

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université des Frères Mentouri Constantine 1
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre :

Série :

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention
du grade de doctorat en sciences en chimie
Option: Cristalochimie

Par

Ouahida Zeghouan
épouse Sellami

Intitulée

Synthèse, caractérisation et propriétés de nouveaux matériaux multifonctionnels incorporant des complexes de coordination

Devant le jury composé de

Mr. H. Merazig
Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Président

Mme. Lamia Bendjeddou
Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Rapporteur

Mr. A. Benmoussa
Professeur. Université Badji Mokhtar Annaba

Examineur

Mr. L. Kaboub
Professeur. Université Ferhat-Abbas Setif

Examineur

Soutenue le 21 Mai 2017

*A mes PARENTS, mes FRERES et SŒURS
A mon mari SEIF EDDINE
A TAKI-EDDINE
et
Med DJALEL*

Remerciements

Le présent travail a été réalisé à l'unité de Recherche Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale à l'Université des Frères Mentouri -Constantine 1 'URCHEMS', sous la direction de madame Lamia Bendjeddou. Je tiens à lui remercier pour son aide inestimable et pour la gentillesse dont elle n'a cessé de faire preuve et pour tout ce qu'elle m'a transmis, sa rigueur scientifique et ses connaissances ;

Mes remerciements s'adressent également à monsieur Hocine MERAZIG Professeur à l'université frères Mentouri et directeur de l'unité URCHEMS, pour sa rigueur scientifique, son aide et ses conseils précieux prodigués pour l'accomplissement de ce travail ;

J'exprime toute ma gratitude à monsieur A. Benmoussa, Professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba; et à monsieur L. KABOUB , professeur à l'université Ferhat-Abbas Setif pour avoir accepté de juger ce travail ;

Je profite de cette section pour adresser mes plus vifs remerciements à Mme Halima BENBOUZA , Directrice du Centre de Recherche en Biotechnologie, de m'avoir donné l'occasion de réaliser mes synthèses et analyses aux laboratoires du CRBt ainsi pour le soutien moral ;

Une grande partie des analyses n'aurait pu être effectuée sans collaborations extérieures. Je remercie monsieur Jean Claude DARAN, pour les analyses ATG/ATD et magnétisme ;

Enfin, je tiens à remercier mes parents. Que ce travail soit le modeste témoignage de la reconnaissance et de l'affection que je leur dois ;

Mes remerciements vont aussi à mes frères, et sœurs, pour leur soutien, leurs encouragements et pour la patience qu'ils ont eue de me supporter pendant ces années ;

Un grand merci va également à mon mari Seifeddine Sellami ;

Un grand merci à tous mes amis et collègues, pour leur aide, et leur bonne humeur quotidienne.



Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	01
-----------------------------------	-----------

Partie I**Infrarouge, ATG et ATD, Rayons X, fluorescence, calcul TDDFT****Techniques de caractérisation**

I.Introduction.....	04
II. Spectroscopie infrarouge (FTIR)	05
II.1. Principe	05
II.2. Informations quantitatives	06
III. Analyse thermique ATG /ATD.....	07
III.1. L'analyse thermogravimétrique ATG.....	08
III.1.1. Principe de l'ATG	08
III.1.2. Procédé de l'ATG	09
III.2. L'analyse thermique différenciée ATD	08
III.2.1. Principe de l'ATD	08
III.2.2. Procédé de l'ATD.....	09
III.2.3. Contrôle de l'atmosphère	09
IV. Diffraction des rayons X sur monocristal	10
VI.1. Principe	10
VI.2. Les différentes étapes de l'analyse structurale.....	11
VI.2.1. Sélection et montage d'un monocristal.....	11
VI.2.2. Études préliminaires.....	12
VI.2.3. Collecte et réduction des données.....	12
VI.2.3.1. Collecte des données.....	12
VI.2.3.2. Réduction des données.....	12
VI.2.4. Résolution de la structure.....	13
VI.2.4.1. Patterson.....	13
VI.2.4.2. Les méthodes directes.....	14
VI.2.5. Affinement de la structure.....	15
V. Spectrophotomètre à fluorescence	17
V.1. Historique.....	17
V.2. Définitions.....	18
V.3. Molécules fluorescentes.....	20
V.4. Les différents types de fluorophores.....	20
V.4.1. Fluorophores organiques	21
V.4.2. Fluorophores inorganiques.....	21
V.4.3. Fluorophores organométalliques	22
V.5. Caractéristiques des fluorophores	23
V.5.1. Rendement quantique.....	23
V.5.2. Coefficient d'extinction	24
V.5.3. Durée de vie.....	24
V.5.4. Intensité de fluorescence.....	24
V.6. Couleur de l'émission.....	24

V.7. Applications diverses.....	25
V.7. 1. Santé.....	25
V.7. 2. Environnement.....	26
V.7. 3. Industriel.....	27
V.7. 4. Esthétique.....	28
VI- Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps TDDFT	28
VI.1. Principe de La théorie de la perturbation	28
VI.2. Transitions électroniques	29
VI.3. Type de transitions électroniques	30
VI.3.1. Transitions du type « centrées sur le métal » (MC)	30
VI.3.2 Transitions du type métal ligand charge transfert (MLCT)	31
VI.3.3. Transitions du type ligand charge transfer (LLCT)	31
VI.3.4. Transitions du type intra-ligand charge transfer (ILCT)	32
VI.3.5. Transitions du type ligand centred (LC)	32
Références.....	33

Partie II

Chapitre I. Synthèse, caractérisation, fluorescence et calculs par TDDFT de complexes à base de CuII, NiII, CoII portant le ligand 2-(2-hydroxyethylpyridine)	
I. Introduction.....	36
II. Synthèse, caractérisation par spectroscopie infrarouge des complexes (I), (II) et (III)	40
II.1. Synthèse des trois complexes.....	40
II.2. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	40
III. Analyse thermogravimétrique(ATG) et analyse thermique différentielle(ATD)	44
III.1. Analyse ATG /ATD du complexe $[\text{Co}(\text{hepH})_2(\text{H}_2\text{O})_2.\text{Cl}_2]$	44
III.2. Analyse ATG /ATD du complexe $[\text{Ni}(\text{hepH})_2(\text{H}_2\text{O})_2.(\text{NO}_3)_2]$	45
III.3. Analyse ATG /ATD du complexe $[\text{Cu}_2(\text{hepH})_2(\text{SO}_4)]_n$	45
IV. Etude Cristallographique.....	46
IV.1. Enregistrement des intensités.....	46
IV.2. Résolution de la structure.....	46
V. Structures moléculaires.....	47
V.1. Description de la structure cristalline du complexe $[\text{Co}(\text{hepH})_2(\text{H}_2\text{O})_2.\text{Cl}_2]$	47
V.2. Description de la structure cristalline du composé $[\text{Ni}(\text{hepH})_2(\text{H}_2\text{O})_2.(\text{NO}_3)_2]$	52
V.3. Description de la structure cristalline du composé $[\text{Cu}_2(\text{hepH})_2(\text{SO}_4)]_n$	57
VI. Comportement magnétique du composé $[\text{Cu}_2(\text{hepH})_2(\text{SO}_4)]_n$	61
VII. Spectrofluorimétrie.....	62
VII.1. La photo-fluorescence.....	62
VII.2. Discussion des résultats.....	64
VII.3. Caractéristiques de la fluorescence des trois complexes.....	64
VIII. Etude par calcul théorique (TDDFT) l'absorption des complexes	65
VIII.1. Méthodologie des calculs.....	66
VIII.2. Propriétés optiques.....	66
VIII.3. Discussion.....	67
IX. Conclusion.....	70
Références	71

Chapitre II. Synthèse et caractérisation des complexes fluorescents à base de cu(II) et Ni(II) portant le ligand terpyridine

I. Introduction.....	74
II. Synthèse, caractérisation par spectroscopie IR des deux complexes	77
II.1. Synthèse des composés (I) et (II)	77
II.2. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	77
III. Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) ...	80
III.1. Analyse ATG /ATD du complexe (I)	80
III.2. Analyse ATG /ATD du composé (C ₁₅ H ₁₄ N ₃).[NiCl ₄].Cl.....	80
IV. Etude Cristallographique.....	81
IV.1. Enregistrement des intensités.....	81
IV.2. Résolution de la structure.....	82
V. Structures moléculaires.....	83
V.1. Description de la structure cristalline du complexe (I)	83
V.2. Description de la structure cristalline du complexe (C ₁₅ N ₃ H ₁₄) ⁺³ . [NiCl ₄] ⁻² .Cl ⁻	88
VI. Spectrofluorimétrie.....	95
VI.1. La photo-fluorescence.....	95
VI.2. Discussion des résultats.....	95
VI.3. Caractéristiques de la fluorescence.....	96
V. Conclusion.....	97
Références	98

Chapitre III. Synthèse et caractérisation, propriétés de fluorescence des composés hybrides

I. Introduction.....	100
II. Synthèse, caractérisation par spectroscopie IR des deux composés.....	102
II.1. Synthèse des complexes.....	102
II.2. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourie.....	102
III. Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) du complexe (C ₂₄ H ₂₀ P) ₂ [CoCl ₄]	105
IV. Etude cristallographique.....	106
IV.1. Enregistrement des intensités	106
IV.2. Résolution de la structure.....	107
V. Structures moléculaires.....	108
V.1. Description de la structure cristalline du complexe (C ₂₄ H ₂₀ P) ₂ [CoCl ₄]	108
V.2. Description de la structure cristalline du complexe(TPP) ₂ . [CdBr ₂ (NO ₃) ₂]	113
VI. Spectrofluorimétrie.....	118
VI.1. La photo-fluorescence.....	118
VI.2. Discussion des résultats.....	118

VI.3. Caractéristiques de la fluorescence.....	119
VII. Conclusion.....	121
Références.....	122
Conclusion générale.....	123
Perspective.....	125
Annexes	
Publications	
Résumés	



Introduction générale

Introduction générale

Les complexes de métaux de transition portant des ligands organiques ont vu l'intérêt que la recherche fondamentale et appliquée leur porte décupler au cours des dernières années. Leurs propriétés optiques ^[1-5], magnétiques ^[6-9], catalytiques ^[10-14] et biologiques ^[15-16] rendent ces complexes importants dans divers domaines d'application ^[17-22]. Pour voir apparaître de nouvelles propriétés dans un matériau, il faut s'intéresser non seulement aux molécules qui le constituent mais aussi à leur organisation et aux relations intermoléculaires qu'elles entretiennent. Arriver à une architecture contrôlée à partir de molécules qui ont été fabriquées par réactions chimiques est le principal défi à relever. C'est pourquoi le contrôle de l'organisation et des interactions moléculaires est un objet de première importance si l'on veut parvenir à produire des superstructures à l'état solide, d'en optimiser les propriétés désirées et de générer de nouvelles technologies innovatrices.

Les dérivés π -conjugués sont actuellement à l'honneur, puisque leurs riches propriétés électro-optiques ^[23-24] les font des candidats prometteurs pour des applications dans le domaine des dispositifs photovoltaïques ^[25], et des diodes électroluminescentes ^[26]. La complexation des ions métalliques par de telles molécules peut améliorer les propriétés optiques à savoir la luminescence (fluorescence/ phosphorescence) ^[4].

L'objectif de notre travail est d'élaborer de nouveaux matériaux fluorescents basés sur la complexation de ligands organiques aromatiques favorisant les transitions π - π^* et/ou présentant un motif de chélation N, O ou N, N, N autour d'un ion métallique.

Ce manuscrit est constitué de deux parties indépendantes, la première a pour objectif de mettre au point le principe et le processus de la majorité des analyses et méthodes de calcul utilisés dans la détermination, caractérisation et étude des complexes de coordination obtenus à savoir: la diffraction de Rayons X sur monocristal, les spectroscopies infrarouge et fluorescence, l'analyse thermique et le calcul par la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TDDFT), afin de comprendre les phénomènes qui ont lieu durant l'analyse.

La deuxième partie est consacrée à la synthèse de sept nouveaux complexes de coordinations, leurs caractérisations et propriétés physiques, elle est répartie en trois chapitres :

Nous rapportons dans le premier chapitre les résultats des synthèses qui ont été effectuées, avec le 2-(2-hydroxyethyl)pyridine, différents solvants organiques et différents sels de métaux de transition bivalents et qui ont abouties à deux nouveaux complexes mononucléaires à base de cobalt et de nickel : le Bis aqua bis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine-k₂N,O] cobalt (II) dichloride, Bis aqua bis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine-k₂N,O] nickel (II) dinitrate, et un polymère à base et de cuivre (II): le poly[bis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine-k₂N,O](sulfato-k₂O,O') cuivre (II)]. L'étude de la fluorescence et les calculs par la méthode TDDFT de ces complexes seront utilisés afin de déterminer la couleur émise et mettre en évidence la nature de la transition qui est responsable de cette dernière et la contribution du métal dans les transitions électroniques.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation spectroscopique et structurale de deux nouveaux complexes de coordination à base de cuivre(II) et nickel(II) portant le ligand polypyridine le 2,2':6',2''-terpyridine. Le premier composé est un tétramère (μ -2-Chloro)- μ oxalato- $K^4O_1,O_2:O_1',O_2'$ -(μ -1-4Dioxane)-(2,2',6',2''-terpyridine)-tetra cuivre (II), obtenu en utilisant une solution mixte d'éthanol /dioxane. Le deuxième est un composé hybride à base de nickel (II) où l'entité organique est triprotoné 2':6',2''-terpyridiniumtetrachloridonickel(II) chloride. Pour ces complexes sera étudiée la fluorescence afin de déterminer la couleur émise.

Enfin dans le dernier chapitre (chapitre III), nous présenterons deux nouveaux composés hybrides à base d'halogénures de cobalt et nitrate de cadmium comme partie minérale. Bis (tetraphenylphosphonium) tetrachloridocobaltate(II) et Bis (tetraphenylphosphonium) di (bromido-nitrato- $K^4 O,O'$ -) cadmium(II), dans lesquels nous allons discuter les propriétés originales rencontrées sur la base de la cristallographie et la fluorescence et qui révèle que ces deux complexes émettent respectivement de la lumière bleue et verte.

L'étude des liaisons hydrogène qui s'appuie sur la théorie de Bernstein, va nous permettre de bien comprendre la cohésion du cristal pour l'ensemble des sept structures étudiées.

La conclusion générale reprend les principaux résultats obtenus au cours de ce travail et montre quelques perspectives.

La partie cristallographie de cette thèse a fait l'objet de deux publications internationales (Acta Crystallographica 2013 et 2014).

Références

1. Sabbatini. N., Guardigli. M. and Lehn. J.-M. (1993). *Coord. Chem. Rev.*, vol. 123. p. 201–228.
2. Bünzli. J.-C. G., and Piguet. C. (2005). *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, p. 1048–1077.
3. Cai. L-Z., Guo. G-C., Fu. M-L., Wang. M-S., Chen. W-T., Huang. J-S. (2006) *Inorganica Chimica Acta*. Volume 359, Issue 14, Pages 4483–4492.
4. Xu. H., Chen. R., Sun. Q., Lai. W., Su. Q., Huang. W and Liu. X. (2014) *Chem.Soc.Re.*
5. Huang. M. H., Mao. S., Feick. H., Yan. H., Wu. Y., Kind. H., Weber. E., Russo. R., Yang. P. (2001). *Science*. 292.
6. Henninger. S. K., Habib., H. A., Janiak, C. (2009), *Journal of the American Chemical Society* 131 (8), 2776.
7. Gatteschi. D., Kahn. O., Miller. J., Palacio. F., (2012). *Magnetic molecular materials*. Springer Science & Business Media:.
8. Mroziński, J., (2005) .*Coordination chemistry reviews* 249 (21), 2534.
9. Coronado, E., Delhaès, P., Gatteschi, D., Miller, J., (2013). *Molecular magnetism: from molecular assemblies to the devices*. Springer Science & Business Media:
10. E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, J. (1991). *Am. Chem. Soc.*, 113, 387.
11. Bernando .K., Lippard . S., Robert. A., Commenges. G., F., Meunier. B. (1996). *Inorg. Chem* , 35, 387.
12. Widegren. J. A., Finke. R. G., *Mol. J.* (2003) .*Catal. A: Chem.*, 191, 187.
13. Dyson. P. J. (2004). *Coord. Chem. Rev.* 248, 2443.
14. Astruc. D., Lu. F., Aranzas. J. (2005). *Chem. Int. Ed.*, 44, 7852.
15. Pecoraro. V. L. (1992). *Manganese Redox Enzymes*, (VCH), N-Y.
16. Frausto da Silva. J. J. R., Williams. R. J. P. (1991). *The Biological Chemistry of the Elements*, (Clarendon Press), Oxford.
17. Shin. M. J., Kim. M., Lee. G. S., Ahn. H., Yi.S. N. et Ha. D. H., *Mater. Lett*, (2013). col. 91, pp. 191-194.
18. Tessler. N., Pinner. D. et Ho. P. (2001). *Opt. Mater*, vol. 17, pp. 155-160,
19. Raiee. E et Eavani. S. (2013). *J. Mol Catl A-Chem*, vol. 380, pp. 18-27.
20. Sharma. R., Gulati. S. et Pandey. A. (2013). *Inorg. Chim. Acta*, vol. 397, pp. 21-31.
21. Doraiswamy. A., Jin. C., Narayan. R., Mageswaran. P., Mente. P., Modi. R., Auyeung R., Chriesy. D., Ovsianikov. A. et Chichkov. B. (2006). *Acta Biomater*, vol. 2, pp. 267-275.
22. Messori. M., Pilati. M. F., Fabbri. E., Fabbri. P., Pasquali. L. et Nannarone. S. (2004). *Polymer*,vol. 45, 805-813.
23. Skotheim. T. A., Reynolds. J. R. (2007). *Conjugated Polymers– Theory, Synthesis, Properties and Characterization*, CRC Press, BocaRaton;
24. Tekin. E., Egbe. D.A.M., Kranenburg. J.M., Ulbricht. C., Rathgeber. S., Birckner. E., Rehmann. N., Meer- holz. K., Schubert. U. S. (2008). *Chem. Mater.*, 20, 2727.
25. Thompson. B. C., Frechet. J. M. J. (2008). *Angew. Chem., Int. Ed.*, 120, 62.
26. Müllen. K., Scherf. U. (2006). *Organic Light Emitting Devices*, Wiley- VCH, Weinheim.



Partie I

***Infrarouge, ATG et ATD, Rayons X, fluorescence, calcul
TDDFT
Techniques de caractérisation***



I. Introduction

L'objectif de cette partie est de mettre au point des méthodologies d'analyse non-destructives d'une série de matériaux par spectroscopies, infrarouge et la spectrofluorescence, la diffraction des rayons x, et rappeler le principe de l'analyse thermique et la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps TDDFT.

Comprendre les phénomènes qui ont eu lieu durant l'analyse ainsi que le fonctionnement des appareils permet de mieux appréhender les réponses des matériaux, et de trouver les conditions expérimentales les plus favorables à l'obtention des données exploitables. Lors du passage de l'étude des atomes à celle des molécules, apparaît un élément nouveau : le positionnement relatif des atomes de la molécule les uns par rapport aux autres. Bien que définis par la structure, ces positions subissent des variations infimes (distances, angles) que l'on regroupe sous le nom de vibrations^[1]. Ces vibrations perturbent les états d'énergie électronique dans la mesure où, par exemple, l'éloignement entre deux atomes a une influence sur l'énergie nécessaire à leur liaison. Les perturbations de l'énergie de liaison résultant de ces vibrations autour de la longueur (ou l'angle) de liaison idéale, sont quantifiées. La spectroscopie vibrationnelle s'intéresse aux transitions entre ces niveaux fins. Elle est particulièrement féconde, dans la recherche des structures puisqu'elle permet d'identifier des regroupements d'atomes (au minimum les deux associés par la liaison étudiée).

La figure 1 montre les différents types d'interactions rayonnement matière qu'il est possible d'observer et de mesurer par différentes techniques en fonction des gammes d'énergie qu'elles font intervenir.

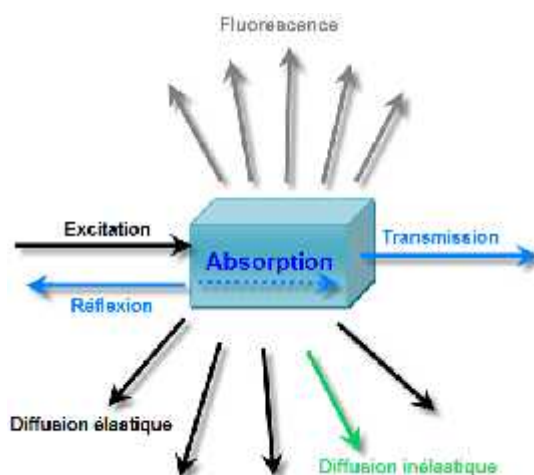


Figure. 1 : *Les différents phénomènes pouvant avoir lieu suite à l'interaction rayonnement matière*

Deux grandes familles de spectroscopies vibrationnelles sont développées pour l'élucidation structurale.

- La spectroscopie infrarouge qui est la technique incontournable dans l'étude des fonctions (groupement d'atomes spécifiques).
- La spectroscopie Raman, qui conduit à des informations voisines et complémentaires, moins développée mais parfois incontournable (fonction symétrique qui conduit à une absence de moment dipolaire donc inobservable en infrarouge).

Le domaine d'énergie de ces spectroscopies est souvent décrit en nombre d'onde et couvre de 200cm^{-1} à 4000cm^{-1} . Ce domaine porte le nom de moyen infrarouge.

II. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques d'identifier les fonctions chimiques présentes. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permettent d'en effectuer le dosage à des teneurs et des quantités de matières très faibles.

II.1. Principe

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau IR est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie (groupements peu polaires, C=C, S-S) [2-3]. Le RAMAN permet d'avoir une meilleure détection des vibrations en provenance de ces groupements, d'où la complémentarité entre ces deux techniques spectroscopiques. En FTIR, la position des bandes de vibration va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée va générer un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques de la nature des liaisons chimiques, de leurs proportions et de leurs orientations.

II.2. Informations quantitatives

Les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance: l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaisons (fig.2).

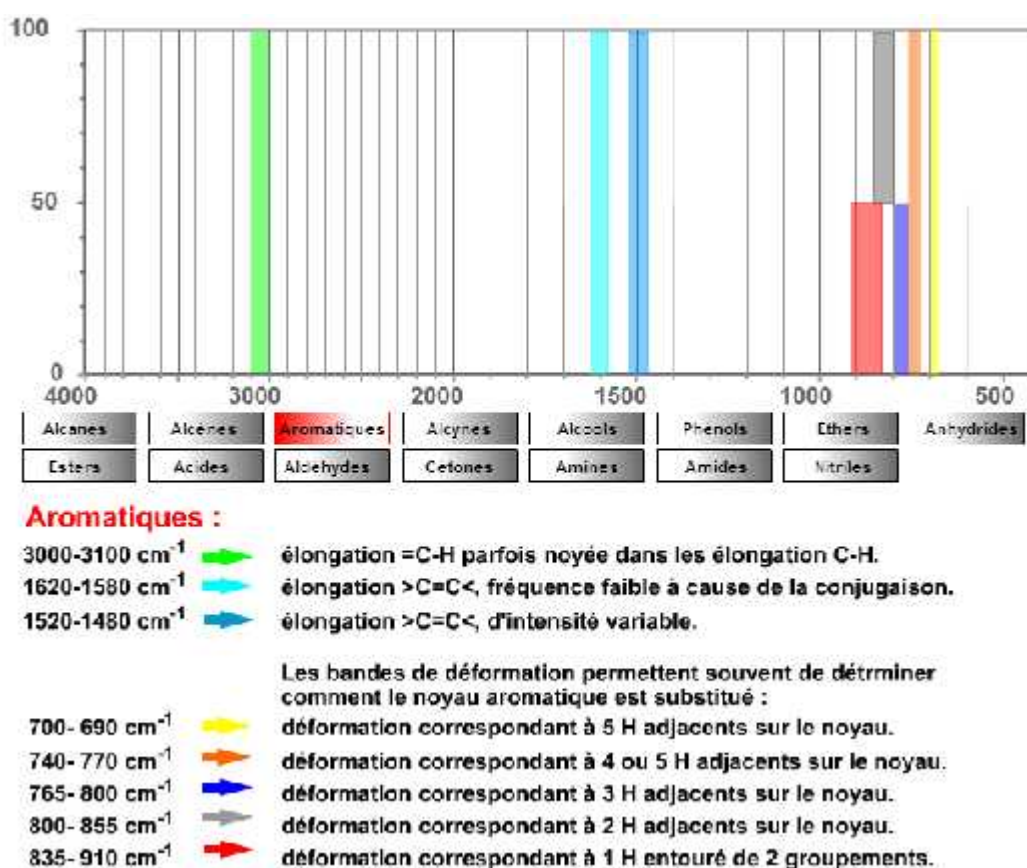


Figure.2 : Table de fréquence IR

Il existe différents types de vibrations à savoir : les vibrations d'élongation, généralement intenses et les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...etc.

➤ *Exemple du spectre de la pyridine* [4]

Il faut toujours s'intéresser aux bandes des basses fréquences : de 900 à 650 cm^{-1} (c). C'est là que l'on trouve les renseignements concernant le nombre de substituants du cycle aromatique et leur position l'un par rapport à l'autre (fig.3). La bande de déformation hors du plan de la liaison $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ est à 748cm^{-1} , montre l'existence d'une substitution.

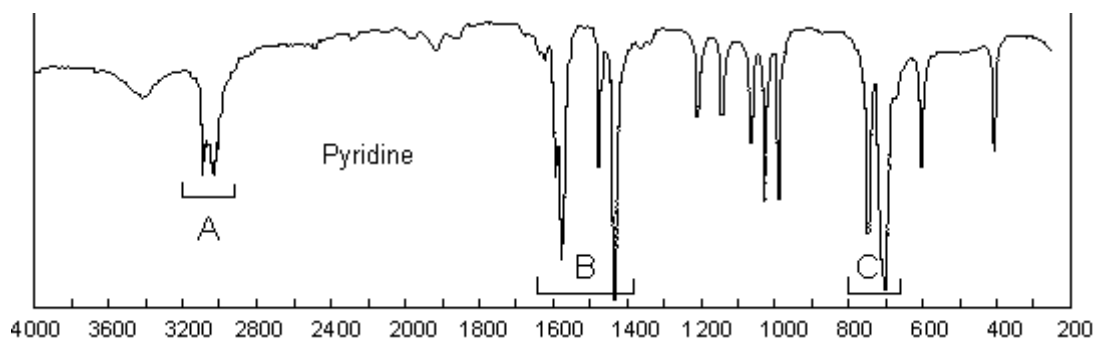


Figure.3 : Quelques domaines d'absorption correspondant à divers types de liaisons chimiques pour la molécule de pyridine

$\gamma_{\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}}$; comme dans le cas des benzènes substitués, on compte le nombre d'atomes d'hydrogène adjacents pouvant se déformer de manière couplée. Ainsi, pour la pyridine, il y a 5 H adjacents, ce qui correspond à un benzène monosubstitué, et donc à deux modes de déformation hors du plan à 748 et 703cm^{-1} .

$\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}}$, entre 3077 et 3003cm^{-1} , comme pour les aromatiques (il y a ici un grand nombre de modes d'élongation). Il existe également plusieurs modes d'élongation des liaisons $\text{C}=\text{C}$ aromatiques : dans cet exemple ils apparaissent à 1600 , 1495 , 1466cm^{-1} . $\nu_{\text{N-H}}$; lorsqu'elle existe, cette liaison fait apparaître une bande entre 3500 et 3220cm^{-1} . C'est le même cas pour le pyrrole, l'imidazole, l'indole,...etc.

III. Analyse thermique ATG /ATD

L'analyse thermique (ATG, ATD et DSC) détecte les interactions atomiques et inter/intramoléculaire liées à un changement extérieur imposé de température. Elle est essentielle pour rechercher les propriétés physiques des matériaux pendant tout leur cycle de vie. Quand les matériaux subissent une chauffe, ils subissent un certain nombre de changements : cristal 1 \rightarrow cristal 2, solide \rightarrow liquide, solide \rightarrow vapeur, amorphe \rightarrow cristal, Fragile \rightarrow ductile, composition 1 \rightarrow composition 2.

Un ensemble de méthodes ont été développés pour permettre de mesurer ces changements :

III.1. L'analyse thermogravimétrique ATG

III.1.1. Principe de l'ATG : Cette méthode consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique dans une atmosphère contrôlée. Son utilisation idéale sert à évaluer le contenu volatile, la stabilité thermique, les caractéristiques de dégradation, et la cinétique des réactions chimiques.

III.1.2. Procédé de l'ATG

1. L'échantillon est pesé et la ligne de base est établie.
2. L'échantillon est soumis à la montée en température. À différentes températures, des réactions chimiques peuvent libérer des espèces gazeuses ou former des oxydes entraînant une variation de masse de l'échantillon.
3. Ce changement de masse est enregistré en fonction de la température.

Le thermogramme de l'ATG peut être sous forme de **perte de masse** (déshydratation, décomposition, réduction..) ou **gain de masse** (adsorption, carbonatation, oxydation..) (fig.4).

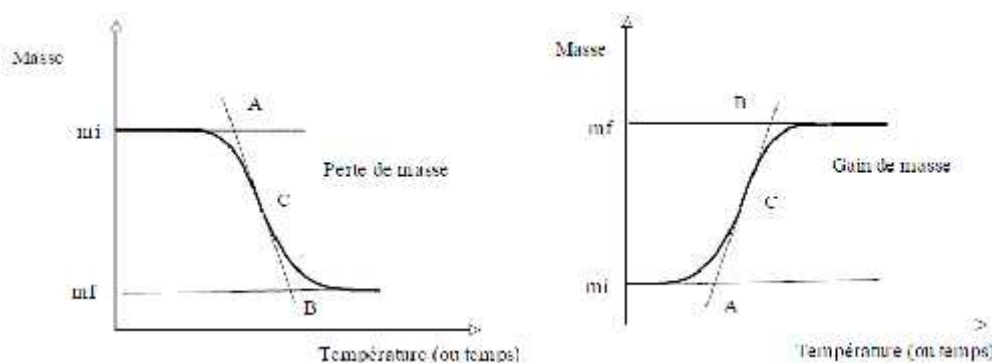


Figure. 4: Formes de thermogramme de l'ATG

III.2. L'analyse thermique différentielle ATD

III.2.1. Principe de l'ATD : L'analyse thermique différentielle est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Avec la méthode ATD, toute transformation est détectable pour toutes les catégories de matériaux. Elle donne des informations similaires à l'analyse DSC. D'habitude, elle complète l'analyse ATG par des informations sur les transitions d'une phase à l'autre par la mesure du phénomène thermique «propre» à l'échantillon.

III.2.2. Procédé de l'ATD

1. L'échantillon et la référence sont soumis à la montée en température. Quand l'échantillon subit un changement de phase, sa réponse en température va varier par rapport à la référence.

2. Le thermocouple va mesurer cette variation suivant le type de réaction exo ou endothermique:

- Endothermique pour la fusion, gélatinisation, déshydratation, transition vitreuse, pyrolyse,...
- Exothermique pour la cristallisation, gélification, oxydation, polymérisation, fermentation, décomposition...(fig.5).

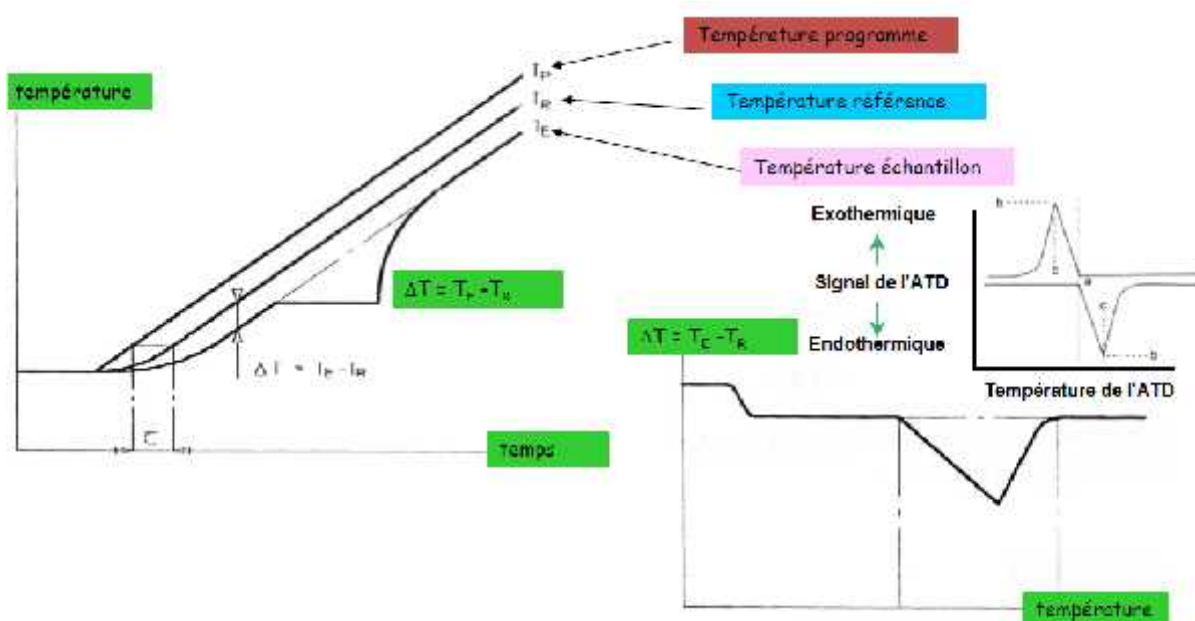


Figure. 5: Principe de mesure de l'ATD

III.2.3. Contrôle de l'atmosphère

Le contrôle d'atmosphère autour de l'échantillon est essentiel pour obtenir une bonne qualité d'analyse. Il existe différentes possibilités envisageables, à savoir : sous gaz inerte (N_2 , Ar, He) pour protéger l'échantillon de l'oxydation ; gaz oxydant (O_2 , Air) pour les études d'oxydation, corrosion, ... ; gaz réducteur (H_2 , CO, ...) pour les études de réduction et autres réactions ; vapeur d'eau pour les études d'hydratation; gaz corrosif (avec dispositifs spéciaux). Et selon l'étanchéité de la chambre expérimentale, il est possible de travailler sous vide (purge, vide primaire, vide secondaire).

IV. Diffraction des rayons X sur monocristal

VI.1. Principe

La diffraction des rayons X est une puissante technique, sans effets destructeurs pour l'échantillon, destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux.

Si un cristal est soumis à un faisceau de rayons X, le phénomène de diffraction qui aura lieu va aboutir à la création de nouveaux faisceaux de rayons X sous des angles et d'intensités bien spécifiques. Ces angles de diffraction sont reliés par la loi de Bragg $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ et reflètent la géométrie du réseau direct (système cristallin, paramètres de maille). Les taches de diffraction forment le réseau réciproque et sont nommées par leurs indices de Miller (hkl) [5] (fig.6).

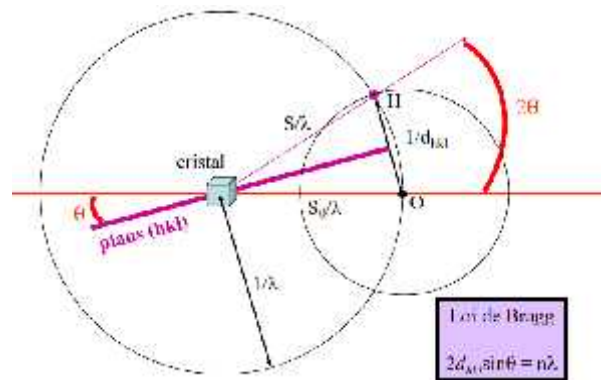


Figure. 6: Géométrie de la diffraction, construction d'Ewald

Les intensités des faisceaux diffractés portent l'information sur le contenu atomique de la maille qui compose le cristal, qui est défini comme la convolution de cette maille (forme et contenu atomique) par le réseau direct. Les intensités de diffraction sont déterminées par la relation ci-dessous.

$$I(hkl) = |F(hkl)|^2 = F(hkl) \cdot F^*(hkl)$$

Où: $F(H)$ sont les coefficients de Fourier de la fonction densité électronique du cristal $\rho(r)$

$$F(\vec{H}) = \int_{\text{maille}} \rho(\vec{r}) \cdot e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} d\vec{r},$$

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V_{\text{maille}}} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \cdot e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}}$$

Ces facteurs de structures sont donc généralement des nombres complexes que l'on peut représenter sous forme polaire:

$$F(hkl) = |F(hkl)| \cdot e^{i \cdot \varphi(hkl)}$$

Avec le module $|F(hkl)|$ et la phase $\varphi(hkl)$.

Cependant comme le montre la première relation le processus de mesure ne donne accès qu'au module de cette Transformée de Fourier, l'information de la phase étant alors perdue. La perte de l'information sur la phase des facteurs de structure empêche alors toute reconstruction directe de la fonction densité électronique à partir de l'expérience de diffraction. Dans la pratique, ce problème est contourné en recherchant que le modèle atomique du cristal reproduit au mieux les intensités diffractées mesurées (résolution structurale, affinement... etc).

VI.2. Les différentes étapes de l'analyse structurale

VI.2. 1. Sélection et montage d'un monocristal

Le choix du cristal est primordial, l'utilisation d'un bon microscope est nécessaire et la première exigence, qui est capitale, est de disposer d'un bon monocristal. Il est absolument indispensable que l'échantillon soit un cristal unique (exempt de macles) dont la présence peut être souvent détectée à l'observation microscopique qui révèle les angles rentrants. Le cristal choisi ne doit être ni trop gros, ni trop petit, et de forme aussi régulière que possible. Une dimension de l'ordre du demi-millimètre est souvent satisfaisante. Si le cristal est sensible, on l'insère dans un tube de Lindemann, cela évite tout contact avec l'oxygène et l'humidité de l'air, On peut également envoyer un flux d'azote liquide grâce à une canne de réfrigération pour travailler à la fois à basse température et sous atmosphère inerte. En dehors du tube de Lindemann, le support peut être une baguette de verre ou un lasso (fig.7).

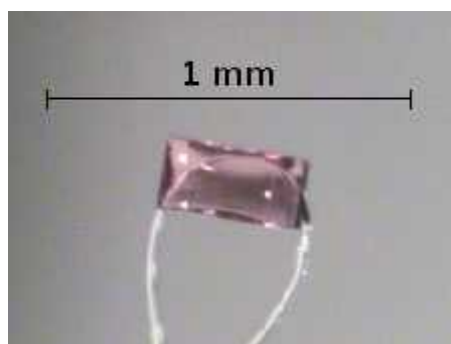


Figure.7 : Monocristal monté sur un lasso

VI.2. 2. Études préliminaires

Les premières étapes consistent à placer le cristal sur une tête goniométrique (fig.8a), à positionner cette dernière sur le diffractomètre et à centrer le cristal afin qu'il tourne bien sur lui-même et en coïncidence avec le centre du diffractomètre (fig.8b).



Figure 8 : Tête goniométrique (a) et Goniomètre à 4 cercles Bruker Apex II (b)

Une fois le centrage réalisé, et avant de déterminer la maille élémentaire du cristal, une première image de quelques secondes est collectée pour avoir une idée sur la qualité du cristal. Les paramètres de la maille sont déterminés à partir de réflexions collectées sur les images obtenues en tournant le cristal suivant l'angle phi du diffractomètre, chaque rotation étant effectuée en 10 ou 20 secondes.

VI.2.3. Collecte et réduction des données

VI.2. 3.1. Collecte des données

Une fois les paramètres de maille et la matrice d'orientation déterminés, il faut définir les conditions d'enregistrements pour collecter les données. Le but est de mesurer avec la plus grande précision et dans le minimum de temps. Le choix de la stratégie sera guidé par la qualité du cristal à savoir, forme, dimensions, pouvoir diffractant, profil des réflexions, décroissance d'intensité en fonction de θ et stabilité.

VI.2.3.2. Réduction des données

De l'intensité des différentes taches collectés, on déduit le module du facteur de structure $|F(hkl)|$, ce qui permet de remonter à la structure du motif de diffraction. Toutefois, l'information liée à la phase du nombre complexe F_{hkl} est inaccessible en pratique, c'est ce qu'on

appelle le problème des phases. Pour obtenir $|F(hkl)|$, il est nécessaire de corriger les intensités mesurées des erreurs symétriques, ainsi que de moyenner cet ensemble de données. C'est cette procédure que l'on appelle «réduction des données». Après intégration des pics de diffraction, les intensités collectées sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation dépendant tous de la géométrie de la mesure. Ces corrections sont réalisées automatiquement et ne demande pas d'intervention de l'opérateur.

VI.2.4. Résolution de la structure

Le résultat d'approximations successives basées sur le fait que la réception du motif structural et l'image de diffraction sont liées l'une à l'autre par des sommations de Fourier est la résolution d'une structure cristalline. La localisation de quelques atomes permettra un premier calcul des phases et l'accès à une carte de densité électronique plus précise à partir de laquelle on pourra positionner d'autres atomes et calculer de meilleures phases.

Les deux importantes méthodes de la détermination structurale sont la Patterson et les méthodes directes, cette dernière permet la détermination de la phase.

VI.2.4.1. Patterson

Le principe de cette méthode est d'ignorer le problème de la phase. La densité électronique (ρ) pour un point quelconque de la maille peut être calculée grâce à une série de Fourier.

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \{|F(hkl)| \cos [2\pi(hx + ky + lz) - \varphi(hkl)]\}$$

Où V est le volume de la maille et la sommation est réalisée sur l'ensemble des données. Le problème c'est que les phases ne sont pas connues. Toutefois, il existe une sommation que l'on peut réaliser à partir des données connues:

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \{|F(hkl)|^2 \cos [2\pi(hu + kv + lw)]\}$$

Cette fonction est dite Fonction de Patterson, sa signification peut être visualisée en se rappelant que l'amplitude de chaque facteur de structure contient l'information sur la nature et la position des atomes dans une famille de plan diffractant.

$$F(h) = \sum_m f_m \exp(2\pi i h x_m) \quad F(-h) = \sum_n f_n \exp(-2\pi i h x_n)$$

$$|F(h)|^2 = F(h) \times F(-h) = \sum_m \sum_n f_m f_n \exp(2\pi i h (x_m - x_n))$$

Il ressort de ces équations que l'ensemble des valeurs de $|F(h)|^2$ contient les facteurs de structures d'une structure contenant des objets dont les intensités sont les produits des différentes paires d'atomes dans la structure f_m et f_n et dont les positions sont les vecteurs entre les positions atomiques $(x_m - x_n)$. La même démonstration s'applique pour un espace à 3 dimensions. L'utilisation des uvw à la place de xyz est là pour bien souligner que l'espace dans lequel la sommation de Patterson est effectuée n'est pas l'espace ordinaire.

Sur une carte de Patterson, seuls les pics correspondant aux positions relatives des atomes les plus lourds seront nettement visibles, les atomes les plus légers ne générant que de faibles pics. Comme la fonction de Patterson peut être calculée directement à partir des intensités mesurées, il est possible d'obtenir une carte expérimentale ; sur la base de cette carte, il est possible de créer un modèle de la structure, puis d'affiner celle-ci par la méthode des moindres carrés.

VI.2.4.2. Les méthodes directes

Une fois le groupe spatial déterminé, il est nécessaire de résoudre la structure. Cette étape s'effectue grâce au programme SHELXS^[6]. Les amplitudes diffractées par un cristal peuvent être calculé en connaissant les coordonnées de ses atomes, sa symétrie et ses paramètres de maille. Par contre, la démarche inverse n'est pas aussi aisée car les intensités mesurées fournissent l'amplitude des facteurs de structure, mais pas leur phase. La résolution du problème de la phase est l'étape cruciale de toute détermination structurale. Dans le programme SHELXS, la résolution du problème de la phase est généralement réalisée grâce aux méthodes directes qui, comme leur nom l'indique, permettent une détermination directe de certaines coordonnées atomiques. Une fois un premier modèle structural établi par méthodes directes, il est nécessaire de l'améliorer. Le programme SHELXS attribue déjà quelques noms à certains atomes, en fonction de la composition chimique introduite au départ.

Mais ces atomes ne sont pas nécessairement corrects. De plus, le programme fournit une liste de pics de densité électronique (« Q »), qui ne sont attribués à aucun atome. Il convient, à cette étape, d'éliminer les pics et atomes douteux, et d'attribuer les pics qui semblent correspondre à certains atomes. Ce choix s'effectue principalement en examinant les environnements atomiques et en sélectionnant la configuration géométrique la plus probable (distances et angles de liaisons).

VI.2.5. Affinement de la structure

Les deux fichiers nécessaires pour la résolution structurale sont, le fichier **hkl** qui contient les réflexions sous la forme $h,k,l, F^2, \sigma(F^2)$ et le fichier **ins** qui contient à la fois les différentes instructions pour l'affinement et les coordonnées atomiques.

Une fois un premier modèle établi, le programme SHELXL est utilisé afin d'effectuer deux opérations simultanées :

- Affiner par moindres carrés les coordonnées atomiques et le facteur de température isotrope des atomes existants.
- Ajouter de nouveaux pics de densité électronique, obtenus par transformée de Fourier à partir des intensités mesurées et du modèle préliminaire.

Le second cycle permet :

- de vérifier la validité des atomes attribués précédemment, grâce aux facteurs de température isotropes. Ces derniers doivent en effet se situer dans une gamme acceptable, entre 0.005 et 0.080.
- d'affiner la position des atomes existants et d'obtenir de nouveaux pics de densité électronique, qui peuvent être attribués à de nouveaux atomes.

Ainsi, au fil des cycles d'affinement, tous les atomes sont trouvés et le modèle se complète. Une fois tous les atomes trouvés, il est nécessaire de finaliser le modèle. Une première étape consiste en l'affinement des facteurs de température anisotropes. Même si les facteurs de température isotropes étaient valables, il arrive fréquemment qu'à cette étape, on réalise que le modèle structural est mauvais. En effet, la présence d'atomes « Non positive definit », c'est-à-dire avec un facteur de température anisotrope négatif, indique que ces atomes ne sont pas acceptables. Si un mauvais groupe spatial a été choisi, on peut ainsi aboutir à un modèle où pratiquement la moitié des facteurs de température anisotropes sont négatifs ! Les facteurs d'occupation des sites peuvent également être affinés à ce stade, de manière à prendre en

compte une distribution cationique partiellement désordonnée.

