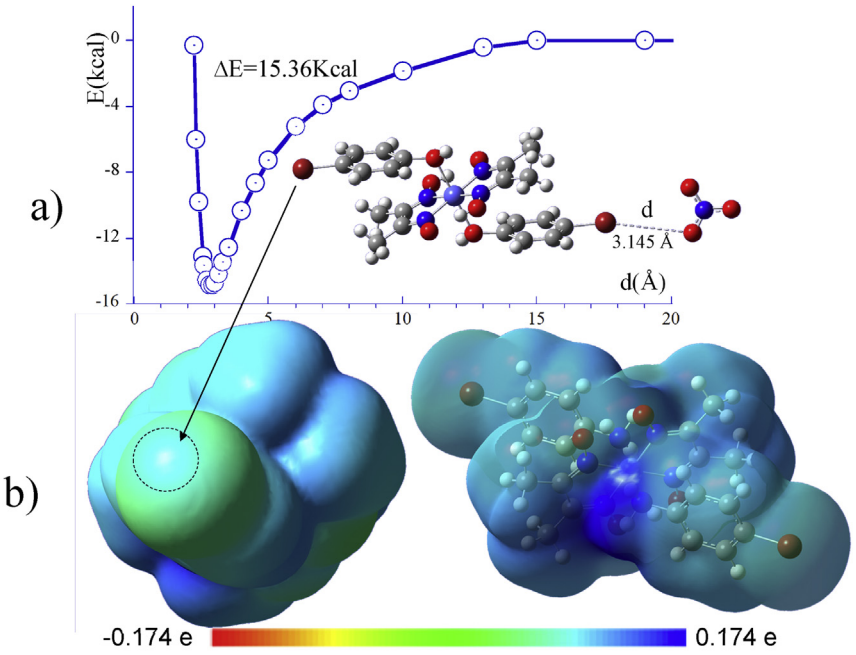


Fig. 6. a)- XB energy diagram of the Br···O interaction for compound **II**, b)-3D plots of the molecular electrostatic potential map for isolated cation calculated at the B3LYP/6–31 + G(d,p) level of theory.

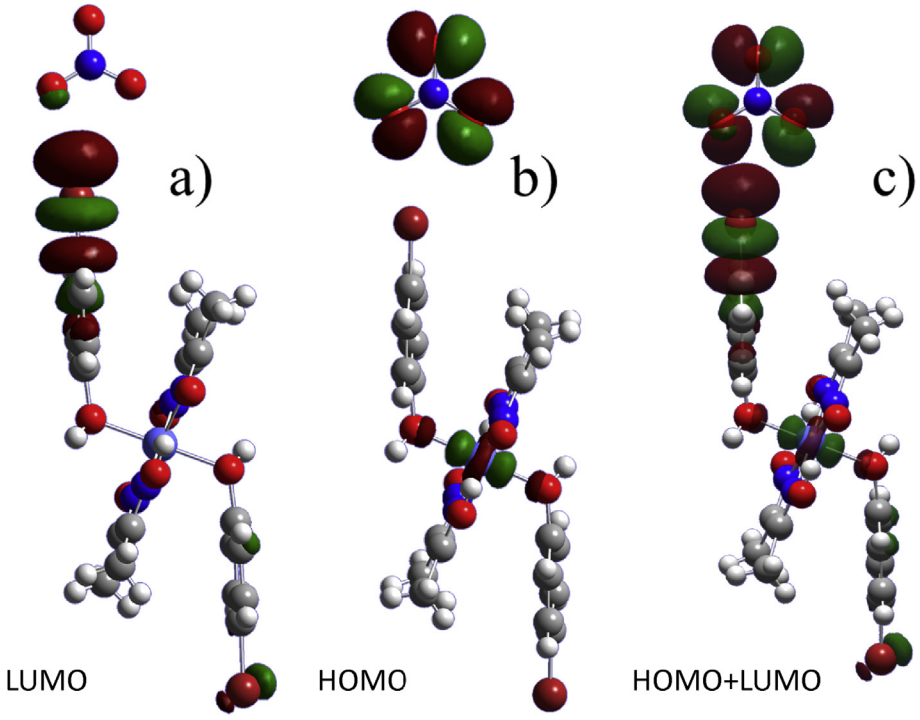


Fig. 7. Molecular Orbital involved in halogen bond (a = LUMO; b = HOMO; C = HOMO + LUMO).

Two absorption bands assigned to υ_{as} and υ_{s} of NH groups at 3346 and 3211 cm^{-1} for aniline, and at 3473 and 3381 cm^{-1} for *p*-bromoaniline are present in their respective IR spectrum [34]. In complex **I**, two signals at 3248 and 3192 cm^{-1} are present and in complex **II**, one band is observed at 3262 cm^{-1}, indicating the presence of aniline and *p*-bromoaniline, respectively, in these complexes. New bands are observed in the IR spectra of the two complexes at 514 cm^{-1} and in the range 444–463 cm^{-1} corresponding to the Co–N asymmetric and symmetric vibration, respectively [1].

3.4. Electronic spectra

In the UV domain, the band at 275 nm of free H_2dmg corresponds to a $\pi - \pi^*$ transition of oxime groups. A batochromic shift of this absorption is observed in the complexes. The UV spectra of

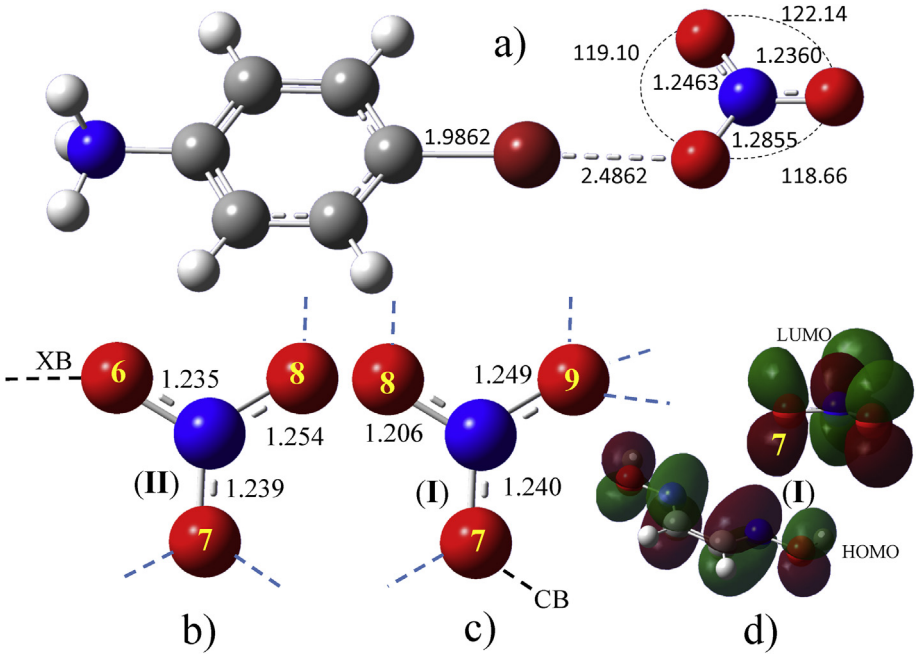


Fig. 8. a)-equilibrium computed geometry for 4-bromobenzenaminium-nitrate; b, c)-nitric anions structural parameters, HB are indicated as dashed blue line; d)- MO involved in chalcogen bond in **I**. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

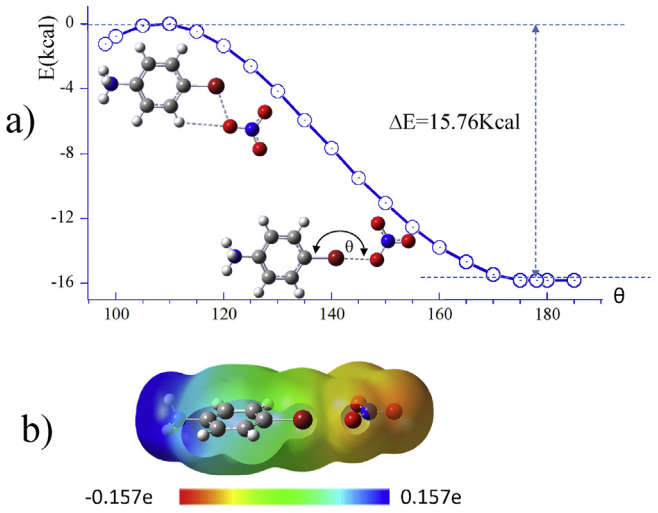


Fig. 9. a)- Interaction energy diagram for the interaction 4-bromobenzenaminium-nitrate in the interval 2 Å-∞, b)- molecular electrostatic potential map (ESP).

complexes **I** and **II** show each one two absorption bands. The bands at 223 nm for the former and at 252 nm for the later are typical of Co(III) with dimethylglyoximate ligands and are due to the intra-ligand H_2dmg $\pi - \pi^*$ transition [34,35]. Two other bands at 355 and 365 nm, respectively, are produced by aniline and *p*-bromoaniline in the corresponding complexes, which are due to charge transfer from the axial ligands to the cobalt ion. Only one weak and broad band at 485 and 490 nm, respectively, assigned to $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ transition, is observed. The $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ transition band is not observed in the spectrum of the complexes, probably because it is masked by the charge transfer bands [3].

4. Conclusion

In this work, we report the preparation, isolation and characterization of two new cationic complexes of cobalt(III) with dimethylglyoximates and anilines as ligands and nitrate as counter-anion. The compounds have been characterized by elemental analysis, IR and UV–Visible spectral studies, and X-Ray structural study, which have been corroborated by theoretical calculations. Comparison of theoretical and experimental data exhibits good correlation, confirming the reliability of the methods employed in this work to explain the nature of all non-bonding interactions and then the nature of the whole molecular packing. Furthermore theoretical results indicate that density functional HSE1PBE method is able to provide satisfactory results with relatively low cost {(6-31 + G(d,p))} basis sets.

Table 3
Relevant IR data (cm^{-1}) of the ligands and the complexes.

Compound	υOH(H_2O)	υOH(oxime)	ν_{as}(NH)	ν_s(NH)	ν(C=N)	ν(NO)	δ(NO	ν (Co-N)
H_2dmg	–	3195	–		1447	1140		
1020	974	–						
Ani	–	–	3346	3211	–	–	–	–
Ani-Br	–	–	3473	3381	–	–	–	–
$[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$	3465	–	3248	3192	1483	1247	979	514
						1094		463
$[Co(Hdmg)_2$ (Ani-Br)$_2]$ $NO_3 \cdot H_2O$	3446	–	3262	–	1502	1240		514
						1094		444

Acknowledgements

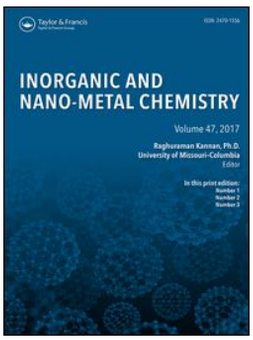
The authors wish to thank Dr. Christian Bruneau (Institut des Sciences Chimiques de Rennes, France) for assistance.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.11.058.