La validité d'un affinement se mesure par plusieurs facteurs de fiabilité à savoir :

- Le facteur de fiabilité non pondéré R

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

- Le facteur de fiabilité pondéré wR

$$wR = \left[\frac{w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^2} \right]^{1/2}$$

Le facteur S, aussi appelé « goodness of fit », dans cette équation, N_R est le nombre de réflexions indépendantes et N_P le nombre de paramètres affinés (nombre de variable). Théoriquement, si le schéma de pondération est bien choisi, la valeur de S doit tendre vers 1.

$$S = \left[\frac{\sum w (I_o^2 - I_c^2)^2}{(N_R \quad N_P)} \right]^{1/2}$$

L'organigramme ci-dessous résume le principe du programme SHELXL (fig.9):

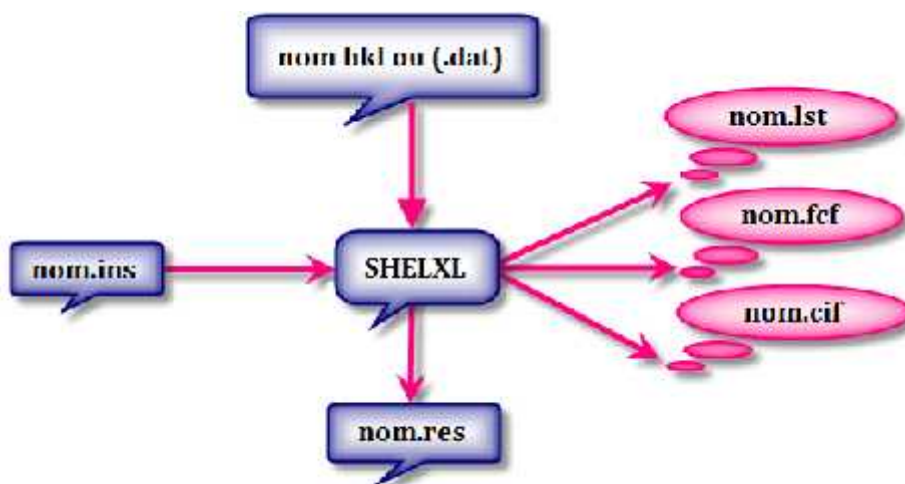


Figure. 9 : Le principe du programme SHELXL

Le programme SHELXL rejette automatiquement les réflexions systématiquement absentes. Le classement et le conditionnement des réflexions équivalentes (*merging*) est contrôlé par l'instruction MERG : les réflexions équivalentes sont alors moyennées, toutefois, par défaut, les paires de Friedel ne sont pas moyennées dans le cas des groupes non-centrosymétriques. Les facteurs R_{int} et R_{sigma} sont calculés grâce aux formules suivantes:

$$R_{int} = \frac{\sum |F_0^2 - \langle F_0^2 \rangle|}{\sum F_0^2} \quad R_{sigma} = \frac{\sum \sigma(F_0^2)}{\sum F_0^2}$$

Dans la première équation, les deux sommations impliquent toutes les réflexions pour lesquelles une moyenne a été calculée.

$\langle F_0^2 \rangle$ est la valeur moyenne de toutes les réflexions équivalentes mesurées. Dans la deuxième équation, la sommation est faite sur l'ensemble des réflexions qui sont dans la liste après avoir été moyennées et σF_0^2 est la déviation standard estimée pour une réflexion moyennée.

V. Spectrophotomètre à fluorescence

V.1. Historique

Les phénomènes de luminescence ont été rapportés depuis des temps très anciens, par des civilisations différentes [7]. Les premières manifestations de ce phénomène ont été observées chez certains insectes, champignons, poissons, micro-organismes, algues marines ou encore sur certains minéraux [8]. Plus tard, au VII^e siècle après J.C., les recherches des alchimistes sur la pierre philosophale les ont conduit à étudier ce phénomène, aboutissant ainsi à la première publication connue sur les luminophores synthétiques par le professeur G. Ch. La Galla [7] (fig.10).



Figure.10 : La "Pierre de Bologne"

Ensuite, de nombreux travaux furent menés dans ce domaine, mais, jusqu'au milieu du XIX^e siècle, ils ne purent être interprétés sans l'apport de la physique quantique et les travaux de Bohr. C'est en 1852, dans un article intitulé « On the change of refrangibility of light » que Sir Stokes introduit le terme « fluorescence », car il a observé que la plupart des variétés de fluorine émettent de la lumière bleue [9-10]. En 1860, Becquerel appliqua ses travaux sur la

cinétique de déclin et établit des lois empiriques. Jusque dans les années 1950, les principaux travaux portèrent sur l'étude du déclin.

Les connaissances dans le domaine de la luminescence connurent une grande avancée avec la découverte des rayons X, par Roentgen en 1895, grâce à l'intérêt porté à leurs propriétés. Ils constituèrent, dès lors, une source importante d'irradiation.

En 1930, grâce à ses travaux sur les halogénures alcalins, Urbach posa les premiers éléments d'une théorie ^[11], puis Randall et Willkins en 1945 ^[12] et Garlick et Gibson en 1948 ^[13] proposèrent une modélisation des phénomènes thermoluminescents, encore appliquée de nos jours.

Aujourd'hui, nous sommes entourés de luminophores. Leur principale application se trouve dans le domaine des systèmes de visualisation, dont les écrans de télévision couleur, cathodiques ou plats, figurent parmi les plus connus.

V.2. Définitions

Fluorescence et phosphorescence

Lorsqu'une substance, initialement dans son état électronique singulet fondamental (S₀), absorbe un photon, il en résulte un état électronique d'énergie supérieure appelé «état excité». Cet état est instable et sa désexcitation vers l'état S₀ peut se faire soit par des processus vibrationnels (10^{-12} - 10^{14} s), soit par émission d'un photon. L'émission de photon associée à la relaxation d'un état électroniquement excité est appelée **luminescence**. Il existe plusieurs types de luminescence en fonction du mode d'excitation employé (fig.11).

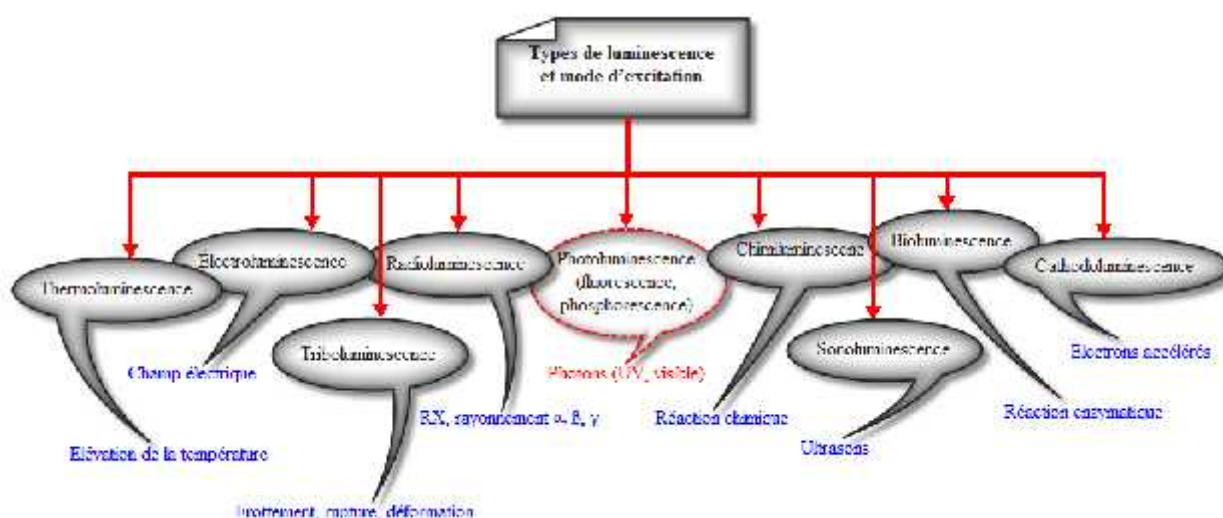


Figure .11: Différents types de luminescence

L'énergie du photon correspond à la différence d'énergie entre l'état excité et le niveau accepteur de l'état fondamental. Les différents mécanismes de retour à l'équilibre $S1 \rightarrow S0$ sont illustrés par le diagramme de Jablonski (fig. 12).

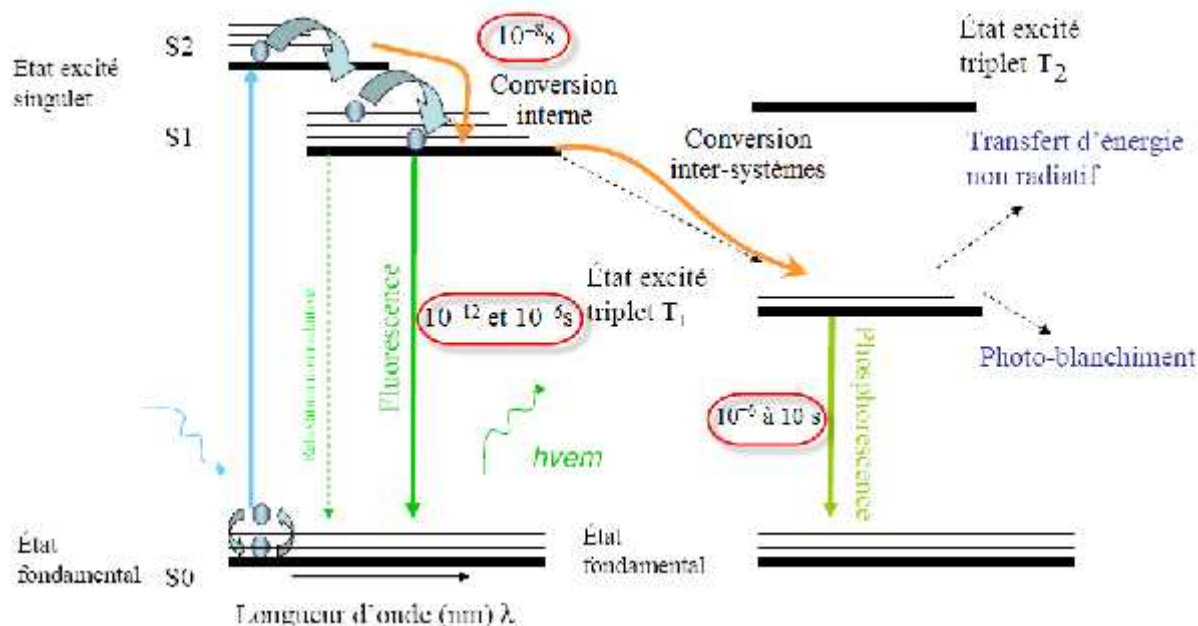


Figure. 12: Diagramme de Perrin-Jablonski et temps caractéristiques des processus

Après absorption, l'état excité est relaxé de l'état singulet S_1 jusqu'au niveau fondamental. Les processus non radiatifs mis en jeu peuvent impliquer soit des collisions avec les molécules de solvant, soit des échanges vibrationnels avec les molécules environnantes à l'état solide. Ensuite, deux types de mécanisme de luminescence peuvent avoir lieu. Ils sont principalement différenciés par leurs temps caractéristiques:

La fluorescence résulte de l'émission d'un photon en association avec le transfert de spin de l'état singulet S_1^0 vers un niveau vibrationnel excité de l'état fondamental (S_0^*). La durée de vie de l'état excité est comprise entre 10^{-12} et 10^{-6} s (fig.13).

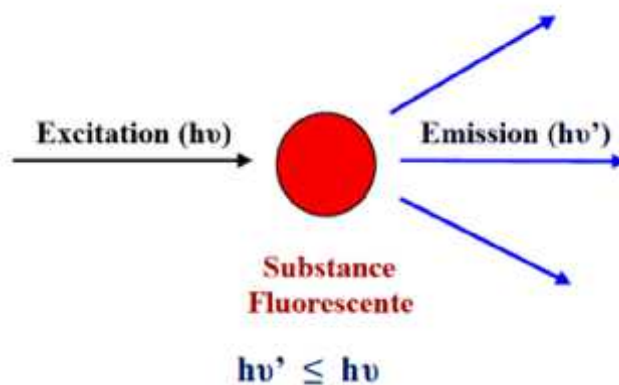


Figure .13: Processus de la fluorescence

La phosphorescence implique une inversion de spin de l'un des électrons célibataires. Cette conversion, plus lente (10^{-8} s), est appelée transfert inter système. Elle est en théorie «interdite» mais favorisée par la présence d'atomes lourds comme les lanthanides. Ensuite, le transfert $T1 \rightarrow S0$ implique des états de multiplicité différente et est également interdit. La durée de vie d'un état phosphorescent est donc relativement longue : de 10^{-6} à 10 s.

La phosphorescence, ne conduit généralement à des rendements quantiques significatifs qu'à l'état solide ou en solution dans certains cas.

V.3. Molécules fluorescentes

Les molécules fluorescentes ont la particularité de posséder un groupe d'atomes formant structurellement un fluorochrome. Ce sont généralement des cycles aromatiques interagissant entre eux et ayant des électrons π délocalisés qui forment le centre fluorescent des molécules.

Historiquement, c'est l'isothiocyanate de fluorescéine qui a été une des premières molécules utilisée en biologie pour le marquage fluorescent de biomolécules. Elle a été synthétisée par Adolf Von Baeyer au 19ème siècle à partir de résorcine et d'anhydride phtalique ^[14] (fig.14A). Ce l'isothiocyanate ainsi que la rhodamine (fig.14B) ont beaucoup été utilisés dans le domaine de la biologie car ils peuvent être facilement conjugués à des protéines ou à des anticorps grâce à leur fonction acide carboxylique ou succinimide ester. Les molécules les plus fluorescentes contenant des cycles aromatiques, des substituants ortho ou para directeurs (-NR>-NH>-OR>-OH) ou bien des substituants méta-directeurs (-COOH,-COOR, -CHO, -COR, -NO₂,- NO) sont des activateurs de la fluorescence.

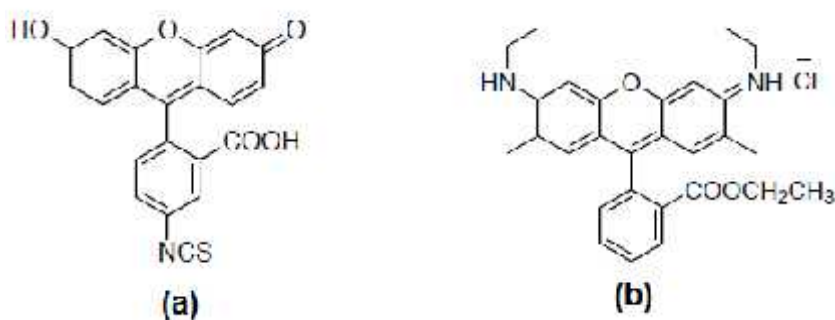


Figure.14 : L'Isouthiocyanate de fluorescéine (a), la Rhodamine (b)

V.4. Les différents types de fluorophores

La spectroscopie de fluorescence est un procédé de détection efficace, et relativement accessible à résoudre des problèmes analytiques compliqués dans des domaines tels que les sciences de l'environnement, le diagnostic médical et la biologie. Dans le cadre d'applications

biologiques, l'utilisation de marqueurs fluorescents est une technique d'analyse de choix : elle permet la détection et le suivi en temps réel d'espèces d'intérêt biologique. Les fluorophores sont classés en trois grandes familles :

V.4.1. Fluorophores organiques

Les molécules organiques (figure 15), sont la plus parts des sondes fluorescentes disponibles pour des applications biologiques et biomédicales.

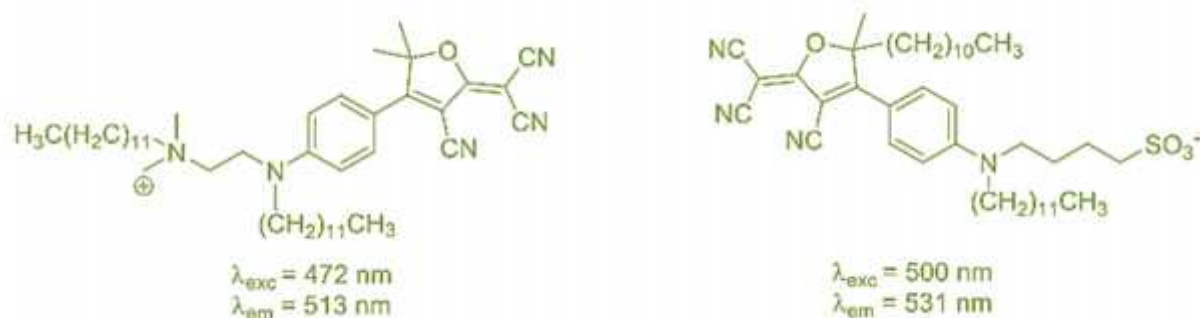


Figure .15 : Fluorophores synthétisés par Nishimura et al ^[15]

V.4.2. Fluorophores inorganiques

Les Quantum Dots sont des matériaux de type semi-conducteurs de formes sphériques et de dimensions nanométriques qui présentent des propriétés de fluorescence adaptables par le contrôle de leur diamètre (fig.16). Ils présentent des propriétés optiques. Ils sont en effet caractérisés par une bande d'émission étroite et symétrique, une durée de vie d'émission plus longue (10-100 ns), une meilleur brillance ($\epsilon \times \phi$) due à un fort coefficient d'extinction molaire (ϵ). Leur structure inorganique qui contient le plus souvent des métaux lourds présentant une toxicité chronique (Cd, Se, Te, etc...) peuvent constituer malgré tout un obstacle à leur développement ^[16].

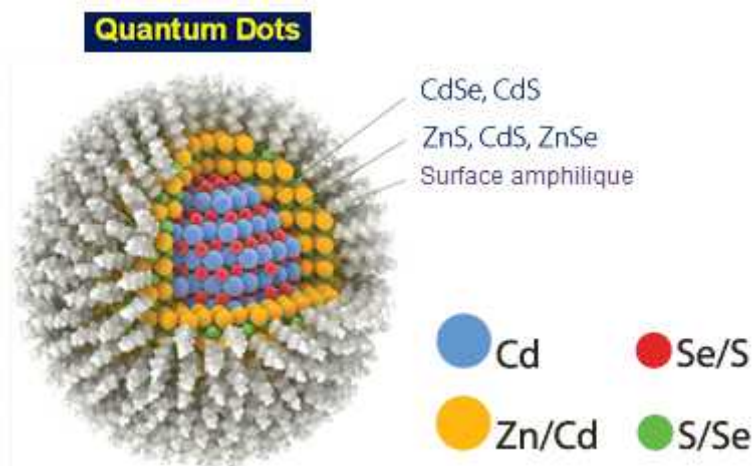


Figure .16 : Quantum Dots / Nano Dots

V.4.3. Fluorophores organométalliques

Les fluorophores organométalliques présentent d'une manière générale des rendements quantiques d'émission plus faibles que les fluorophores organiques, mais ils sont caractérisés par une très longue durée d'émission à température ambiante (s/ms).

Ces dernières années, les ligands aromatiques et notamment leurs complexes de métaux de transition ont trouvé de nombreuses applications en tant que capteurs luminescents en biologie moléculaire et en diagnostic médical, en photocatalyse, en tant que matériaux actifs en auto-assemblage moléculaires et en tant que matériaux moléculaires photoactifs [17-19]. De plus, ces complexes ont été introduits efficacement dans des matériaux électroluminescents (EL) [20-23], pour des applications de stockage dans l'électronique moléculaire et la photonique. Un certain nombre de complexes métalliques dérivés de ligands pyridiniques et de métaux de transition notamment le ruthénium (II) [24] rhénium (I) [25, 26] rhodium (III) [27] et platine (II) [28] ont été rapportés comme marqueurs biologiques fluorescents potentiels. Quelques exemples sont représentés dans la figure 17.

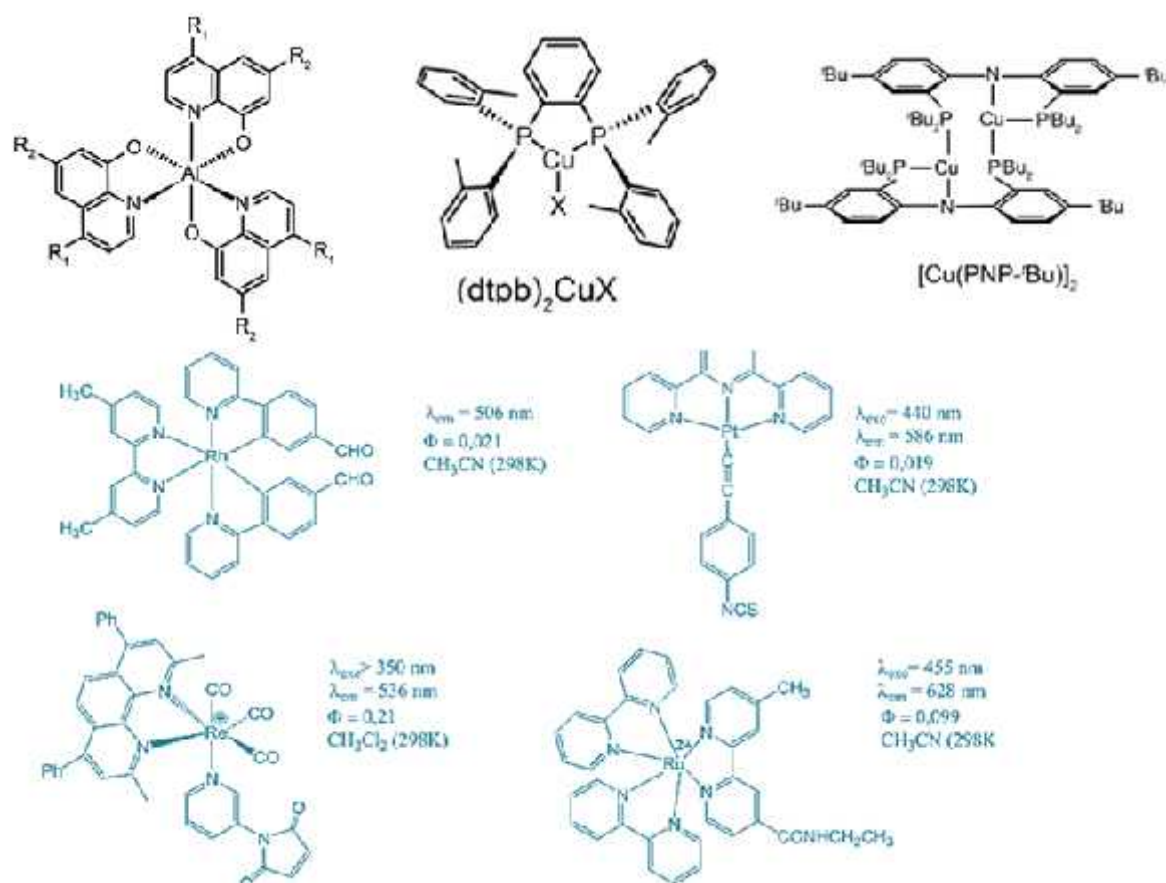


Figure .17 : Exemples de complexes fluorescents

V.5. Caractéristiques des fluorophores

Les différentes caractéristiques des fluorophores sont :

V.5.1. Rendement quantique

L'efficacité d'un processus luminescent est donnée par son rendement quantique Φ . Il est défini comme étant le rapport du nombre de photons émis par la substance sur le nombre de photons absorbés, à une température donnée. Il est fortement influencé par la position énergétique des niveaux excités et est d'autant plus fort que les désexcitations non radiatives sont minimisées.

Trois facteurs importants peuvent influencer le rendement d'émission : la composition du fluorophore (concentration en centre émetteurs), le degré de pureté et la température.

$$\Phi_F = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

- **La composition du matériau**

La concentration en activateur joue un rôle important : une forte concentration peut conduire à l'extinction de l'émission. Lorsque la concentration augmente la distance entre les centres fluorescents diminue et les interactions augmentent favorisant les phénomènes non radiatifs pouvant conduire à la perte de l'énergie d'excitation : l'intensité d'émission croît jusqu'à un maximum puis diminue jusqu'à l'extinction totale de l'émission.

- **Le degré de pureté du matériau**

Les impuretés autres que les centres activateurs constituent des poisons pour l'émission et peuvent conduire son extinction en absorbant l'énergie d'excitation.

- **La température**

La température peut aussi induire l'extinction de l'émission : c'est l'étouffement thermique de l'émission. Chaque fluorophore est caractérisé par une température critique d'étouffement de son émission.

V.5.2. Coefficient d'extinction

Le coefficient d'extinction (ou l'absorption molaire) ε ($M^{-1}cm^{-1}$), est déterminé en fonction de la quantité de la lumière absorbée, pour une longueur d'onde donnée et la concentration du fluorophore en solution.

$$\varepsilon = \frac{A}{lc} \quad A : \text{Absorbance, } l : \text{trajet optique (cm), } c : \text{concentration molaire, mol/L}$$

V.5.3. Durée de vie

La durée de vie à l'état excité τ_F (ns), c'est la durée caractéristique pendant laquelle la molécule reste à l'état excité avant de retourner à son état basal (picoseconde). Cette durée est assimilable à la demi-vie de l'état excité.

$$\tau_F = \frac{1}{k} = \frac{1}{k_{rad} + \sum k_{nrad}}$$

où $\frac{1}{k_{rad}} = \tau_{rad}$ est la durée de vie radiative (en l'absence de processus non-radiatifs),

caractérisée par la nature de la molécule et la transition radiative en question. $\sum k_{nrad}$ prend en compte toutes les voies de désactivation non radiatives (conversion interne $S_1 \rightarrow S_0$, passage inter-système $S_1 \rightarrow T_1, \dots$).

V.5.4. Intensité de fluorescence

L'intensité de fluorescence I_F ou brillance est proportionnelle au coefficient d'extinction molaire et au rendement quantique de fluorescence. Elle permet de comparer l'efficacité de plusieurs fluorophores.

$$I_F = \varepsilon \Phi$$

V.6. Couleur de l'émission

La position et la forme du spectre de l'émission lumineuse dans le domaine visible est à l'origine de la couleur perçue par l'œil. La figure 18 montre la couleur perçue pour un pic fin, sachant que les couleurs s'additionnent dans le cas de plusieurs pics.

La longueur d'onde de l'émission dépend évidemment de la nature de la transition et des espèces chimiques impliquées, mais aussi de l'environnement chimique des ions.

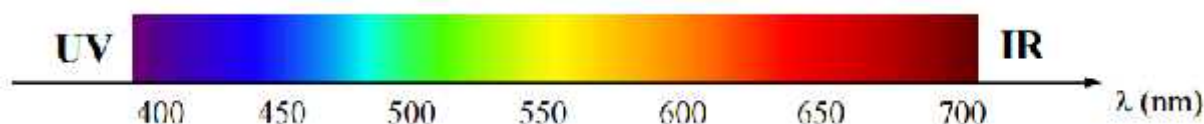


Figure .18: Couleur de l'émission de luminescence en fonction de la longueur d'onde

La bande d'absorption qui correspond à la transition $n-\pi^*$, implique des petits coefficients d'extinction, et donc de longues durées de vie ; ces systèmes ont des petits rendements quantiques, parce que les processus non-radiatifs ont tendance à dominer.

La bande d'absorption qui correspond à la transition $\pi-\pi^*$, implique d'habitude des grands coefficients d'extinction et des durées de vie donc plus courtes ; ces systèmes vont plus probablement exposer la fluorescence (fig.19).

Les deux transitions électroniques de plus basse énergie sont : $n \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$.

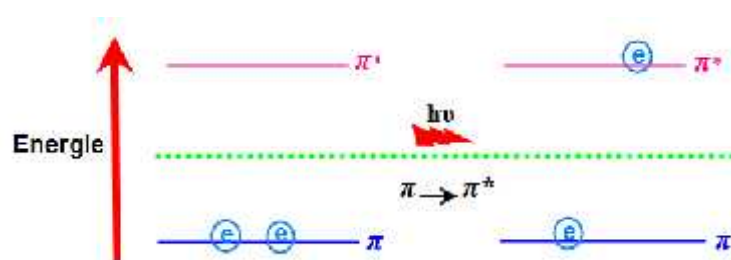


Figure.19: Diagramme énergétique de la transition $\pi-\pi^*$

V.7. Applications diverses

V.7. 1. Santé

L'imagerie de fluorescence permet d'augmenter considérablement les performances diagnostiques des procédures endoscopiques conventionnelles. De la même manière, la chirurgie guidée par la fluorescence augmente significativement l'incidence de résection complète et conduit donc à une amélioration de la survie des patients. On peut distinguer deux axes principaux de développement pour les prochaines années : i) la mise au point de marqueurs fluorescents plus spécifiques afin de délimiter plus précisément l'étendue des lésions ^[29], tels que des marqueurs ciblant plus particulièrement des récepteurs spécifiquement exprimés par certaines tumeurs ^[30] ; ii) le développement de dispositifs plus faciles à mettre en œuvre par le chirurgien . Le dispositif d'imagerie peut être intégré à des lunettes, de type

Google Glass [31-32]. Certains auteurs proposent d'automatiser le geste chirurgical de résection grâce au guidage optique [33-34].

La fluorescence est également utilisée dans les techniques d'imagerie médicales comme la tomographie optique diffuse. Cette technique d'imagerie tomographique est basée sur la diffusion de la lumière dans un corps. Il en existe deux modalités :

- La première consiste en l'observation directe des rayons lumineux traversant un corps.
- La deuxième utilise des agents de contraste fluorescents. Cette technique présente plusieurs avantages (fig.20).

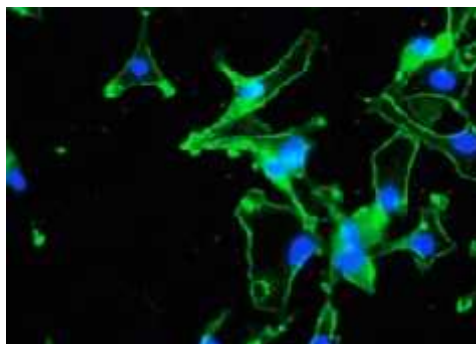


Figure. 20: *Marquage des noyaux de cellules osseuses avec du DAPI (Phénylindole HCl qui réémet en 456nm, donc dans le bleu)*

V.7. 2. Environnement

Une application très intéressante dans le domaine environnementale, c'est la détection d'espèces polluantes en utilisant des sondes fluorescentes moléculaires – fluoroionophores–

En vue de détecter des cations en solution, il est nécessaire de concevoir, de synthétiser et d'étudier des sondes fluorescentes appelées fluoroionophores, possédant une entité complexante (l'ionophore) liée de façon covalente à une entité fluorescente (le fluorophore). Le système doit être conçu de telle sorte que la complexation du cation par l'ionophore induise des modifications les plus importantes possibles des propriétés photophysiques du fluorophore (fig.21).

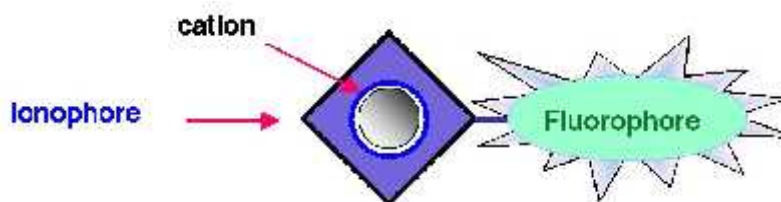


Figure.21: Principe d'un fluoroionophore

Deux nouveaux fluoroionophores à base de chélates d'oxyde de phosphine et de sulfure de phosphine ont été synthétisés (fig.22). Dans le cas des chélates de types oxyde de phosphine, un important déplacement des spectres d'absorption et d'émission a été observé lors de la complexation des cations (Pb^{2+} , Cd^{2+}) du fait du renforcement du caractère accepteur de l'oxyde de phosphine lors de la complexation [35-37].

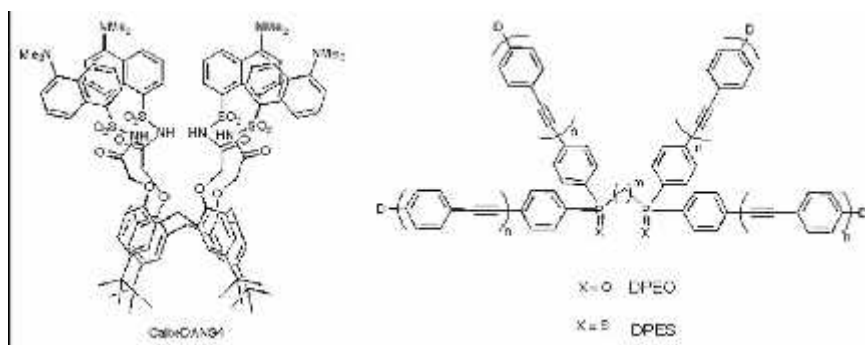


Figure. 22: Fluoroionophores sélectifs des métaux lourds [37]

V.7.3. Industriel

Le tube fluorescent est une autre application bien connue. Ces tubes servent surtout à l'éclairage industriel et parfois domestique appelés « néons ». Ils contiennent des gaz, le plus souvent des vapeurs de mercure à basse pression ou de l'argon, qui émettent une lumière ultraviolette invisible lorsqu'ils sont ionisés. La paroi intérieure est recouverte d'un mélange de poudres fluorescentes, qui transforme cette lumière dans le domaine visible en s'approchant du blanc. Ces tubes offrent un bien meilleur rendement électrique qu'une lampe à incandescence classique, c'est-à-dire qu'ils émettent plus de lumens par watt consommé et, donc chauffent beaucoup moins. On trouve ainsi des lampes dites à économie d'énergie remplaçant avantageusement les lampes à incandescence classiques, toutefois leur recyclage en fin de vie est complexe et coûteux.

V.7. 4. Esthétique

Du fait que la fluorescence se traduit généralement par l'émission de lumière visible à partir d'une source d'énergie invisible (ultraviolets), les objets fluorescents paraissent plus lumineux que des objets de même teinte, mais non fluorescents. Cette propriété est utilisée par les vêtements à haute visibilité et par les peintures anticollision de couleur orange dont on peint, par exemple, certaines parties des avions, mais aussi dans un simple but esthétique, dans quelques types de vêtement ou objets pour attirer l'attention [38].

La fluorescence est également utilisée dans le cas de la lumière noire, source lumineuse composée essentiellement de proches ultra-violets, qui fait ressortir les blancs et les objets fluorescents lorsqu'elle est émise dans la pénombre, afin de créer une ambiance spéciale.

VI- Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps TDDFT

La théorie de la perturbation dépendante du temps est une méthode qui permet d'étudier la dépendance temporelle de diverses propriétés à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

VI.1. Principe de La théorie de la perturbation

Soit un système défini par deux états électroniques, l'état fondamental ψ_1 et un état excité ψ_2 . Une fois perturbé, l'Hamiltonien de ce système peut s'écrire comme :

$$\hat{H}(t)\Psi(t) = j \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t}, \hat{H}(t) = \hat{H}_0 + V_{\text{pert}}(t)$$

Et l'état du système perturbé :

$$\Psi(t) = a_1(t)\psi_1(t) + a_2(t)\psi_2(t)$$

Considérons comme perturbation un champ électrique oscillant à une fréquence angulaire ω :

$$V_{\text{pert}}(t) = V_{\text{pert}} \cos(\omega t)$$

L'application de la perturbation sur $\Psi(t)$, donne l'expression :

$$a_1(t)V_{\text{pert}}(t)\psi_1 + a_2(t)V_{\text{pert}}(t)\psi_2 = i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{da_1}{dt} \psi_1 + i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{da_2}{dt} \psi_2$$

Cette expression décrit le passage de $\Psi(t)$ d'un état stationnaire ψ_1 vers l'autre état stationnaire ψ_2 et l'équation peut être écrite comme :

$$a_1(t)V_{\text{pert}}^{11}(t) + a_2(t)V_{\text{pert}}^{12}(t)e^{-i\omega_2 t} = i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{da_1}{dt}$$

Et on obtient :

$$\frac{\hbar\omega_{21}}{2\pi} = E_2 - E_1$$

$E_2 - E_1$ correspond à la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental, alors que :

$$V_{\text{pert}}^{12}(t) = \langle \Psi_1 | V_{\text{pert}}(t) | \Psi_2 \rangle$$

La probabilité de trouver le système dans l'état excité est calculée en élevant au carré le coefficient $a_2(t)$. En considérant que la différence d'énergie entre les niveaux 1 et 2 est bien plus importante que l'énergie associée à l'amplitude V_{pert} de la perturbation, nous obtenons la probabilité de trouver le système dans l'état excité :

$$P_2(t) = \frac{2V_{\text{pert}}}{(\omega_{21} - \omega)} \sin^2\left(\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)t\right)$$

Lorsque $(\omega_{21} - \omega) = 0$ le système entre en résonance, donc $P_2(t)$ prend une allure asymptotique et vaut :

$$P_2(t) = (V_{\text{pert}})^2 \text{ Sauf que } 2V_{\text{pert}} \ll 1$$

C'est-à-dire l'amplitude de la perturbation est faible.

Il est essentiel de déterminer les fréquences caractéristiques pour lesquelles la transition électronique est observée. Il est possible de calculer les valeurs de ω_{21} .

VI.2. Transitions électroniques

L'énergie des molécules est quantifiée, ce qui suppose l'existence de niveaux séparés en énergie les uns des autres. La caractérisation d'une transition entre deux niveaux est donc constituée de : l'écart énergétique entre ces deux niveaux, donnée par la relation de Planck-Einstein $\Delta E = h\nu$.

L'absorption de la lumière visible ou ultra-violette par une molécule provoque une excitation électronique qui entraîne des processus photophysiques de luminescence (retour à l'état fondamental par fluorescence ou phosphorescence). Le passage à l'état excité correspond à un processus mono-électronique suivant l'approximation des orbitales moléculaires localisées^[39].

Les propriétés photophysiques et photochimiques des complexes organométalliques peuvent être prouvées par des études théoriques.

En principe, la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT: Time Dependent Density Functional Theory)^[40-41] est une méthode pour calculer ces propriétés, pour

des perturbations dépendantes du temps. Deux quantités en rapport avec le spectre UV- visible sont accessibles à partir des calculs TDDFT, l'énergie de chaque transition électronique et la force d'oscillateur correspondante.

VI.3. Type de transitions électroniques

Dans la plupart des complexes à base de métaux de transition, un transfert de charges entre le/les centre(s) métallique(s) et le(s) ligand(s) est observé lors de l'excitation. Ce comportement est dû au déplacement de la densité de charges entre les orbitales moléculaires (OM) qui sont principalement centrées sur le métal, et celles qui ont plutôt un caractère ligand. Ces transitions électroniques peuvent être classées en trois grandes familles : les transitions centrées sur le métal (MC), les transitions avec transferts de charge (CT) et les transitions centrées sur le ligand (LC) (fig.23).

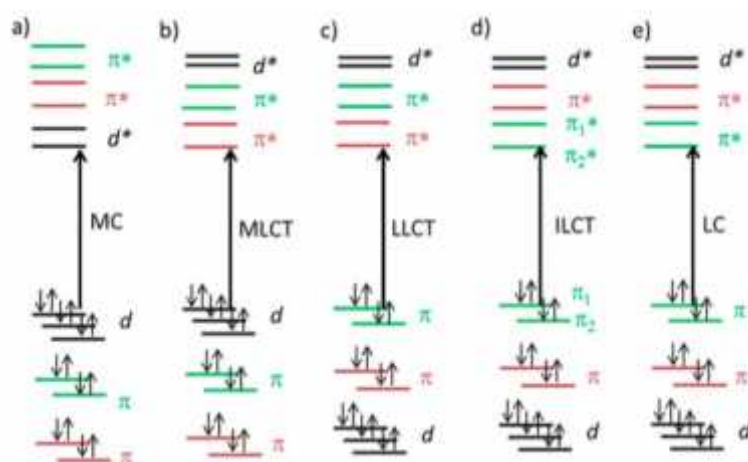


Figure .22: Configuration des OM d'un complexe $[L_1ML_2]$ et différents type de transition

VI.3.1. Transitions du type « centrées sur le métal » (MC)

Les orbitales incluses dans ce type de transitions sont des orbitales caractérisées par une forte contribution des orbitales d du métal, elles sont appelées transitions d-d, ou encore Metal Centered (MC) (fig.24).

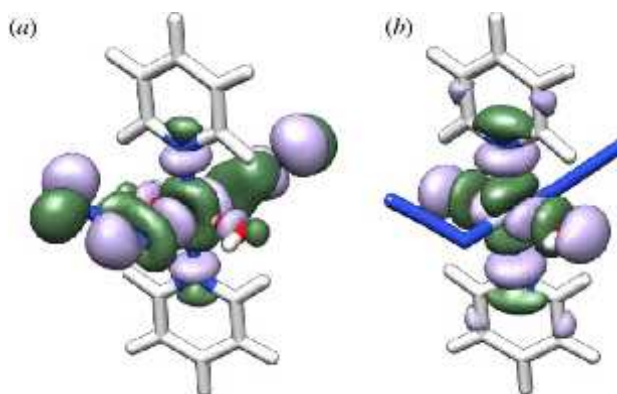


Figure .24: Orbitales (a) LUMO et (b) LUMO+1 du complexe *trans,trans,trans*-[Pt(N₃)₂(OH)₂(py)₂] ; ^[42]

VI.3.2 Transitions du type métal ligand charge transfert (MLCT)

L'origine de cette transition est une orbitale à caractère métallique alors que l'orbitale de destination est située sur l'un ou l'autre des ligands du complexe.

Les complexes présentent une bande de transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT) très intense dans la partie visible du spectre d'absorption (fig.25).

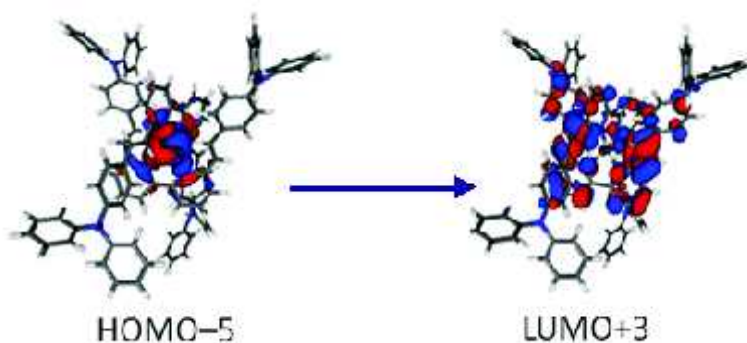


Figure .25 : Orbitales HOMO-5 et LUMO+3 du complexe [Cu(I)₂][PF₆] (1 = 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine)²⁺ ; ^[43]

VI.3.3. Transitions du type ligand charge transfer (LLCT)

Ce type de transition est principalement observé lorsqu'un ligand réducteur et un ligand oxydant sont utilisés sur un même centre métallique. Dans ce type de situation, la transition prend son origine sur le ligand riche en électrons et se terminera sur le ligand le plus pauvre électroniquement, alors que le rôle du métal est plutôt de servir d'intermédiaire (fig.26) ^[44].

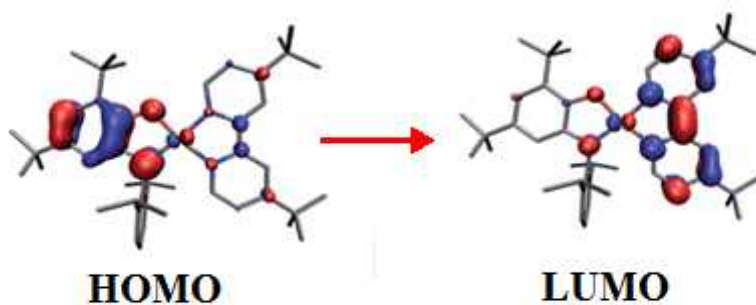


Figure .26: Orbitales HOMO-5 et LUMO+3 du complexe $(ap)Ni(bpy^tBu_2)$

VI.3.4. Transitions du type intra-ligand charge transfer (ILCT)

La transition ILCT n'implique pas de contribution importante en provenance du centre métallique. Le transfert de charge est à l'intérieur des ligands auxiliaires.

VI.3.5. Transitions du type ligand centred (LC)

Généralement, les orbitales moléculaires permettant d'accéder à ce type de transitions sont séparées par un large écart énergétique, car elles sont constituées des orbitales π et π^* d'un même ligand (fig.27) ^[45].

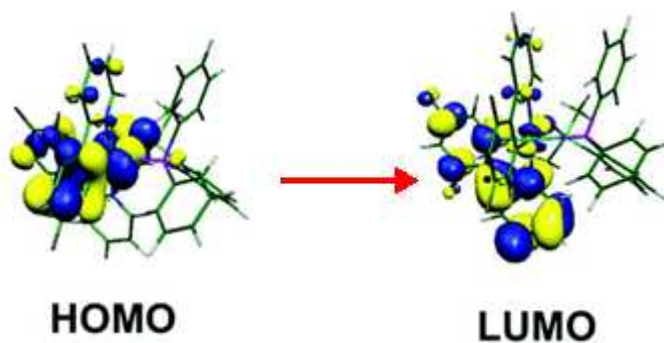


Figure.27: Orbitales HOMO-5 et LUMO+3 du complexe $trans-[ReOBr_3(PPh_3)_2]$

22. Deaton. J. C., Switalski. S. C., Kondakov. D. Y., Young. R. H., Pawlik. T. D., Giesen. D. J., Harkins. S. B., Miller. A. J. M., Mickenberg. S. F. and Peters. J. C. **(2010)**. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 9499–9508.
23. Hashimoto. M., Igawa. S., Yashima. M., Kawata. I., Hoshino. M. and Osawa. M. **(2011)**. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 10348–10351.
24. Tekin. E., Holder. E., Marin. V., Gans. B.-J., Schubert. U. S. **(2005)**. *Macromol. Rapid Commun.* 26, 293.
25. Lo. K. K.-W., Lee, T. K.-M., Zhang, K. Y. **(2006)**. *Inorg. Chim. Acta* 359, 1845-1854.
26. Lo. K. K.-W., Hui, W.-K., Ng, D. C.-M., Cheung, K.-K. **(2002)**. *Inorg. Chem.* 41, 40-46.
27. Lo. K. K.-W., Tsang, K. H.-K., Sze, K.-S. **(2006)**. *Inorg. Chem.* 45, 1714-1722.
28. Lo. K. K.-W., Li, C.-K., Lau, K.-W.; Zhu, N. **(2003)**. *Dalton Trans.*, 4682-4689.
29. Wong. K. M.-C.; Tang, W.-S., Chu, B. W.-K.; Zhu, N., Yam, V. W.-W. **(2004)**. *Organometallics*, 23, 3459-3465.
30. Nguyen. Q.T., Tsien R.Y. **(2013)**. *Nat. Rev. Cancer* ,13, p. 653.
31. Kelderhouse. L.E., Chelvam.V., Wayua .C., Mahalingam .S., Poh .S., Kularatne. S.A., Low P.S. **(2013)**. *Bioconjug. Chem*, 24, p. 1075.
32. Liu.Y., BauerA.Q., AkersW.J., SudlowG., LiangK., ShenD., BerezinM.Y., Culver J. P., Achilefu S., **(2011)**. Hands-free, wireless goggles for near-infrared fluorescence and real-time image-guided surgery, *Surgery*, 149,p. 689.
33. Shao. P., Ding. H., Wang J., Liu P., Ling Q., Chen J., Xu J., Zhang S., Xu R. **(2014)**. Designing a wearable navigation system for image-guided cancer resection surgery, *Ann. Biomed. Eng.*, 42,p. 2228.
34. Liao. H., Noguchi M., Maruyama T., Muragaki Y., Kobayashi E., Iseki H., Sakuma.I. **(2012)**. *Med. Image Anal.*, 16,p. 754.
35. Liao. H., Fujiwara K., Ando T., Maruyama T., Kobayashi E., Muragaki Y., Iseki H., Sakuma I., **(2013)**. *Lasers Med..Sci.*, 28, p. 891.
36. Aloise, S; Ruan, Y; Hamdi, I; Tiwari, AK; Buntinx, G; Azarias, C; Perrier, A; Leray, I physical chemistry chemical physics, **2016**, 18, 15384-15393.
37. Kumar, N; Leray, I; Depauw, A *Coordination chemistry reviews* 2016, 310, 1-15.
38. Bell. J; Samb, I; Toullec, PY; Michelet, V; Leray, **(2016)**. *Journal of photochemistry and photobiology a-chemistry*, 318, 25-32.
39. Maxwell K. et Johnson G.N. (2000), *Journal of experimental botany*, 51(345), 659-668
40. Marques. M. A. L., Rubio, A. **(2009)**. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11(22), 4421.
41. Grrobsy. G. A.,**(1975)**. *Acc. Chem. Res*, 8, 231.
42. Casida. M. E., H. Chermette, D. Jacquemin **(2009)**. *THEOCHEM*, 914, 1.