References

[1] S.C. Nayak, P.K. Das, K.K. Sahoo, J. Anal. Appl. Pyrolysis 70 (2003) 699–709.
[2] G.N. Shrauzer, Acc. Chem. Res. 1 (1968) 97–103.
[3] J.K. Das, K.C. Dash, Transit. Met. Chem. 12 (1987) 69–73.
[4] N. Brescioni-Pahor, M. Farcolin, L.G. Marzilli, L. Randaccio, M.F. Summers, P.J. Toscano, Coord. Chem. Rev. 63 (1985), 1–125.
[5] A. Chakravorty, Coord. Chem. Rev. 13 (1974) 1–46.
[6] V. Stavila, A. Gulea, S. Shova, Y.A. Simonov, P. Petrenko, J. Lipkowski, F. Riblet, L. Helm, Inorg. Chim. Acta 357 (2004) 2060–2068.
[7] A.P. Rija, E.B. Coropceqnu, O.A. Bologa, S.T. Malinovskii, M. Gdaniec, J. Struct. Chem. 48 (2007) 1132–1137.
[8] S.T. Malinovski, E.B. Coropceanu, O.A. Bologa, V.K. Bel'skii, Russ. J. Coord. Chem. 28 (2002) 346–351.
[9] Agilent, CrysAlis PRO, Agilent Technologies Ltd, Yarnton, England, 2012.
[10] L. Palatinus, G. Chapuis, J. Appl. Cryst. 40 (2007) 786–790.
[11] G.M. Sheldrick, Acta Cryst. A 64 (2008) 112–122.
[12] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople, GAUSSIAN 03, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA (USA), 2003.
[13] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648–5652.
[14] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, Theor. Chim. Acta 77 (1999) 123–141.
[15] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, Chem. Phys. Lett. 393 (2004) 51–57.
[16] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 124 (2006) 219906.
[17] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865–3868.
[18] F.A. Hamprecht, A.J. Cohen, D.J. Tozer, N.C. Handy, J. Chem. Phys. 109 (1998) 6264–6271.
[19] L.P. Battaglia, A.M. Corradi, C.G. Palmieri, M. Nardelli, M.E.V. Tani, Acta Cryst. B 30 (1974) 1114–1116.
[20] L.-J. Chen, S. Lin, M.-X. Yang, S.-X. Liu, Jiegou Huaxue, Chin. J. Struct. Chem. 22 (2003) 255–259.
[21] A.P. Rija, E.B. Coropceanu, O.A. Bologa, S.T. Malinovskii, M. Gdaniec, J. Struct. Chem. 48 (2007) 1132–1137.
[22] L.G. Marzilli, F. Bayo, M.F. Summers, L.B. Thomas, E. Zangrando, N. Bresciani-Pahor, M. Mari, L. Randaccio, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 6045–6052.
[23] A. Sekine, Y. Ohashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 64 (1991) 2183–2187.
[24] N. Bresciani Pahor, L. Randaccio, E. Zangrando, P.A. Marzilli, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1989) 1941–1946.
[25] S. Geremia, M. Mari, L. Randaccio, E. Zangrando, J. Organomet. Chem. 408 (1991) 95–104.
[26] V. Stavila, A. Gulya, S. Shova, M. Gdaniec, Yu. A. Simonov, Russ. J. Coord. Chem. 28 (2002) 565–572.
[27] Y.A. Simonov, A.A. Dvorkin, A.V. Ablov, T.I. Malinovskii, O.A. Bologa, Russ. J. Coord. Chem. 1 (1975) 1284–1290.
[28] (a) P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, Acc. Chem. Res. 38 (2005) 386–395;
(b) P. Metrangolo, G. Resnati, Science 321 (2008) 918–919;
(c) P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 6114–6127;
(d) P. Metrangolo, J.S. Murray, T. Pilati, P. Politzer, G. Resnati, G. Terraneo, Cryst. Growth Des. 11 (2011) 4238–4246;
(e) L. Meazza, J.A. Foster, K. Fucke, P. Metrangolo, G. Resnati, J.W. Steed, Nat. Chem. 5 (2013) 42–47;
(f) A.R. Voth, F.A. Hays, P.S. Ho, PNAS 104 (2007) 6188–6193;
(g) K.E. Riley, P. Hobza. Cryst. Growth Des. 11 (2011) 4272–4278;
(h) P. Auffinger, F.A. Hays, E. Westhof, P.S. Ho, PNAS 101 (2004) 16789–16794;
(i) H.L. Nguyen, P.N. Horton, M.B. Hursthouse, A.C. Legon, D.W. Bruce, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 16–17;
(j) A.R. Voth, P. Khuu, K. Oishi, P.S. Ho, Nat. Chem. 1 (2009) 74–79;
(k) H. Matter, M. Nazaré, S. Güssregen, D.W. Will, H. Schreuder, A. Bauer, M. Urmann, K. Ritter, M. Wagner, V. Wehner, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 2911–2916;
(l) M. Mazik, A. Hartmann, P.G. Jones, Eur. J. Org. Chem. (2010) 458–463.
[29] (a) T. Clark, M. Hennemann, J.S. Murray, P. Politzer, J. Mol. Model. 13 (2007) 291–296;
(b) P. Politzer, P. Lane, M.C. Concha, Y. Ma, J.S. Murray, J. Mol. Model 13 (2007) 305–311;
(c) F.A. Bulat, A. Toro-Labbe, T. Brinck, J.S. Murray, P. Politzer, J. Mol. Model 16 (2010) 1679–1691;
(d) P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 7748–7757;
(e) K.E. Riley, J.S. Murray, J. Fanfrlík, J. Řezáč, R.J. Solá, M.C. Concha, F.M. Ramos, P. Politzer, J. Mol. Model. 17 (2011) 3309–3318.
[30] S. SenthanilSelvi, A. Dayalan, Int. J. Eng. Sci. 2 (2013) 30–38.
[31] R. Chaudhary, Shelly, J. Chem. Pharm. Res. 2 (2010) 707–713.
[32] V. Sridhar, D. Sudashan Reddy, N. Ravikumar Reddy, S. Satyanarayana, Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci. 114 (2002) 11–23.
[33] S. Caleb Noble Chander, D. Sangeetha, M.N. Arumugham, Trans. Met. Chem. 36 (2011) 211–216.
[34] E.B. Coropceanu, A.P. Rija, V.I. Lozan, O.A. Bologa, A.A. Boldisor, I.I. Bulhac, V. Ch. Kravtsov, P.N. Bourosh, Russ. J. Coord. Chem. 38 (2012) 545–551.
[35] S.C. Nayak, P.K. Das, K.K. Sahoo, Chem. Pap. 57 (2003) 91–96.



Inorganic and Nano-Metal Chemistry

ISSN: 2470-1556 (Print) 2470-1564 (Online) Journal homepage: http://www.tandfonline.com/loi/lsrt21

Synthesis, spectroscopic, and X-ray structural study of aqua-bis(thymine-N^1,N^4)-ethylenediamine copper(II)dihydrate $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$

Roza Mokhtari, Ahmed Adkhis, Omar Berradj, François Michaud, Yoann Rousselin & Siden Top

To cite this article: Roza Mokhtari, Ahmed Adkhis, Omar Berradj, François Michaud, Yoann Rousselin & Siden Top (2017) Synthesis, spectroscopic, and X-ray structural study of aqua-bis(thymine-N^1,N^4)-ethylenediamine copper(II)dihydrate $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$, Inorganic and Nano-Metal Chemistry, 47:6, 841-844, DOI: 10.1080/15533174.2016.1186047

To link to this article: http://dx.doi.org/10.1080/15533174.2016.1186047

Accepted author version posted online: 29 Nov 2016.
Published online: 29 Nov 2016.

Submit your article to this journal

Article views: 74

View related articles

View Crossmark data

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=lsrt21

Download by: [Bibl de L'Univ de Bourgogne] **Date:** 24 February 2017, At: 00:07

INORGANIC AND NANO-METAL CHEMISTRY
2017, VOL. 47, NO. 6, 841–844
http://dx.doi.org/10.1080/15533174.2016.1186047

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Synthesis, spectroscopic, and X-ray structural study of aqua-bis(thymine-N^1,N^4)-ethylenediamine copper(II)dihydrate $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$

Roza Mokhtari[a], Ahmed Adkhis[a], Omar Berradj[a], François Michaud[b], Yoann Rousselin[c], and Siden Top[d]

[a]Laboratoire de physique et chimie des matériaux, Univérsité Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie; [b]Services Communs de Recherche (DRX), Univérsité de Brest, Brest, France; [c]Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), UMR 6302, CNRS-Université de Bourgogne, Dijon, France; [d]UPMC, UMR CNRS 8232, Chimie Paris Tech, Paris, France

ABSTRACT

A new compound of thyminato anions and ethylenediamine with five-coordinate Cu(II) is synthesized. Elemental analysis and spectroscopic techniques (IR, UV-visible) were used to characterize this compound and its crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction. The crystal structure consists of the neutral mononuclear complex $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$. The environment around Cu(II) ion exhibits a square pyramidal geometry with two nitrogen atoms of ethylenediamine and two other nitrogen atoms of the monodentate monoanions of thymine building the equatorial plane. The oxygen atom from H_2O molecule occupies the apical position. The complex displays a hydrogen-bonded network. The IR and UV-visible spectra were used to correlate the description of complex.

ARTICLE HISTORY
Received 26 February 2015
Accepted 1 May 2016

KEYWORDS
Thymine; ethylenediamine; spectroscopic analysis; crystal copper(II) complex

Introduction

The complexes involving transition metal ions and nucleobases or their derivatives have been extensively studied for the past decades because of their wide range applications.[1-3] In particular, transition metal complexes of pyrimidine bases have attracted much attention owing to their interest in several fields of inorganic biochemistry.[4] Gupta and Srivastava reported the synthesis of some mixed ligand Cu(II), Ni(II), and Co(II) complexes with uracil, 2-thiouracil, or thymine.[5] Zaki synthesized and characterized the binary complexes of Cu(II), Ni(II), and Co(II) with thymine, 6-aryl, or thiazolylazo-thymine.[6] In these latter complexes, thymine binds to the metal as a neutral molecule. Great attention has also been devoted to the studies of the structures and spectral properties of these compounds.