43. Biljana. B.W, Valerie. C, Edwin.C. C, Catherine.E. H, Markus .M, Jennifer.A. R, Ewald S. and Liselotte. S **(2012)**. Dalton Trans.41, 14157-14169.
44. Lindsay. A. C, Joseph. W. Ziller and Alan F. Heyduk. **(2016)**. Chem. Sci., 7, 1807-1814
45. SCHMITT, B. **(2014)**. S.Afr.j.chem, vol.67.

Références

1. McMurry.J.E. **(1992)**. Livre Organic Chemistry, Belmont, Wadsworth , 3e éd. (ISBN 0-534-16218-5).
2. Griffith.S . **(1986)**. Livre Fourier Transform Infrared Spectroscopy.
3. Pouchert. Aldrich Library of Infrared Spectra - Aldrich Chemical, Milwaukee, Wisconsin.
4. Allinger. N.L., Cava, M.P., de Jongh, D.C., Johnson, C.R., Lebel, N.A., Stevens, C.L. **(1976)** Chimie Organique, McGraw-Hill, Montréal, 370 pages.
5. Londres, Blackie and Son, 1930.
6. G. M. Sheldrick, **(1997)**. SHELX-97, Program for the Refinement of Crystal Structure, University of Göttingen, Germany.
7. Marfunin. A.S. **(1979)**. Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals Springer Verlag.
8. Gridkovskii. V. P. **(1998)**. Luminescence of solids D.R. Vj Plenum Press - New York and London, 1.
9. B.T.M. Willis . **(1965)**. « The anomalous behaviour of the neutron reflexions of fluorite », Acta Cryst., vol. 18, no 1, p. 75-76.
10. G. L. Miessler and D. A. Tarr “Inorganic Chemistry” 3rd Ed, Pearson/Prentice Hall publisher.
11. D. GOYET Thèse - Université Paul Sabatier de Toulouse (1993).
12. J. RANDALL, M.H.F. **(1945)**. WILLKINS Proc. Roy. Soc., A184, 366.
13. G.F.J. GARLICK, A.F. **(1948)**. GIBSON Proc. Phys. Soc. 60, 574-90.
14. Lakowicz, J. **(2006)**. Principles of Fluorescence Spectroscopy ; Springer.
15. Ulbricht. C., Beyer. B., Friebe. C., Winter. A., Schubert. U. S. **(2009)**, Adv. Mater. 21,4418.
16. Reynaud .S . **(1983)**. La fluorescence de résonance : étude par la méthode de l'atome habillé. In Annales de physique (Vol. 8, No. 4, pp. 315-370).
17. Tekin. E., Smith. P. J., Schubert. U. S. **(2008)**. Soft Matter, 4, 703.
18. Gans. B.-J., Duineveld. P. C., Schubert. U. S. **(2004)**. Adv. Mater, 16, 203.
19. Holder. E., Marin. V., Meier. M. A. R., Schubert. U. S. **(2004)**. Macromol. Rapid Commun. 25, 1491.
20. Perez-Bolivar. C., Takizawa. S.-y., Nishimura. G., Montes. V. A. and Anzenbacher. P. **(2011)**. Chem.–Eur. J, 17, 9076–9082.
21. Liao. S.-H., Shiu. J.-R., Liu. S.-W., Yeh. S.-J., Chen. Y.-H., Chen. C.-T., Chow. T. J. and Wu. C.-I. **(2009)**. J. Am. Chem. Soc., 131, 763–777.



Partie II

Chapitre I

Synthèse, caractérisation, fluorescence, et calculs par TDDFT de complexes à base de Cu^{II} , Ni^{II} , Co^{II} portant le ligand 2-(2-hydroxyethylpyridine)



I-Introduction

Depuis quelques années, il existe en chimie organométallique un intérêt croissant pour les molécules présentant à la fois plusieurs fonctions susceptibles de coordonner un métal, c'est-à-dire plusieurs sites de coordination [1-3]. Une grande variété de ligands hétérocycliques contenant l'atome d'azote a été utilisé pour construire des monomères, dimères et polymères de coordination, tels que le pyrrole [4-5], le pyrazole [6-7], la pyridine [8-10], la pyrimidine [11], la pyrazine [12]. Les dérivés d'alcool de la pyridine et leurs complexes [13-15] ont été largement étudié au cours des dernières années, beaucoup d'efforts de recherche ont été focalisé sur la synthèse de polymères de coordination, en raison de leurs caractéristiques structurales intrigantes ainsi que des applications potentielles dans la catalyse, fluorescence, et la capacité d'être des capteurs chimiques [16-19].

Les alcoolates organométalliques/phénoxydes sont également une classe importante de composés pour la préparation de matériaux d'oxyde [20-22]. Cependant, il y a très peu de travaux sur les complexes de métaux de transition avec les dérivés d'alcool pyridinique [23-27].

Le facteur qui peut jouer sur la réactivité des alcools en oxydation est la présence d'hétéroatomes, les substrats contenant les éléments comme le soufre ou l'azote peuvent interagir fortement avec le site métallique et ralentir ou bloquer la réaction. Les alcools hétéroatomiques constituent une catégorie d'alcools très intéressante, puisque les composés carbonylés correspondants sont des synthons importants pour l'industrie [28-29]. En particulier, les aldéhydes, les acides ou les alcools contenant le groupement pyridyl comme par exemple le 2-ou 4-pyridine carboxyaldehyde (fig.1 a), l'acide picolique (fig.1 b), ou la 2-(2-hydroxyethylpyridine) (fig.1 c) sont des objectifs synthétiques intéressants pour la synthèse de médicaments [30].

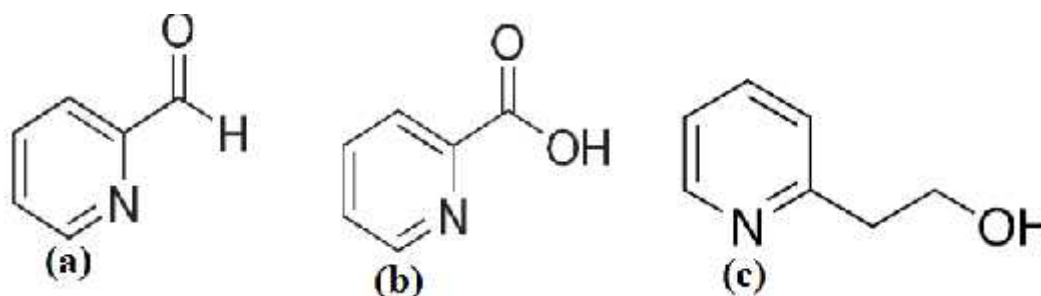


Figure.1: Dérivés hétéroatomiques d'intérêt industriel

N, et O sont généralement les sites de coordination les plus fréquents pour introduire le métal. Notre choix est porté sur un dérivé de la pyridine qui a un intérêt considérable dans la

préparation des complexes métalliques et qui est utilisé fréquemment comme ligand chélatant de métaux. Il a attiré beaucoup d'attention en chimie et biologie [31-34]. C'est le ligand chiral 2-(2-hydroxyethyl) pyridine nommé aussi la (2-pyridine éthanol) « hepH » (fig.2).

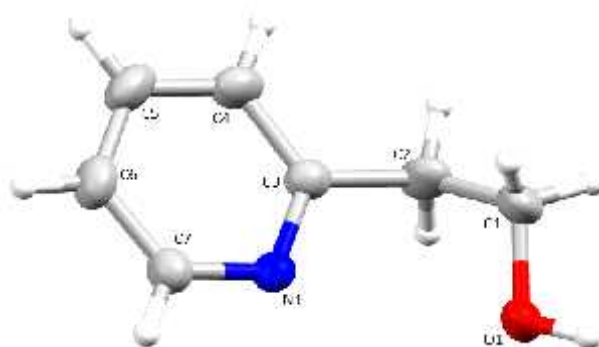


Figure.2: Structure du 2-(2-hydroxyethylpyridine)

Le 2-(2-hydroxyethyl) pyridine présente deux modes de coordination par le biais de l'atome d'oxygène O1 et l'atome d'azote N1 à savoir : « bidentate pontant » syn, syn $\eta^1 : \eta^1 : \mu^2$ (Fig.3a) [35], et « monodentate pontant » syn, $\eta^1 : \mu^1$ (fig.3b) [28].

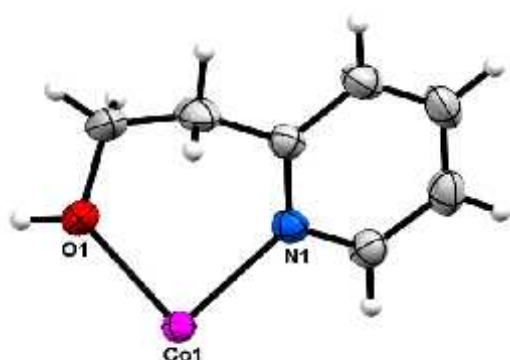


Figure .3a: Mode de coordination

« bidentate pontant » syn, syn $\eta^1 : \eta^1 : \mu^2$

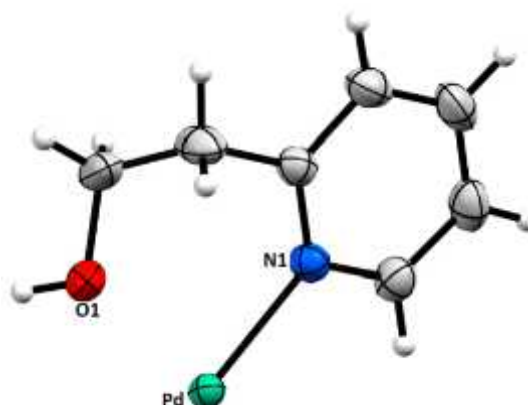


Figure .3b: Mode de coordination

« monodentate pontant » syn, $\eta^1 : \mu^1$

Les structures étudiées dans cette partie admettent le premier mode de coordination qui est le « bidentate pontant » syn, syn $\eta^1 : \eta^1 : \mu^2$, similaires aux complexes étudiés par :

- Ling-Qian Kong et ses collaborateurs: (Bis(dicyanamido-kN1)bis[2-(2-hydroxyethyl)pyridinek2N,O]nickel(II) [23] (fig.4).

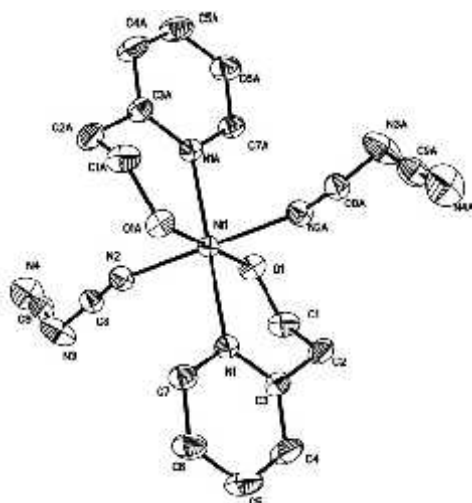


Figure .4: Le complexe $[Ni(C_2N_3)_2(C_7H_9NO)_2]$

- Shaikh M. Mobinet ses collaborateurs : $[(OAc)Cu(\mu\text{-hep})_2Cu(OAc)]$, (fig.5) [24].

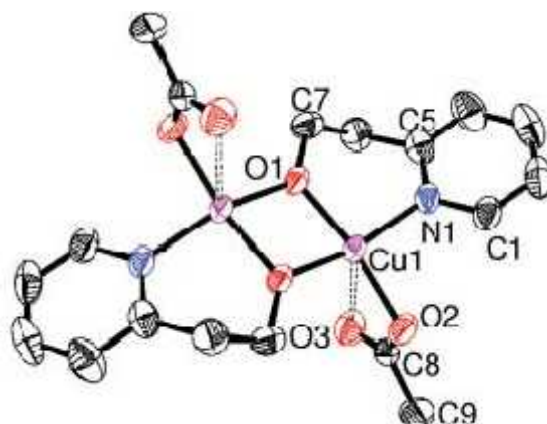


Figure .5: Le complexe $[(OAc)Cu(\mu\text{-hep})_2Cu(OAc)]$

- Bartošová et ses collaborateurs : $(2\text{-hepH}^+)_2[\{Cu(H_2O)_2(O,N\text{-}2\text{hep})\}_2V_{10}\text{-O}_{28}]$, (fig.6) [25].

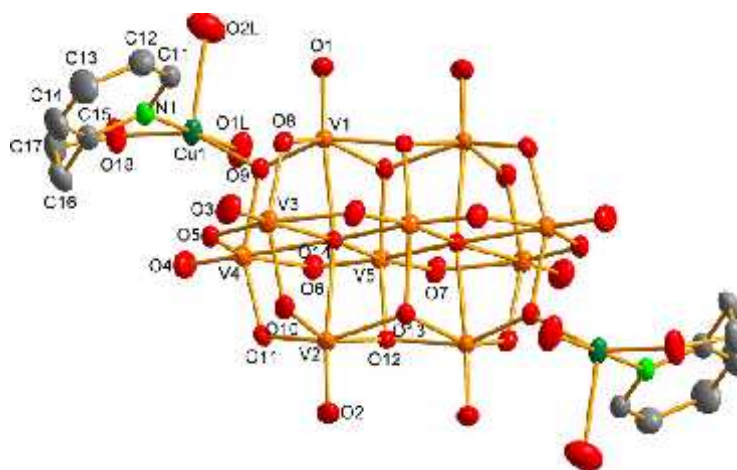


Figure .6: Le complexe $(2\text{-hepH}^+)_2[\{Cu(H_2O)_2(O,N\text{-}2\text{hep})\}_2V_{10}\text{-O}_{28}]$

Le deuxième mode de coordination est observé dans les structures suivantes : trans-Dichloridopalladium(II) 2-(2-hydroxyethyl)pyridine {trans-[PdCl₂(2-hepy)₂]}^[28](fig.7a) et trans-Dichloridoplatinium(II) 2-(2-hydroxyethyl)pyridine {trans-[PtCl₂(2-hepy)₂]}^[28] (fig.7b).

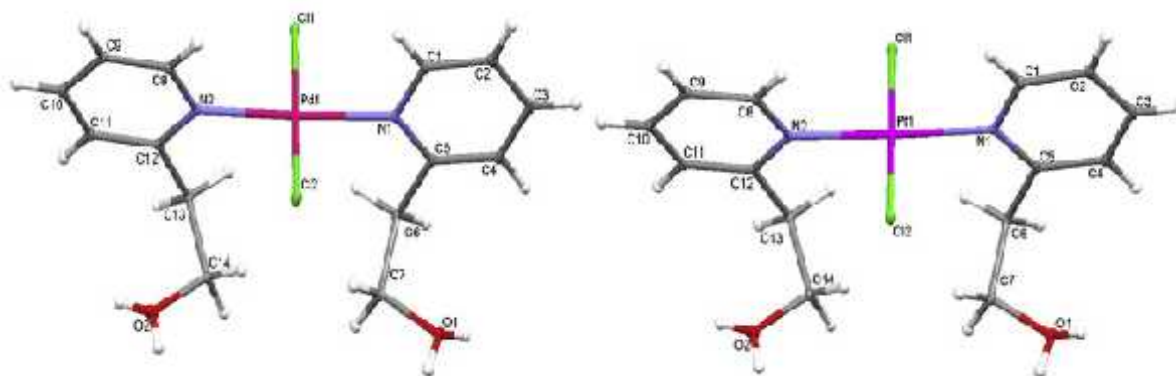


Figure.7a: Complexe trans-[PdCl₂(2-hepy)

Figure.7b: Complexe trans-[PtCl₂(2-hepy)₂]

Dans certains complexes de métaux de transition le 2-(2-hydroxyethyl)pyridine peut agir comme ligand anionique (alcoxo) avec le groupe OH étant déprotoné, c'est le cas du complexe[(OAc)Cu(μ-hep)₂Cu(OAc)]^[24] (Fig.5); ou ligand neutre avec conservation de la fonction alcool le cas du complexe Chloro-bis-[2-(2-pyridyl)-ethanol]copper(II) chloride^[36] (fig.8) et le complexe Bromo-bis-[2-(2-pyridyl)-ethanol]copper(II) bromide (fig.9)^[37].



Figure .8: Chlorobis[2-(2-pyridyl)ethanol]copper(II) chloride

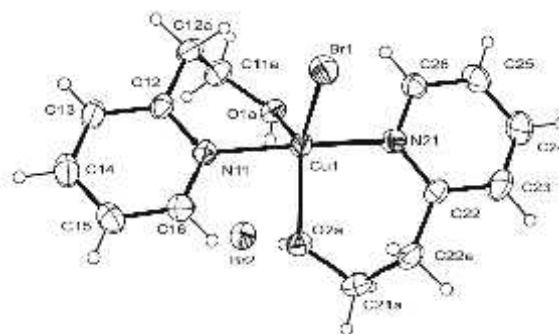


Figure .9: Bromobis[2-(2-pyridyl)ethanol]copper(II) bromide

L'utilisation de ce ligand nous a permis l'obtention de trois nouveaux complexes dont deux sont mononucléaires iso structuraux à base de cobalt(II) et nickel(II) :le Bis aqua bis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine-k2N,O] cobalt (II) dichloride ; **(I)** et le Bis aqua bis[2-(2-

hydroxyethyl)pyridine-k2N,O] nickel (II) dinitrate; **(II)** ; et un polymère à base de cuivre(II) : le poly[bis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine-k2N,O](sulfato-k2O,O') cuivre (II)]; **(III)**.

II- Synthèse, caractérisation par spectroscopie infrarouge des complexes **(I)**, **(II)** et **(III)**

II.1. Synthèse des trois complexes

Les complexes mononucléaires (I) et (II), et le polymère (III) ont été obtenu à partir d'un mélange de ligand 2-(2-hydroxyethyl) pyridine (10.0 mmol, 1.67 g) et de sel de métaux : chlorure de cobalt hydraté $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10.0 mmol, 2.50 g).... **(I)**, nitrate de nickel hydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10.0 mmol, 2.50 g).... **(II)** et sulfate de cuivre hydraté $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10.0 mmol, 2.3g).... **(III)**, dans une solution mixte d'éthanol / H_2O . La solution est portée à une température de 40°C sous agitation pendant 24 heures. Le PH de chaque solution est respectivement de 5.4, 6.6, 6.8. L'évaporation lente conduit, quelques semaines après, à des cristaux rose et vert prismatiques pour les complexes (I), (II) et sous forme d'aiguilles vertes pour le complexe (III). Le produit récupéré de chaque synthèse est filtré puis lavé à l'eau distillée.

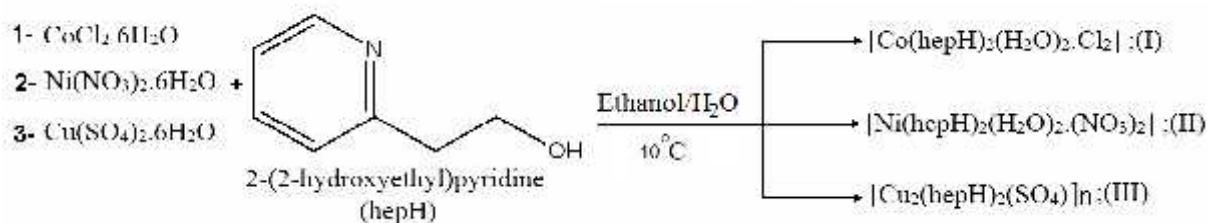


Schéma réactionnel simplifié de la synthèse des trois complexes

II.2. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les spectres infrarouges pour les trois complexes ont été enregistrés sur des pastilles contenant le produit pur à température ambiante. L'analyse a été réalisée sur un spectrophotomètre à « transformée de Fourier Cary 660 (FTIR) » dans un domaine de 400 à 4000cm^{-1} .

Les bandes caractéristiques du ligand 2-(2-hydroxyethyl)pyridine ^[38] sont : $\nu_{\text{S}}(\text{O-H})$: entre 3400 et 3550cm^{-1} ; $\nu_{\text{S}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-HetC}_{\text{sp}^2}\text{-H})$: entre 2800 et 3200cm^{-1} ; $\delta_{\text{O-H}}$: $2069\text{-}2098\text{cm}^{-1}$;

$\nu_s(\text{C}=\text{C})$: 1671-1596-1496 cm^{-1} ; $\nu_s(\text{C}-\text{N})$: 1365 cm^{-1} ; $\nu_s(\text{C}-\text{O})$: 1052 cm^{-1} ; $\delta(\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H})$: 863 cm^{-1} (fig.10).

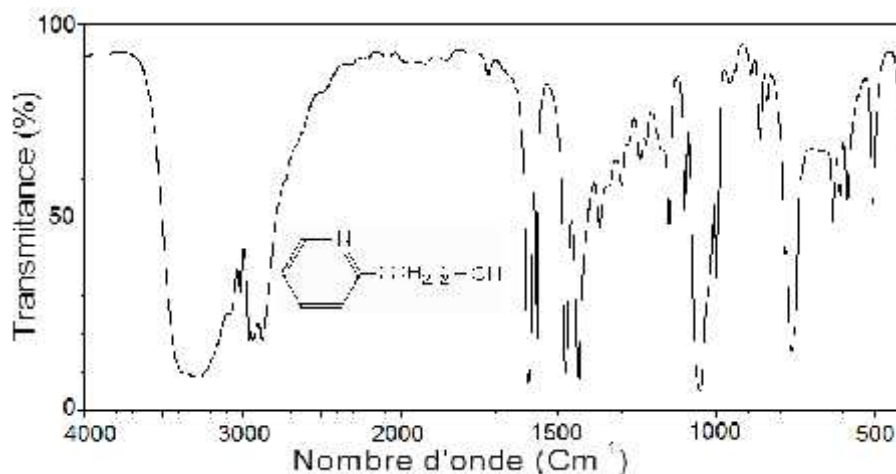


Figure.10: Spectre infrarouge du ligand ; 2-(2-hydroxyethyl) pyridine

L'examen des spectres IR des complexes (fig.11 ; fig.12 ; fig.13) en comparaison avec celui du ligand a permis de relever les points suivants :

- Les bandes observées dans le spectre de hepH relatives à $\nu_s(\text{C}-\text{N})$, et $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ sont déplacées sur les spectres IR des trois complexes étudiés ce qui confirme la participation des atomes O et N dans la sphère de coordination^[39] (tableau.1).

Tableau.1 : Fréquences IR des liaisons C-N et C-O

	$\nu_s(\text{C}-\text{N}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu_s(\text{C}-\text{O}) \text{ cm}^{-1}$
hepH	1365.5	1052.3
Composé (I)	1377.0	1019.7
Composé (II)	1373,6	1023,7
Composé (III)	1375,7	1022,08

- Les spectres IR des trois complexes présentent respectivement des bandes de grande intensité dans l'intervalle de 3421-3610 cm^{-1} ; 3100-3313 cm^{-1} et 3300-3312 cm^{-1} qui sont attribuées à des vibrations d'élongation du groupement hydroxyle (OH) du ligand lié au métal et à la molécule d'eau de coordination.

- Le déplacement de la position des bandes $\nu_s(\text{O}-\text{H})$ par rapport au ligand libre permet de dire que ces complexes sont engagés dans des liaisons hydrogène.

- Plusieurs bandes sont observées vers $2800-3000\text{ cm}^{-1}$; $2763-3000\text{ cm}^{-1}$ et $2849-2954\text{ cm}^{-1}$, elles sont dues à la présence de la liaison $C_{sp^3}\text{-H}$ de la chaîne aliphatique et $C_{sp^2}\text{-H}$ du cycle aromatique, respectivement pour les trois complexes. Des vibrations associées à la déformation hors du plan de la liaison C-H du cycle aromatique et de la chaîne aliphatique du ligand, se trouvent dans la région de 800 au 960 cm^{-1} pour les trois complexes.
- La présence de l'ion nitrate dans le deuxième complexe et de l'ion sulfate dans le troisième complexe est confirmée par les bandes de valence respectivement à 1356.1 et 1572.2 cm^{-1} [40] ; 1044.45 et 959.7 cm^{-1} [41-42].
- Sur chaque spectre, la coordination est confirmée par l'apparition de nouvelles bandes (tableau.2).

Tableau.2 : Fréquences IR des liaisons de coordination dans les trois complexes

	$\nu_S(\text{M-N}_L)\text{ cm}^{-1}$	$\nu_S(\text{M-O}_L)\text{ cm}^{-1}$	$\nu_S(\text{M-OH}_2\text{O})\text{ cm}^{-1}$	$\nu_S(\text{Cu-O}_{\text{SO}_4})\text{ cm}^{-1}$
Complexe (I)	610.4 [43]	456.8 [43]	463.2	/
Complexe (II)	586.9 [44]	459.6 [44]	478.9	/
Complexe (III)	606.4 [45]	453.8 [45]	/	481.2 [46]

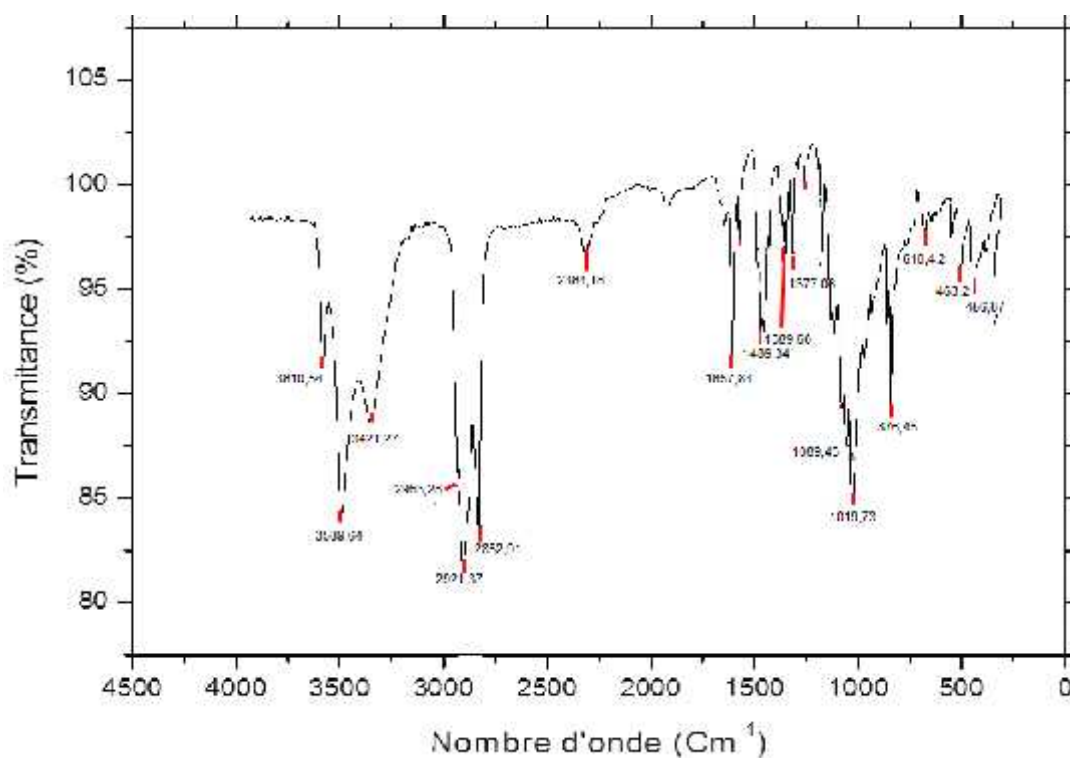


Figure.11 : Spectre infrarouge du complexe $[\text{Co}(\text{hepH})_2(\text{H}_2\text{O})_2.\text{Cl}_2]$

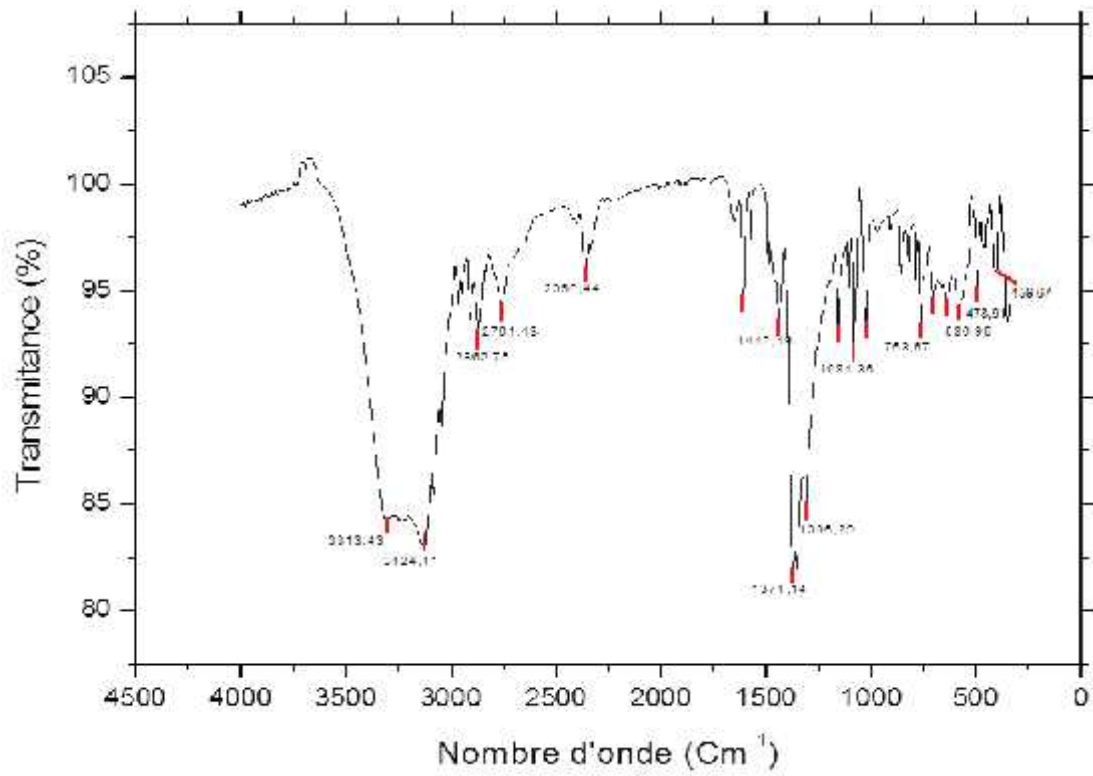


Figure .12: Spectre infrarouge du complexe $[Ni(hepH)_2(H_2O)_2.(NO_3)_2]$

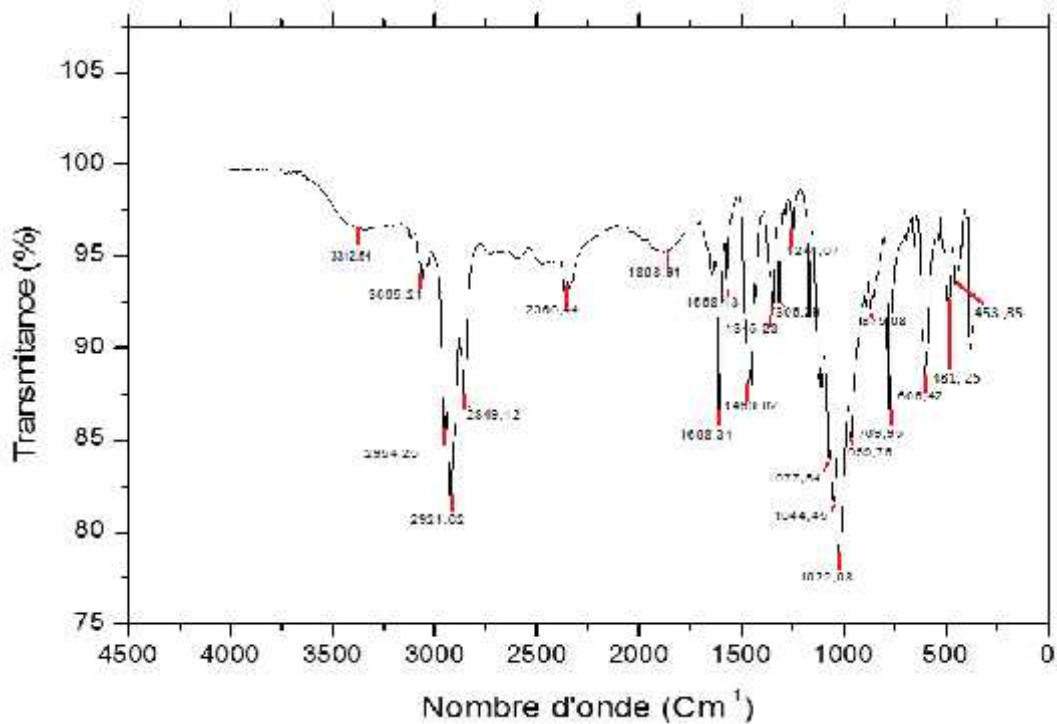


Figure .13: Spectre infrarouge du complexe $[Cu_2(hepH)_2(SO_4)]_n$

III- Analyse thermogravimétrique(ATG) et analyse thermique différentielle(ATD)

Les analyses thermogravimétriques (ATG) et les analyses thermiques différentielles (ATD) ont été effectuées sur une thermo-balance «*SETARM92-16.18*». Les courbes ATG/ATD des trois composés ont été enregistrées sous azote à une vitesse de 10°C/min avec une température variant de 30°C à 1000°C dans un creuset en platine.

III.1. Analyse ATG /ATD du complexe $[Co(hepH)_2(H_2O)_2.Cl_2]$

Le composé Bis aqua bis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine-k2N,O] cobalt (II) dichlorure (Fig.14), révèle cinq pertes de masse successives. La première perte de l'ordre de 8.16% a eu lieu entre 100 et 128°C, associée à un effet endothermique vers 102.52°C. Elle est attribuée à l'élimination de molécules d'eau. La deuxième perte de masse entre 128°C et 297°C est de l'ordre de 37.71%, elle correspond à l'élimination d'un ion chlorure avec une molécule du ligand hepH. La troisième, quatrième et cinquième perte de masse qui sont respectivement entre 297°C et 456°C ; 456°C et 809°C ; 908°C et 950°C, associées à deux pics exothermiques à 409.65°C et à 533.33°C correspondent à une volatilisation du chlorure d'hepH. Cette décomposition nous amène à l'oxyde de cobalt sous forme d'une poudre noir grisâtre. La décomposition s'achève vers 950°C.

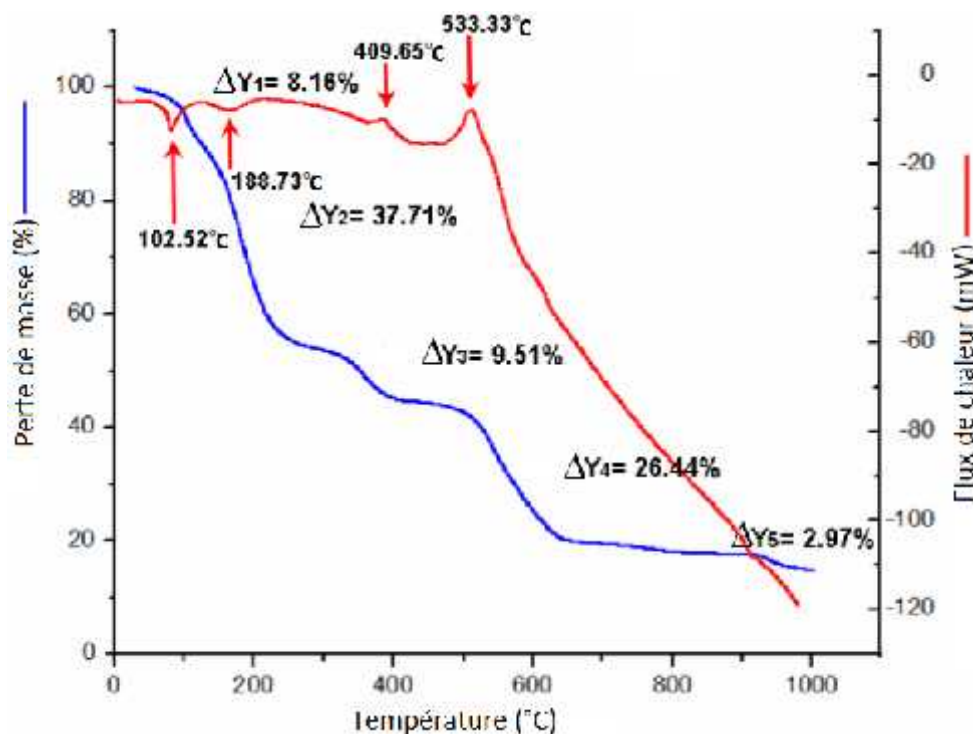


Figure.14: Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) du complexe $[Co(hepH)_2(H_2O)_2.Cl_2]$

III.2. Analyse ATG /ATD du complexe $[Ni(hepH)_2(H_2O)_2(NO_3)_2]$

La courbe ATG (Fig.15) du complexe Bis aqua bis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine-k2N,O] nickel (II) dinitrate, révèle une perte de poids de trois étapes. Elles correspondent au départ de molécules d'eau et d'une molécule hepH (de 30 à 165°C $\Delta P/P = 33.55\%$, cal = 34.21%), une molécule d'hepH et une molécule de NO_3 (de 165 à 215°C $\Delta P/P = 47.51\%$, cal = 40.02%) et une molécule de NO_3 (de 215 à 350°C $\Delta P/P = 12.14\%$, cal = 13.34). Chacune de ces étapes est associée respectivement à un effet endothermique à 151.26°C et exothermique à 202.06°C et 358.85°C. Cette décomposition nous amène à l'oxyde de nickel sous forme d'une poudre verte noirâtre, qui s'achève vers 450°C.

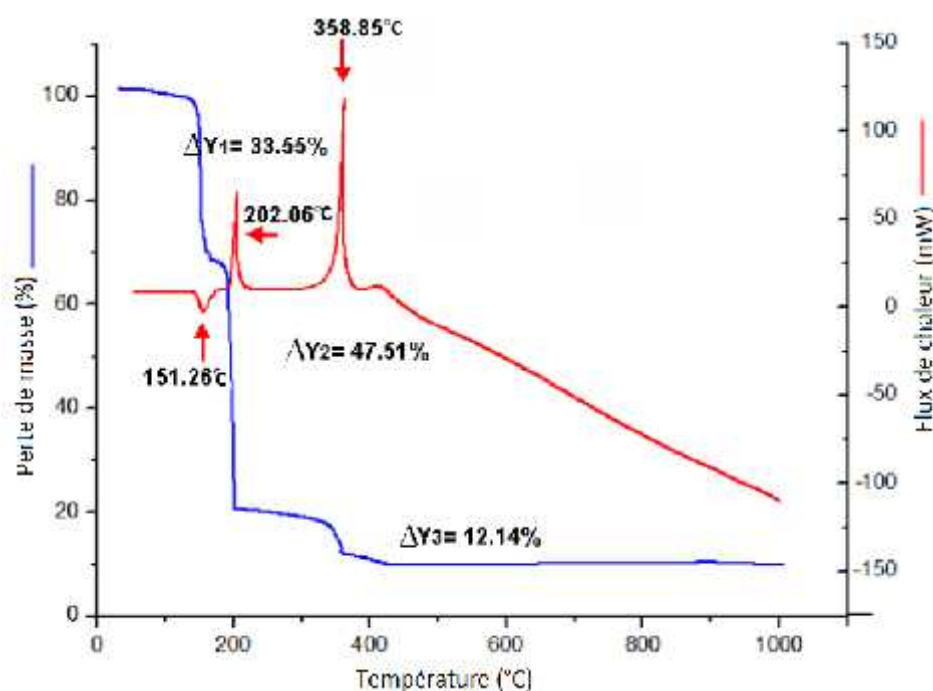


Figure.15: Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) du complexe $[Ni(hepH)_2(H_2O)_2(NO_3)_2]$

III.3. Analyse ATG /ATD du complexe $[Cu_2(hepH)_2(SO_4)]_n$

La courbe ATG (Fig.16) du polymère montre trois étapes avec une perte totale de masse de 93.00%, (la masse théorique de 91.92%). La première perte de l'ordre 24.16% a lieu entre 197°C et 210°C, température à laquelle le polymère commence à perdre un ion sulfate. Elle est associée à une réaction endothermique à 200°C. La deuxième perte de masse qui est de l'ordre de 29.42%, a lieu entre 210°C et 300°C, correspond à l'élimination du ligand hepH. Cette deuxième étape est associée à un effet endothermique à 270.57°C. L'élimination de la deuxième molécule du ligand hepH s'est déroulée entre 300°C et 500°C dans la troisième

étape, qui est associée à un effet exothermique à 480.45°C. Le composé final obtenu est l'oxyde de cuivre sous forme d'une poudre noire. La décomposition s'achève vers 600°C.

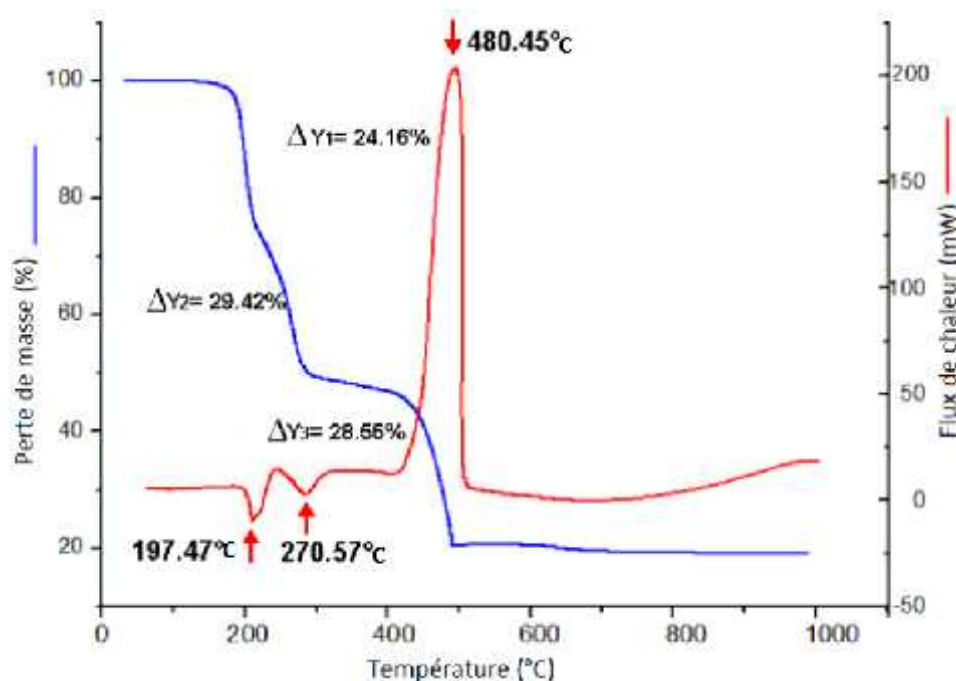


Figure.16 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) du complexe $[Cu_2(hepH)_2(SO_4)]_n$

IV- Etude Cristallographique

L'étude cristallographique et les représentations graphiques des trois complexes ont été réalisées à l'aide de l'interface Wingx^[47] et des logiciels ORTEP^[48], Mercury^[49] et Diamond^[50].

IV.1. Enregistrement des intensités

La collecte des données de chaque monocristal a été analysée à l'aide d'un diffractomètre automatique Bruker APEXII^[51] équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite, selon le mode de balayage $\omega/2\theta$.

IV.2. Résolution de la structure

Les structures ont été résolues dans le groupe d'espace Pbcn du système orthorhombique pour le premier complexe et P-1 du système triclinique pour les deux autres, avec les paramètres des mailles indiqués dans le tableau 3. Un fragment de la structure des trois composés a été proposé par le programme SIR92^[52], puis affiné par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme SHLEXL97^[53]. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle

aromatique et à la chaîne aliphatique ont été placés par calcul géométrique. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau et l'atome d'hydrogène de la fonction hydroxyle du ligand ont été localisés sur des cartes de Fourier différences. Ainsi, dans le tableau 3 sont présentées les données cristallographiques les plus pertinentes des trois complexes.

Les paramètres de maille, les résultats d'affinement détaillés, les coordonnées atomiques, les longueurs et angles de liaisons des trois structures sont consignés dans les annexes 1, 2 et 3.

Tableau .3: Données cristallographiques et résultats d'affinements des complexes étudiés

Complexes	[Co(hepH) ₂ (H ₂ O) ₂ .Cl ₂] (I)	[Ni(hepH) ₂ (H ₂ O) ₂ .(NO ₃) ₂] (II)	[Cu ₂ (hepH) ₂ (SO ₄) _n] (III)
Formule	CoC ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₄ Cl ₂	NiC ₁₄ H ₂₂ N ₄ O ₁₀	Cu ₂ C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₆ S
M (g.mol ⁻¹)	412.17	465.05	469.32
Système	Orthorhombique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	Pbcn	P-1	P-1
a (Å)	12.8911 (3)	7.782 (5)	8.5060 (2)
b (Å)	8.0049 (2)	8.185 (5)	8.8174 (3)
c (Å)	16.8757 (4)	8.811 (5)	11.9537 (4)
α (°)	90	96.785 (5)	102.771
β (°)	90	113.856 (5)	94.061(2)
γ (°)	90	109.140 (5)	117.823(2)
Z	4	1	2
V (Å ³)	1741.44 (7)	464.0 (5)	757.38 (4)
Rint	0.015	0.019	0.009
R1	0.020	0.019	0.019
wR2	0.056	0.057	0.059
G.O.F	1.04	1.07	1.09

V- Structures moléculaires

V.1. Description de la structure cristalline du complexe [Co(hepH)₂(H₂O)₂.Cl₂]

L'unité asymétrique du complexe Bis aqua bis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine-k²N,O] cobalt (II) dichlorure est formée d'un cation métallique, une molécule d'hepH, une molécule d'eau coordonnée et un ion chlorure libre (fig.17).

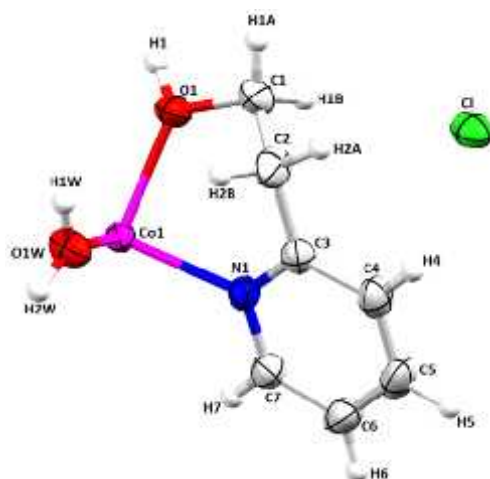


Figure .17: Unité asymétrique du complexe $[Co(C_7H_9NO)_2(H_2O)_2]Cl_2$

Le polyèdre de coordination de l'ion métallique Co(II) qui se trouve en position spéciale (4a), de type $[CoO_4N_2]$, présente une géométrie octaédrique. Ce polyèdre est généré à partir d'un plan équatorial (CoO_4), comprenant quatre atomes d'oxygène dont deux appartenant aux deux ligands chélates hepH et deux provenant de molécules d'eau, la position axiale implique l'atome d'azote N1 issu du ligand hepH (Fig. 18).