The complexation of the metal ions complexes with thymine has been well studied and its binding site(s) has been well elucidated.[7,8] The coordination N(1) sites have been observed for thymine in copper(II) complexes as indicated by X-ray studies. An example is the crystal structure of [Cu(diethylenetriamine)(thyminato)(H_2O)]Br.2H_2O.[9] In this structure, the primary coordination sphere about the copper is approximatively square pyramidal. Additionally, mercury(II) and monoalkyl mercury (II) appear to interact preferentially with the thymine moieties in DNA, the binding site implicated is N(3).[10] A number of complexes with Cu attached to cytosine N(3) site and carbonyl oxygen as donor atoms are well described.[11] Ternary complexes of transition metals with nucleic acid bases and some other ligands such as ethylenediamine, acetylacetonates, and amino acids have been also synthesized and characterized.[12,13] However, very few defined metal complexes with thymine have been isolated and characterized by X-ray.

In this work, we report the isolation and characterization of a complex of thymine with Cu(II), where two thymine ions act as monodentate ligands. The coordination of the two of thyminate anions takes place via N(1) for one and N(4) for the other nitrogen. The complex has been characterized by elemental analysis, electronic, IR spectral, and X-ray structural studies.

Experimental

Materials and physical measurements

The ligands thymine (thy), ethylenediamine (en), and the metal ion Cu(II) used in the sulfate form were obtained from PHYWE.

IR spectra were recorded (as KBr disc) on infrared spectrophotometer FTIR-8400 Shimadzu in the 4000–400 cm^{-1} region. Conductivity measurement was performed using a Digisun digital conductivity bridge model Consort C3030 and a dip-type cell calibrated with KCl solution. The electronic spectrum of the complex was recorded in DMSO on Shimadzu UV-160PC spectrophotometer. The X-ray crystal structure analysis was obtained from "Service Commun d'Analyse par diffraction des rayons-X" of the University of Brest. C, H, N elements were carried out in "Service de Microanalyse" I.C.S.N-C.N.R.S. Gif-sur-Yvette, Paris.

Synthesis of $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$

A solution of thymine (5 mmol) in water (20 ml) was neutralized with NaOH (5 mmol). $CuSO_4.5H_2O$ (5 mmol) in

CONTACT Ahmed Adkhis aadkhis@ummto.dz Laboratoire de physique et chimie des matériaux, Université de Tizi-Ouzou, 15000, Algérie.

Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/lsrt.

CCDC 984745 contains the supplementary crystallographic data for this article. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

© 2017 Taylor & Francis Group, LLC

Table 1. Crystallographic data for $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$.

Parameters	$Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$
Empirical formula	$C_{12}H_{23}CuN_6O_7$
Formula weight	426.90
Temperature (K)	170
Crystal system	triclinic
Space group	
a (Å)	6.1648(6)
b (Å)	9.5515(9)
c (Å)	15.8251(16)
α (°)	81.282(8)
β (°)	79.513(9)
γ (°)	82.921(8)
Volume (Å^3)	901.28(16)
Z	2
ρ_{calc} (mg/mm^3)	1.573
m/mm^{-1}	1.260
F(000)	444.0
Crystal size (mm^3)	0.46 × 0.21 × 0.1
Radiation	MoKα (λ = 0.71073 Å)
2Θ range for data collection	6.376–63.302°
Index ranges	$-8 \le h \le 7, -13 \le k \le 14, -22 \le l \le 22$
Reflections collected	9273
Independent reflections	5406 [R_{int} = 0.0183, R_{sigma} = 0.0394]
Data/restraints/parameters	5406/0/252
Goodness-of-fit on F^2	1.044
Final R indexes [$I \ge 2\sigma$ (I)]	R_1 = 0.0410, wR_2 = 0.1073
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.0620, wR_2 = 0.1141
Largest diff. peak/hole (e Å^{-3})	0.49/−0.32

water (10 ml) was added to it at pH = 8. The resulting solution was stirred for 2 h and ethylenediamine (3 mmol) was added dropwise. The final solution was stirred for 8 h at 60°C, and cooled to room temperature. Blue crystals were obtained. Yield 3.25 g (39%). Anal.: calcuId.(%) for $C_{12}H_{23}CuN_6O_7$: C, 33.76; H, 5.43; N, 19.69, Cu, 14.89. found (%): C, 34.12; H, 5.59; N, 20.27; Cu, 14.91. Conductivity in DMSO: 12.62 Ω^{-1} cm^2 mol^{-1}. Recrystallization in water gave pure $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$.

Crystal structure determination

Experimental details of the X-ray analysis are provided in Table 1 for $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$ complex. Diffraction data were collected on a Xcalibur Sapphire2 diffractometer equipped with a nitrogen jet stream low-temperature system. The X-ray source was graphite-monochromated Mo-$K\alpha$ radiation (λ = 0.71073 Å) from a sealed tube. Lattice parameters were obtained by least-squares fit to the optimized setting angles of the entire set of collected reflections. No temperature drift was observed during the data collections. Data were reduced using Crysalis software [14] by applying numerical absorption corrections. The structures were solved by charge flipping methods using the Superflip [15] program. Refinements were carried out by full-matrix least-squares on F^2 using the SHELXL-14 [16] program on the complete set of reflections. Anisotropic thermal parameters were used for non-hydrogen atoms except for water molecules. All H atoms were placed at calculated positions using a riding model with N-H/O-H = 0.88 Å, NH_2 = 0.99 Å, C-H = 0.95 Å (aromatic), 0.98 Å (methyl), or 0.99 Å (methylene) with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(NH)$, $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(OH)$, $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(NH_2)$, $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(CH_3)$, $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(CH_2)$, or $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(CH)$. Water solvent was found disordered on two positions with a ratio of 75(1)/25(1)%.

The packing diagram of this complex reveals intra- and intermolecular hydrogen bonds as listed below. The individual molecules are doubly linked by N–H···O hydrogen bonds between the ligands. These chains are further bridged by the lattice water molecules (Figure 1).

Results and discussion

Structure of $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$

Some irregular blue crystals of $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$ were obtained by slow evaporation of water. The molecular

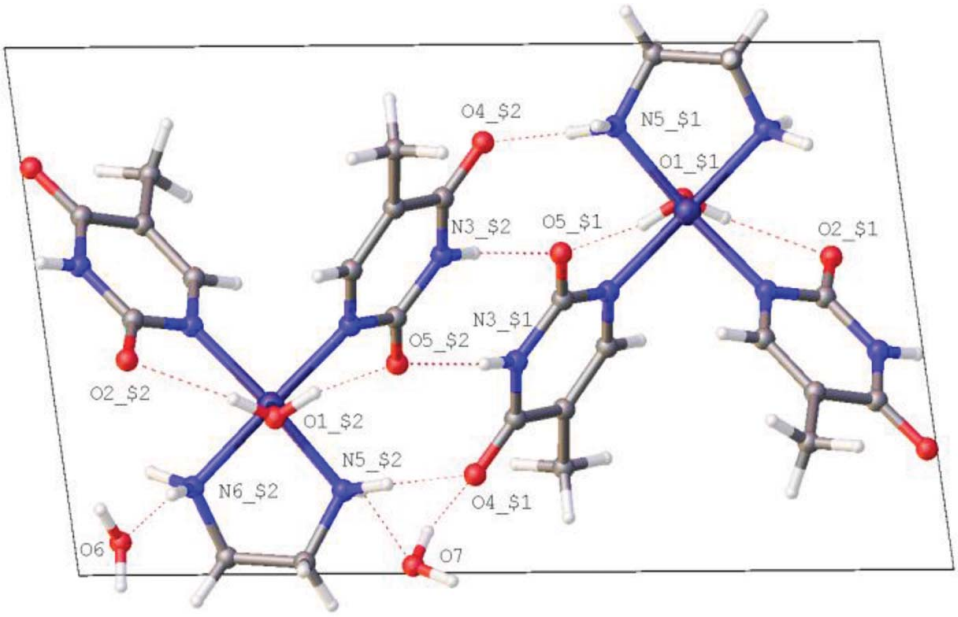


Figure 1. OLEX2 [17] view of molecular packing diagram.

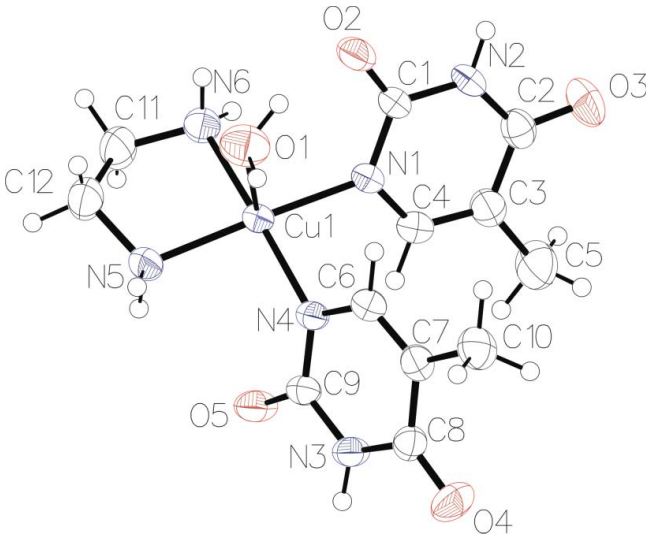


Figure 2. ORTEP [18] view of L_1. The thermal ellipsoids are at the 50% probability level. Water molecules are omitted for clarity.

structure was determined by X-ray diffraction. The molecular structure with the atom labeling is depicted in Figure 2. The compound $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$ co-crystallized with two water molecules. The copper(II) ion is coordinated by the ethylenediamine molecule, two thymine ions, and one water molecule to form a pentacoordinate geometry. Ethylenediamine ligand acts as a bidentate chelating ligand forming a five-membered ring. On the other hand, the thymine ligand is monodentate through the negatively charged N atom. The Cu-N bond lengths in the range 2.002–2.007 Å (Table 2) are similar to those found in the literature.[19] The Cu-O bond distance, 2.421(2) Å, is much longer than those of other Cu-N and those found in literature,[19] Cu-O(H_2O) = 2.208(215) Å. This deformation is related to the d^9 copper(II) electronic configuration and reflects an energy stabilization of the complex by lowering of symmetry ("Jahn-Teller" effect).

H-bonds are depicted with dashed red lines. Intermolecular hydrogen bonds are indicated by dashed lines (Table 3). The D-H…A distances are N2H-O2 = 2.819(2) Å, N3H-O5 = 2.861(2), N5H-O7 = 3.033(4) Å, N5H-O4 = 2.926(3) Å, N6H-O6 = 3.061(5) Å, N6H-O3 = 2.987(3) Å, O1H-O2 = 2.924 (3) Å, O1H-O5 = 2.903(3) Å, O6H-O3 = 2.848(4) Å, and O7H-O4 = 2.822(4) Å.