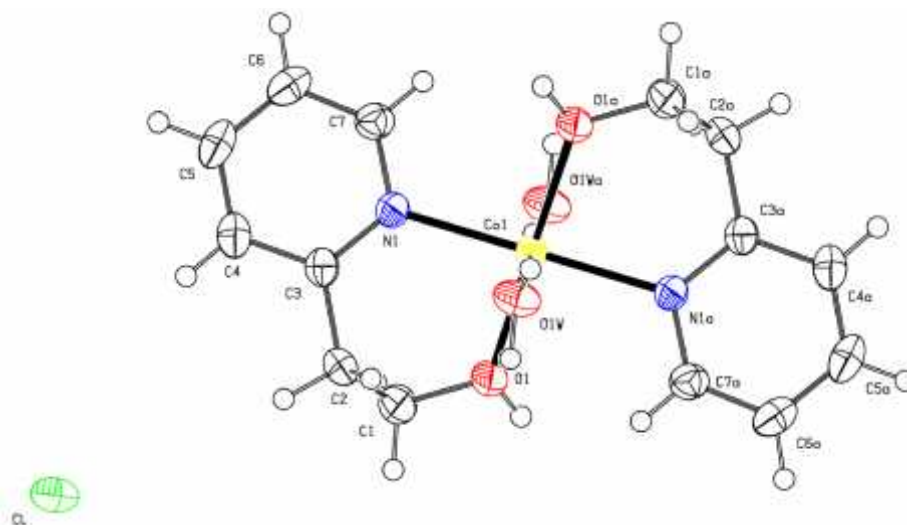


Figure .18: Structure du complexe $[Co(C_7H_9NO)_2(H_2O)_2]Cl_2$.

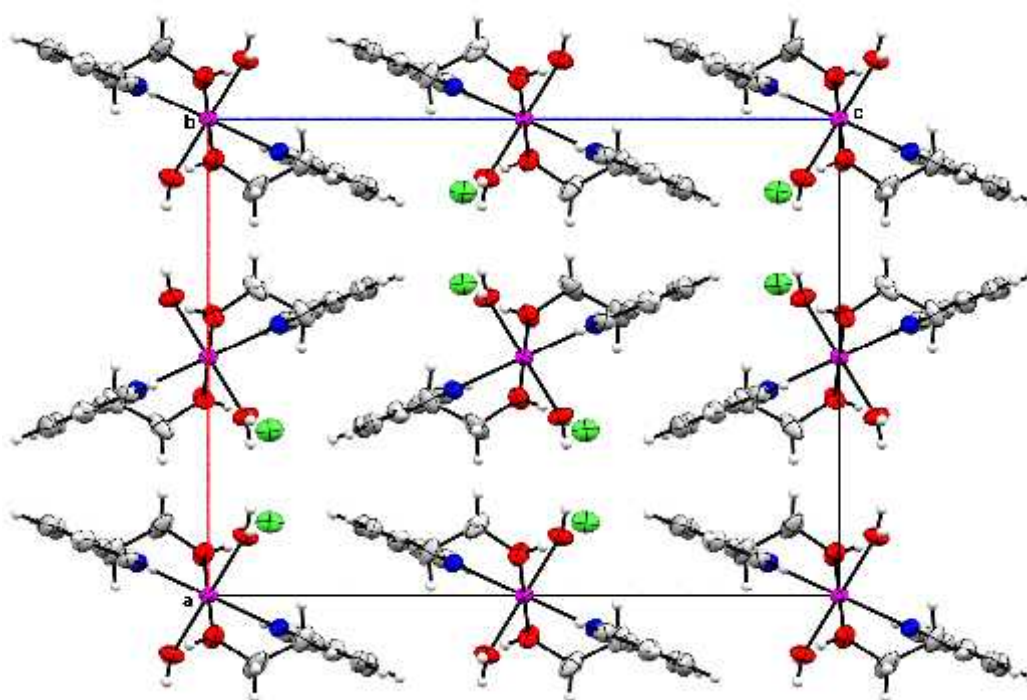
Code de symétrie : (a) : $1-x, 1-y, -z$

Le tableau 4, récapitulant les principales longueurs de liaison ainsi que les principaux angles de liaison, révèle un environnement octaédrique légèrement déformé pour le cation métallique (Co1). Cette distorsion est essentiellement due à la présence de liaisons hydrogène moyennes de type O-H...Cl. Les longueurs de liaisons Co-N et Co-O et angles de coordination (tableau. 4) sont du même ordre de grandeur que celles observées dans les complexes mononucléaires à base du hepH [25-27].

Tableau .4: Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons dans le complexe (I)

Co1—O1	2.1210 (13)
Co1—O1W	2.0715 (13)
Co1—N1	2.1537 (14)
O1—Co1—O1W	90.95 (5)
O1—Co1—N1	87.56 (5)
O1W—Co1—N1	90.70 (5)

L'empilement cristallin de la structure Bis aqua bis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine-k2N,O] cobalt (II) dichlorure est formé de couches mixtes monomériques et d'ions chlorure. Chaque couche est formée par des files monomériques à $a = 0$ et $1/2$ et de doubles files d'ions chlorure à $a = 1/4$ et $3/4$. Ces files s'alternent suivant l'axe \vec{a} et se développent parallèlement à l'axe \vec{c} (Fig.19).

**Figure .19:** Empilement de la structure parallèlement au plan (\vec{a}, \vec{c})

⇒ Étude des interactions

Au sein de la structure, la cohésion entre les molécules est essentiellement assurée par deux types d'interactions:

- **Interaction de type hydrogène**

Selon Steiner ^[54] les liaisons hydrogène peuvent être classées en trois catégories différentes basées sur les distances D...A, H...A et sur les angles D-H...A (tableau .5).

Tableau .5: Classification de Steiner

Liaison hydrogène	Forte	Modérée	Faible
A...D (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	>3.2
A...H (Å)	1.2 -1.5	1.5 -2.2	> 2,2
D-H...A (°)	170-180	> 130	> 90

L'étude détaillée des liaisons hydrogène du composé (I) a mis en évidence l'existence de trois liaisons hydrogène moyennes de type O-H...Cl (tableau.6),

Tableau .6: Liaisons hydrogène du complexe $[Co(C_7H_9NO)_2 (H_2O)_2]Cl_2$

D-H...A	D-H(Å)	H...A (Å)	D...A(Å)	D-H...A (°)
O1-H1...Cl ⁱ	0.84 (2)	2.26 (2)	3.0625 (13)	162 (2)
O1W-H1W...Cl ⁱⁱ	0.932 (11)	2.145 (12)	3.0738 (13)	174.6 (19)
O1W-H2W...Cl ⁱⁱⁱ	0.835 (16)	2.285 (16)	3.1121 (14)	170.4 (15)

Codes de symétries : (i) $x, -y, z-1/2$;(ii) $-x+1, y, z+1/2$; (iii) $x+1/2, y+1/2, -z+1/2$

Ces liaisons assurent la jonction entre les monomères et les anions chlorure via un réseau bidimensionnel (fig.20).

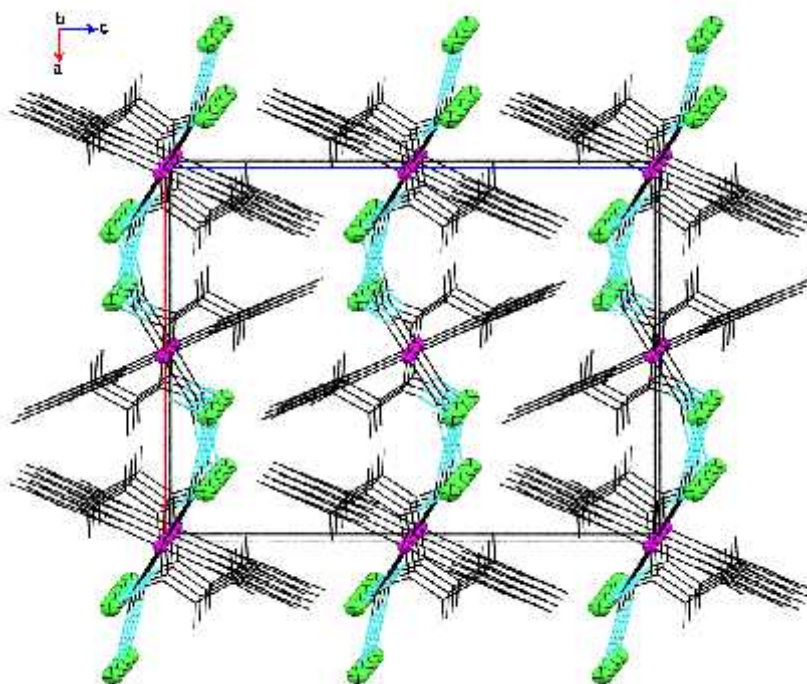


Figure .20: *Vue en perspective des liaisons hydrogène*

La jonction entre les monomères appartenant à la même couche est assurée via des chaînes infinies $C_2^1(6)$, $C_4^2(12)$, et entre couches via des cycles $R_4^2(12)$ et $R_4^2(10)$ [55], suite à la combinaison binaire de trois liaisons. Ces motifs se déploient respectivement suivant les deux axes cristallographiques \vec{a} et \vec{b} (Fig.21).

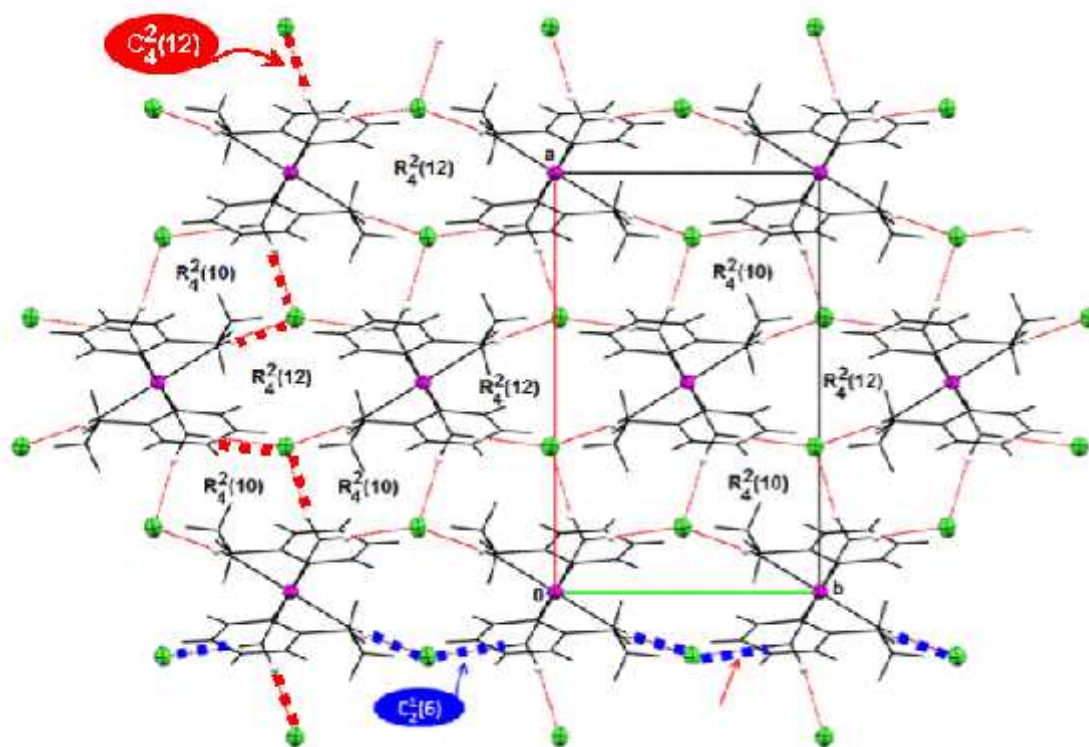


Figure .21: Jonction entre les monomères, vue selon l'axe \vec{c}

- **Interactions de type π - π**

Ce complexe présente une interaction issue de recouvrement de type π - π avec une distance centre à centre de 3.5810(11) Å entre ligands hepH de molécule adjacente. Le recouvrement latéral génère des chaînes monodimensionnelles qui se déploient le long de l'axe cristallographique \vec{c} (fig.22), formées de molécules dont les différents plans contenant les ligands hepH sont parallèles : cet empilement est appelé empilement parallèle.

L'ion Ni^{II} se trouve en position spéciale (1e), il est coordiné à quatre atomes d'oxygène, dont deux proviennent du ligand chélate hepH et deux autres appartenant aux molécules d'eau; et deux atomes d'azote en position axiale. L'ion métallique présente ainsi un environnement octaédrique de type $[\text{NiO}_4\text{N}_2]$ légèrement déformé (tableau.7), cette déformation est essentiellement due à la présence de liaisons hydrogène de type N-H...O et C-H...O. Les distances et angles de liaisons sont comparables à ceux relevés de la littérature^[25-27] (fig.24).

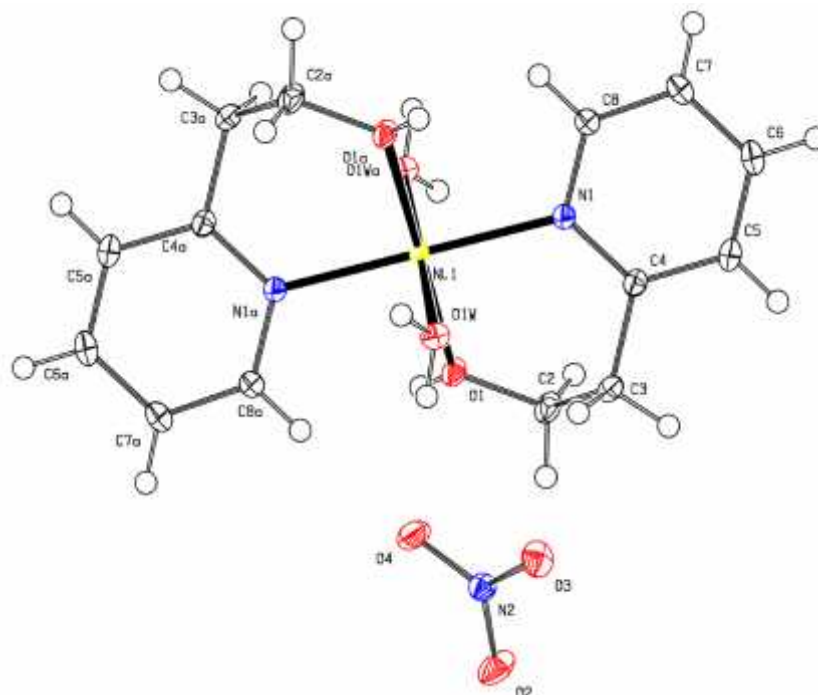


Figure .24: Structure du complexe $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_9\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$
Code de symétrie : (a) : 1-x, 1-y, -z

Tableau .7: Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons dans le complexe (II)

Ni1—O1	2.0621 (15)
Ni1—O1W	2.0833 (16)
Ni1—N1	2.1022 (15)
O1—Ni1—O1W	90.76 (3)
O1—Ni1—N1	88.68 (3)
O1W—Ni1—N1	90.03 (3)

Cette structure présente le même empilement cristallin que celui du premier complexe $[\text{Co}(\text{hepH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$. Elle est formée par des couches monomériques et anions nitrate. Sur chaque couche on observe une alternance de files monomériques et de doubles files anioniques qui se déploient et s'alternent respectivement le long de l'axe \vec{c} et \vec{a} (fig. 25).

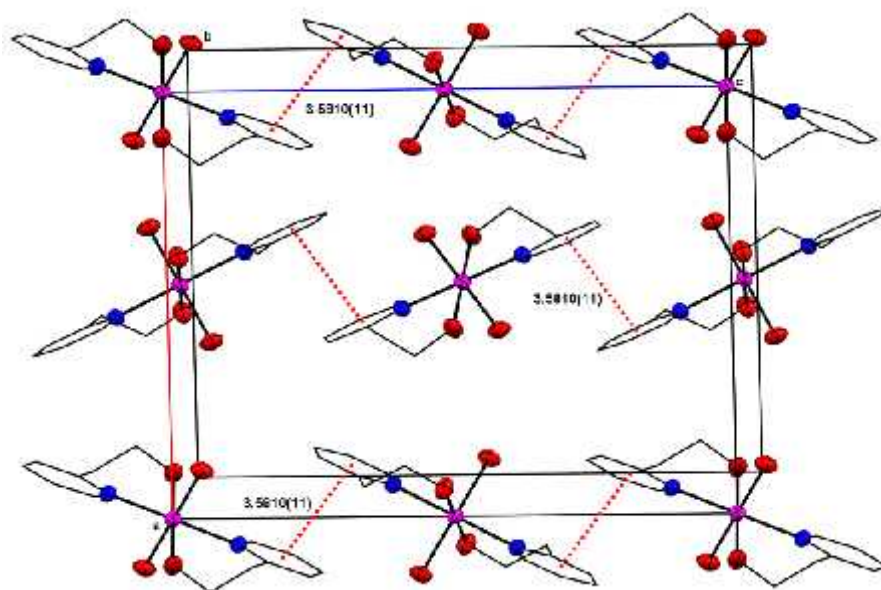


Figure .22: Empilement parallèle des molécules et interaction $\pi-\pi$

V.2. Description de la structure cristalline du composé $[Ni(hepH)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$

L'unité asymétrique du complexe Bis aqua bis [2-(2-hydroxyethyl)pyridine-k2N,O] Nickel (II) dinitrate (II) est constituée d'un ion métallique Ni^{II} lié à une molécule d'eau via l'atome d'oxygène (O1w), chélaté par le ligand bidentate (hepH) via l'atome d'oxygène (O1) du groupement hydroxyle, et l'atome d'azote (N1) du cycle pyridine; et un ion nitrate libre qui assure l'électro-neutralité de la molécule (fig.23).

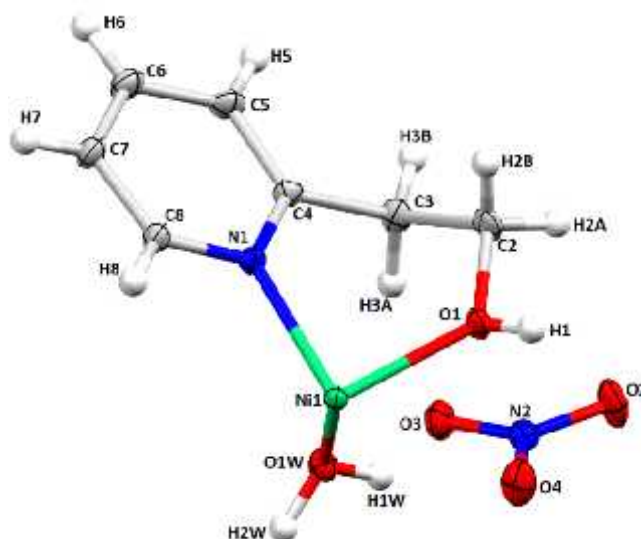


Figure .23: Unité asymétrique du complexe $[Ni(C_7H_9NO)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$

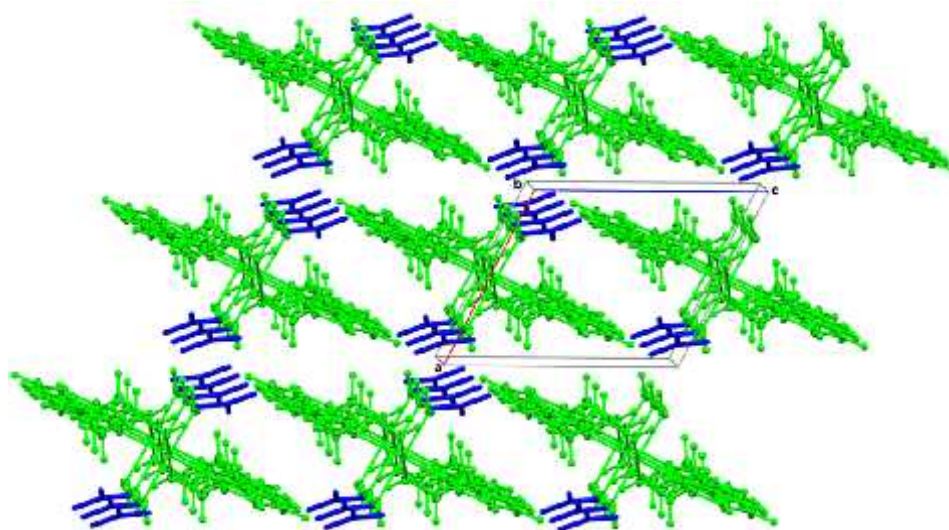


Figure .25: Vue en perspective de la structure du complexe $[Ni(C_7H_9NO)_2(H_2O)_2].(NO_3)_2$

⇒ Étude des interactions

Au sein de la structure, la cohésion entre les molécules est essentiellement assurée par deux types d'interactions:

- *Etude des liaisons hydrogène*

Le complexe Bis aqua bis [2-(2-hydroxyethyl)pyridine-k2N,O] Nickel (II) dinitrate, présente des liaisons hydrogène moyennes et faibles respectivement de type O-H...O et C-H...O (tableau.8).L'association de ces liaisons conduit à un réseau tridimensionnel qui assure la jonction entre les monomères et les anions nitrate et maintient la stabilité de l'édifice cristallin (fig.26).

Tableau.8 : Liaisons hydrogène du complexe $[Ni(C_7H_9NO)_2(H_2O)_2].(NO_3)_2$

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1...O2 ⁱⁱ	0.8200	1.8800	2.695 (2)	172.00
O1W-H1W...O4	0.836 (14)	1.941 (13)	2.772 (2)	172.4 (15)
O1W-H2W...O3 ⁱⁱⁱ	0.920 (13)	1.869 (13)	2.786 (2)	174.5 (12)
C3-H3A...O1W	0.9700	2.5500	3.230 (2)	127.00
C5-H5...O2 ^{iv}	0.9300	2.4100	3.307 (3)	163.00
C8-H8...O1 ⁱ	0.9300	2.4900	3.013 (2)	116.00

Codes de symétries : (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x+1, -y+2, -z$; (iii) $-x, -y+1, -z$; (iv) $-x+1, -y+2, -z+1$.

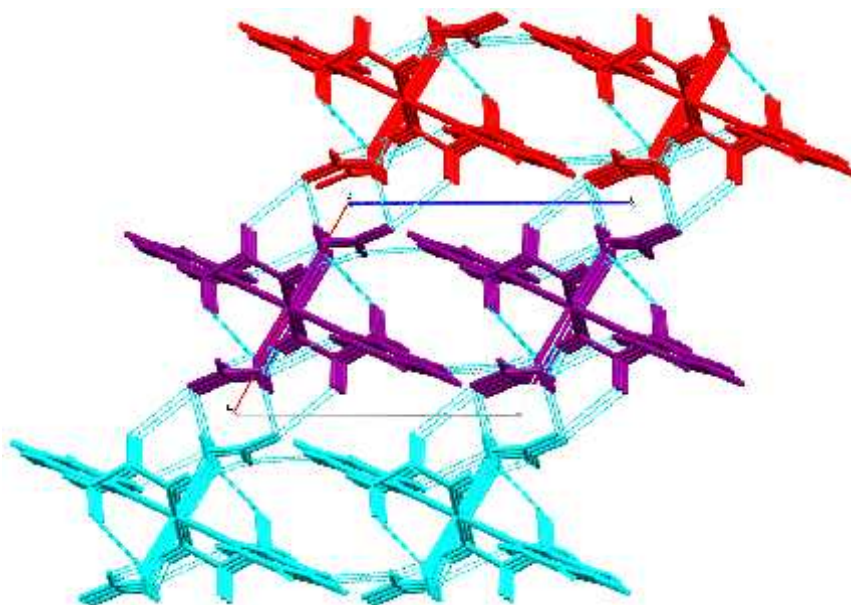


Figure .26: *Vue en perspective des liaisons hydrogène dans le complexe $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_9\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{NO}_3)_2$*

Les liaisons hydrogène de type O-H...O assurent la jonction entre les monomères appartenant à la même couche via les anions nitrate, en formant des chaînes infinies $\text{C}_4^4(12)$ et des cycles $\text{R}_1^2(4)$ et $\text{R}_4^4(12)$, qui se déploient respectivement selon \vec{a} et \vec{b} (fig.27).

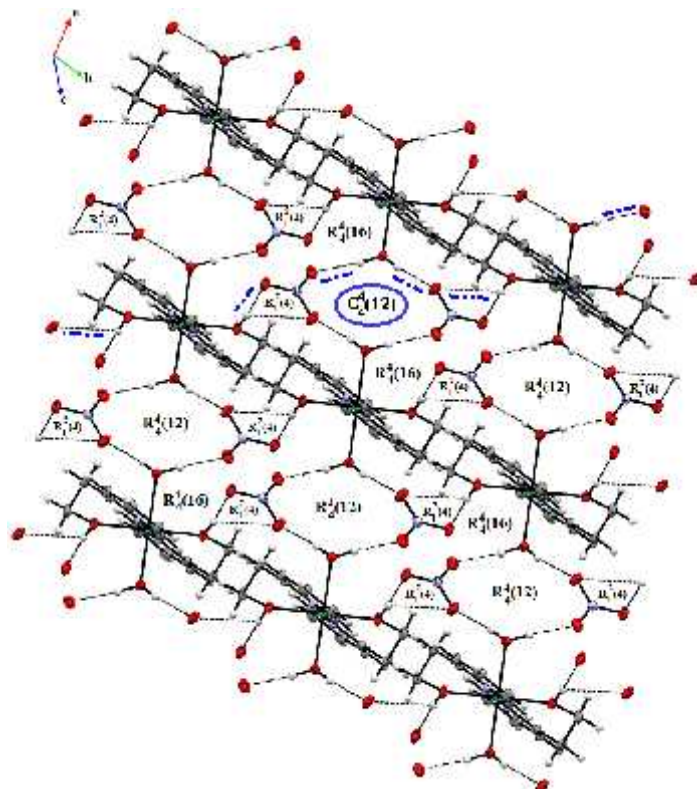


Figure .27: *Liaisons hydrogène de type O-H...O*

Les liaisons hydrogène faibles de type C-H...O assurent la jonction entre les couches monomériques via des cycles $R^3_3(26)$, suite à la combinaison des liaisons C5-H5...O2 et C8-H8...O1, formant ainsi un réseau tridimensionnel (fig.28). Dans ce complexe on note la présence d'une liaison intramoléculaire qui a comme motif R(6).

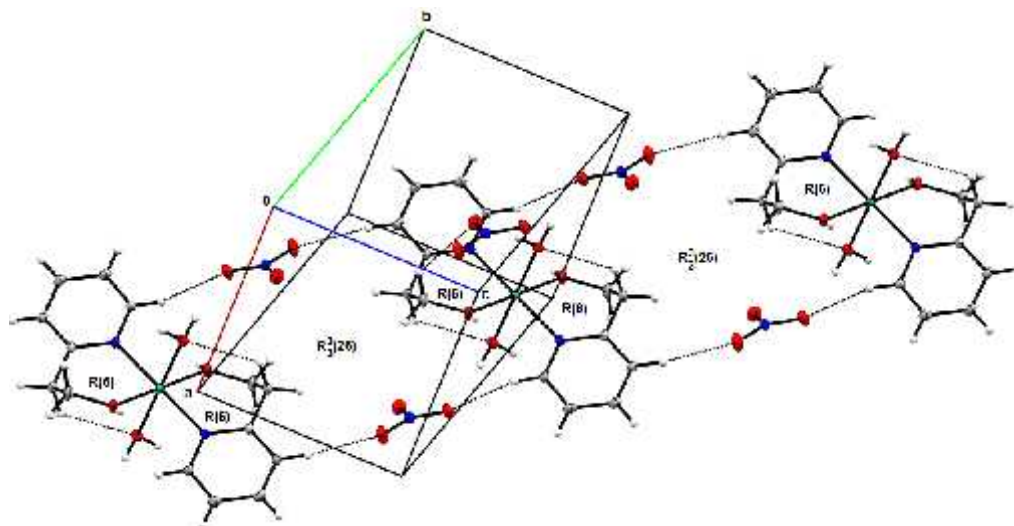


Figure .28: Liaisons hydrogène de type C-H...O

- Interactions de type π - π

Ce complexe présente une interaction issue de recouvrement de type π - π avec une distance centre à centre de 3.9982(10) Å entre ligands hepH de molécule adjacente. Le recouvrement latéral génère des chaînes monodimensionnelles qui se déploient le long de l'axe cristallographique \vec{c} (fig.29), formées de molécules dont les différents plans contenant les ligands hepH sont parallèles : cet empilement est appelé empilement parallèle.

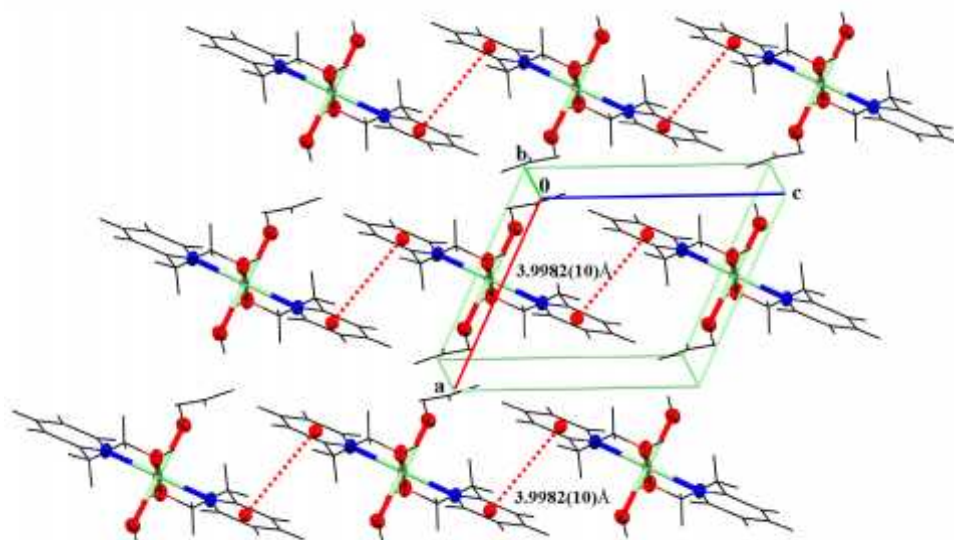


Figure .29: Interaction issue de recouvrement de type π - π

V.3. Description de la structure cristalline du composé $[Cu_2(hepH)_2(SO_4)]_n$

L'unité asymétrique du complexe poly[bis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine-k2N,O](sulfato-k2O,O') cuivre (II)] est formée de deux atomes de cuivre, deux ligands 2-(2-hydroxyethyl)pyridine bidentés chélates, et un anion sulfate bidentate pontant (fig.30).

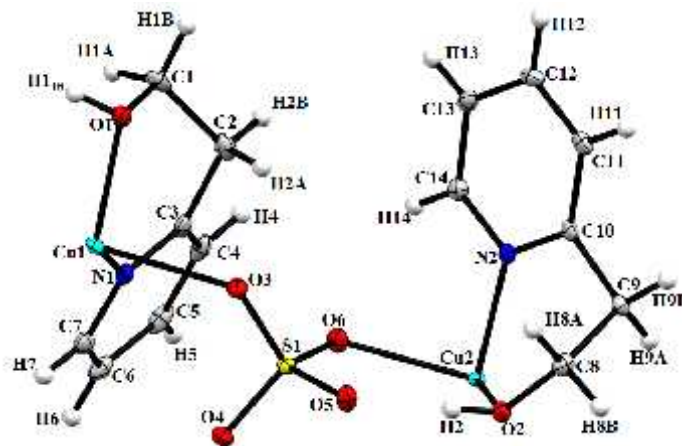


Figure .30: Unité asymétrique du complexe $[Cu_2(hepH)_2(SO_4)]_n$

Les deux atomes de cuivre Cu1 et Cu2 se trouvent respectivement en position spéciale (1d) et (1g). Le polyèdre de coordination de chaque ion métallique $Cu1^{II}$ et $Cu2^{II}$, présente un octaèdre déformé CuN_2O_4 dû à l'effet Jahn-Teller (fig.31). Les polyèdres CuN_2O_4 sont générés à partir d'un plan équatorial (CuO_2N_2), comprenant deux atomes d'oxygène et deux atomes d'azote appartenant aux deux ligands chélates hepH, la position axiale implique l'atome d'oxygène issu de l'ion sulfate bidenté. Les longueurs et angles de liaison, répertoriés dans le tableau 9, sont du même ordre de grandeur que ceux observés dans des complexes contenant l'entité hepH [26-27].

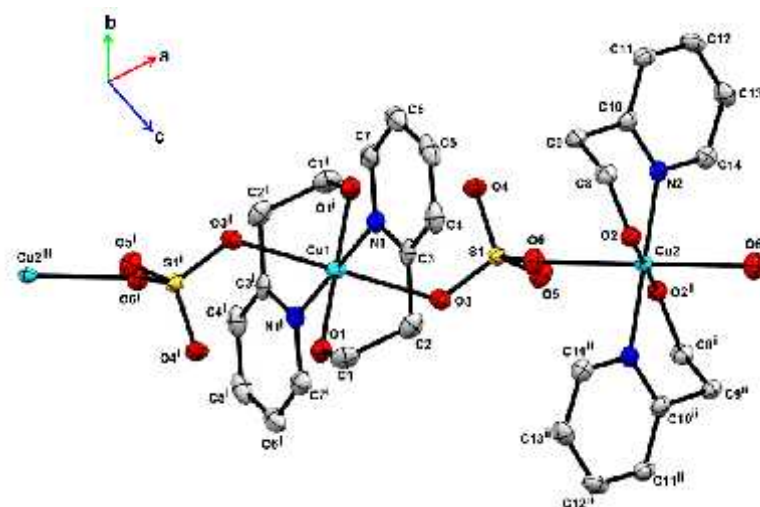


Figure. 31: La structure monodimensionnelle, du polymère $[Cu(C_7H_8NO)_2(SO_4)]_n$
Codes de symétrie : (i) : $1 - x, -y, -z$; (ii) : $2 - x, 1 - y, 1 - z$; (iii) : $-1 + x, -1 + y, -1 + z$

La déviation par rapport au plan moyen de chaque cycle pyridinique porté par le ligand hepH(1) (N1-C3-C4-C5-C6-C7) et hepH(2) (N2-C10-C11-C12-C13-C14) est respectivement de 0.0039 et 0.0021Å. L'angle dièdre entre ces deux plans est de 78.28 (5)° (fig.32).

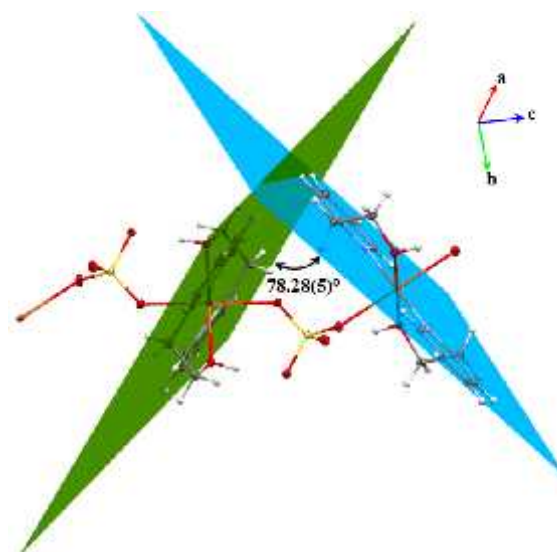


Figure .32: L'angle dièdre entre deux plans portant les ligands hepH(1) / hepH(2)

Dans la présente structure, des interactions de nature électrostatique qui mettent en jeu un atome d'hydrogène polarisé positivement et un centre riche en électrons, ce qui explique la légère différence dans les valeurs des distances et angles (tableau.9) de la sphère de coordination des cations métalliques Cu1 et Cu2.

Tableau.9 : Longueurs et angles de liaisons (en Å /°) autour du Cu²⁺ dans le complexe (III)

Cu1—O1	2.0126 (16)
Cu1—O3	2.3789 (12)
Cu1—N1	2.0250 (15)
O1—Cu1—N1	92.39 (6)
O3—Cu1—N1	92.30 (5)
O1—Cu1—O3	96.60 (5)
Cu2—O2	2.0552 (14)
Cu2—O6	2.2982 (13)
Cu2—N2	1.9878 (17)
O6—Cu2—N2	85.40 (5)
O2—Cu2—O6	87.12 (5)
O2—Cu2—N2	89.70 (6)

Suivant le plan (\vec{a}, \vec{c}) , chaque atome de cuivre est relié avec deux voisins via des ponts sulfate avec une conformation anti à une distance de 6.3635(3)Å l'un de l'autre, formant des chaînes polymériques isolées se développant suivant la rangée [101], (Fig. 33).

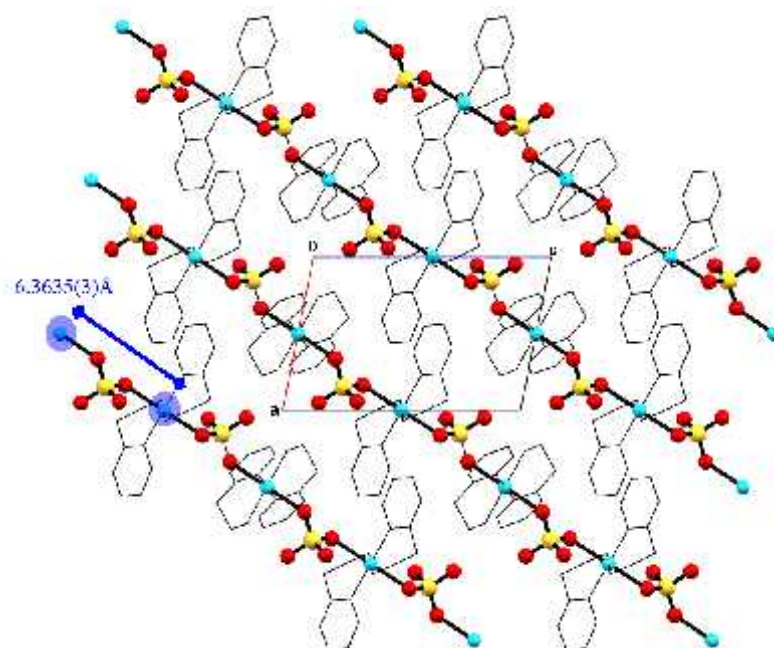


Figure .33: *Vue de l'enchainement des chaînes du polymère $[Cu(C_7H_8NO)_2(SO_4)]_n$*

Chaque file polymériques est bâtie à partir d'un enchainement d'octaèdres CuN_2O_4 et tétraèdres SO_4 , liés entre eux par les sommets, formant ainsi un réseau unidimensionnel (fig.34).

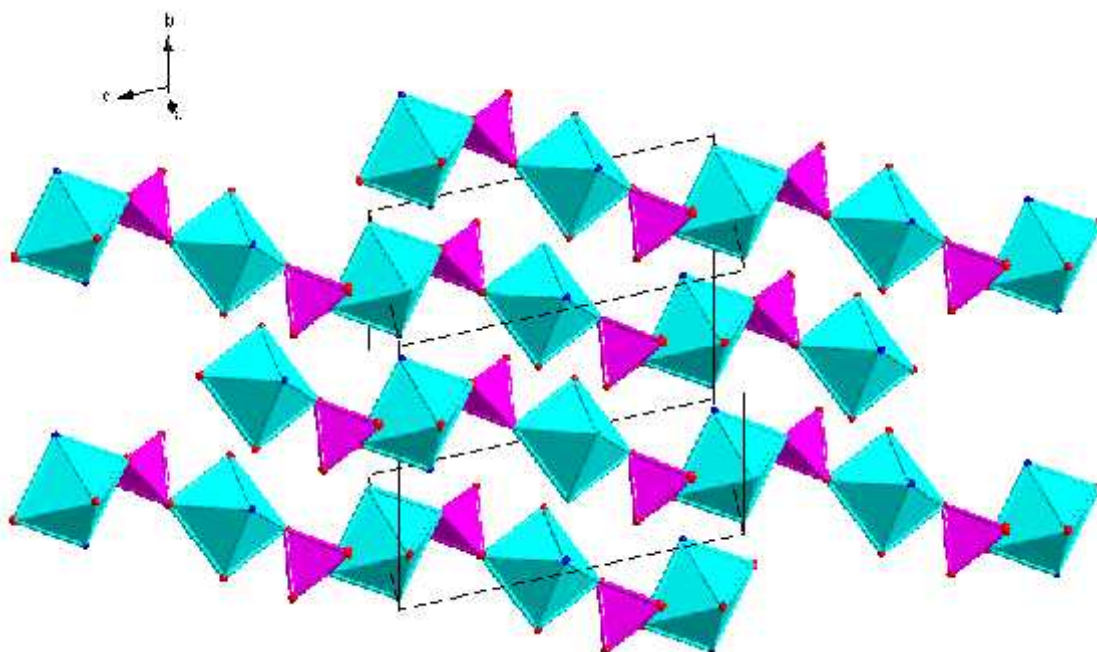


Figure .34: *Enchainement des polyèdres de coordination de la structure $[Cu_2(hepH)_2(SO_4)]_n$*

⇒ Etude des liaisons hydrogène

L'examen plus approfondi de la structure du composé $[\text{Cu}_2(\text{hepH})_2(\text{SO}_4)]_n$ révèle l'existence des interactions intra et intermoléculaires fortes et faibles de type O-H...O et C-H...O (tableau.10) qui génèrent un réseau tridimensionnel, assurant la jonction entre les différentes chaînes polymériques du réseau cristallin.

Tableau .10: Liaisons hydrogène du complexe $[\text{Cu}_2(\text{hepH})_2(\text{SO}_4)]_n$

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1-H1...O4 ⁱ	0.80(3)	1.75(3)	2.5489(19)	174(2)
O2-H2...O5	0.84(3)	1.72(3)	2.5546(17)	175(4)
C6-H6...O4 ⁱⁱⁱ	0.9300	2.4400	3.367(2)	173.00
C7-H7...O1 ⁱ	0.9300	2.3200	2.834(2)	114.00
C9-H9A...O6 ⁱⁱ	0.9700	2.3000	3.117(2)	141.00
C11-H11...O3 ^{iv}	0.9300	2.5100	3.167(2)	128.00
C12-H12...O5 ^{iv}	0.9300	2.4800	3.404(2)	170.00
C14-H14...O2 ⁱⁱ	0.9300	2.5000	2.980(2)	112.00

Codes de symétrie : (i) $-x+1, -y, -z$; (ii) $-x+2, -y+1, -z+1$; (iii) $-x+2, -y+1, -z$; (iv) $-x+1, -y, -z+1$

Ce polymère présente deux liaisons hydrogène intramoléculaires fortes de type O-H...O et de motif R(6) (fig.35), ces deux liaisons renforcent la cohésion de la chaîne polymérique via des chaînes infinies $C^4_3(12)$.

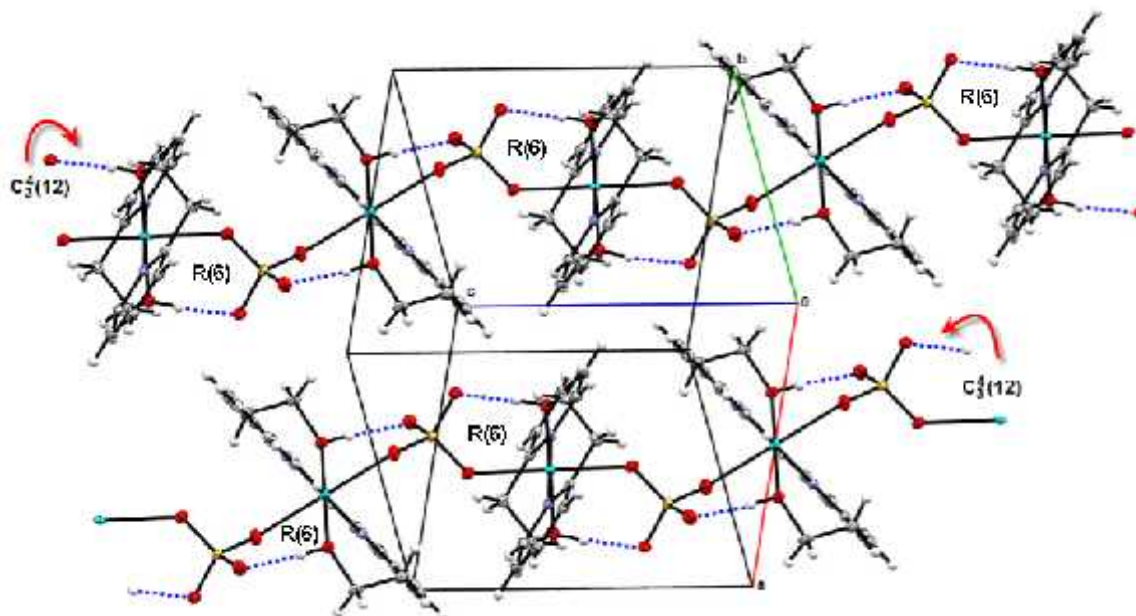


Figure .35: Liaisons intramoléculaires

La jonction entre les chaînes polymériques est assurée par des liaisons hydrogène faibles de type C-H...O, via l'anion sulfate, en formant des cycles $R^2_2(7)$, $R^2_2(16)$ et $R^3_3(15)$ (fig.36).

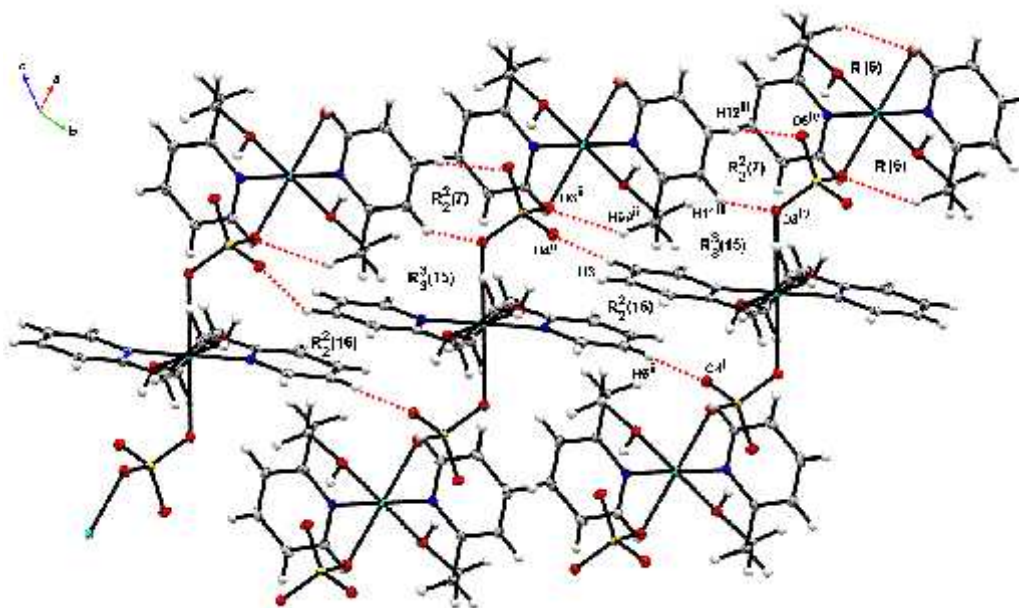


Figure .36: Cohésion entre les chaînes polymériques

[Codes de symétrie : (i) : $-x+2, -y+1, -z$; (ii) : $x, y, -z+1$; (iii) : $-x+2, -y+1, -z$; (iv) : $1+x, 1+y, -z+1$]

VI- Comportement magnétique du composé $[\text{Cu}_2(\text{hepH})_2(\text{SO}_4)]_n$

La variation de la susceptibilité magnétique (χ) a été mesurée dans une gamme de température de 2 à 300K. La variation du produit de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température (fig.37) montre une augmentation de χT de $0.30 \text{ K} \cdot \text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 295 K jusqu'à $0.392 \text{ K} \cdot \text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 16K, ce qui implique l'existence d'un couplage ferromagnétique entre les ions de cuivre (II) dans la chaîne. Au dessous de 16K. On observe une diminution du produit de la susceptibilité par la température (fig.37B). L'ajustement linéaire de l'inverse de la susceptibilité conduit à une constante de Curie de $0.304 \text{ K} \cdot \text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ et une température de Curie Weiss : $\theta = 13.75 \text{ K}$ (fig.36C) (tableau.11). Les valeurs de moment effectif expérimentale données par la formule $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8C}$ sont légèrement supérieures aux valeurs théoriques données par la formule $\mu_j = g\sqrt{j(j+1)}$.