Table 2. Selected bond length (Å) and angle (°).

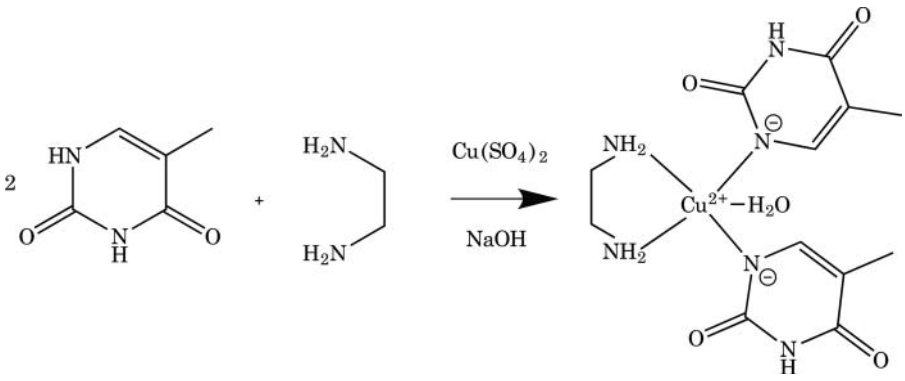
N(1)-Cu(1)	2.0067(18)
N(3)-Cu(1)	2.0048(19)
N(5)-Cu(1)	2.004(2)
N(6)-Cu(1)	2.003(2)
O(5)-Cu(1)	2.418(2)
C(1)-N(1)-Cu(1)	121.75(15)
C(4)-N(1)-Cu(1)	119.96(15)
C(6)-N(3)-Cu(1)	123.18(16)
C(9)-N(3)-Cu(1)	118.82(15)
C(11)-N(5)-Cu(1)	109.92(16)
Cu(1)-N(5)-H(5M)	107.7(18)
Cu(1)-N(5)-H(5N)	110.0(18)
C(12)-N(6)-Cu(1)	109.45(16)
Cu(1)-N(6)-H(6M)	100.2(19)
Cu(1)-N(6)-H(6N)	116.0(18)
Cu(1)-O(5)-H(5O)	119.2(16)
Cu(1)-O(5)-H(5P)	128.3(16)
N(6)-Cu(1)-N(5)	83.59(9)
N(6)-Cu(1)-N(3)	166.82(9)
N(5)-Cu(1)-N(3)	91.67(8)
N(6)-Cu(1)-N(1)	94.95(8)
N(5)-Cu(1)-N(1)	176.65(9)
N(3)-Cu(1)-N(1)	89.10(8)
N(6)-Cu(1)-O(5)	92.51(9)
N(5)-Cu(1)-O(5)	88.79(9)
N(3)-Cu(1)-O(5)	99.69(8)
N(1)-Cu(1)-O(5)	94.29(8)

Table 3. Hydrogen bonds for the complex (A°).

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
N(2)-H(2N)…O(1)#1	0.83(2)	2.05(2)	2.861(2)	167(3)
N(4)-H(4N)…O(3)#2	0.81(2)	2.04(2)	2.819(3)	160(3)
N(5)-H(5M)…O(6)	0.833(16)	2.244(18)	3.055(4)	165(2)
N(5)-H(5N)…O(4)#3	0.828(16)	2.171(17)	2.988(3)	169(2)
N(6)-H(6M)…O(7)	0.807(16)	2.42(2)	3.028(4)	133(2)
N(6)-H(6N)…O(2)#4	0.831(16)	2.103(17)	2.929(3)	173(2)
O(5)-H(5O)…O(3)	0.985(18)	2.37(3)	2.925(3)	114.6(19)
O(5)-H(5P)…O(1)#5	1.014(18)	1.887(19)	2.898(3)	175(2)
O(6)-H(6O)…O(4)#2	1.04(2)	1.78(2)	2.821(3)	175(4)
O(6)-H(6P)…O(4)#6	1.05(2)	2.20(2)	3.241(4)	177(4)
O(7)-H(7O)…O(2)#1	1.07(2)	1.76(2)	2.818(4)	169(5)

IR spectra

IR spectra of the metal complex reveal the presence of OH for hydrated and coordinated water molecules in the regions 3540–3410 cm^{-1} and 3300–3250 cm^{-1}, respectively. The bands at the 3289–3163 cm^{-1} region may be attributed to NH_2 stretching vibration of ethylenediamine and NH stretching vibration of thymine in the complex.[20] The Sharpe bands varying from



Scheme 1. Synthesis scheme of $[Cu(Thy)_2(en)(H_2O)].2H_2O$ complex.

strong to weak intensity in the region 2952–2853 cm^{-1} may be attributed to CH stretching vibrations of ethylenediamine and thymine. The bands at 487 and 598 cm^{-1} may be ascribed to ν(Cu-N) and ν(Cu-O) vibrations, respectively.[21] The absorption bands at 1746 and 1621 cm^{-1} are assigned to stretching vibration of C = O group in the thymine.[22]

UV-visible spectra

Electronic spectra of the complex show three absorption bands in the region 38000–41600 cm^{-1}, related to the intraligand charge transfer π-π^* and n-π^*.[23] Visible spectra display a rather broad absorption band at around 21,300 cm^{-1} due to the d-d transition. This feature is characteristic of five-coordinate Cu(II) complex.[24]

Conclusion

In this work, we report the isolation and characterization of a new thyminato complex of copper(II), where two thymine ions act as monodendate ligands. The complex has been characterized by elemental analysis, electronic, IR spectra, and X-ray structural studies. On the basis of crystallographic data, we have noted that the Cu(II) ion is five coordinated in distorted square pyramidal geometry by two N atoms from an ethylenediamine, two N atoms from the two monodentate thyminato, and O atom from a water molecule. The hydrogen bonds stabilize the structure.

References

1. Salam, M. A.; Aoki, K. *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, *311*, 15–24.
2. Lippert, B. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4326–4343.
3. Amo-Ochoa, P.; Zamora, F. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *276*, 34–58.
4. Kisttenmacher, T. J.; Szalda, D. J.; Marzilli, L. G. *Acta Cryst. B* **1975**, *31*, 2416–2422.
5. Gupta, M.; Srivastava, M. N. *Polyhedron* **1985**, *4*, 475–479.
6. Zaki, Z. M. *Spectrochim. Acta.* **2000**, *564*, 1917–1923.
7. Selvi, P. T.; Murali,M.; Palaniandravar, M.; Kockerling, M.; Henkel, G. *Inorg. Chim.Acta.* **2002**, *340*, 139–146.
8. Terron, A.; Garcia-Rason, A.; Fiol, J. J.; Amengal, S.; Barcelo-Oliver, M.; Toraro, R. M.; Apella, M. C.; Molins, E.; Mata, I. J. *Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 632–638.
9. Kistenmacher, T. J.; Sorrell, T.; Marzilli, L. G. *Inorg. Chem.* **1975**, *14* (10), 2479–2485.
10. Mansy, S.; Tobias, R. S. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 287–291.
11. Panfil, A.; Terron, A.; Fial, J. J.; Quiras, M. *Polyhedron* **1994**, *13*, 2513–2518.
12. Masoud, M. S.; Amira, M. F.; Ramadan, A. M.; El-Ashry, G. M. *Spectrochim. Acta A* **2008**, *69*, 30.
13. Zaworotko, M. J.; Hammunud, H. H.; Kabbani, A.; Mc Manus, G. J.; Ghannoum, A. M.; Masoud, M. S. *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, *39*, 853–863.
14. Agilent. *CrysAlis PRO*; Agilent Technologies Ltd: Yarnton, **2012**.
15. Palatinus, L.; Chapuis, G. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786–790.
16. Sheldrick, G. M. *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112–122.
17. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
18. Farrugia, L. G. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565–565.
19. Wilson, A. J. C.; Prince, E. *International Tables for Crystallography: Mathematical, Physical and Chemical Tables*; Kluwer Academic: Dordrecht/Boston/London, **1999**.
20. Singh, N. K.; Bharty, M. K.; Dulare, R.; Butcher, R. J. *Polyhedron* **2009**, *28*, 2443–2449.
21. Tripathi, P.; Pal, A.; Jancik, V.; Pandey, A. K.; Singh, J.; Singh, N. K. *Polyhedron* **2007**, *26*, 2597–2602.
22. Ahmed, I. T. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *80*, 383–386.
23. Losada, J.; Del Peso, I.; Beyer, L. *Inorg. Chim. Acta.* **2001**, *321*, 107–115.
24. Mautner, F. A.; Louka, F. R.; Massoud, S. S. *J. Mol. Struct.* **2009**, *921*, 333–340.

RESUME

Au cours de ce travail, cinq complexes de cobalt(III) et un de cuivre(II) ont été synthétisés. Les structures cristallines sont décrites pour les complexes $[Co(Hdmg)_2 (Ani)_2]NO_3.2H_2O$, $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$ et $[Cu (Thy)_2(en) (H_2O)].2H_2O$, où Hdmg est le mono-anion de la diméthylglyoxime, Ani est l'aniline, Ani-Br est la p-bromo-aniline, Thy est la thymine et en est l'éthylènediamine et l'ensemble des structures est étudié à l'aide des techniques de spectroscopies infrarouge et électronique. Par ailleurs, Une approche de la théorie fonctionnelle de la densité a été utilisée avec succès pour étudier la nature des interactions à l'état solide et la détermination de l'emballage moléculaire entier des deux complexes de cobalt sous forme de monocristaux. Il a été constaté que les données de calcul sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Mots clés : Diméthylglyoxime, Uracile, Thymine, Ethylènediamine, Complexes, Études IR et UV-visibles, Structure cristalline, Calculs *DFT*

ABSTRACT

During this work, five complexes of cobalt (III) and one of copper (II) were synthesized. The crystalline structures are described for the complexes $[Co(Hdmg)_2(Ani)_2]NO_3.2H_2O$, $[Co(Hdmg)_2(Ani\text{-}Br)_2]NO_3.H_2O$ et $[Cu (Thy)_2(en) (H_2O)].2H_2O$, where Hdmg is the mono-anion of dimethylglyoxime, Ani is aniline, Ani-Br is p-bromo-aniline, Thy is thymine and en is ethylenediamine and all of the structures is studied using infrared and electronic spectroscopytechniques. In addition, A Density Functional Theory approach has been successfully used for the investigation of the nature of solid state interactions and determination of the whole molecular packing. It was found that the computational data are in good agreement with the experimental results.

Key words: Dimethylglyoxime, Uracil, Thymine, Ethylenediamine, Complexes, IR and UV-visible studies, Crystal structure, DFT calculations.