Tableau .11 : Données magnétique du composé $[\text{Cu}_2(\text{hepH})_2(\text{SO}_4)]_n$

	C(K.emu.mol ⁻¹)	μ_{eff} (MB)	μ_{eff} (MB)	θ (°K)
		(Exp)	(calc)	
Cu^{2+}	0.304	2.438	2.244	13.75

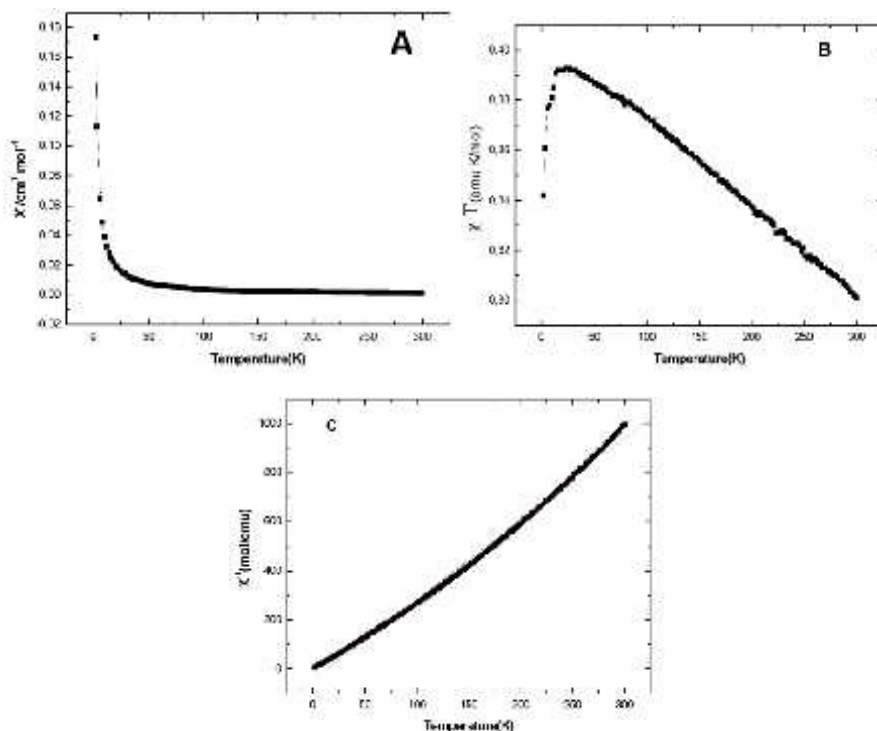


Figure. 37: (A,B) Evolution de la susceptibilité magnétique et du produit de la susceptibilité par la température en fonction de la température
(C) : Evolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température

VII- Spectrofluorimétrie

VII.1. La photo-fluorescence

Une prise de photo dans une chambre noire a été enregistrée par un microscope à fluorescence Leica DM6000B (fig.38).



Figure.38 : Microscope à fluorescence Leica DM6000B

Cette photo nous a permis de mettre en évidence la lumière émise par les trois complexes à différents niveaux opérationnels de grossissement (fig.39).

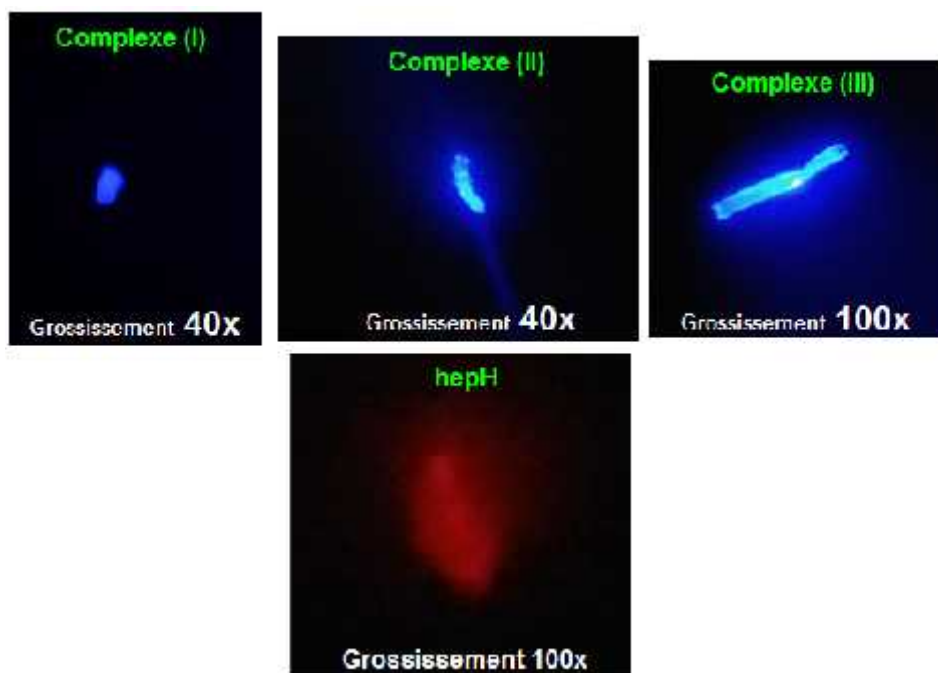


Figure.39 : Photos des fluorophores obtenus par microscope à fluorescence

Les mesures de fluorescence des trois complexes ont été effectuées en solution sur un spectrophotomètre à fluorescence, Cary Eclipse d'Agilent à température ambiante (fig.40). La solution étudiée avec une concentration de 10^{-4} mol/l, 1.3×10^{-5} mol/l respectivement pour le ligand hepH et les trois complexes, est placée dans une cuve en quartz avec un chemin optique de 1 cm. L'enregistrement des spectres d'excitation et de l'émission a été effectué avec un slit de 10 nm.



Figure. 40 : Spectrophotomètre à Fluorescence; Cary Eclipse

Les spectres d'excitation de ces complexes ont été obtenus en mesurant la fluorescence émise à une longueur d'onde fixe et en laissant varier la longueur d'onde d'excitation, et les spectres d'émission ont été obtenus en mesurant la fluorescence émise aux différentes longueurs d'onde d'émission, en excitant avec une longueur d'onde fixe.

VII.2. Discussion des résultats

L'analyse de la fluorescence du ligand hepH et les trois complexes montre que :

- Les longueurs d'ondes maximales sont de 596.06, 448.00, 498.03 et 496.96nm sur la photo-excitation à 269.70, 250.00, 250.93, 249.06 nm (fig.41).
- La complexation du ligand par les métaux de transitions à savoir le Co^{+2} , le Ni^{+2} et le Cu^{+2} a déplacé l'émission vers la partie bleue du spectre visible
- Le complexe $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ présente une forte émission de la lumière bleue, alors que les complexes $[\text{Ni}(\text{hepH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Cu}_2(\text{hepH})_2(\text{SO}_4)]_n$ présentent une forte émission de la lumière cyan. Ces émissions sont attribuées à l'interaction de transfert de charge $\pi-\pi^*$ de nature MLCT ou LMCT par rapport à celui du ligand libre qui possède une émission de la couleur orange qui est attribuée à l'interaction de transfert de charge $\pi-\pi^*$ du cycle pyridine.

De ce fait, les trois complexes peuvent être des candidats pour les matériaux luminescents de lumière bleue et cyan^[56].

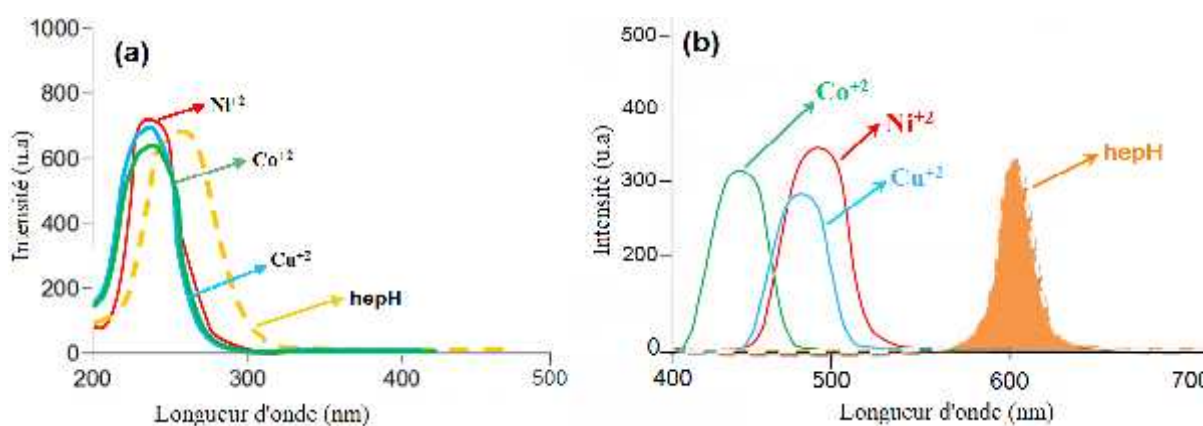


Figure .41: Spectres d'excitation (a) et d'émission (b) des trois complexes et le ligand hepH

VII.3. Caractéristiques de la fluorescence des trois complexes

L'étude comparative des caractéristiques de fluorescence (tableau.12) des trois fluorophores a mis en évidence que :

- Les trois complexes présentent un rendement quantique élevé avec une brillance de fluorescence importante par rapport aux complexes cités en littérature [63-64].
- Le complexe $[\text{Co}(\text{hepH})_2(\text{H}_2\text{O})_2.\text{Cl}_2]$ présente un rendement quantique de fluorescence le plus élevé, il est de 56% par-rapport aux rendements des complexes (II) et (III) qui sont respectivement 50 et 42%.
- Le polymère $[\text{Cu}_2(\text{hepH})_2(\text{SO}_4)]_n$ présente la plus grande intensité de fluorescence, il est donc le plus efficace en terme d'intensité.

$$I_F(\text{Cu}) > I_F(\text{Co}) > I_F(\text{Ni})$$

Tableau.12 : Les caractéristiques de fluorescence

	hepH	$[\text{Co}(\text{hepH})_2(\text{H}_2\text{O})_2.\text{Cl}_2]$	$[\text{Ni}(\text{hepH})_2(\text{H}_2\text{O})_2.(\text{NO}_3)_2]$	$[\text{Cu}_2(\text{hepH})_2(\text{SO}_4)]_n$
I₀ (u.a)	678	658	758	741
I (u.a)	341	327	350	280
λ_{ex}(nm)	269.70	250	250.93	249.06
λ_{em}(nm)	596.06	448	498.03	496.96
Déplacement de stockes (nm)	326.36	198	247.1	247.9
A	0.29	0.30	0.33	0.42
ε (M⁻¹cm⁻¹)	2900	23077	23076	32307
(E_{ex}-E_{em}) eV	2.53	2.2	2.45	2.86
φ(%)	45	56	50	42
I_F(M⁻¹cm⁻¹)	1305	12923	11538	13568

VIII- Etude par calcul théorique (TDDFT) l'absorption des complexes

L'analyse par spectro-fluorescence a mis en évidence que les trois complexes (I), (II) et (III), émettent respectivement de la lumière bleue et cyan à des longueurs d'ondes de 448.00, 498.03 et 496.96nm. Pour déterminer la nature des transitions électroniques responsables de ce phénomène, et les propriétés optiques, nous avons étudié par calcul théorique l'absorption de ces complexes en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TDDFT).

VIII.1. Méthodologie des calculs

Tous les calculs d'optimisation des géométries des trois structures ont été effectués par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité ^[57-60], en utilisant le logiciel ADF (Amsterdam Densityfunction) ^[61]. La méthode choisie est basée sur la fonctionnelle GGA, PBE (Generalized Gradient Approximation : Perdew-Burke-Ernzerhof) et l'ensemble de base TZP (Triple Zetapolarised) ^[62].

VIII.2. Propriétés optiques

Les géométries de l'état fondamental des trois complexes ont été adaptées à partir des données de la diffraction par Rayons X, conduisant aux spectres d'absorption UV-visible représentés ci-dessous (Fig.42).

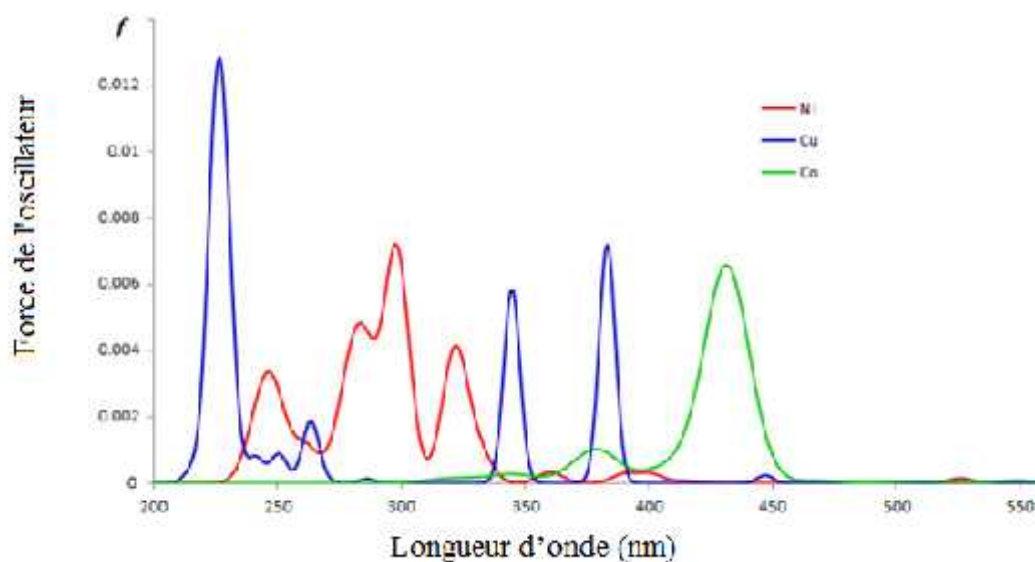


Figure .42: Spectre d'absorption UV-visible des complexes (I), (II) et (III)

D'après les spectres d'absorption calculés des trois complexes, on remarque que:

- L'absorption apparaît dans le même domaine de longueurs d'onde (200-450 nm).
- Les valeurs des longueurs d'ondes des transitions électroniques les plus pertinentes sont 435; 280- 296 et 234-345-388nm respectivement pour les trois complexes.
- Les composés étudiés absorbent de la lumière principalement dans l'Ultra-violet et le visible (tableau.13).

Tableau.13 : Domaines d'absorption

Domaine	Sous-domaine	nm
Ultraviolet (UV)	UV extrême	1 – 100
	UV à vide	100 – 190
	UV profond	190 – 280
	UV moyen	280 – 315
	UV proche	315 – 380
Visible (Vis)	Violet	380 – 435
	Bleu	435 – 500
	Cyan	500 – 520
	Vert	520 – 565
	Jaune	565 – 590
	Orange	590 – 625
	Rouge	625 – 780

VIII.3. Discussion

L'analyse de l'allure des spectres théoriques d'absorption en fonction des structures, a mis en évidence la nature des transitions électroniques des trois complexes (tableau.14).

Tableau.14 : Les transitions électroniques les plus pertinentes des trois complexes et leurs caractères

	λ (nm)	f	E (eV)	Transition	caractère
(I) [Co(C ₇ H ₉ NO) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	435	0.0065	2.62	HOMO-3 → LUMO	MLTC
(II) [Ni(hcpH) ₂ (H ₂ O) ₂ (NO ₃) ₂]	296	0.0071	4.33	HOMO-2 → LUMO	LMTC
	280	0.005	4.42	HOMO-3 → LUMO	LMTC
(III) [Cu ₂ (hcpII) ₂ (SO ₄) ₂]	388	0.0071	2.44	HOMO-4 → LUMO	LMTC
	345	0.006	4.03	HOMO-5 → LUMO	LMTC
	234	0.013	5.81	HOMO-2 → LUMO-1	LMTC

D'après le tableau 14 on constate que :

- Le composé à base de cobalt a une transition de nature MLTC, entre l'HOMO-3 et la LUMO. Les orbitales responsables de cette transition électronique sont illustrées sur la figure ci-dessous (fig.43).

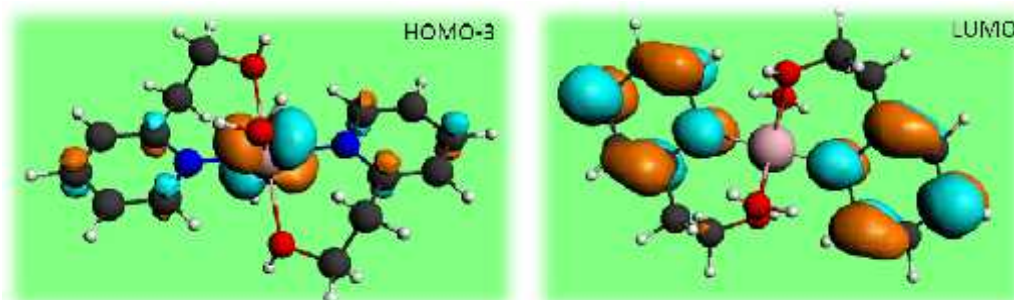


Figure.43 : Représentation des orbitales responsables des transitions électroniques du complexe $[Co(C_7H_9NO)_2(H_2O)_2]Cl_2$

- Le composé à base de nickel a deux transitions de nature LMTC entre la HOMO-2 et la LUMO ; et entre la HOMO-3 et la LUMO (fig.44).

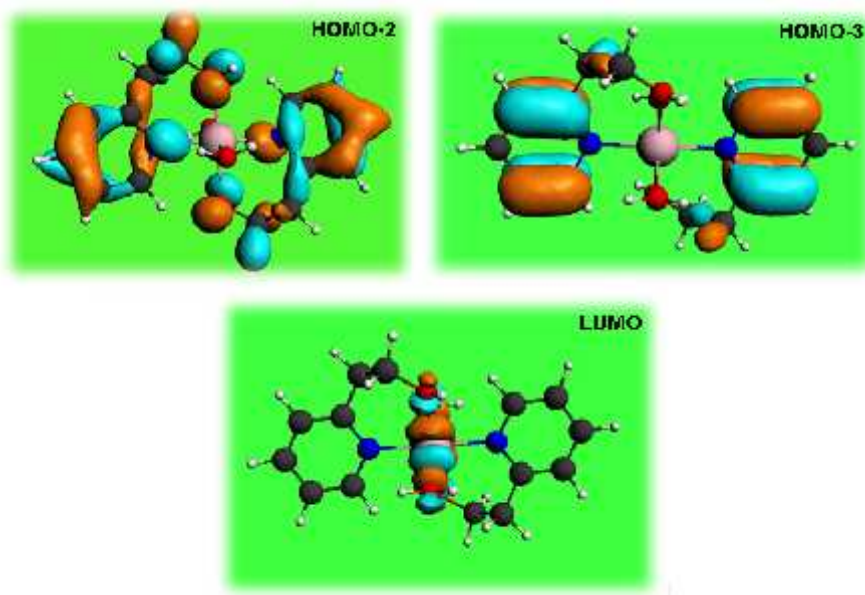


Figure.44 : Représentation des orbitales responsables des transitions électroniques du complexe $[Ni(hepH)_2(H_2O)_2.(NO_3)_2]$

- Le composé à base de cuivre a trois transitions de nature LMTC à savoir: HOMO-4,-5/LUMO et HOMO-2/LUMO+1 (fig.45).

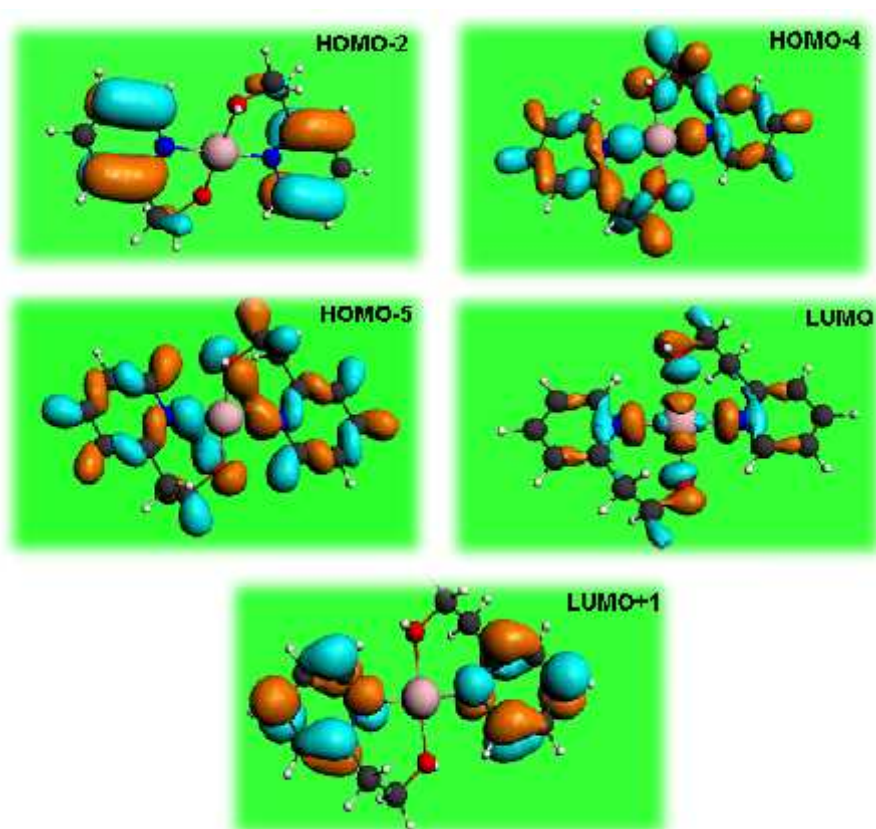


Figure. 45: Représentation des orbitales responsables des transitions électroniques du complexe $[Cu_2(hepH)_2(SO_4)]_n$

Les calculs en TDDFT ont mis en évidence que la transition du caractère MLTC est la responsable de l'émission de la couleur bleue pour le premier composé à base de cobalt. Cependant les transitions de nature LMTC, sont les responsables de l'émission de la couleur cyan pour les composés à base de cuivre et nickel.

En conclusion, les deux caractères MLTC et LMTC montrent la forte contribution du métal dans les transitions électroniques dans les trois complexes.

IX- Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré que la réaction de complexation du ligand 2-(2-hydroxyethyl)pyridine (hepH) avec les sels de métaux de transition à savoir Co, Ni et Cu, a conduit à une nouvelle famille de complexes de coordination. Deux complexes mononucléaires iso structuraux de type $M(\text{hepH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cl}_2/(\text{NO}_3^-)_2)$, M : Co^{II} , Ni^{II} , et un polymère de type $[\text{M}(\text{hepH})_2(\text{SO}_4)_2]_n$, M : Cu^{II} .

L'étude structurale a montré que les ions métalliques Co^{II} , Ni^{II} et Cu^{II} sont dans un environnement octaédrique *trans*-chélaté par deux molécules de hepH bidentates, la sphère de coordination est complétée par deux molécules d'eau pour le premier et le deuxième complexe et par un ion sulfate pour le troisième. Ce dernier est formé de deux octaèdres déformés dû à l'effet Jahn-Teller.

Les mesures magnétiques ont montré que ce polymère est ferromagnétique dont la constante de Curie est de $0.304 \text{ K} \cdot \text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'analyse de fluorescence des trois composés, montre que la complexation du ligand hepH avec les métaux Co^{II} , Ni^{II} et Cu^{II} a déplacé l'émission vers la partie bleue du spectre visible des trois complexes, vu que le composé à base de cobalt présente une forte émission de la lumière bleue et les deux autres composés à base de cuivre et nickel exposent une forte émission de la lumière cyan. Ces émissions sont attribuées à l'interaction de transfert de charge $\pi-\pi^*$ de nature MLCT ou LMCT. Les trois complexes présentent un rendement quantique élevé avec une brillance de fluorescence très importante. Selon les propriétés de fluorescence à savoir le rendement et la brillance, ces matériaux fluorescents synthétisés, peuvent être employés en photocatalyse.

Les calculs par la méthode TDDFT ont mis en évidence que la transition du caractère MLTC est la responsable de l'émission de la couleur bleu pour le complexe Bis aqua bis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine-k2N,O] cobalt (II) dichloride. Cependant les transitions de nature LMTC, sont les responsables de l'émission de la couleur cyan pour les composés Bis aqua bis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine-k2N,O] nickel (II) dinitrate, et poly[bis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine-k2N,O](sulfato-k2O,O') cuivre (II)]. Les deux caractères MLCT ou LMCT montrent bien la forte contribution du métal dans les transitions électroniques pour les trois complexes étudiés.

Références

1. Miha. T., Valter. B., Ivan. L., Nina. L. **(2012)** Acta Chimica Slovenica. 59, (3), 478-483.
2. Badri. Z., Momeni. N., Maliheh. S., Fahimeh. G., Frank. R. **(2016)**. Journal of Coordination Chemistry. 69 (18), 2697-2706
3. Alexander. P. **(2013)**. Advances in Heterocyclic Chemistry, Volume 109. Pages 91-239
4. Xiang-Xin. Z., Zhong-Xia. W. **(2016)**. Journal of Organometallic Chemistry, Volume 823, Pages 14-22
5. Shahab. A., Nami A., Irfan. U., Mahboob. A., Dong-Ung. L., Nursabah. S. **(2016)**. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, Volume 160, 392-399
6. Jiping. M., Zhidan. Y., Liwei. H., Wenhui. L., Qipeng. Y., Jinhua. L., Lingxin. **(2016)**. Chen. Talanta, Volume 161. 686-692
7. Krishna. N., Anupama. N., Dhoolesh. G. K., Avinash. K., Vinayak. K., Vidyanand K. R. **(2016)**. Journal of Molecular Structure. Volume 1125, Pages 671-679
8. Kita. E., Pietkiewicz. A. **(2000)**. Transition Metal Chemistry. Volume 25, Issue 2, pp 126-132
9. Pullaiah. C., Perumgani. S., Prathima P., Srinivas. K., Mohan. R. M. **(2016)**. Journal of Organometallic Chemistry, Volume 822, Pages 189-195
10. Qin. W., Yu-Jia. D., Huang. X., Zhang. J. Y., Lu. W. J., Dong. R. F., Y. P. Cai., Si. L. P. **(2016)**. Inorganic Chemistry Communications, Volume 73, Pages 52-56.
11. Łakomska. L., Babinska. M., Wojtczak. A., Sitkowski. J. **(2016)**. Inorganica Chimica Acta, Volume 453, Pages 516-521
12. Zhang. T., Huang. H. Q., Mei. H. X., Wang. D. F., Wang. X., Huang. R. B., Zheng. L. S. **(2015)**. Journal of Molecular Structure, Volume 1100, Pages 237-244
13. Ari. F., Aztopal. N., Icsel. C., Veysel. T. Y., Guney. E., Buyukgungor. O., Ulukaya. E. **(2013)**. Bioorganic & Medicinal Chemistry, Volume 21, Issue 21, Pages 6427-6434
14. Büyükkıdan. N., Yenikaya. C., İlkimen. H., Karahan. C., Darcan. C., Korkmaz. T., Süzen. Y. **(2015)**. Journal of Molecular Structure, Volume 1101, Pages 139-146
15. Garza-Ortíz. A., Martínez. A., Angelica. M., Hernández. D., Mijangos. E., Flores-Álamo. M., Pérez-Casas. C., Camacho-Camacho. C., Contreras. R., Flores-Parra. A., Reedijk. J., Barba-Behrens. N. **(2013)**. Journal of Molecular Structure, Volume 1032, Pages 265-274
16. Gu. X. and Xue, D. F. **(2007)**. CrystEngComm, 9, 471-477.
17. Cheng. J. W., Zheng. S. T., Ma, E. & Yang, G. Y. (2007). Inorg. Chem. 46, 10534-10538.
18. Ley. A. N., Dunaway. L. E., Brewster. T. P., Dembo. M. D., Harris. T. D., Brill Robert, F., Li. X. B., Patterson, H. H. & Pike. R. B. **(2010)**. Chem. Commun. 46, 4565-4567.

19. Etaiw, S., El-din, H., Amer, S. A. & El-bendary, M. M. (2009). *Polyhedron*, 28, 2385–2390.
20. Schumann, H., Frick, M., Heymer, B. & Girgsdies, F. (1996). *J Organomet Chem*, 512, 117.
21. Benn, R., Rufinska, A., Lehmkuhl, H., Janssen, E. & Rueger, C. K. (1983). *Angew Chem Int Ed Engl*, 22, 779.
22. Siena, M. L., Srinidevi, V. & Oliver, J. P. (1989). *Organometallics*, 8, 2486.
23. Kong, L.-Q., Ju, X.-P. & Li, D.-C. (2009). *Acta Cryst.* E65, m1518.
24. Mobin, S. M., Srivastava, A. K., Mathur, P. & Lahiri, G. K. (2010). *Dalton Trans.* 39, 1447–1449.
25. Bartošová, L., Padelková, Z., Rakovsky, E. & Schwendt, P. (2012). *Polyhedron*, 31, 565–569.
26. Iysel, C., Yilmaz, V. T., Ari, F., Ulukaya, E. & Harrison, W. T. A. (2013). *Eur. J. Med. Chem.* 60, 386–394.
27. Nisha, P. K., Dimple, P. D. & Vimal, K. (2004). *J. Indian Journal of Chemistry* Vol. 43A, March, pp. 535-538
28. Bersot, J. C. (2011). *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 212, no 19, p. 2114-2120
29. Hockett, M. M. (1946). *Journal of the American Chemical Society*, 68, 927-30
30. Shimizu, S., Watanabe, N., Kataoka, T., Shoji, T., Abe, N., Morishita, S. and Ichimura, H. (2000). *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH AND Co. KGaA.
31. Tong, M. L., Chen, X. M., Yu, X. L., Mak, T. C. W. (1998). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 5.
32. Tong, M. L., Zheng, S.-L. & Chen, X.-M. (2002). *Polyhedron* 9, 1809.
33. Lightfoot, P. & Snedden, A. (1999). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 3549.
34. Wagner, B. D., Mc Manus, G. J., Moulton, B. & Zaworotko, M. J. (2002). *Chem. Commun.* pp 2176.
35. Zeghouan, O., Guenifa, F., Hadjadj, N., Bendjedou, L. & Merazig, H. (2013). *Acta Cryst.* E69: m439-m440
36. Hamamci, S., Yilmaz, V. T. & Thone, C. (2004). *Acta Cryst.* E60, m159–m161.
37. Lah, N. & Leban, I. (2010). *Struct. Chem.* 21, 263–267.
38. Boskovic, L. C.; Brechin, E. K.; Streib, W. E.; Folting, K.; Bollinger, J. C.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. (2002). *J. Am. Chem. Soc.* 124 (14): 3725-3736
39. Zienkiewicz, M., Jablonska-Wawrzycka, A., Szlachetko, J., Kayser, Y., Stadnicka, K., W. Sawka-Dobrowolska, Jezierska, J., Barszcz, B. and Sá, J. (2014). *Dalton Trans.* 43, 8599–8608
40. Daniel, J., Etienne, G., Wende, T., Bergmann, R., Meijer, G., Asmis, K. R., and Neumark, D. M. (2009). *J. Phys. Chem. A*, 113, 7584–7592
41. Hug, S. J. (1997). *J. Colloid Interface Sci.* 188, 415
42. Petrosyan, A. M., Ghazaryana, V. V., Fleck, M. (2011). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Volume 79, Issue 5, Pages 2020–2022

43. Nakamoto. K. (1997). *Infrared Spectra and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons.
44. Losada. J., Peso. I.D., Beyer. L. (2000). *Transit. Met. Chem.* 25, 112–117
45. Okan. Z.Y., Hakan. E., Soylu. M.S. & Büyükgüngör. O. (2009). *Journal of Coordination Chemistry*. 62:15, 2438-2448
46. Lane. D.M. (2007). *American Mineralogist*. Volume 92, pages 1-18
47. Farrugia, L.J. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838.
48. Farrugia, L.J. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.
49. CCDC (2002). *Mercury*. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England.
50. Brandenburg. K. (2006). *DIAMOND. Version 2.1C*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
51. Bruker (2006). *APEX2 and SAINT*. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA
52. Altomare. A.; Cascarano. G., Giacovazzo. C. & Guagliardi. A. (1993), *J. Appl. Cryst.* 26, 343-350.
53. Sheldrick. G.M. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112–122.
54. Steiner. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2002), 41, 48.
55. Bernstein. J., Davis. R.E., Shimoni. L., and Chang. N.-L. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 1555-1573
56. Livre du titre « Fluorescence moléculaire » par Bernard Valeur ; Chapitre : caractéristiques de l'émission de fluorescence; pages 36-40.
57. Oral. A.Y., Cevatemre. B., Sarimahmut. M., Iysel. C., Yilmaz. V.T., Ulukaya .E. (2015). *Bioorg Med Chem.* 1;23(15):4303-10.
58. Veysel. T., Yilmaz. F., Guney. E. & Buyukgungor. O. (2011). *Journal of Coordination Chemistry*. Volume 64, Issue 1
59. Bauernschmitt. R., Ahlrichs. R. (1996). *J. Chem. Phys.* 104: 9047
60. Casida. M E. (1995). *In Recent Advances in Density Functional Methods*. World Scientific. Singapore, Vol 1: 155
61. Gross. E. U. K., Dobson. J. F., Petersilka. M. (1996). In: Nalewajski RF (ed) *Density Functional Theory*. Springer Series: Topics in Current Chemistry. Springer: Heidelberg New York,
62. Gross. E. K. U., Kohn. W. (1990). *Time-Dependent Density-Functional Theory*, *Adv. Quantum Chem.* 21: 255-291
63. Baerends. E. J., Ellis D E., Ros. P. (1973). *Self-consistent molecular Hartree—Fock—Slater calculations I, The computational procedure*. *J. Chem. Phys.* 2(1):41-51
64. Perdew. J. P., Burke. K and Ernzerhof. M. (1997). *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. *Phys. Rev. Lett.* 78: 1396

Chapitre II

*Synthèse, caractérisation des composés fluorescents à base
du CuII, NiII portant le ligand polypyridine
2,2':6',2''-terpyridine*



I- Introduction

Nous allons à présent nous intéresser à un autre type de ligands polypyridines. Selon les ligands présents autour du centre métallique, les résultats prometteurs obtenus avec le ligand 2,2':6',2''-terpyridine (tpy) (fig.1), doivent permettre d'ouvrir la voie à une chimie très riche vers la synthèse des complexes hétéroleptiques dans lesquels tous les ligands coordonnés au métal ne sont pas identiques pour former un réseau supramoléculaire, en particulier ^[1-3].

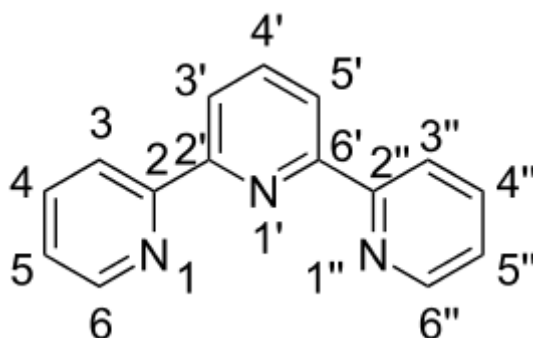


Figure .1: Schéma de la représentation atomique du 2,2':6',2''-terpyridine

La 2,2':6',2''-terpyridine a fait l'objet de nombreuses études en vertu de ses qualités exceptionnelles d'agent de complexation des ions métalliques. La multitude d'applications de ce ligand a motivé de grandes avancées en synthèse des terpyridines durant la dernière décennie. Les complexes issus de la terpyridine peuvent être utilisés en photochimie pour la réalisation de matériaux luminescents (fig.2) ^[4], l'assemblage de capteurs électrochimiques ^[5,6], en photocatalyse ^[7] (fig.3), et aussi comme sensibilisateurs dans les procédés de conversion photovoltaïques ^[8-9].

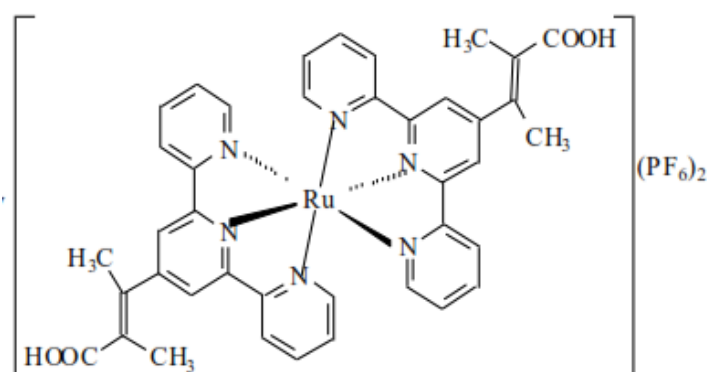


Figure.2: Le complexe bis-4'-(trans-2-méthyl-2-buténoïque)-terpyridylruthénium(II) bis-hexafluorophosphate ^[4]

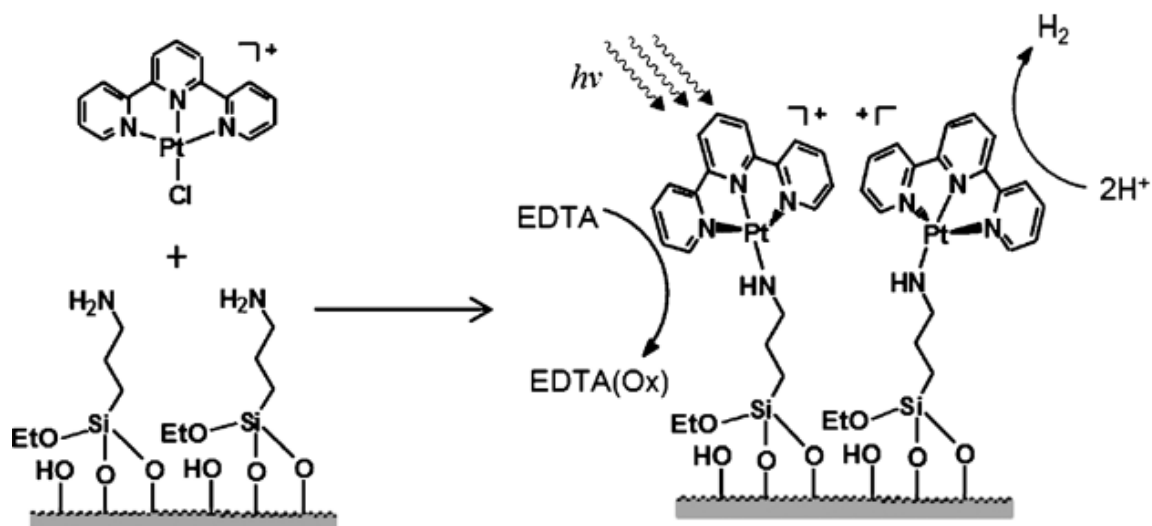


Figure .3: Ancrage de $[Pt(tpy)Cl]$ sur la surface de silice modifiée, et illustration schématique de la photo catalyse hétérogène bifonctionnel ^[7]

Les complexes portant la terpyridine à base de cuivre ont également trouvé de vastes domaines d'applications en pharmacologie et en biochimie, notamment comme fixateur de l'ADN ^[10], (fig.4).

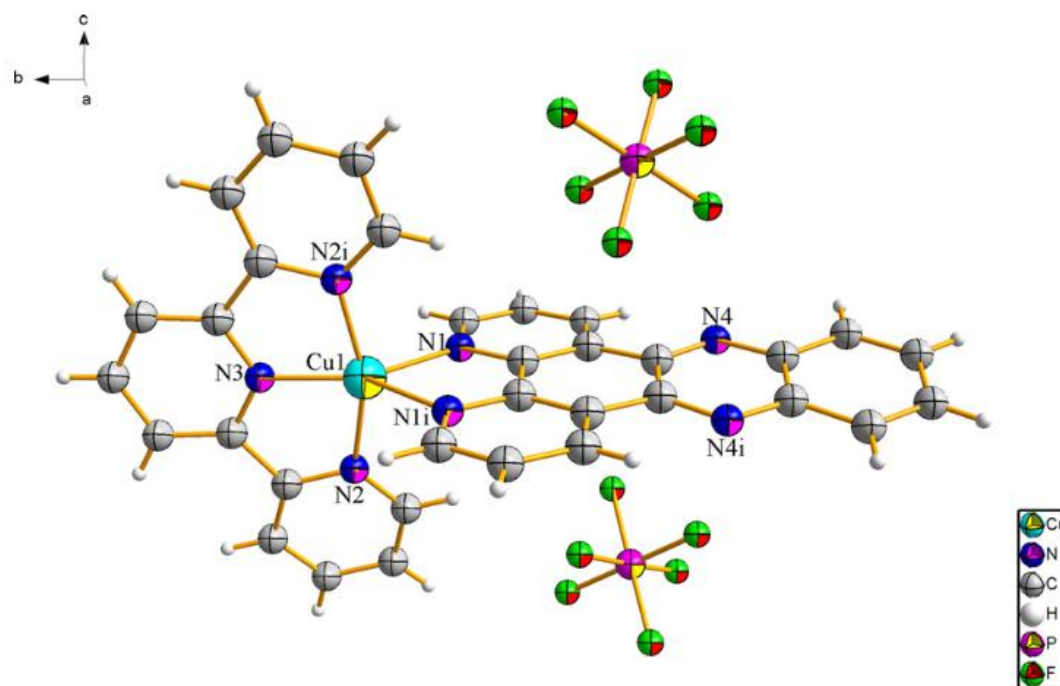


Figure.4: Complexe dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazinecopper(II)hexafluorophosphate^[10]

Certains domaines de la catalyse homogène ^[11-12] et de la catalyse asymétrique ^[13] font également usage du ligand terpyridine. En effet, les propriétés redox et photo physique des

complexes terpyridiniques (fig.5), dépendent en grande partie de l'influence électronique des substituants ^[14].

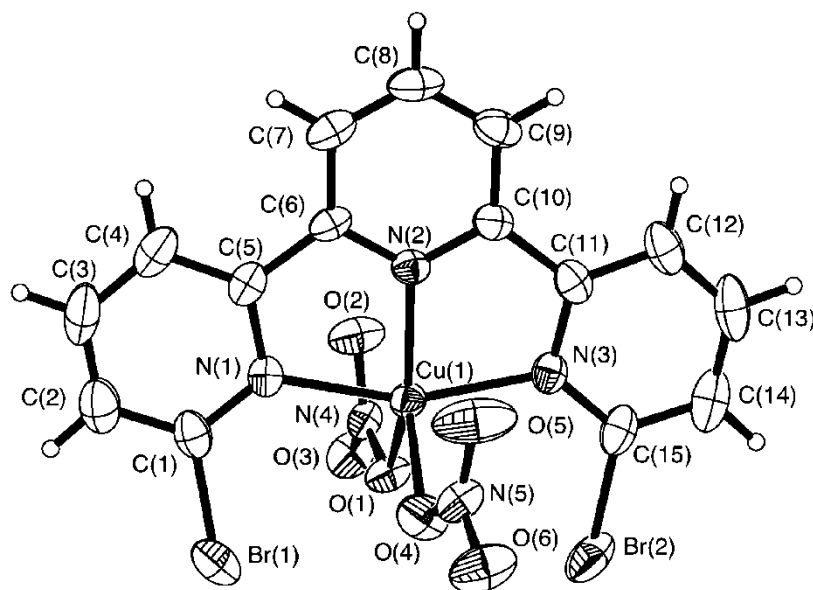


Figure.5 : Le complexe (6,6''-dibromo-2,2':6',2''-terpyridine)bis(nitrato)copper(II) ^[14]

Un certain nombre de métaux de transition et leurs complexes à base de tpy ont été évalués en 2013 pour une activité antipaludéenne (malaria) de la souche de référence 3D7 ^[15] (fig.6a; fig.6b).

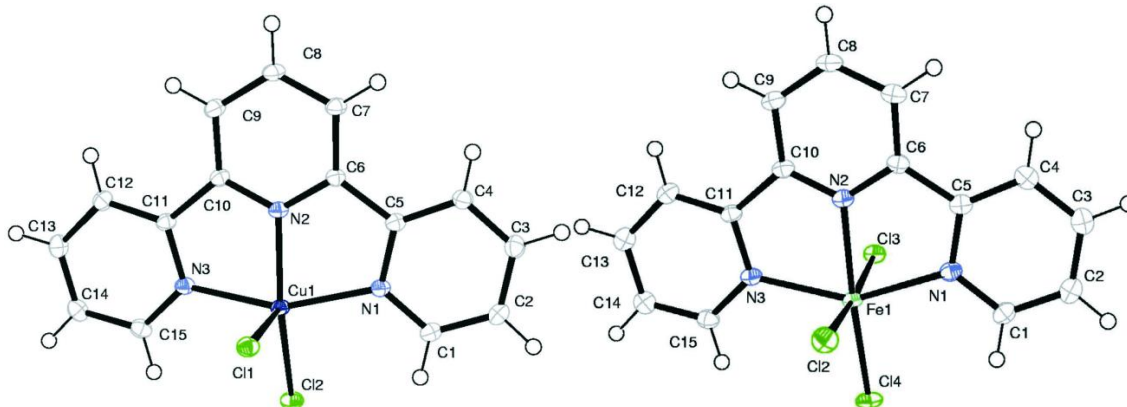


Figure .6a: $[Cu(tpy)Cl_2]$ ^[15]

Figure .6b: $[Fe(tpy)Cl_3]$ ^[15]

En général, les complexes de terpyridine ne présentent que des matériaux luminescents, provenant de l'émission de l'état excité ^[16-17]. L'émission de terpyridine est caractérisée par des rendements quantiques très faibles et des durées de vie courtes en raison d'un couplage électronique efficace entre l'état émissif et les états excités à centre métallique ^[18-21].

Dans ce chapitre seront présentés, la synthèse et l'étude cristallographique, les propriétés thermique, et étudier la fluorescence, d'un nouveau complexe hétéroleptique à base de

cuivre(II), (μ_2 -Chloro)- (μ oxalato- K4 O1,O2 :O1', O2')-(μ 1-1-4-dioxane)-(2,2',6',2''-terpyridine)-tetra cuivre (II) et un nouveau composé hybride à base de Nickel (II), 2,2':6',2''-terpyridinium tetrachloridonickel(II) chloride ;(II), où l'entité organique 2, 2':6',2''-terpyridine est triprotoné.

II. Synthèse, caractérisation par spectroscopie IR des deux complexes

II.1. Synthèse des composés (I) et (II)

Les complexes (I) et (II) ont été obtenus à partir d'un mélange équimolaire de 2,2':6',2''-terpyridine (10.0 mmol, 1.67 g) et de sel de métaux : oxalate de cuivre hydraté $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10.0 mmol, 2.3g)...(I), chlorure de nickel hydraté $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10.0 mmol, 2.50 g)...(II), dans une solution mixte d'EtOH/1-4 dioxane (4ml/4ml)...(I), d'éthanol/ H_2O (5ml/5ml)...(II); en rajoutant la solution de HCl (2ml, 10^{-2} mol/l) goutte à goutte.

La solution finale de chaque synthèse de PH 3.5 et 4.2 est portée à une température de 40°C sous agitation pendant 24 heures. L'évaporation lente conduit, quelques semaines après, à des cristaux prismatiques de couleur vert-bleu pour le composé (I), et des cristaux verts sous forme de block pour le composé (II). Le produit récupéré de chaque synthèse est filtré puis lavé à l'eau distillée.

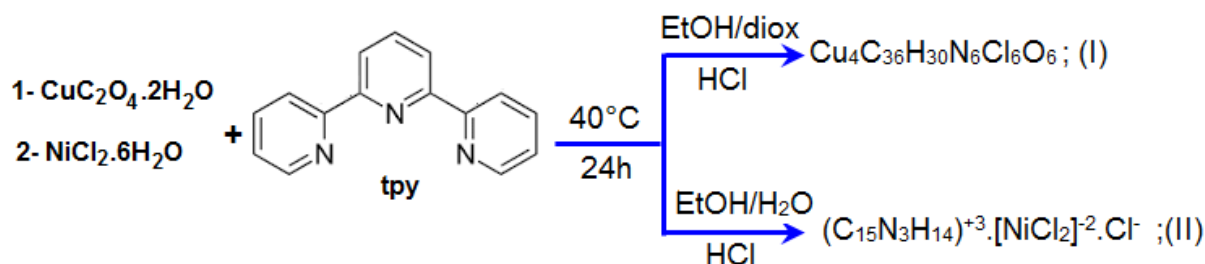


Schéma réactionnel simplifié de la synthèse des deux complexes

EtOH : Ethanol ;diox : 1-4 dioxane

II.2. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur des pastilles contenant le produit pur à température ambiante. L'analyse a été réalisée sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier Cary 660 (FTIR) dans un domaine de 400 à 4000cm^{-1} .

Les bandes caractéristiques du ligand 2,2':6',2''-terpyridine ^[22] sont: $\nu_{\text{S}}(\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H})$ entre 2800 et 3080cm^{-1} ; $\nu_{\text{S}}(\text{C}=\text{C})$ entre 1586.9 et 1494.6cm^{-1} ; $\nu_{\text{S}}(\text{C}=\text{N})$ à 1667.8cm^{-1} ; $\delta(\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H})$ à 987.6cm^{-1} .

L'examen des spectres IR des complexes ci-dessous (fig.11 ; fig.12) en comparaison avec celui du ligand correspondant a permis de relever les points suivants:

- La bande observée dans le spectre de terpyridine relative à la liaison C-N [$\nu_s(\text{C-N}) = 1667.8 \text{ cm}^{-1}$], est déplacée sur le spectre IR du complexe (I) [$\nu_s(\text{C-N}) = 1671.9 \text{ cm}^{-1}$], ce qui confirme la participation de l'atome N dans la sphère de coordination du complexe étudié. Par contre elle est toujours autour de 1668 cm^{-1} dans le deuxième composé, ceci confirme la non coordination du ligand.
- Il existe également plusieurs modes d'élongation des liaisons C=C aromatiques dans les composés (I) et (II), ils apparaissent respectivement à $1610.2 - 1445.5 \text{ cm}^{-1}$ et à $1622.4 - 1417.4 \text{ cm}^{-1}$
- Plusieurs bandes sont observées vers $2700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$; et $2591 - 3066 \text{ cm}^{-1}$, elles sont attribuées aux vibrations d'élongation symétriques $\nu_s(\text{C-H})$ des cycles pyridiniques de tpy et aux vibrations d'élongation C-H du groupement méthylène (1-4dioxane), pour le premier composé et uniquement aux vibrations d'élongation symétriques $\nu_s(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ des cycles pyridiniques de tpy pour le deuxième composé. Des vibrations associées à la déformation hors du plan de la liaison C-H du cycle aromatique du ligand se trouvent dans la région de 700 à 975 cm^{-1} pour les deux complexes.
- Le spectre IR du complexe (II) présente une large bande de grande intensité dans l'intervalle de $3300 - 3390 \text{ cm}^{-1}$ qui est attribuée à des vibrations d'élongation de la liaison N-H, ceci confirme la protonation de l'atome N des cycles pyridiniques de tpy.
- Sur le spectre IR du composé (I), on remarque l'apparition d'une nouvelle bande à 1220.7 cm^{-1} , elle est dû à la présence de la liaison C-O de l'ion oxalate et le (1-4dioxane), la coordination est aussi confirmée par l'apparition de nouvelles bandes Cu-Cl^[23], Cu-O_{oxalate}^[24] et Cu-N^[22] respectivement à $514.5 - 554.2 - 658.9 \text{ cm}^{-1}$. Sur le deuxième spectre IR du complexe (II) une nouvelle bande à $540,64 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la liaison métallique Ni-Cl^[25].

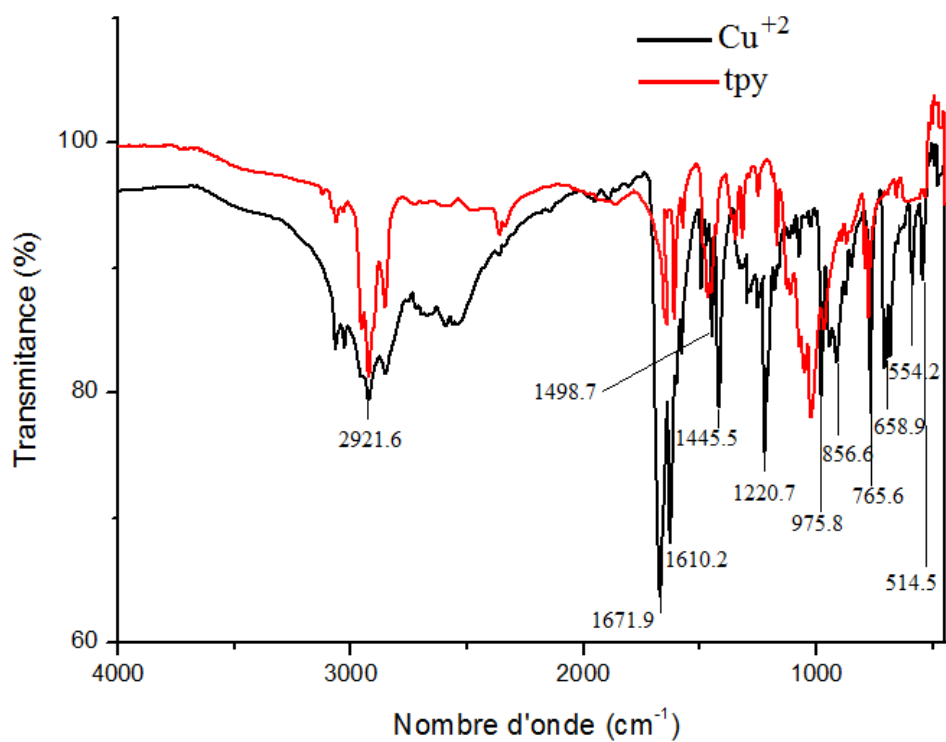


Figure. 7: Spectre infrarouge du complexe $[(tpy)CuCl(\mu_2-Cl)(\mu_1-diox)Cu(\mu_4-C_2O_4)_2Cu Cl(\mu_2-Cl_2)Cu(tpy)]$

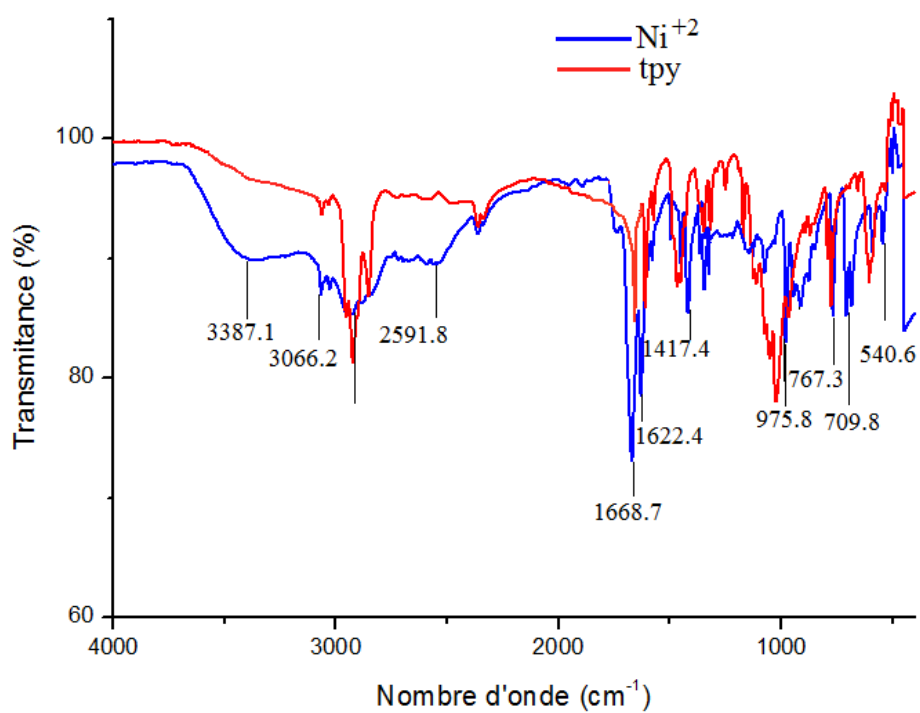


Figure .8: Spectre infrarouge du complexe $(C_{15}N_3H_{14})^{+3}.[NiCl_2]^{-2}.Cl$

III. Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD)

L'étude thermique des composés (I) et (II), a été effectuée par thermogravimétrie (TG) et par thermogravimétrie différentielle (TD) sur une thermo balance «SETARM92-16.18» sous atmosphère d'azote entre 30-1000°C avec une vitesse de chauffage de 10°C.min⁻¹.

III.1. Analyse ATG /ATD du complexe (I)

Le complexe [(tpy)CuCl(μ₂-Cl)(μ₁-diox)Cu(μ₄-C₂O₄)₂Cu Cl(μ₂-Cl₂)Cu(tpy)] se décompose en une seule fois à une température entre 200 et 250°C (fig.9).

Cette décomposition est associée à des effets endothermiques à 132.18°C (Pic intense), 219.31°C (Pic intense), 282.52°C (Pic faible), 451.25°C (Pic faible) et 665.51°C (Pic intense) ; et conduit à l'oxyde de cuivre CuO (ΔP/P = 6.7%, cal = 7.1%).

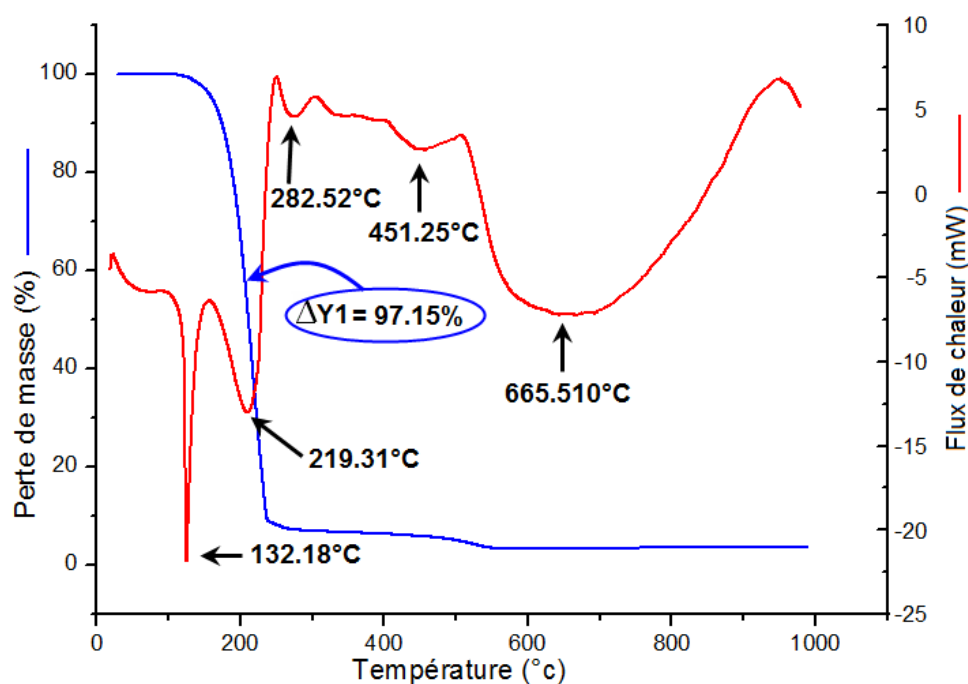


Figure.9: Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) du complexe [(tpy)CuCl(μ₂-Cl)(μ₁-diox)Cu(μ₄-C₂O₄)₂Cu Cl(μ₂-Cl₂)Cu(tpy)]

III.2. Analyse ATG /ATD du composé (C₁₅H₁₄N₃).[NiCl₄].Cl

Le composé 2,2':6',2''-terpyridinium tetrachloridonickel(II) chloride, révèle trois pertes de masse successives (fig.10). La première perte de l'ordre de 16.5% (cal = 15.21%) a lieu entre 40 et 126°C, associée à un effet endothermique vers 121.16°C. Elle est attribuée à

l'élimination de deux ions chlorure. La deuxième perte de masse entre 126°C et 281°C est de l'ordre de 48.6% (cal = 49.9%), elle correspond à l'élimination d'une molécule de tpyH_3^+ . Cette décomposition est associée à un effet endothermique à 281.63°C. La troisième perte de masse qui est entre 281 à 350°C correspond à une perte de trois ions chlorure de 23.14% (cal = 22.51%). Elle est associée à un effet endothermique de 36.51°C. Cette décomposition s'achève vers 450°C et aboutit à l'oxyde de nickel ($\Delta P/P = 8.12\%$, cal = 7.9%).

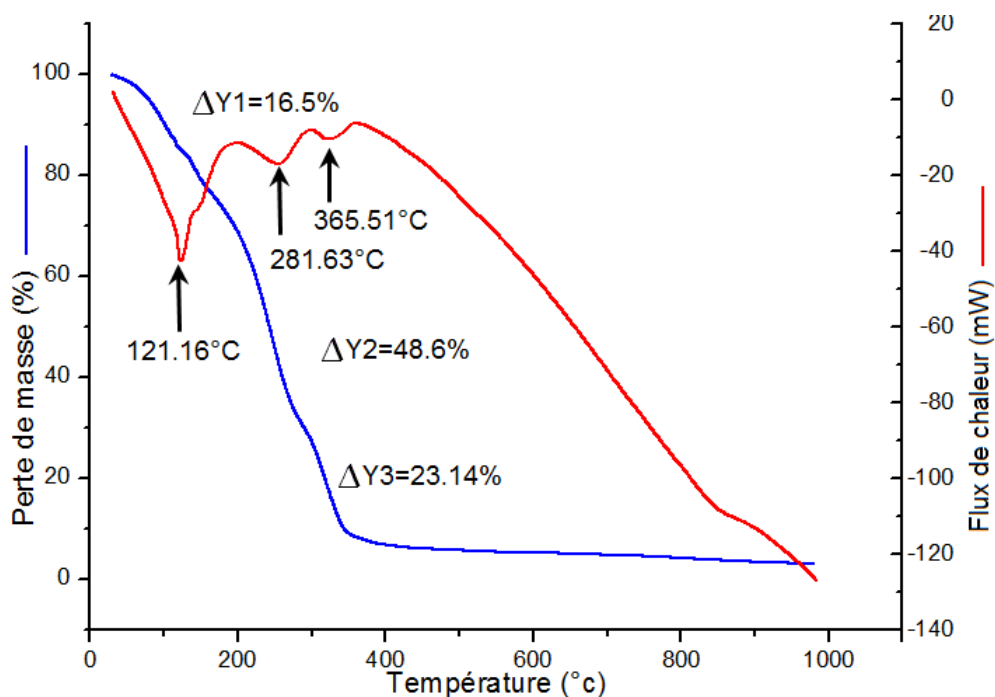


Figure. 10: Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) du complexe $(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3)[\text{NiCl}_4].\text{Cl}$

IV. Etude Cristallographique

L'étude cristallographique et les représentations graphiques des dérivés (I) et (II) ont été réalisées à l'aide de l'interface Wingx et des logiciels ORTEP, Mercury et Diamond.

IV.1. Enregistrement des intensités

Les monocristaux obtenus pour les deux composés permettent une résolution structurale par diffraction des RX. Ils ont été analysés à température ambiante par un diffractomètre automatique Bruker APEXII équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite, selon le mode de balayage $\omega/2\theta$.

IV.2. Résolution de la structure

Les structures ont été résolues à l'aide du programme Sir92 puis affinée par moindres carrés sur les carrés des facteurs de structure avec le programme SHLEXL 97. Tous les atomes d'hydrogène ont été placés par calcul géométrique, C-H = 0.93 Å, tel que U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C). Ainsi, dans le tableau 1 sont présentées les données cristallographiques les plus pertinentes.

Les paramètres de maille, les résultats d'affinement détaillés, les coordonnées atomiques, les longueurs et angles de liaisons des structures (I) et (II) sont consignés dans l'annexe 4 et 5.

Tableau .1 : Données cristallographiques et résultats d'affinements :

Complexes	(I)	(II)
Formule	Cu ₄ C ₃₆ H ₃₀ N ₆ Cl ₆ O ₆	NiC ₁₅ H ₁₄ N ₃ Cl ₅
M (g.mol⁻¹)	1109.52	472.25
Système	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n	P2 ₁
a (Å)	13.6198 (11)	6.689 (5)
b (Å)	19.9327 (14)	13.809 (5)
c (Å)	15.0270 (9)	10.620 (5)
α (°)	90	90
β (°)	107.237 (2)	101.271 (5)
γ (°)	90	90
Z	4	2
V (Å³)	3896.3 (5)	962.0 (9)
R_{int}	0.046	0.031
R₁	0.076	0.059
wR₂	0.138	0.110
G.O.F	1.10	1.15

V. Structures moléculaires

V.1. Description de la structure cristalline du complexe (I)

L'unité asymétrique du tétramère (μ_2 -Chloro)- (μ oxalato- K4 O1,O2 :O1', O2')-(μ 1-1-4-dioxane)-(2,2',6',2''-terpyridine)-tetra cuivre (II) comporte quatre cations métalliques cu(II) deux ligands tpy, un ion oxalate, une molécule de dioxane et six atomes de chlore. Tous situés sur des positions générales (fig.11).

Les quatre ions métallique présentent un environnement de type pyramide à base carrée déformée. L'environnement des ions cu1 et cu2 est généré à partir d'un plan équatorial comprenant trois atomes d'azote appartenant au ligand tpy et un ion chlorure; la position axiale implique aussi un ion chlorure. L'environnement des ions cu3et cu4 est généré à partir d'un plan équatorial comprenant deux ions chlorure et deux atomes d'oxygène appartenant à l'ion oxalate; la position axiale implique un ion chlorure (Cl₂) pour l'ion métallique Cu3 et l'atome d'oxygène (O5) de la molécule de dioxane pour l'ion Cu4.

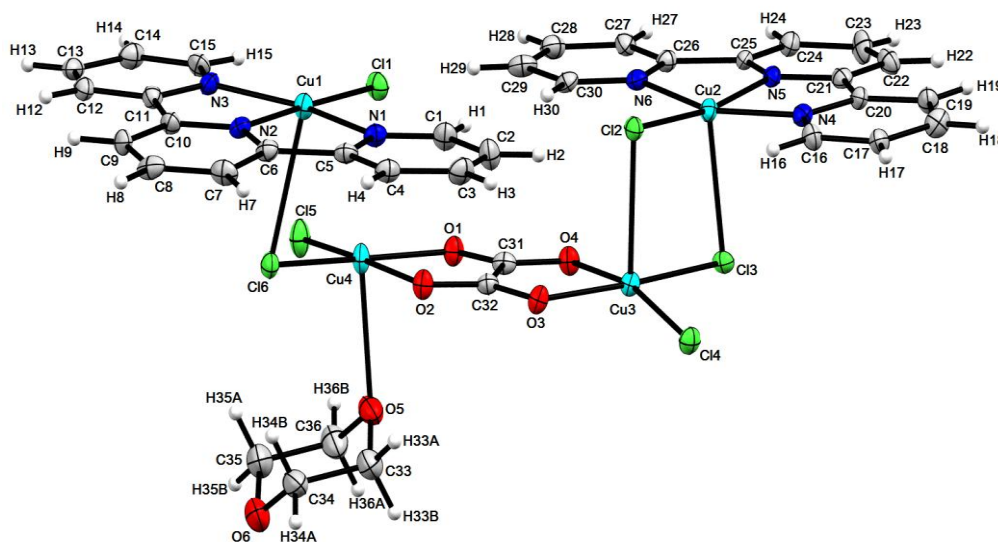


Figure .11 :L'unité asymétrique du tétramère

Les longueurs et angles de liaisons sont du même ordre de grandeur que celles observées dans les complexes à base du tpy déprotoné [10;14].L'examen des différentes distances métal-ligand révèle que l'origine de la déformation des polyèdres de coordination réside essentiellement dans la longueur de la liaison apicale qui est nettement supérieure aux quatre longueurs de liaisons du plan équatorial. Un paramètre géométrique proposé par Addison [26] en 1984, appelé indice de trigonalité ($\tau = (\beta - \alpha)/60$), permet de trancher entre deux géométries, pyramide à base carré ($\tau = 0$) ou bipyramide trigonal ($\tau = 1$), sachant que α et β sont les deux grands angles du plan équatorial (tableau.2).Les distances équatoriales Cu-N_{tpy} comprises

entre 1.946(6) et 2.03(6)Å, sont proches de celles observées dans d'autres complexes à base du ligand tpy^[14-15].

Tableau.2 : Longueurs et angles de liaisons dans le tétramère

Polyèdre de coordination	Liaisons du plan équatorial (Å)	Liaison apicale(Å)
Cu1 (N1-N2-N3-Cl1-Cl6)	Cu1-N1: 2.03(6)	Cu1-Cl6: 2.8777(19)
	Cu1-N2: 1.946(6)	
	Cu1-N3: 2.027(6)	
	Cu1-Cl1: 2.2288(16)	
Angles (°)	Cl1—Cu1—Cl6 93.79 (6)	Cl6—Cu1—N1 97.05 (17)
	Cl1—Cu1—N1 99.07 (18)	Cl6—Cu1—N2 84.68 (17)
	Cl1—Cu1—N2 178.15 (17)	Cl6—Cu1—N3 81.72 (17)
	Cl1—Cu1—N3 100.89 (18)	N1—Cu1—N2 80.1 (2)
	N2—Cu1—N3 79.9 (2)	N1—Cu1—N3 160.0 (2)
Indice de trigonalité $\tau = 0.30$		
Cu2 (N1-N2-N3-Cl1-Cl6)	Cu2-N4: 2.035(6)	Cu2-Cl3: 2.6514(18)
	Cu2-N5: 1.944(4)	
	Cu2-N6: 2.029(6)	
	Cu2-Cl2: 2.2304(15)	
Angles (°)	Cl2—Cu2—Cl3 95.83 (6)	Cl3—Cu2—N5 93.12 (16)
	Cl2—Cu2—N4 100.40 (17)	Cl3—Cu2—N6 99.06 (17)
	Cl2—Cu2—N5 171.03 (17)	N4—Cu2—N5 80.3 (2)
	Cl2—Cu2—N6 97.99 (17)	N4—Cu2—N6 159.1 (2)
	Cl3—Cu2—N4 88.83 (17)	N5—Cu2—N6 80.0 (2)
Indice de trigonalité $\tau = 0.19$		
Cu3 (Cl2-Cl3-Cl4-O3-O4)	Cu3-Cl3: 2.2597(15)	Cu3-Cl2: 2.7843(18)
	Cu3-Cl4: 2.2341(16)	
	Cu3-O3: 1.991(4)	
	Cu3-O4: 1.985(5)	
Angles (°)	Cl2—Cu3—Cl3 91.58 (6)	Cl3—Cu3—O3 170.44(16)
	Cl2—Cu3—Cl4 98.30 (6)	Cl3—Cu3—O4 86.86(13)(6)
	Cl2—Cu3—O3 89.51 (16)	Cl4—Cu3—O3 91.79(13)(16)
	Cl2—Cu3—O4 95.20 (16)	Cl4—Cu3—O4 165.69(17)
	Cl3—Cu3—Cl4 97.45 (6)	O3—Cu3—O4 83.58(19)(16)
		97.45 (6)
Indice de trigonalité $\tau = 0.08$		
Cu4 (Cl5-Cl6-O1-O2-O5)	Cu4-Cl5: 2.236(2)	Cu4-O5: 2.590(6)
	Cu4-Cl6 :2.2501 (16)	
	Cu4-O1 : 2.014 (4)	
	Cu4-O2: 1.996 (4)	
Angles (°)	Cl5—Cu4—Cl6 98.42 (7)	Cl5—Cu4—O2i 173.56 (15)
	Cl5—Cu4—O5 94.84 (14)	Cl6—Cu4—O5 94.99 (14)
	Cl5—Cu4—O1i 91.62 (14)	Cl6—Cu4—O1i 169.65 (15)
	O2i—Cu4—O5 80.8 (2)	Cl6—Cu4—O2i 86.75 (12)
	O1i—Cu4—O2i 83.41 (17)	O1i—Cu4—O5 86.6 (2)
Indice de trigonalité $\tau = 0.06$		

La molécule 2,2' :6',2''-terpyridine est plane. La déviation par rapport au plan moyen de tpy1 (N1-C5-C6-N2-C10-C11-N3) et tpy2 (N4-C20-C21-N5-C25-C26-N6) est respectivement de 0.0166 et 0.0171Å. L'angle dièdre entre ces deux plans est de 5.99(7)° (fig.31).

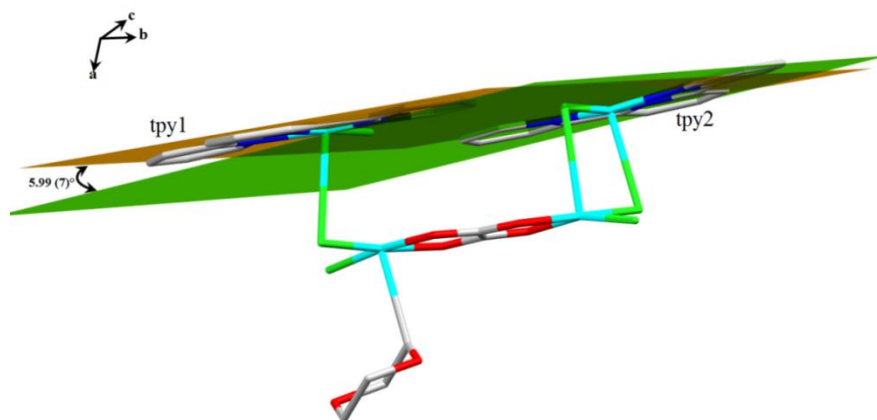


Figure.12: L'angle dièdre entre deux plans portant les ligands hepH(1)/ hepH(2)

Chaque deux ions métalliques Cu1 et Cu4 / Cu2 et Cu3 sont reliés par un pont chlorure (Cl16 et Cl11 à plus longue distance (2.986(2)Å) / Cl12 et Cl13). La distance Cu...Cu au sein de chaque dimère qui est de 3.591(1) et 3.381(1)Å, est du même ordre de grandeur que celles observées dans d'autres dérivés de type Cu(II) –Cl-Cu(II) [27].

Les deux ions métalliques cu3 et cu4 sont reliés par un pont oxalate. La distance Cu...Cu qui est de 5.219(1)Å, est du même ordre de grandeur que celles observées dans d'autres dérivés de type Cu(II) –C₂O₄-Cu(II) [28] (fig.13).

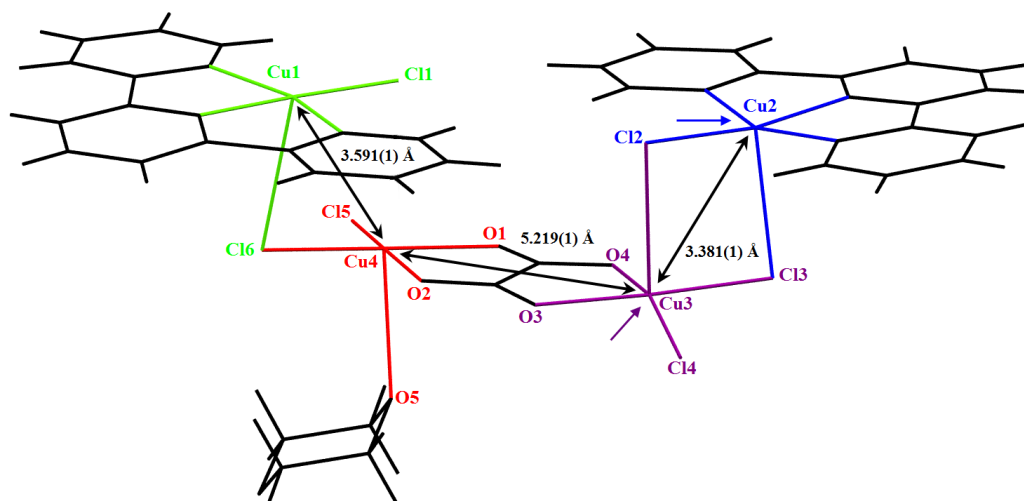


Figure .13: Distance Cu...Cu au sein du tétramère

Dans les structures cristallines des oxalates métalliques connues à ce jour, il apparaît que l'ion oxalate (–OOC–COO[–]) possède différents modes de coordination qui peut se comporter

comme monodentate, bis-monodentate, bidentate, bis-bidentate, mono-bidentate ou μ -bidentate (fig.14). Dans notre cas il adopte le mode Bis-bidentate ^[29].

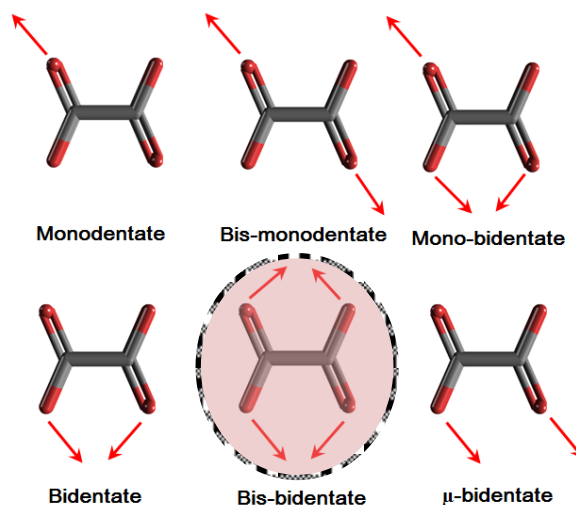


Figure.14 : Modes de coordination de l'ion oxalate

⇒ Étude des interactions

Au sein de la structure, la cohésion entre les tétramères est essentiellement assurée par deux types d'interactions :

- **Interaction de type hydrogène**

Un examen plus fin de l'environnement des cations métalliques révèle des interactions intermoléculaires (tableau .3) à travers: Les atomes de chlore et les atomes d'oxygène de l'ion oxalate (O1, O2, O3, O4); et l'atome O5 du 1-4dioxane.

Tableau .3: Liaisons hydrogène du tétramère

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C1—H1...Cl1	0.9300	2.8000	3.364 (7)	120.00
C7—H7...Cl4 ⁱⁱⁱ	0.9300	2.7300	3.623 (7)	162.00
C13—H13...Cl3 ^{iv}	0.9300	2.7800	3.663 (7)	158.00
C18—H18...Cl6 ⁱⁱⁱ	0.9300	2.8200	3.669 (7)	153.00
C24—H24...Cl5 ^{iv}	0.9300	2.6300	3.543 (7)	169.00
C28—H28...Cl6 ^v	0.9300	2.7600	3.410 (8)	128.00
C30—H30...Cl2	0.9300	2.7700	3.339 (6)	120.00
C13—H13...O4 ^{iv}	0.9300	2.5200	3.202 (9)	130.00
C14—H14...O5 ⁱⁱ	0.9300	2.5200	3.241 (10)	135.00
C18—H18...O2 ^v	0.9300	2.5200	3.177 (7)	128.00
C12—H12...O1 ^{iv}	0.9300	2.5900	3.487 (7)	162.00
C19—H19...O3 ^v	0.9300	2.5800	3.445 (7)	156.00

Codes de symétrie : (ii) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (iii) $-x, -y, -z+1$; (iv) $-x, -y, -z$; (v) $-x-1/2, y-1/2, -z+1/2$.

Ces interactions faibles de type C-H...Cl et C-H...O génèrent ainsi des files de tétramères qui se déploient le long des deux axes cristallographique \vec{a} et \vec{b} (fig.15) et confèrent à ce matériau une structure tridimensionnelle.

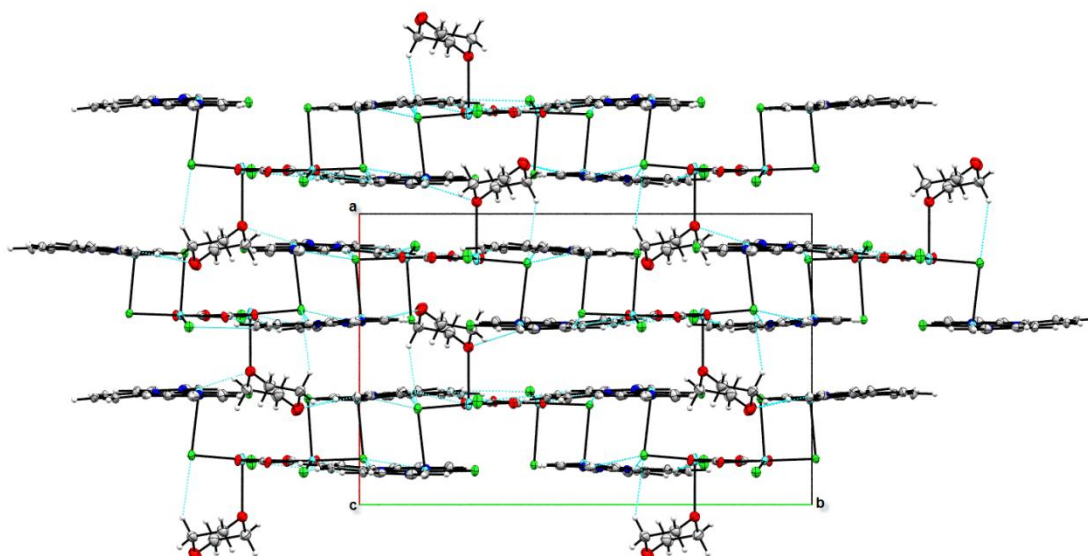


Figure .15: Liaisons hydrogène du tétramères

La jonction entre les entités tétramériques appartenant à la même file est assurée via les liaisons hydrogène de type C-H...Cl, qui se déploient le long de l'axe \vec{a} . La jonction entre les deux files est assurée par les liaisons hydrogène de type C-H...Cl et C-H...O qui se déploient suivant le plan (\vec{b}, \vec{c}) (fig.16).

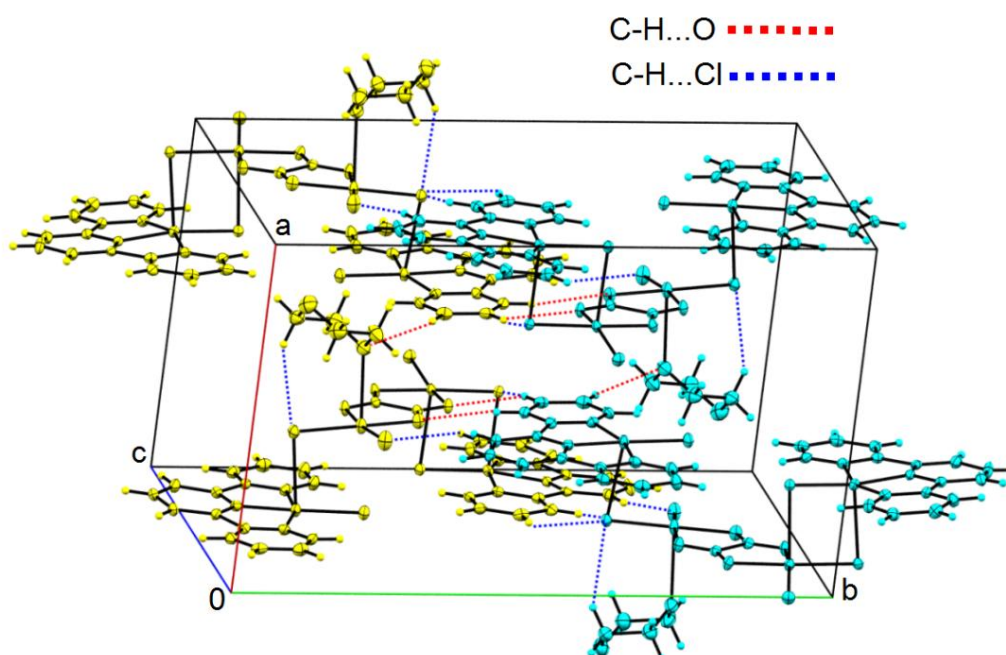


Figure .16: Cohésion dans la file et entre files dans le tétramère

- **Interactions de type π - π**

Ce complexe présente une interaction issue de recouvrement entre les cycles pyridiniques de type π - π avec une distance centre à centre de 3.966(9) Å. Ce recouvrement latéral génère des chaînes monodimensionnelles qui se déploient le long de la rangée $[10\bar{1}]$: cet empilement est appelé empilement en zigzag (fig.17).

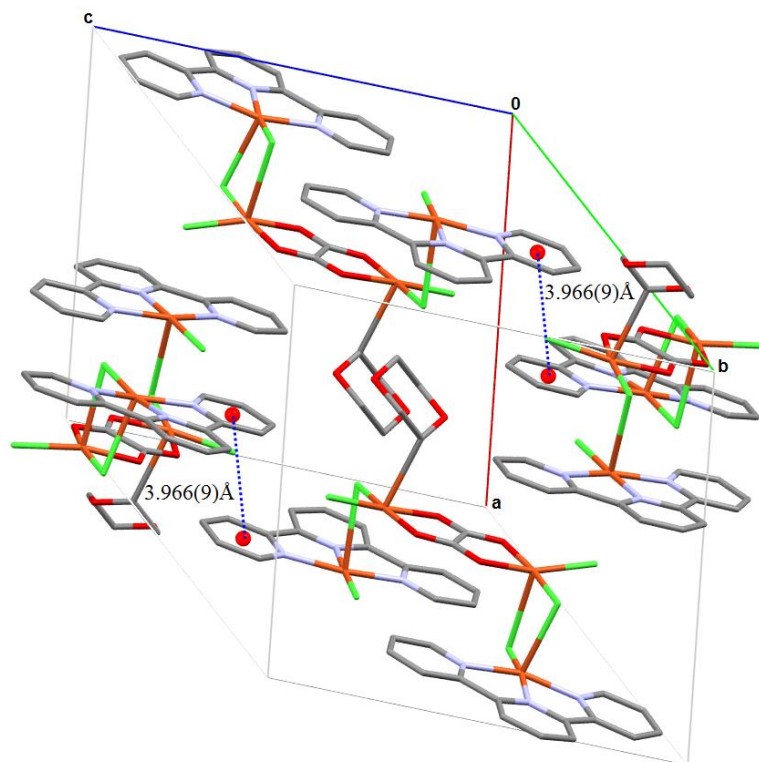


Figure .17: Empilement en zigzag des molécules et interaction π - π

V.2.Description de la structure cristalline du complexe $(C_{15}N_3H_{14})^{+3}.[NiCl_4]^{-2}.Cl^{-}$

L'unité asymétrique du complexe 2,2',6',2''-terpyridiniumtetrachloridonickel(II) chloride est formée d'une matrice organique la terpyridiniumtriprotoné $tpyH_3^{+3}$, d'un ion chlorure de nickel $[NiCl_4]^{-2}$ et d'un ion chlorure libre (fig.18).

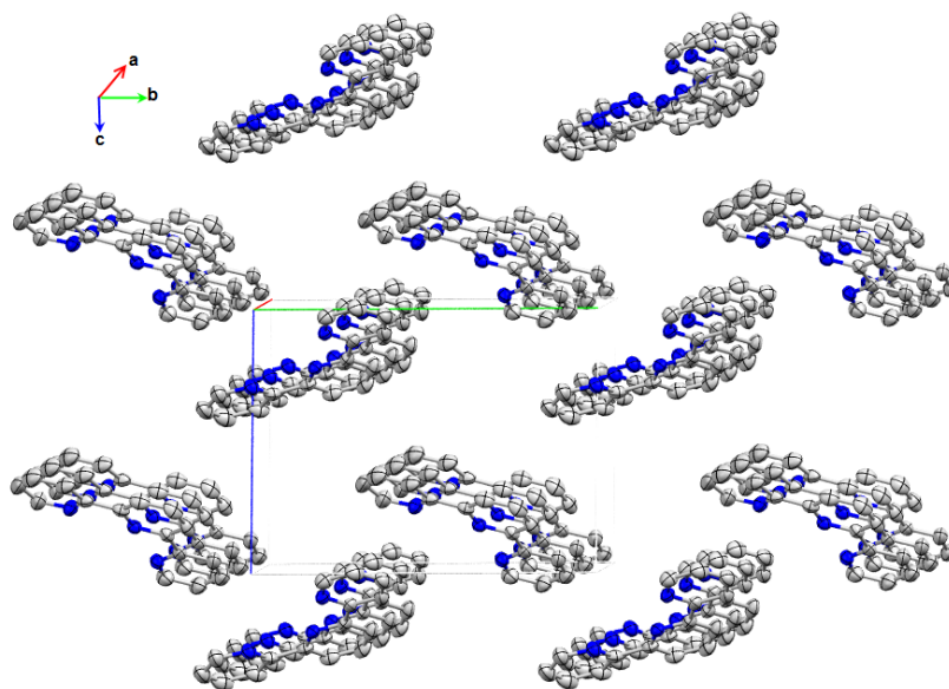


Figure .19: *Vue en perspective des couches cationiques*

La partie anionique est formée de deux anions différents, un ion tétrachloronickelate (II) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ et un ion chlorure libre Cl^- (fig.20). L'atome de Ni et les atomes de chlore se trouvent en position générale du groupe d'espace $P2_1$. L'atome de nickel a un environnement tétraédrique quasi-régulier où les longueurs de liaisons sont comprises entre 2.1852(19) à 2.2006(12)Å (tableau.4). Les distances interatomiques et les angles de liaisons sont en bon accord avec ceux relevés de la littérature^[33].

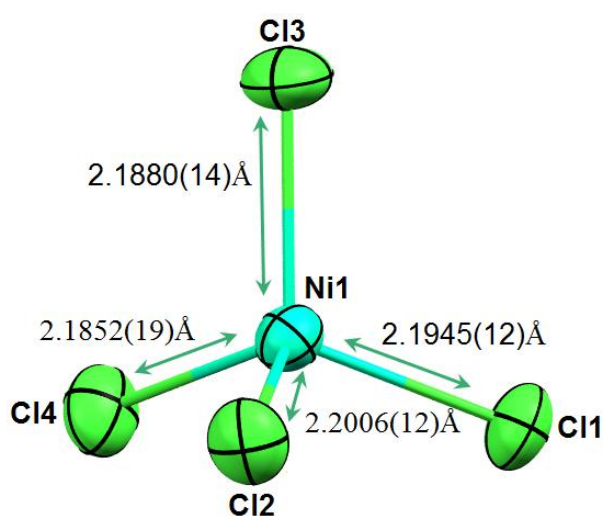


Figure. 20: *L'environnement tétraédrique de nickel*

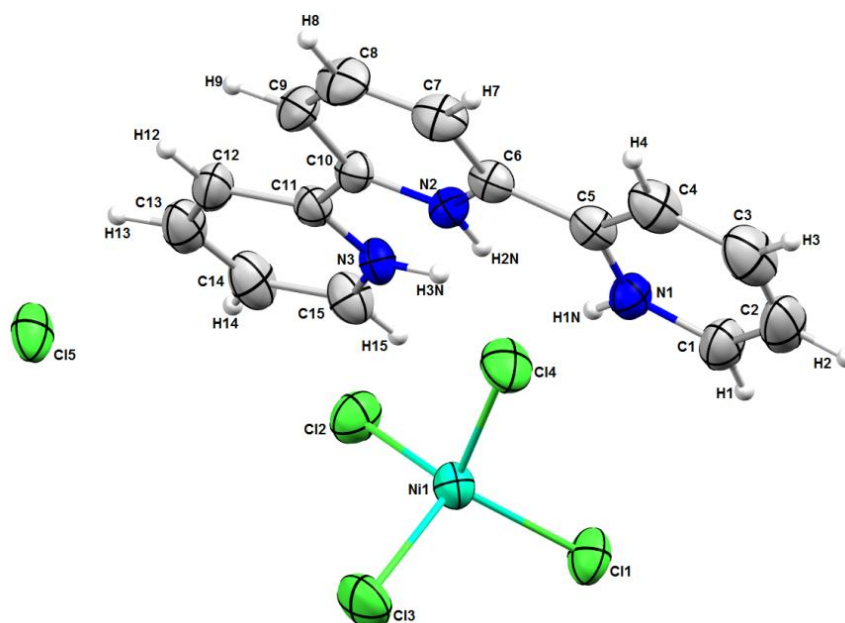


Figure.18 : L'unité asymétrique du composé $(C_{15}N_3H_{14})^{+3} \cdot [NiCl_2]^{-2} \cdot Cl^-$

La protonation totale d'une molécule aromatique polyazotée, est rarement observée, probablement en raison d'une distribution de charge défavorable résultant de la proximité des atomes d'azote. La partie cationique est formée d'une terpyridine trois fois protonée sur les trois sites N1, N2 et N3. Ces trois sites de protonation ont été confirmés géométriquement après résolution structurale, où on remarque l'ouverture des angles internes des trois atomes d'azote [$C1-N1-C5=124.0(3)^\circ$, $C10-N2-C6=118.9(3)^\circ$ et $C15-N3-C11=123.2(3)^\circ$] par rapport à une terpyridine déprotonée, où les angles internes sont : [$C1-N1-C5=116.9(8)^\circ$, $C10-N2-C6=119.6(11)^\circ$ et $C15-N3-C11=117.1(8)^\circ$] ^[30]. Ces valeurs sont comparables avec ceux relevées de la littérature ^[31-32]. L'entité organique de terpyridinium se déploie sous forme de couches parallèles au plan (\vec{b}, \vec{c}) (fig.19). Chaque plan est formé de chaînes qui se déploient en zigzag le long de l'axe \vec{b} à $c = 0$ et 1.

Tableau .4: Distances (Å) et angles(°) de liaisons autour du Ni⁺² dans le composé (C₁₅N₃H₁₄). [NiCl₄] .Cl

Ni1—Cl4	2.1852 (19)
Ni1—Cl3	2.1880 (14)
Ni1—Cl1	2.1945 (12)
Ni1—Cl2	2.2006 (12)
Cl4—Ni1—Cl3	108.21 (5)
Cl4—Ni1—Cl1	109.13 (5)
Cl3—Ni1—Cl1	111.58 (6)
Cl4—Ni1—Cl2	110.28 (5)
Cl3—Ni1—Cl2	109.56 (6)
Cl1—Ni1—Cl2	108.07 (5)

Les tétraèdres et les ions chlorure se développent sous forme de couches parallèlement au plan (\vec{b}, \vec{c}). Sur chaque couche les ions Cl⁻ et NiCl₄²⁻ se déploient suivant des files en zigzag le long de l'axe \vec{b} respectivement à $c=0$ et $1/2$ (fig.21).

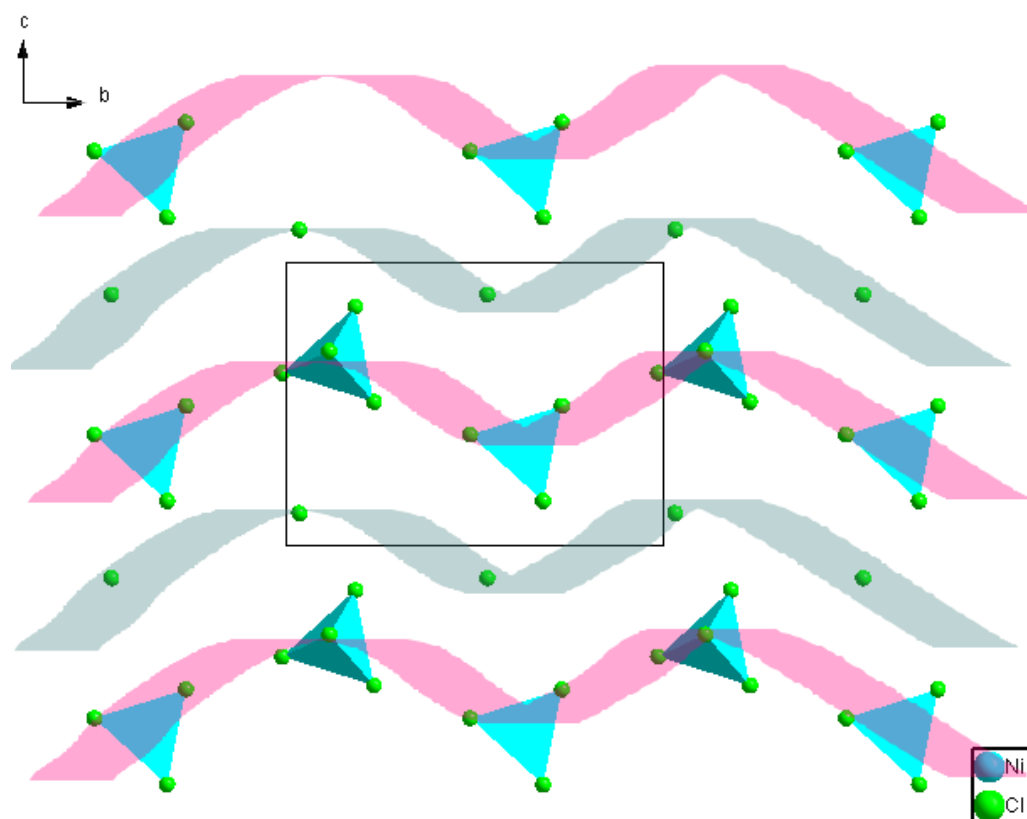


Figure.21: Projection de la partie anionique sur le plan (\vec{b}, \vec{c})

L'empilement cristallin du composé est formé par une alternance de couches mixtes cationiques- ions chlorure et d'ion $[\text{NiCl}_4]^{-2}$ (fig.22).

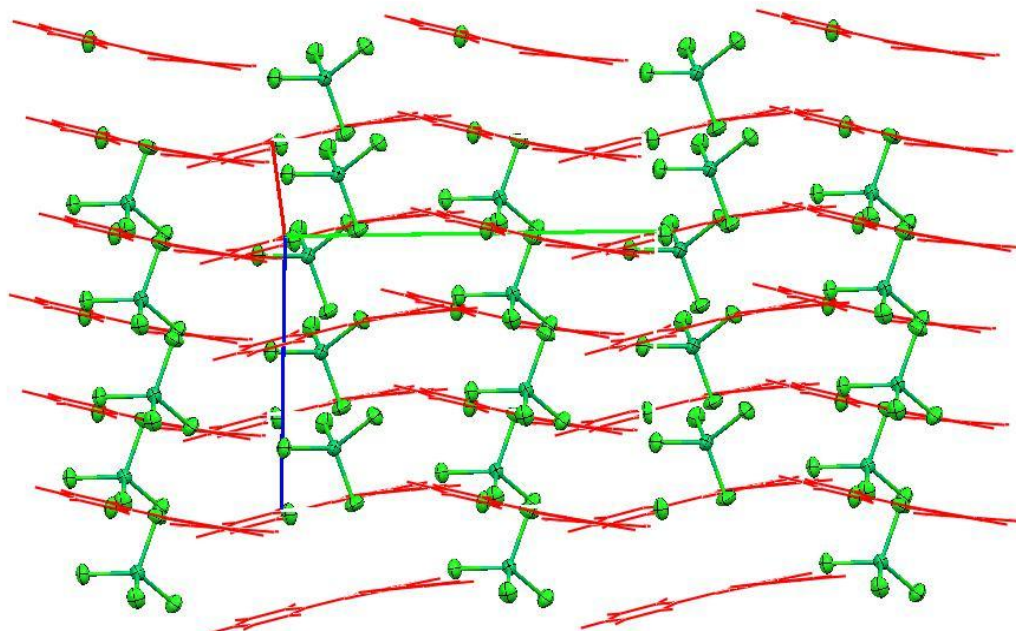


Figure.22: Empilement cristallin de la structure $(\text{C}_{15}\text{N}_3\text{H}_{14})^{+3} \cdot [\text{NiCl}_4]^{-2} \cdot \text{Cl}$

⇒ Etude des liaisons hydrogène

Le composé étudié présente huit liaisons hydrogène moyennes et faibles de type N-H...Cl, N-H...N et C-H...Cl (tableau.5).

Tableau .5 : Liaisons hydrogène du complexe $(\text{C}_{15}\text{N}_3\text{H}_{14})^{+3} \cdot [\text{NiCl}_4]^{-2} \cdot \text{Cl}$

$D-H \cdots A$	$D-H(\text{Å})$	$H \cdots A(\text{Å})$	$D \cdots A(\text{Å})$	$D-H \cdots A$
N1—H1...N2	0.8600	2.2800	2.666 (4)	107.00
N2—H2...N3	0.8600	2.2900	2.654 (4)	106.00
N2—H2...N1	0.8600	2.3100	2.666 (4)	105.00
N3—H3...N2	0.8600	2.2700	2.654 (4)	107.00
N1—H1...Cl5	0.8600	2.2600	3.026 (4)	149.00
N2—H2...Cl5	0.8600	2.6700	3.532 (4)	178.00
N3—H3...Cl5	0.8600	2.2500	3.010 (4)	148.00
C14—H14...Cl5ⁱ	0.9300	2.7800	3.421 (6)	127.00

Code de symétrie : (i) $-x, y+1/2, -z$.

La jonction entre les cations et les ions chlorures libres appartenant à la même couche est assurée par des liaisons hydrogène de type N-H...Cl. La distance entre ces couches est de 6.454(2) Å (fig.23).

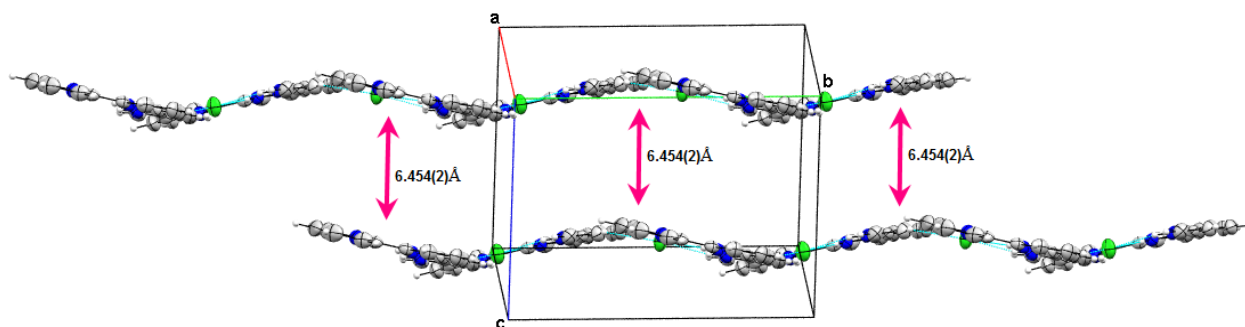


Figure .23: Liaisons hydrogène cation–anion de type $N-H\dots Cl$

L'entité cationique présente trois liaisons hydrogène chélatées, mises en jeu entre les atomes d'hydrogène H1, H2 et H3 des groupements pyridinium, et l'ion chlorure libre. Ce dernier joue un rôle très important, il assure la jonction des entités appartenant à la même file formant des chaînes infinies $C_2^1(6)$ et $C_2^1(12)$; et des cycles $R_2^1(7)$ et $R_2^1(10)$ qui se développent en zig-zig le long de l'axe \vec{b} à $c = 0$ (fig.24).

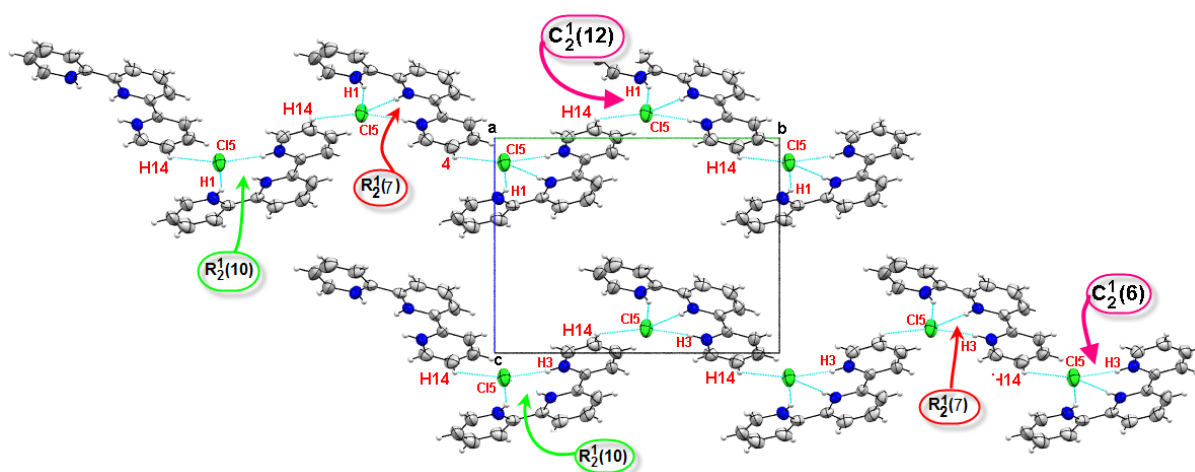


Figure .24: Liaisons hydrogène de type $N-H\dots Cl$ et $C-H\dots Cl$ dans le composé (II)

La jonction entre les files est assurée via les liaisons hydrogène faibles de type $C-H\dots Cl$ entre cation et ion $[NiCl_4]^{2-}$ formant ainsi un réseau tridimensionnel (fig.25).

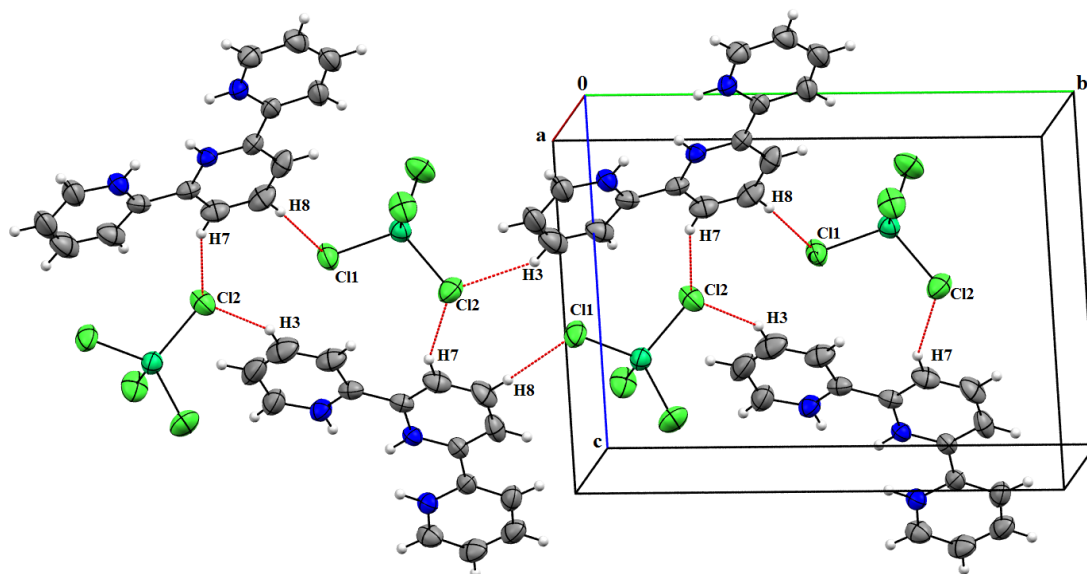


Figure .25: *Liaisons hydrogène entre files*

On note aussi la présence de quatre liaisons hydrogène intramoléculaires de type N-H...N au sein de l'entité cationique tpyH_3^{+3} (fig.26).

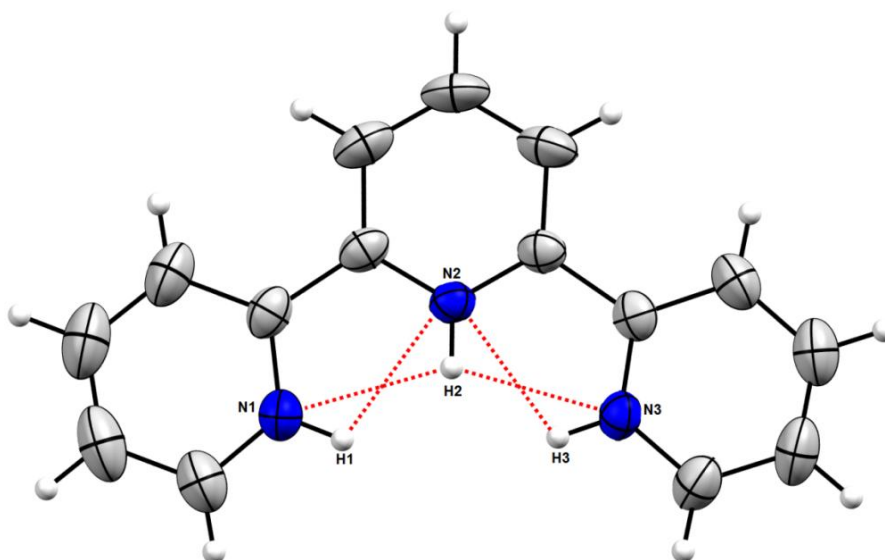


Figure .26: *Liaisons hydrogène intramoléculaires*

VI. Spectrofluorimétrie

VI.1. La photo-fluorescence

Une prise de photo dans une chambre noire a été enregistrée par un microscope à fluorescence Leica DM6000B. Cette photo nous a permis de mettre en évidence la lumière émise par les deux complexes à différents niveaux opérationnels de grossissement (fig.27).

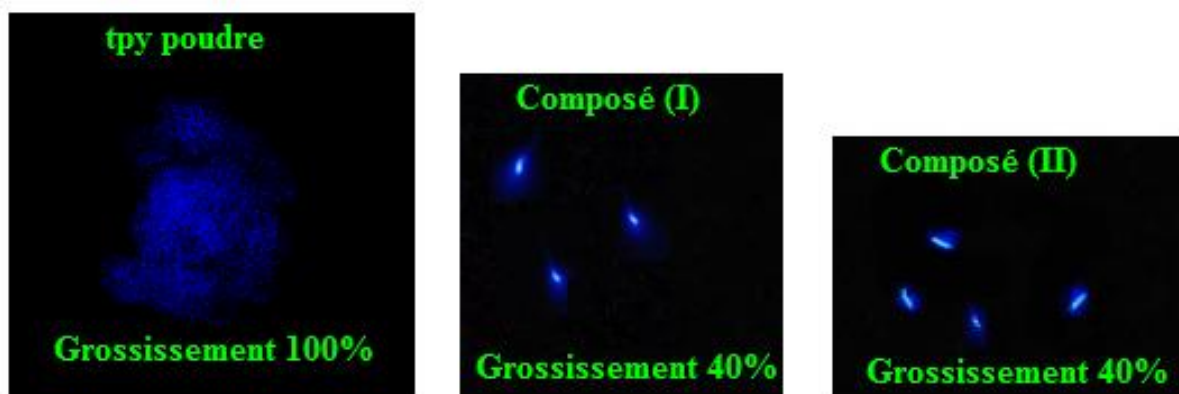


Figure.27 : Photos des fluorophores obtenus par microscope à fluorescence

Les mesures de fluorescence des deux complexes ont été effectuées en solution sur un spectrophotomètre à fluorescence, Cary Eclipse d'Agilent à température ambiante. La solution étudiée avec une concentration de 2.5×10^{-4} mol/l, 2.10^{-5} mol/l respectivement pour le ligand tpy et les deux complexes, est placée dans une cuve en quartz avec un chemin optique de 1 cm. L'enregistrement des spectres d'excitation et de l'émission a été effectué avec un slit de 5 nm

VI.2. Discussion des résultats

L'analyse de la fluorescence du ligand tpy et les deux complexes montre :

- Les deux complexes présentent une bande d'émission centrée entre 490 et 500 nm avec une forme spectrale qui est compatible avec les composés fluorescents observés couramment pour la terpyridine [34-36].
- Une bande d'émission autour de 450-496.06-481.27 nm sur la photo-excitation à 250.00-250.00-252.14 nm (fig.28).
- La présence des ions métalliques dans les deux nouveaux composés ainsi que la protonation de l'entité tpy a déplacé l'émission vers la partie cyan du spectre visible.

- Les courbes d'émission mettent en évidence que les complexes présentent une forte émission de la lumière cyan, dû à l'excitation de la transition $\pi-\pi^*$ de nature MLCT ou LMCT par rapport à celui du ligand libre qui possède une émission de la couleur bleue qui est attribuée à l'interaction de transfert de charge $\pi-\pi^*$ du cycle pyridine de tpy.

Ces nouveaux fluorophores peuvent suggérer une voie potentielle pour les émetteurs supramoléculaires de lumière cyan ^[34].

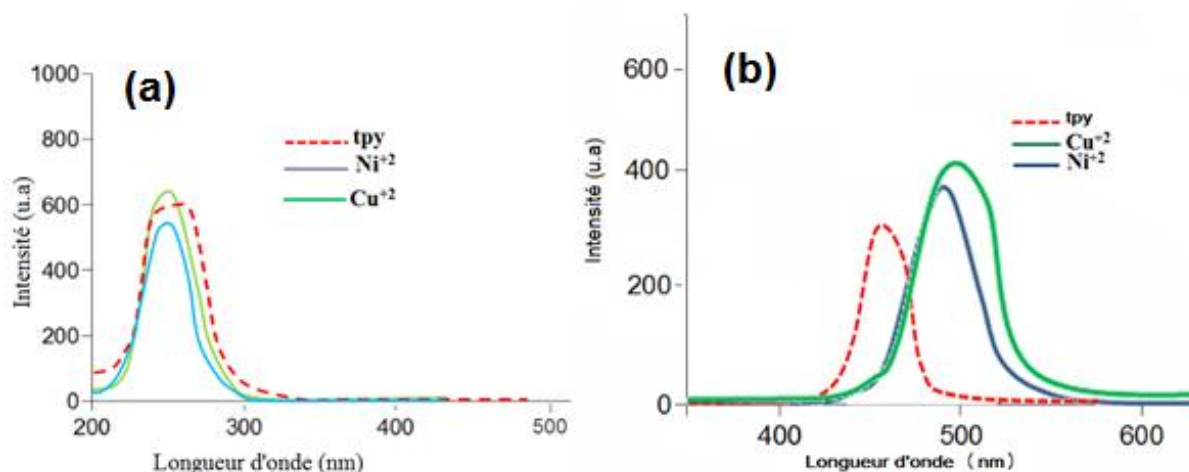


Figure .28: Spectres d'excitation (a) et d'émission (b) des composés (I), (II) avec le ligand tpy libre

VI.3. Caractéristiques de la fluorescence

L'étude comparative des caractéristiques de fluorescence (tableau.6) des deux fluorophores a mis en évidence que :

- Les deux complexes présentent un rendement quantique élevé avec une brillance de fluorescence importante par rapport aux complexes cités en littérature ^[34-36].
- Le complexe (II) présente un rendement quantique et une intensité de fluorescence les plus élevés, il est de 52% avec une brillance de $5720\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ par rapport au rendement du complexe (I) qui est de 50 % avec une brillance de $4250\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

$$I_F(\text{Ni}) > I_F(\text{Cu})$$

Tableau.6 : Les caractéristiques de fluorescence

Composé	tpy	Cu ₄ C ₃₆ H ₃₀ N ₆ Cl ₆ O ₆	(C ₁₅ N ₃ H ₁₄) ⁺³ . [NiCl ₂] ⁻² . Cl ⁻
I ₀ (u.a)	672	572	684
I (u.a)	304	385	412
λ _{ex} (nm)	250	250	252.14
λ _{em} (nm)	450	496.06	481.27
Déplacement de stockes (nm)	200	246.06	229.17
A	0.34	0.17	0.22
ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)	1360	8500	11000
(E _{ex} -E _{em}) eV	2.2	2.46	2.34
φ(%)	55	50	52
I _F (M ⁻¹ cm ⁻¹)	748	4250	5720

VII. Conclusion

La réaction de complexation du ligand 2,2':6',2''-terpyridine avec le cuivre II et le nickel II par voie aqueuse a conduit à deux nouveaux complexes. Le premier est un tétramère (μ₂-Chloro)- μ oxalato- K₄O_{1,02}:O_{1',02'}:O_{2',02'}-(μ₁-1-4Dioxane)-(2,2',6',2''-terpyridine)-tetra cuivre (II), l'étude structurale a montré que le complexe cristallise dans le groupe d'espace P 2₁/n du système monoclinique et que les quatre ions métalliques Cu^{II} sont penta coordonnés, avec une géométrie pyramidale à base carré.

Le deuxième complexe 2':6',2''-terpyridiniumtetrachloridonickel(II) chloride est un composé hybride dont le ligand est triprotoné. L'étude structurale a montré que ce complexe cristallise dans le groupe d'espace P2₁ du système monoclinique, et que chaque ion Ni^{II} est dans un environnement tétraédrique quasi-régulier entouré par quatre atomes de chlore. La triprotonation de la molécule terpyridine a mis en évidence des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires respectivement de type N-H...N et N-H...Cl, C-H...Cl, qui assurent la cohésion du cristal.

L'analyse de fluorescence a montré que le tétramère à base de cuivre et le composé hybride à base de nickel présentent une forte émission de la lumière cyan avec un rendement quantique élevé plus de 50 % et une brillance de fluorescence importante. Les complexes obtenus suggèrent donc une voie potentielle pour les émetteurs supramoléculaires de lumière cyan, ils peuvent être utilisés en photocatalyse, et aussi comme sensibilisateurs dans les procédés de conversion photovoltaïque.

Références

1. Ferrari. M. B., Fava. G. G. and Pelizzi. C. (1976). *Acta Cryst.* B32, 901-908
2. Lu. J. W., Huang. Y. H., Lo. S., Wei. H. H. (2007). *Inorganic Chemistry Communications* 10 .1210-1213
3. Cañada. L. M. C., Yap. G. P. A. and Lim. P. J. Y. (2013). *Acta Cryst.* C69, 977-980
4. Adewale. O., Temitope. O., Akinbulu. I. and Peter. A. (2012). *Int. J. Mol. Sci.* 13, 3511-3526
5. Schmittel. M., Ammon. H. (1995). *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* 687-688.
6. Indelli. M. T., Bignozzi. C. A., Scandola. F., Collin. J. P. (1998). *Inorg. Chem.* 37, 6084-6089.
7. Mori. K., Watanabe. K., Fuku. K., and Yamashita. H. (2012). *Chem. Eur. J.* 18, 415 – 418
8. O'Regan. B., Grätzel. M. (1991). *Nature*, 353, 737-740.
9. Kohle. O., Ruck. S., Grätzel. M. (1996). *Inorg. Chem.* 35, 4779-4787.
10. Abdi. K., Hadadzadeh. H., Weil. M., Salimi. M. (2012). *Polyhedron* 31 ,638-648
11. Umeda. K., Nakamura. A., Toda. F. (1993). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66, 2260-2267.
12. Vavasori. A., Toniolo. L. (2000). *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 151, 37-45.
13. Chelucci. G., Saba. A., Soccolini. F., Vignola. D. (2002). *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 178, 27-33.
14. Adrian. K. Y., Brendan. F., Martin. J., Grannas. W., McFadyen. D and Richard. A. J. O. (2006). *Dalton Trans.* 5051-5061
15. Paraskevopoulos. J. N., Smith. P. J., Hoppe. H. C., Chopra. D., Govender. T., Kruger. H. G. and Maguire. G. E. M. (2013). *J. Chem.* 66, 80-85,
16. Islam. A., Ikeda. N., Nozaki. K., Okamoto. Y., Gholamkhash. B., Yoshimura. A., Ohno. T. (1998). *Coord. Chem. Rev.* 171, 355;
17. Benniston. A. C., Chapman. G., Harriman. A., Sams. C. A. (2004). *Inorg. Chem.* 43, 4227.
18. Sauvage. J. P., Collin. J. P., Chambron. J. C., Guillerez. S., Coudret. C., Balzani. V., Barigelletti. F., De Cola. L., Flamigni. L. (1994). *Chem. Rev.* 94, 993;
19. Tschierlei. S., Presselt. M., Kuhnt. C., Yartsev. A., Pascher. T., Sundstrom. V., Karnahl. M., Schwalbe. M., Schafer. B., Rau. S., Schmitt. M., Dietzek. B. (2009). *J. Popp, Chem. –Eur. J.* 15, 7678;
20. Schwalbe. M., Karnahl. M., Gorls. H., Chartrand. D., Laverdiere. F., Hanan. G. S., Tschierlei. S., Dietzek. B., Schmitt. M., Popp. J., Vos. J. G., Rau. S. (2009). *Dalton Trans.* 38, 4012;
21. Dietzek. B., Kiefer. W., Blumhoff. J., Bottcher. L., Rau. S., Walther. D., Uhlemann. U., Schmitt. M., Popp. J. (2006). *Chem. Eur. J.* 12, 5105.
22. Rachel. J., Allenbaugh. A., Arnold. L. and Linda. H. (2009). *Dalton Trans.* 1155-1163
23. Jianzhong. X., Chunzheng. W., Ranxiao. T. (2006). *Journal of CJI.* Vol.8 No.9 P.60
24. Liu. C and Abboud. K. A. (2015). *Acta Cryst.* E71, 1379-1383
25. Amirtham. M. F. B., Ramakrishnan. V., Murugesan. R. (2002). *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58(8):1703-12
26. Addison. A. W., Rao. T. N., Reedijk. J., Van Rijn. J. & Verschoor. G. C. (1984). *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, 1349-1356.
27. Ahn. T. H., Lee. S. G., Kim. J., Kim. S. J. and Suh. I. H. (1997). *Acta Cryst.* C53, 1020-1022
28. Liu. C. and Abboud. K. A. (2015). *Acta Cryst.* E71, 1379-1383
29. Orioli. P., Bruni. B., Vaira. M. D. (2002). *Inorg. Chem.*, 41 .4312-4336.
30. Branson. A., Philip. A., and Richard. E. (2009). *Acta Cryst.* E65, m1132-m1133
31. Berthon. C and Mikhail. S. G. (2005). *Acta Cryst.* E61, o1216-o1217
32. Kochel. A. (2006). *Acta Cryst.* E62, m37-m38

33. Hollins. C. (1924) .Synthesis of Nitrogen Ring Compounds. In ; Van Nostrand, London
34. Winter. A., Friebe. C., Chiper.V., Hager. M. D., Schubert. U. S. (2009). J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 47, 4083.
35. Schulze. B., Friebe. C., Hager. M. D., Winter. A., Hoogenboom. R., Goerls.V., Schubert. U. S. (2009). Dalton Trans. 38, 787.
36. Hissler. M., Harriman. A., Khatyr. A., Ziessel. R. (1999).Chem. Eur. J. 5, 3366.



Chapitre III

*Synthèse et caractérisation, propriétés de fluorescence des
composés hybrides*



I. Introduction

La recherche des composés supramoléculaires est devenue appréciée en raison de leurs applications potentielles dans plusieurs domaines tels que le stockage de gaz ^[1], l'absorption sélective ^[2], la catalyse ^[3], le magnétisme ^[4-5] et l'optique ^[6].

Parmi ces composés supramoléculaires les matériaux hybrides. La notion de matériaux hybrides repose sur l'association de deux composantes, organique et inorganique, dont la combinaison des propriétés respectives permet d'envisager des applications très variées dans plusieurs domaines comme les propriétés électrique ^[7], optique ^[8], magnétique ^[9], ionique ^[10] et photoluminescence ^[11]. Cette symbiose entre deux mondes de la chimie trop longtemps considérés comme antagonistes peut aussi conduire à des propriétés complètement nouvelles, et ouvre un vaste champ d'investigations.

Nous avons brièvement rappelé dans les deux chapitres 1 et 2 que de nombreux ligands à base de la pyridine ont été utilisés avec les métaux de transition pour des applications en magnétisme et pour avoir des composés fluorescents. Dans ce chapitre, nous allons nous focaliser sur la chimie de composés hybrides des métaux de transition ; Pour notre part, notre choix s'est porté sur un autre type de ligand ; le ligand aromatique phosphoré : halogénure de tétraphénylphosphonium (ClTPP/BrTPP) (fig1).

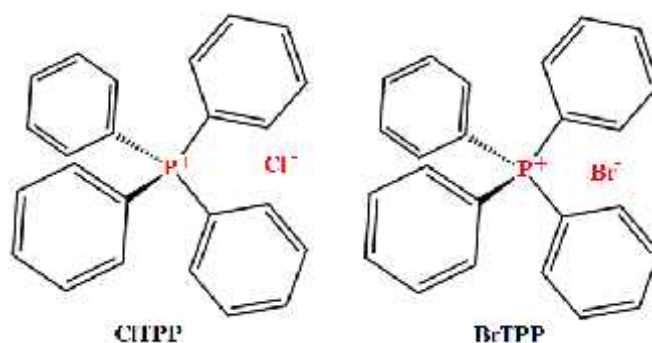


Figure.1: Schéma de la représentation atomique du ClTPP et BrTPP

Les ligands phosphorés sont importants dans la synthèse organique ^[12], et aussi dans divers composés à action catalytique ^[13]. L'ion tétraphénylphosphonium a été largement utilisé dans la chimie supramoléculaire et la préparation des composés hybrides ^[14-18] (fig.2-fig.6) avec des structures souples et dont les propriétés potentielles ont été rapportées ^[19-20].

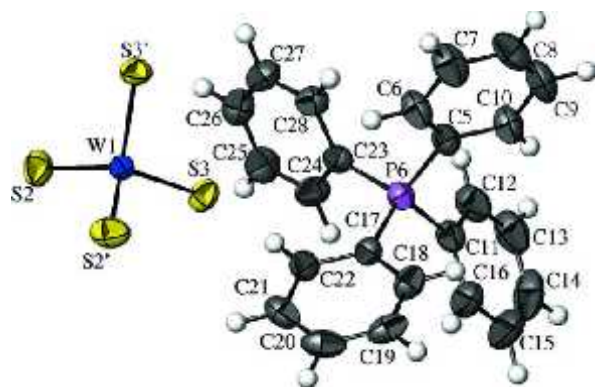


Figure.2 :Bis(tetraphenylphosphonium) tetrakisulfidotungstate(VI)^[14]

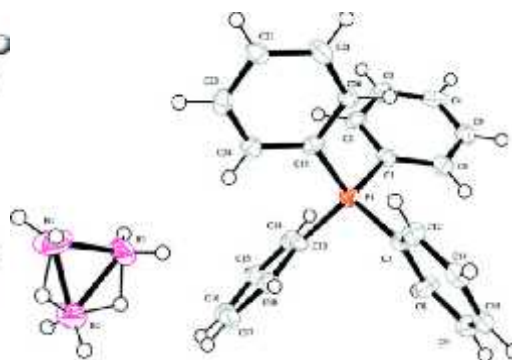


Figure.3 :Tetraphenylphosphonium octahydrotriborate^[15]

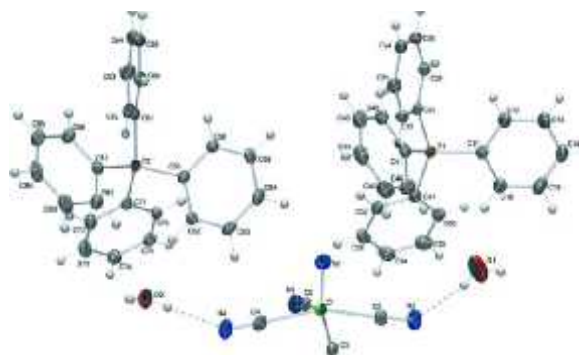


Figure.4 :Bis(tetraphenylphosphonium) tetracyanonitridochromate(V) dihydrate^[16]

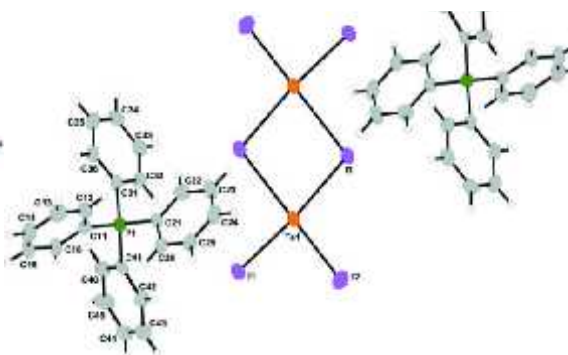


Figure.5 :Bis(tetraphenylphosphonium) diiodido-bis[diiodidotellurate(II)]^[17]

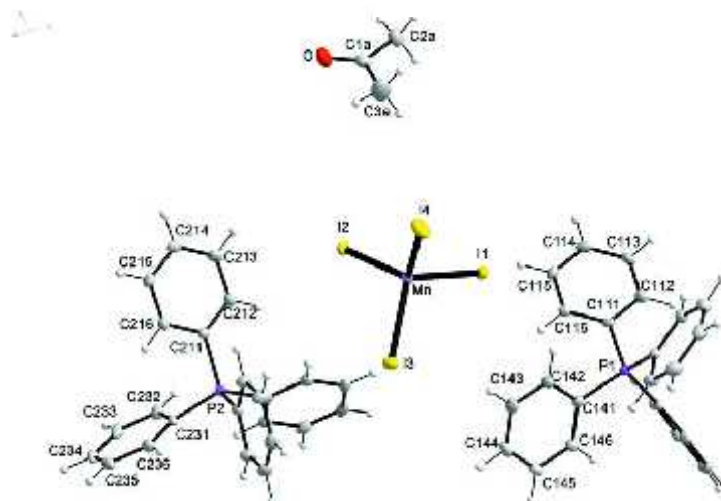


Figure.6 :Bis(tetraphenylphosphonium) tetraiodidomanganate(II) acetone monosolvate^[18]

Contrairement aux systèmes basés sur des hétérocycles à base de soufre ou d'azote étudiés depuis des décennies, les systèmes à base de phosphore ont été utilisés uniquement dans les années 1990 pour la construction de systèmes π -conjugués (fig.7) ^[21-22].

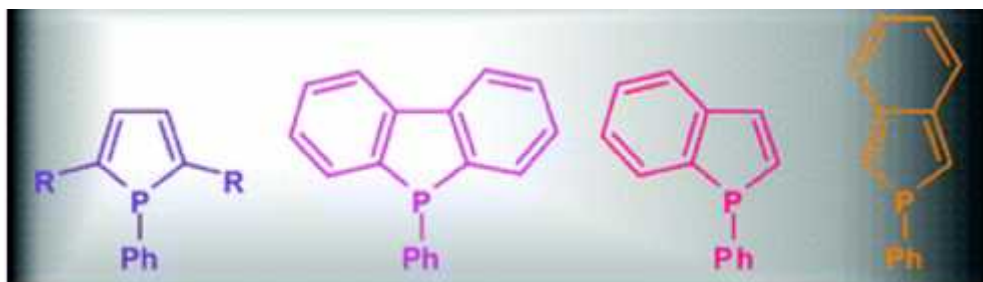


Figure.7 : Systèmes π -conjugués des phospholes ^[22]

Les ligands aromatiques phosphorés possèdent un caractère faiblement aromatique, qui favorise la délocalisation électronique dans les systèmes π , et un atome de phosphore réactif, qui offre la possibilité de moduler les propriétés physico-chimiques tels que les longueurs d'onde d'absorption/d'émission ^[23], les propriétés électrochimiques et la stabilité thermique... par simple modification chimique (oxydation, alkylation, coordination...).

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux composés hybrides contenant le cation TPP⁺, et anion à base de métaux de transition, afin d'étudier la fluorescence et comparer les longueurs d'onde d'absorption et d'émission des composés obtenus. Nous avons pu obtenir deux composés originaux à base de cobalt(II) et cadmium(II) ; Bis(tetraphénylphosphonium) tetrachloridocobaltate(II); (TPP)₂.[CoCl₄] et Bis (tetraphénylphosphonium) di(bromido-nitrato-K⁴O₃O⁻)-cadmium(II); (TPP)₂.[CdBr₂(NO₃)₂].

II. Synthèse, caractérisation par spectroscopie IR des deux composés

II.1. Synthèse des complexes

- **Synthèse du (TPP)₂.[CoCl₄]; (I)**

Le composé (TPP)₂.[CoCl₄], a été obtenu à partir d'un mélange de deux solutions: le chlorure de tétraphénylphosphonium (CITPP) (3.92 g, 10 mmol) dissout dans 20ml d'éthanol et le CoCl₂.6H₂O (2.50 g, 10 mmol) dissout dans l'EtOH/H₂O (20ml, v/v, 1:2). Ce mélange (PH=8.1) a été scellé dans un réacteur de 25 ml en acier inoxydable et chauffé à 433K pendant trois jours.

Le mélange réactionnel a été refroidi jusqu'à température ambiante à raison de 5 degrés par heure. L'évaporation de la solution résultante conduit après quelques jours à des cristaux prismatiques rose.

V. Structures moléculaires

V.1. Description de la structure cristalline du complexe $(C_{24}H_{20}P)_2[CoCl_4]$

L'unité asymétrique du complexe Bis(tetraphénylphosphonium) tetrachloridocobaltate(II) est constituée d'un atome central Co1 lié à deux atomes de chlore, et un cation tétraphénylphosphonium (fig.11).

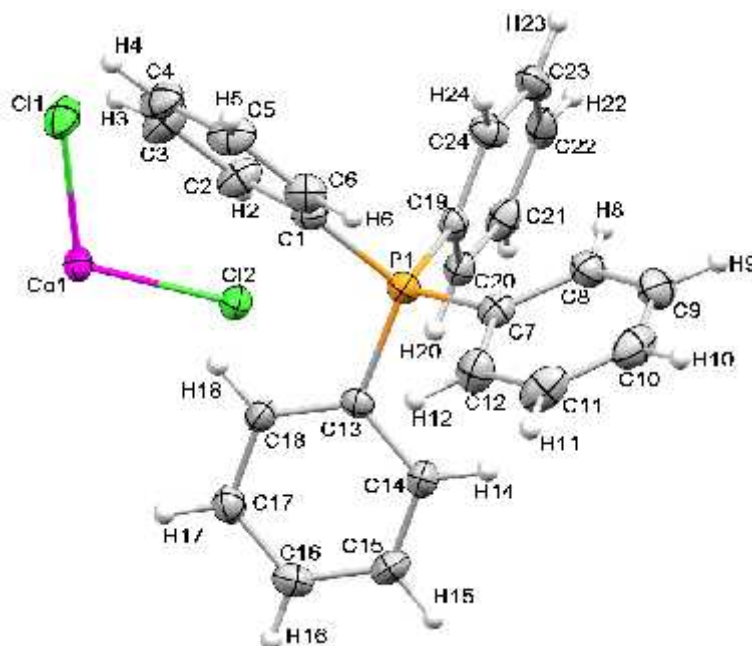


Figure.11 :L'unité asymétrique du composé $(TPP)_2[CoCl_4]$

L'atome de cobalt se trouve en position spéciale (4e), entouré par deux atomes de chlore en position générale et deux autres engendrés par la symétrie formant un tétraèdre quasi-régulier (fig.12).

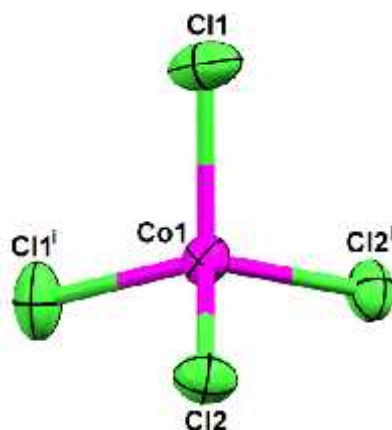
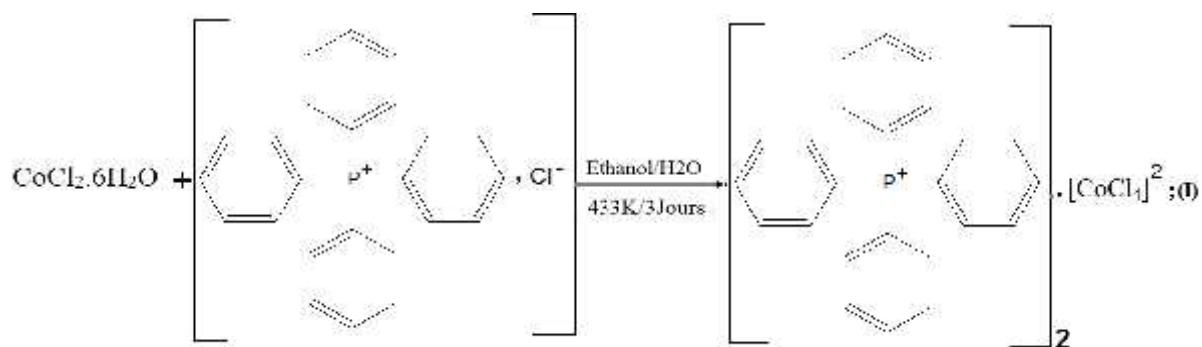
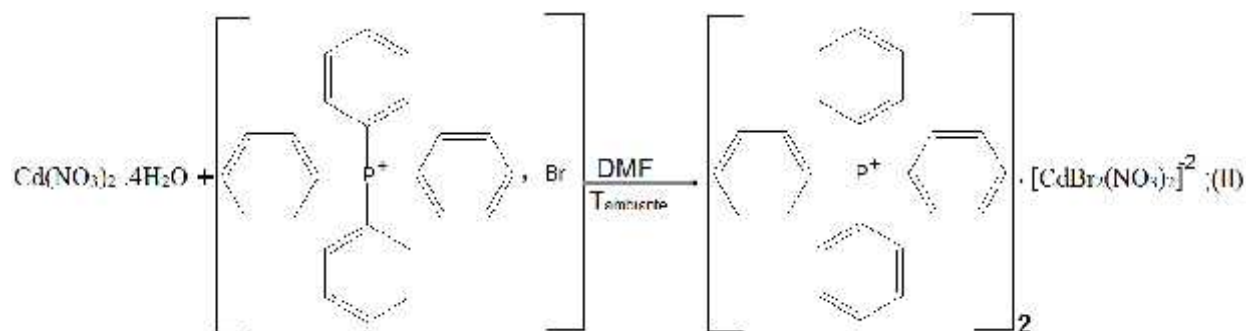


Figure.12: L'environnement tétraédrique de cobalt
Code de symétrie : (i)-x, y, 1/2-z

Schéma réactionnel simplifié de la synthèse du complexe $(\text{TPP})_2.[\text{CoCl}_4]$

- **Synthèse du $(\text{TPP})_2.[\text{CdBr}_2(\text{NO}_3)_2]$; (II)**

Le composé $(\text{TPP})_2.[\text{CdBr}_2(\text{NO}_3)_2]$, a été obtenu à partir d'un mélange de deux solutions. Une solution contenant le bromure de tétraphénylphosphonium (BrTPP) (0.21g, 0.5 mmol) dissout dans 5ml de DMF, et une deuxième solution contenant le nitrate de cadmium $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O}$ (0.15g, 0.5 mmol) dissout dans 4 ml de DMF. La solution obtenue (PH=7.9) est maintenue sous agitation pendant 1h30 à température ambiante. Apparition de cristaux transparents prismatiques après quelques semaines.

Schéma réactionnel simplifié de la synthèse du complexe $(\text{TPP})_2.[\text{CdBr}_2(\text{NO}_3)_2]$

II.2. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les spectres IR pour les deux composés ont été enregistrés sur des pastilles contenant le produit pur à température ambiante. L'analyse a été réalisée sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier Cary 660 (FTIR) dans un domaine de 400 à 4000 cm^{-1} .

Les absorptions caractéristiques du ClTPP, BrTPP et des composés $(\text{TPP})_2[\text{CoCl}_4]$, $(\text{TPP})_2[\text{CdBr}_2(\text{NO}_3)_2]$ sont présentées sur les figures 8 et 9.

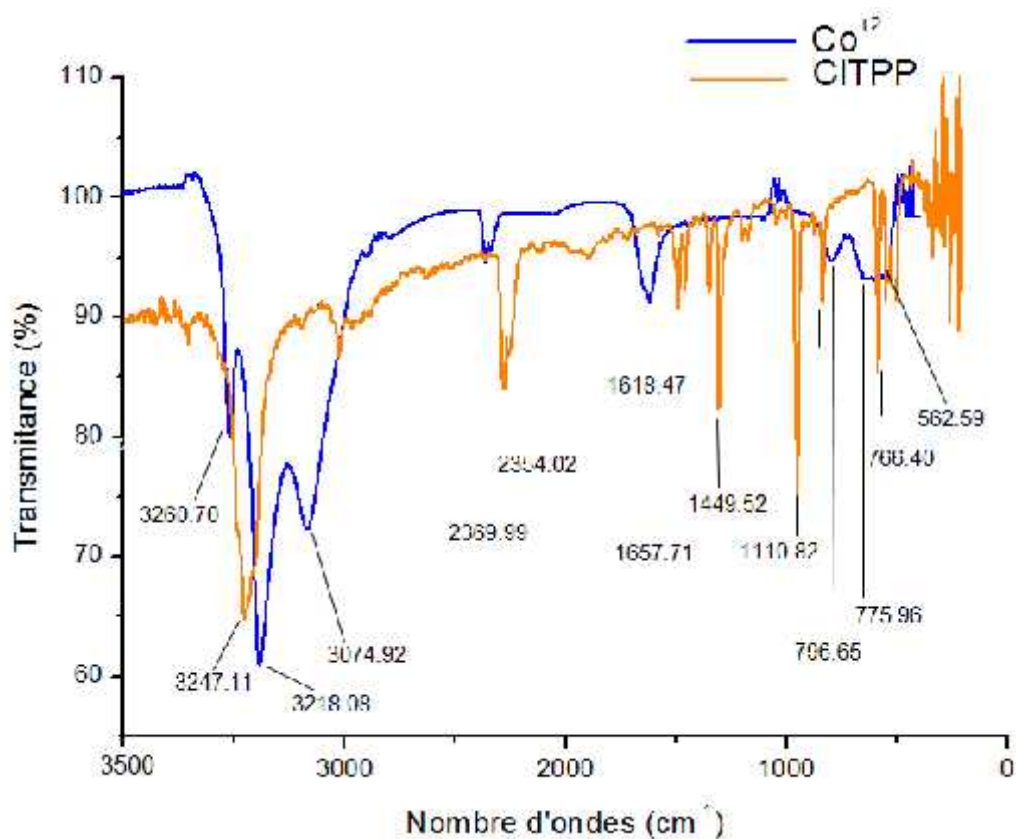


Figure. 8 : Spectres infrarouge du (CITPP) et le composé $(\text{TPP})_2[\text{CoCl}_4]$

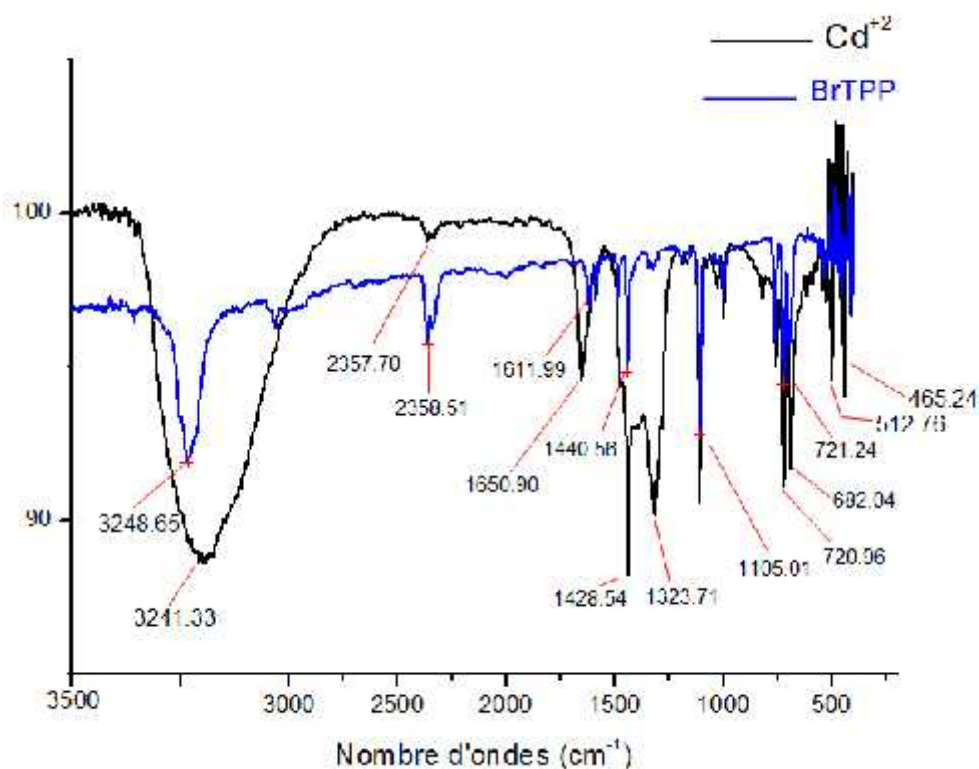


Figure. 9 : Spectres infrarouge du (BrTPP) et le composé $(\text{TPP})_2[\text{CdBr}_2(\text{NO}_3)_2]$

Les bandes caractéristiques du BrTPP et CITPP^[24]: $\nu_s(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ autour de 3200cm^{-1} ; $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ deux bandes autour de 1600 et 1400cm^{-1} ; $\nu_s(\text{C-P})$ vers 2350cm^{-1} ; $\delta(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ autour de 700cm^{-1} .

L'examen des spectres IR des deux composés (I) et (II) en comparaison avec celui du CITPP et BrTPP a permis de relever les points suivants :

- Les bandes observées sur les spectres IR du CITPP et BrTPP sont toujours présents sur les spectres IR des deux complexes.
- Les bandes caractéristiques du composé $(\text{TPP})_2[\text{CoCl}_4]$ sont: $\nu_s(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ $3074\text{-}3260\text{cm}^{-1}$; $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ 1618.47cm^{-1} ; $\nu_s(\text{C-P})$ vers 2369.99cm^{-1} et $\delta(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ vers 796.65cm^{-1} .
- Les bandes caractéristiques du composé $(\text{TPP})_2[\text{CdBr}_2(\text{NO}_3)_2]$ sont: $\nu_s(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ entre 27800 et 3000cm^{-1} ; $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ $1428.54\text{-}1650.90\text{cm}^{-1}$; $\nu_s(\text{C-P})$ 2357.70cm^{-1} ; $\delta(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ 720.96cm^{-1} .
- Sur le spectre IR du composé (I), on remarque l'apparition d'une nouvelle bande à 562.59cm^{-1} , elle est accordée à la présence de la liaison métallique Co-Cl^[25].
- Le spectre IR du deuxième composé nous indique la présence de l'ion nitrate à 1323.71cm^{-1} , et les liaisons Cd-O^[26], Cd-Br sont respectivement à 512.76 et 465.24cm^{-1} .

III. Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) du complexe $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})_2[\text{CoCl}_4]$

L'étude thermique du composé Bis(tetraphénylphosphonium) tetrachloridocobaltate(II) a été effectuée par thermogravimétrie (TG) et par thermogravimétrie différentielle (TD) sur une thermobalance «SETARM92-16.18» sous atmosphère d'azote entre $30\text{-}1000^\circ\text{C}$ avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les courbes d'ATG /ATD enregistrées pour le composé $(\text{TPP})_2[\text{CoCl}_4]$, sont présentés sur la figure 10.

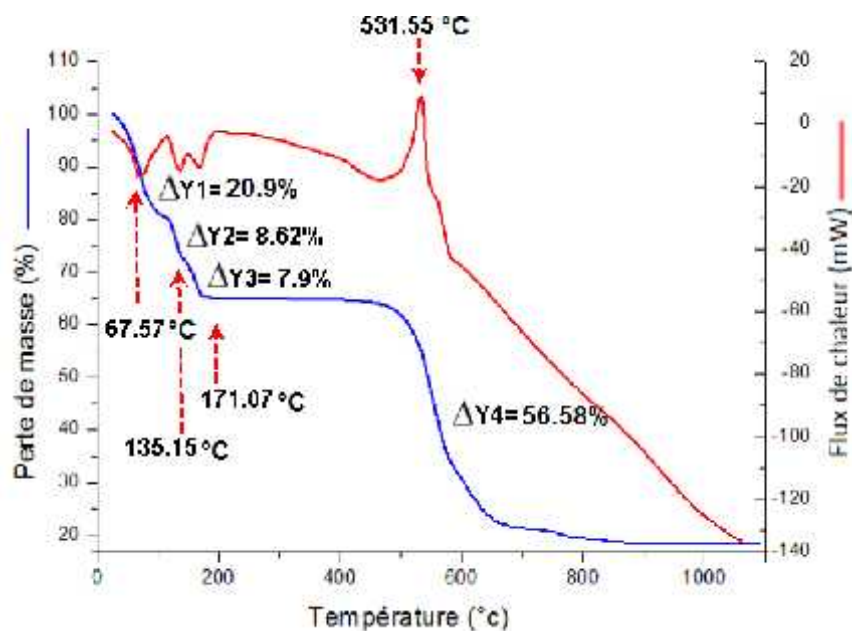


Figure.10: Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) du composé $(C_{24}H_{20}P)_2[CoCl_4]$

On constate une première perte vers 67°C de 20.9% de la masse initiale, correspondant à la partie $P(C_6H_5)_2$ de la matrice organique TPP^+ , une deuxième perte est observé vers 135°C de 8.62% correspond à l'entité Cl_2 , une troisième perte de 7.9% est observée à 171°C qui correspond à l'entité Cl_2 . La quatrième perte de 56.5 % est observée vers 530°C et 900°C et qui correspondent à la perte de la partie $(C_6H_5)_2$ restante de la première entité TPP^+ et une deuxième entité de TPP^+ , au-delà de 935°C enregistre la décomposition du complexe qui nous mène à l'oxyde de cobalt (8.52 %expérimentale, 8.32%calculé).

IV. Etude Cristallographique

L'étude cristallographique et les représentations graphiques des dérivés ont été réalisées à l'aide de l'interface Wingx et des logiciels ORTEP Mercury et Diamond.

IV.1. Enregistrement des intensités

L'affinement de la maille et la collecte des données a été réalisé sur un diffractomètre automatique Bruker APEXII utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau 1.

IV.2. Résolution de la structure

Les structures ont été résolues dans un premier temps par le programme Sir92 puis affinées par le programme SHLEXL 97. Tous les atomes d'hydrogène ont été placés par calcul géométrique, tel que $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$. Ainsi, dans le tableau 1 sont présentées les données cristallographiques les plus pertinentes.

Les paramètres de mailles, les résultats d'affinement détaillés, les coordonnées atomiques, les longueurs et angles de liaisons des deux structures sont consignés dans l'annexe 6 et l'annexe 7.

Tableau .1 : Données cristallographiques et résultats d'affinements

Composés	(TPP) ₂ [CoCl ₄]	(TPP) ₂ [CdBr ₂ (NO ₃) ₂]
Formule	CoC ₄₈ H ₄₀ P ₂ Cl ₄	CdC ₄₈ H ₄₀ P ₂ Br ₂ N ₂ O ₆
M (g.mol ⁻¹)	879.46	1074.98
Système	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c	C2/c
a (Å)	10.9154 (4)	13.4350(6)
b (Å)	19.2514 (6)	15.8047(6)
c (Å)	20.1826 (7)	22.7888(9)
α (°)	90	90
β (°)	91.008 (2)	106.78
γ (°)	90	90
Z	4	4
V (Å ³)	4240.4 (3)	4632.75(5)
R _{int}	0.028	0.018
R ₁	0.030	0.064
wR ₂	0.084	0.18
G.O.F	1.04	1.09

Les longueurs de liaisons Co-Cl de la sphère de coordination du cobalt sont comparables aux distances et angles relevés de la littérature ^[16-17], (tableau.2).

Tableau .2: Longueurs (Å) et angles (°) de liaisons dans le composé (TPP)₂[CoCl₄]

Co1— Cl1	2.2791 (6)
Co1— Cl2	2.2873 (6)
Cl1—Co1—Cl2	112.17 (2)

La structure étudiée est formée d'une entité cationique organique tétraphénylphosphonium, qui se déploie en double chaînes le long de l'axe \vec{a} à $c = 0$ et $1/2$ et s'intercalent le long de l'axe \vec{c} via des chaînes [CoCl₄]⁻² à $c = 1/4$ et $3/4$ (fig.13).

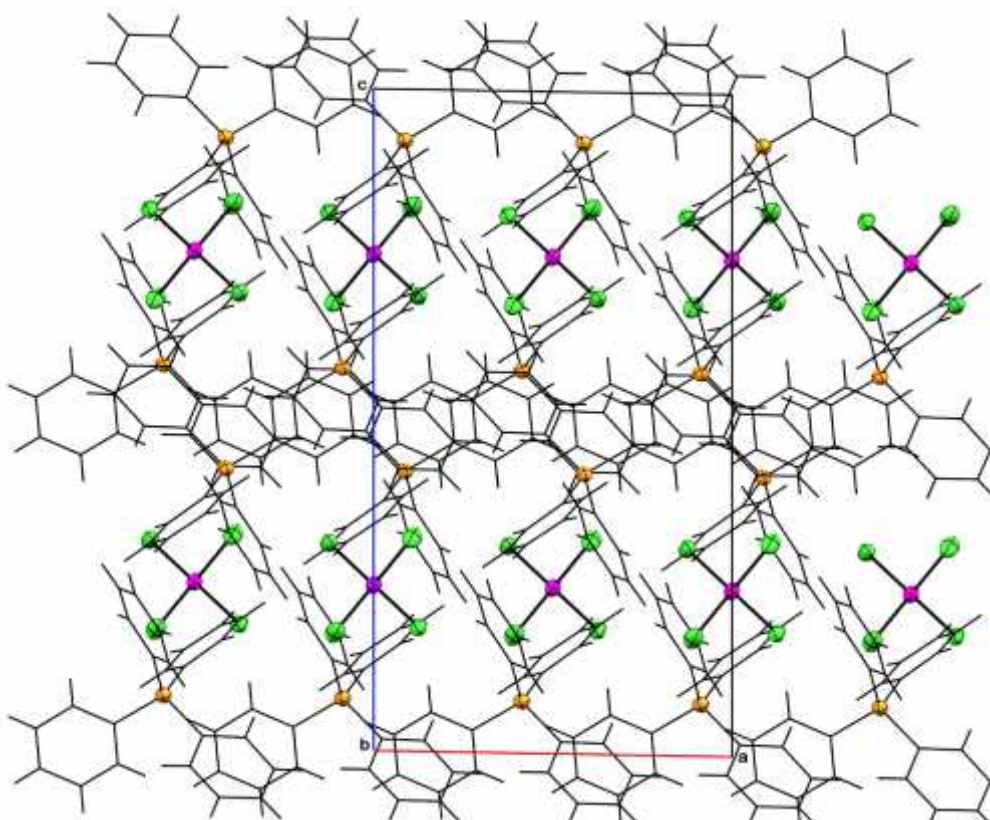


Figure.13 : Empilement cristallin de la structure (TPP)₂[CoCl₄]

Les polyèdres [CoCl₄]⁻² qui sont isolés, se développent sous forme de couches parallèles au plan (\vec{b}, \vec{c}). La distance entre les couches est de 5.4577Å (fig.14).

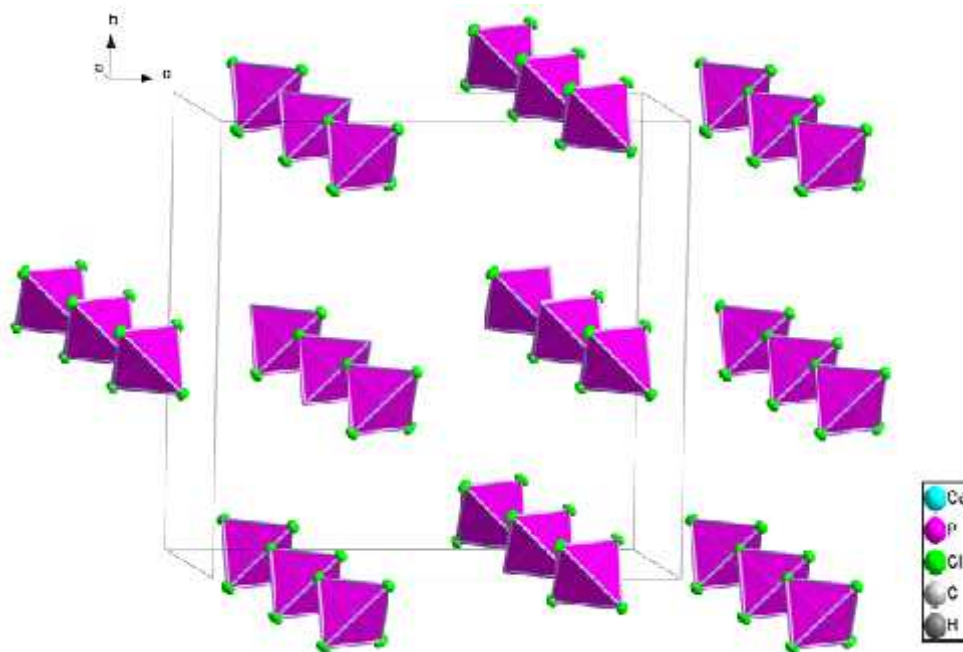


Figure .14: *Vue en perspective des polyèdres*

⇒ *Étude des interactions*

Au sein de la structure, la cohésion entre les molécules est essentiellement assurée par deux types d'interactions.

• **Interaction de type hydrogène :**

Le composé étudié présente trois liaisons hydrogène faibles de type C-H...Cl et deux de type C-H...Cg (tableau .3).

Tableau .3 : Les liaisons hydrogène dans le composé (TPP)₂[CoCl₄]

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C3—H3...Cl1	0.93	2.80	3.552 (3)	138.00
C11—H11...Cl1 ⁱⁱ	0.93	2.81	3.633 (2)	148.00
C23—H23...Cl2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.77	3.644 (2)	156.00
C14—H14...Cg4 ^{iv}	0.93	2.88	3.650 (2)	141.00
C21—H21...Cg2 ^{iv}	0.93	2.79	3.446 (2)	129.00

Codes de symétries : (ii) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; (iii) $-x+1, y, -z+1/2$; (iv) $-x+1, -y+1, -z$.

Cg2 : C19-C124 ; Cg4 : C7-C12

La jonction entre les différentes entités appartenant à la même couche est assurée par des liaisons hydrogène faibles de type C-H...Cl, formant ainsi des chaînes infinies $C_2^2(7)$ et des cycles $R_4^4(26)$ (fig.15).

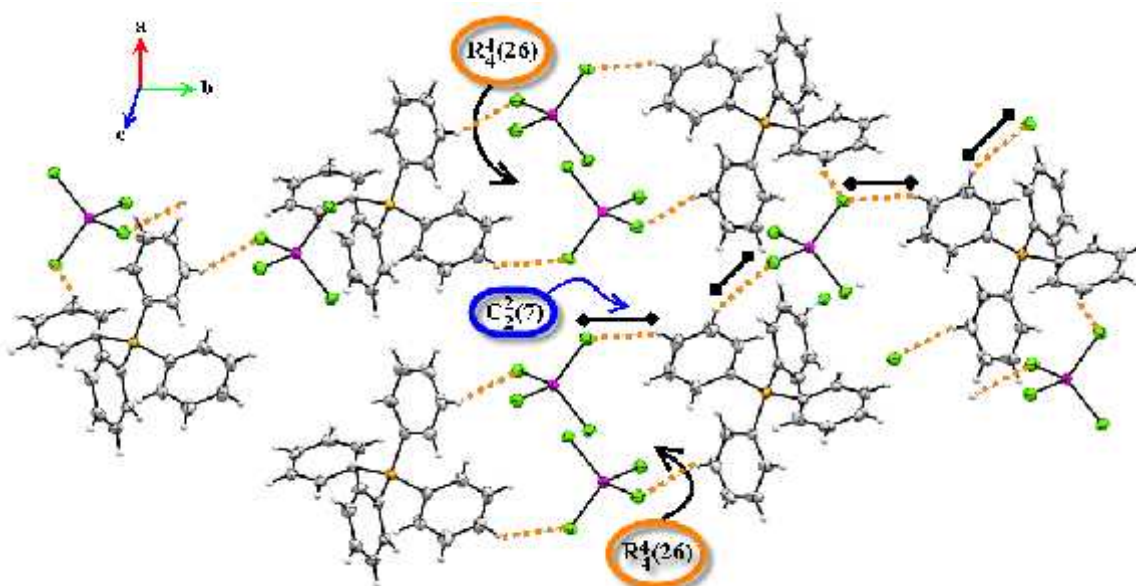


Figure .15: *Liaisons hydrogène de type C-H...Cl suivant le plan (ab)*

Les entités $CoCl_4$, jouent un rôle très important dans l'enchaînement de cette structure, elles assurent aussi la jonction entre les couches via des cycles $R_4^3(24)$ et $R_4^4(24)$ et des chaînes infinies $C_2^2(10)$ qui se déploient suivant la rangée $[10\bar{1}]$, formant ainsi un réseau tridimensionnel (fig.16).

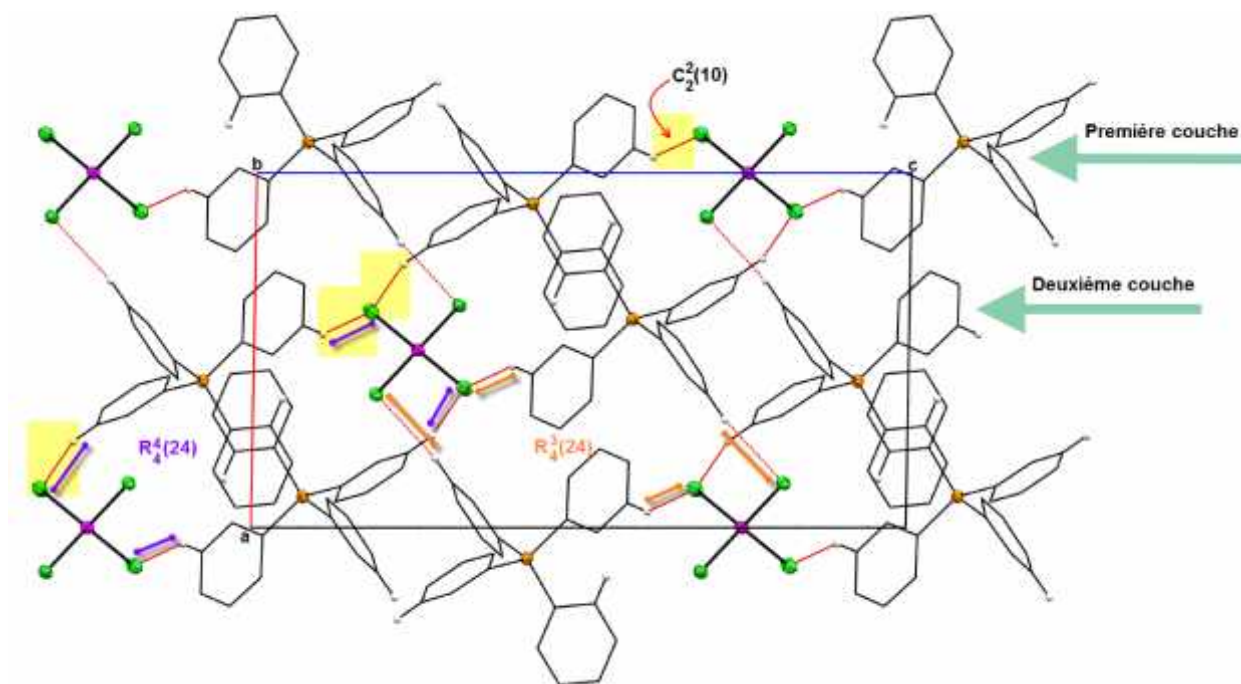


Figure .16: *Jonction entre les couches*
(Les autres atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté)

L'entité cationique présente deux liaisons hydrogène, mises en jeu entre les atomes d'hydrogène H21 et H14, et les centres des cycles benzéniques Cg2(C19-C24) et Cg4(C7-C12) (fig.17). Ces dernières forment des chaînes monodimensionnelles qui se déploient le long de la rangée $[01\bar{1}]$.

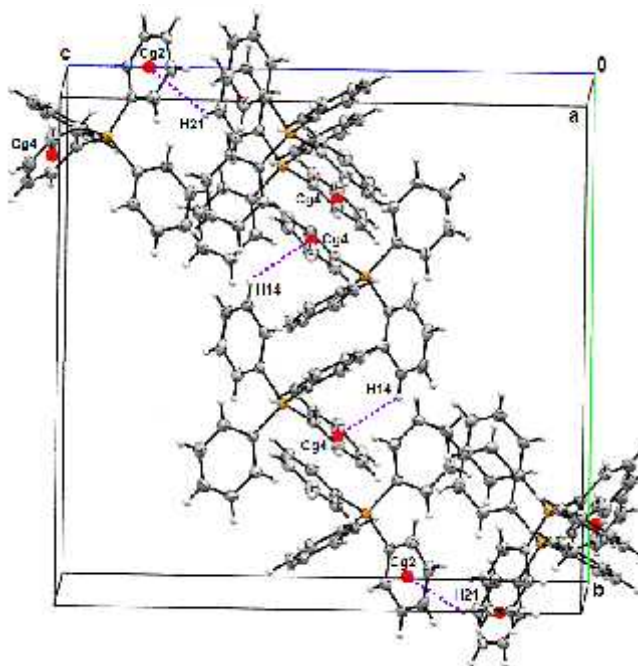


Figure .17: *Liaisons hydrogène de type C-H...Cg dans le composé $(TPP)_2[CoCl_4]$*

⇒ Interactions de type π - π :

Les cations TPP sont connectés aussi via des interactions de type π - π avec une distance centre à centre de 3.90(5) Å. Le recouvrement latéral génère des chaînes monodimensionnelles qui se déploient le long de l'axe cristallographique \vec{c} (fig.18).

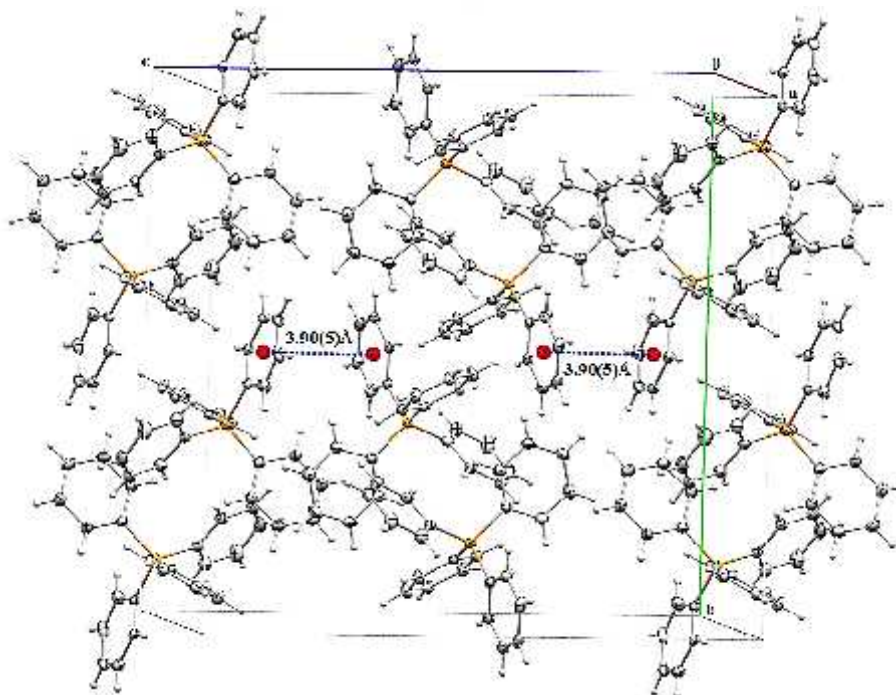


Figure .18: Interaction π - π dans le composé $(TPP)_2[CoCl_4]$

V.2. Description de la structure cristalline du complexe $(TPP)_2.[CdBr_2(NO_3)_2]$

L'unité asymétrique du composé Bis(tétraphénylphosphonium) di(bromido-nitrato-K O, O') cadmium (II) est constituée d'un atome central Cd1 lié à un atome de brome et un ion nitrate bidentate ; et un cation tétraphénylphosphonium libre (fig.19).

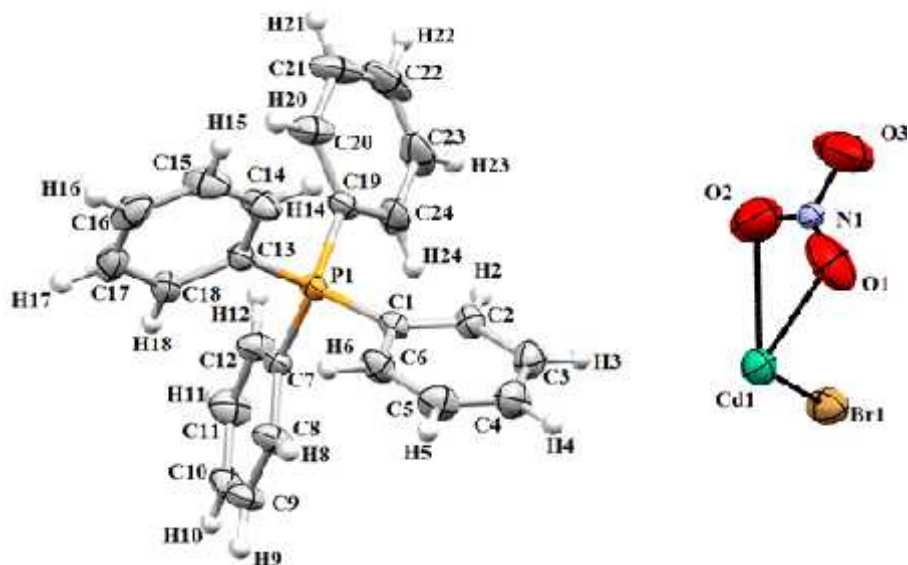


Figure.19: L'unité asymétrique du composé $(TPP)_2.[CdBr_2(NO_3)_2]$

L'atome de cadmium se trouve en position spéciale (4 a), entouré par un atome de brome et un ion nitrate en position générale et un autre atome de brome et ion nitrate engendrés par la symétrie formant un octaèdre déformé (fig.20).

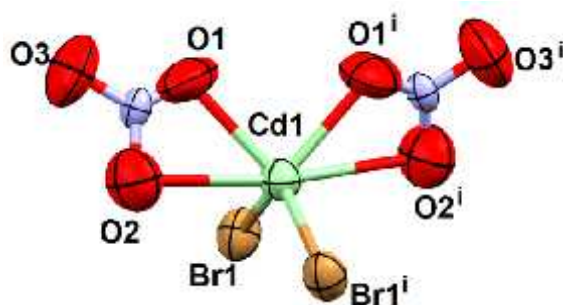


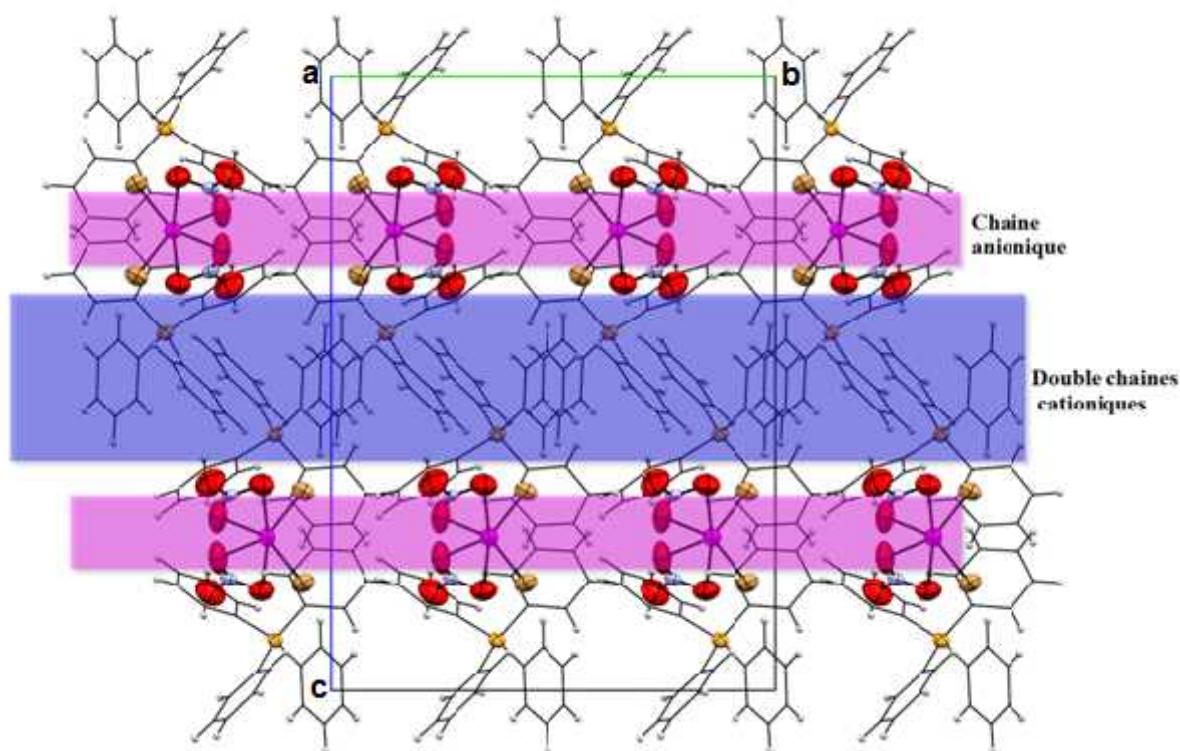
Figure. 20: L'environnement octaédrique du cadmium
Code de symétrie : $(i)-x,y,1/2-z$

Les longueurs et angles de liaisons Cd-Br et Cd-O de la sphère de coordination du cadmium sont comparables à ceux relevés de la littérature ^[26] (tableau.4).

Tableau .4: Longueurs et angles de liaisons (en Å) autour du Cd²⁺ dans le composé (TPP)₂.[CdBr₂(NO₃)₂]

Cd1—O1	2.337 (6)
Cd1—O2	2.657 (7)
Cd1—Br1	2.5850 (7)
Br1—Cd1—O1	102.26 (19)
Br1—Cd1—O2	93.83 (15)
O1—Cd1—O2	46.6 (2)

La figure 21 montre que les entités cationiques TPP se déploient à $c = 0$ et $1/2$ en double files le long de l'axe b et s'intercalent le long de l'axe c via des files de $[\text{CdBr}_2(\text{NO}_3)_2]^{-2}$ à $c = 1/4$ et $3/4$.

**Figure.21:** Empilement cristallin de la structure (TPP)₂[CdBr₂(NO₃)₂]

La structure est formée par des polyèdres $[\text{CdBr}_2\text{O}_4]^{-2}$ isolés qui se développent sous forme de couches parallèles au plan $(\bar{1}\bar{1},1\bar{1})$. La distance entre les couches d'octaèdres CdBr_2O_4 est de l'ordre de $c/2$ (fig.22).

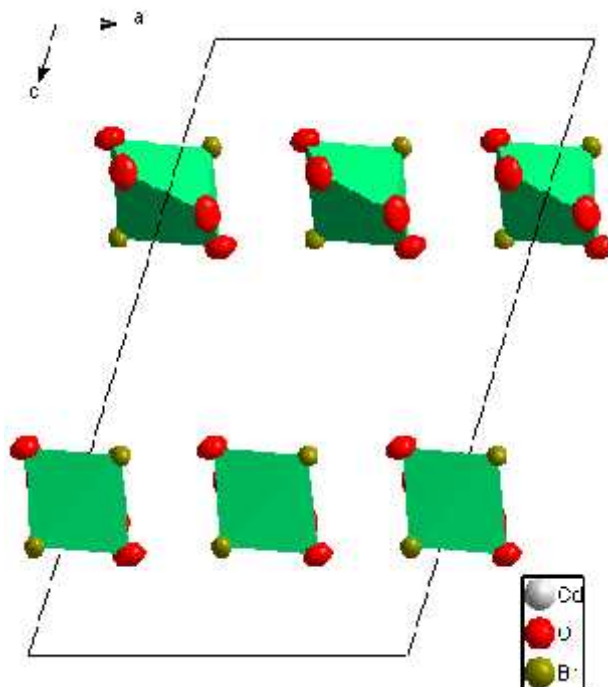


Figure .22: Représentation des polyèdres $[\text{CdBr}_2\text{O}_4]^{-2}$

⇒ Étude des interactions

La cohésion entre les molécules est principalement assurée par deux types d'interactions :

- **Interaction de type hydrogène :**

Le composé présente une seule liaison hydrogène faible de type C-H...Br (tableau.5) mise en jeu entre l'atome H9 du cycle benzénique, et l'atome de brome. Cette liaison assure la jonction entre les couches (fig.23).

Tableau .5 : Les liaisons hydrogène du composé $(\text{TPP})_2[\text{CdBr}_2(\text{NO}_3)_2]$

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C9—H9...Br1	0.93	2.99	3.783 (5)	144.10

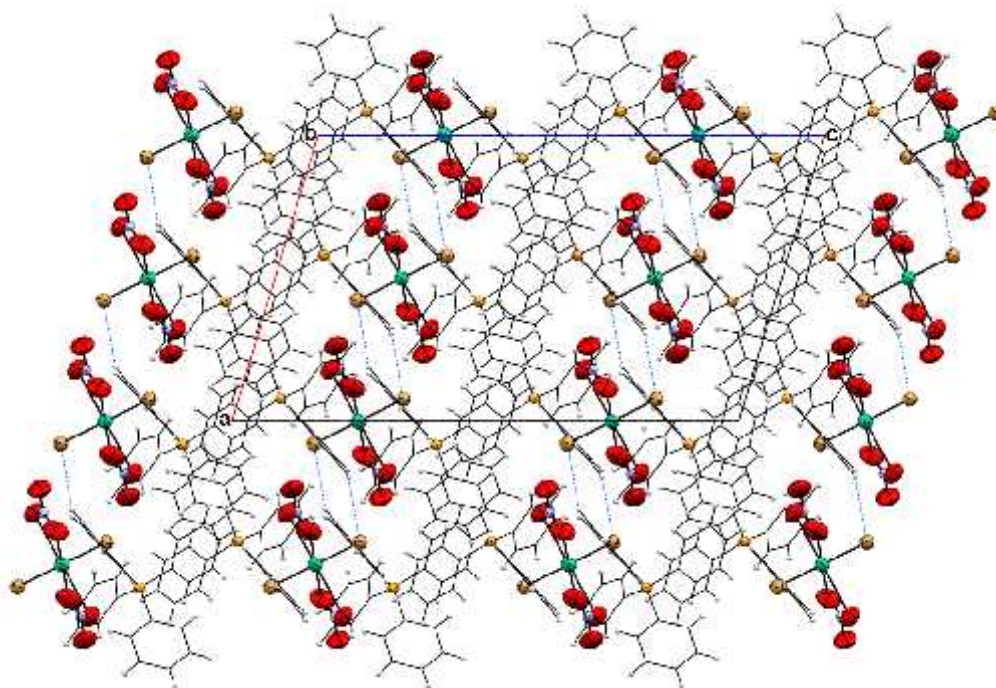


Figure .23: Jonction entre couches dans le composé $(TPP)_2[CdBr_2(NO_3)_2]$

- *Interactions de type π - π*

Ce composé présente une interaction issue de recouvrement de type π - π entre les cycles aromatique avec une distance centre à centre de 3.933(6) Å. Ce recouvrement latéral génère des chaînes monodimensionnelles qui se déploient le long de l'axe cristallographique \vec{c} (fig.24).

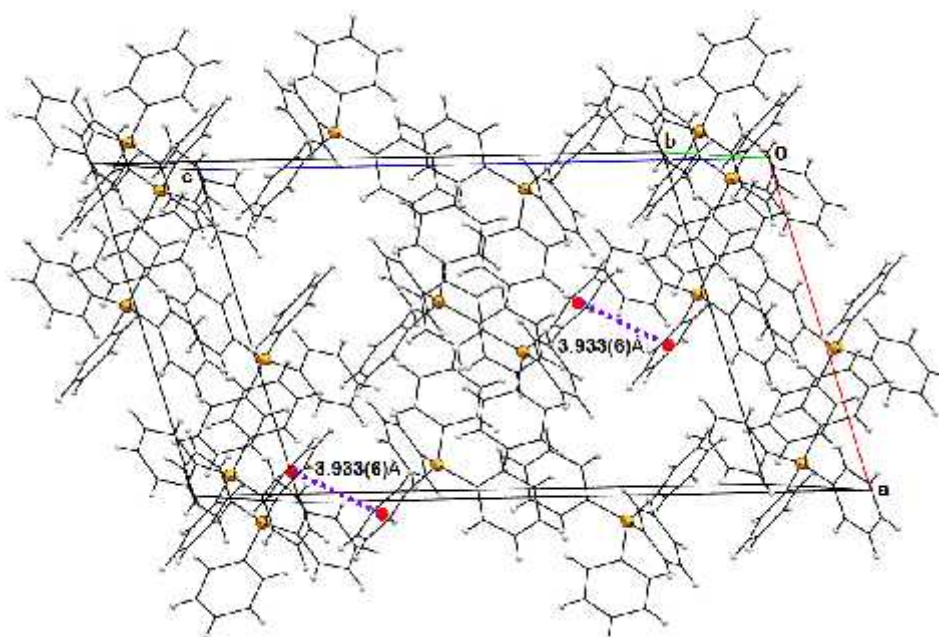


Figure .24: Interaction de type π - π dans le composé $(TPP)_2[CdBr_2(NO_3)_2]$

VI. Spectrofluorimétrie

VI.1. La photo-fluorescence

Une prise de photo dans une chambre noire a été enregistrée par le microscope à fluorescence Leica DM6000B. Cette photo nous a permis de mettre en évidence la lumière émise par BrTPP et les deux composés à différents niveaux opérationnels de grossissement (fig.25).

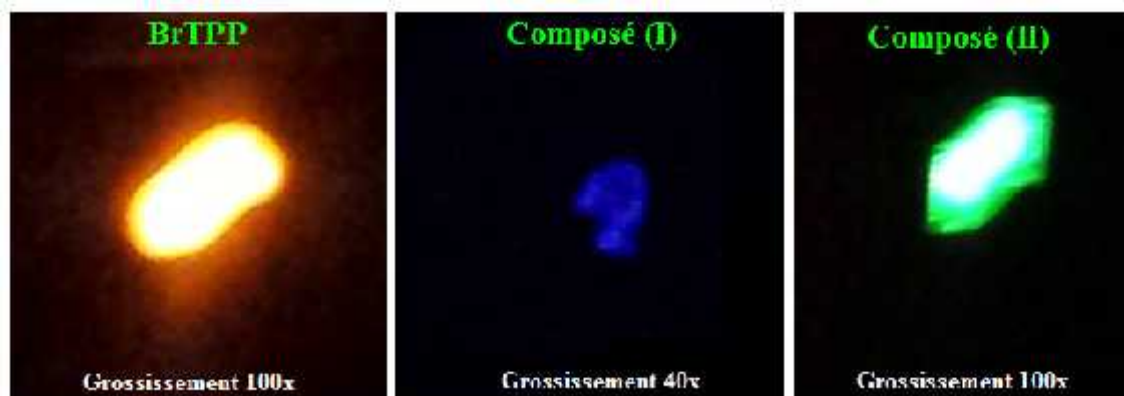


Figure.25 : Photos des fluorophores obtenus par microscope à fluorescence

Les mesures de fluorescence des deux complexes ont été effectuées en solution sur un spectrophotomètre à fluorescence, Cary Eclipse d'Agilent à température ambiante. La solution étudiée avec une concentration de 1.2×10^{-6} mol/l - 3.5×10^{-6} mol/l respectivement pour les entités CITPP et BrTPP, et une concentration de 1.5×10^{-6} mol/l pour les deux complexes, est placée dans une cuve en quartz avec un chemin optique de 1 cm. L'enregistrement des spectres d'excitation et de l'émission a été effectué avec un slit de 10 nm.

VI.2. Discussion des résultats

L'analyse de la fluorescence des entités CITPP, BrTPP et les deux composés obtenus montre :

- Une bande d'émission à 587.76-596.95-490.25-565.00nm sur la photo-excitation à 385.40-390.50-250.93 -374.14 nm (fig.26-fig.27).
- L'analyse des spectres de la fluorescence révèle que les composés (I) et (II) présentent respectivement une forte émission de la lumière bleue et vert, or que les entités CITPP et BrTPP présentent une forte émission de la lumière orange qui est attribuée à l'interaction de transfert de charge π - π^* du cycle aromatique de la matrice tetraphenylphosphonium.

- Nous concluons que la présence des ions Co^{+2} et/ou Cd^{+2} avec la matrice organique TPP a modulé les propriétés physico-chimiques tels que la longueur d'onde d'absorption/d'émission.

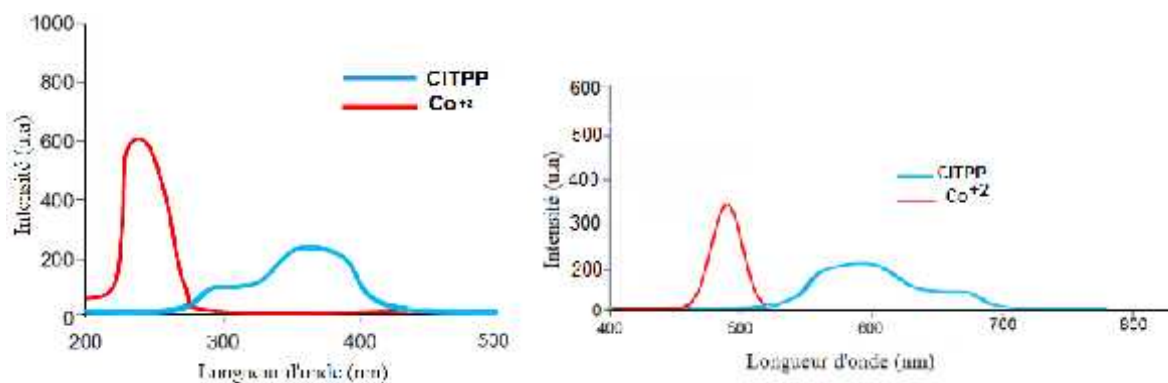


Figure .26: Spectres d'excitation et d'émission du ClTPP et le composé (I)

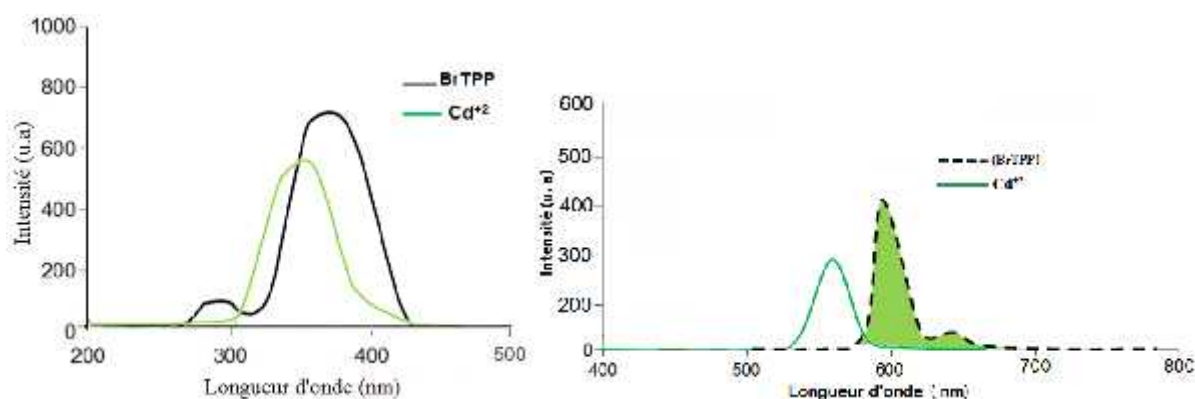


Figure .27: Spectres d'excitation et d'émission du BrTPP et le composé (II)

VI.3. Caractéristiques de la fluorescence

Le tableau.6 résume les caractéristiques de fluorescence pour les deux fluorophores étudiés.

Tableau.6 : Les caractéristiques de fluorescence

Composé	CITPP	(TPP) ₂ [CoCl ₄]	BrTPP	(TPP) ₂ [CdBr ₂ (NO ₃) ₂]
I₀ (u.a)	243	654	745	598
I (u.a)	207	374	411	305
λ_{ex}(nm)	385.40	250.93	390.50	374.14
λ_{em}(nm)	587.76	490.25	596.95	565.00
Déplacement de stockes (nm)	202.36	239.32	206.45	190.86
A	0.07	0.24	0.26	0.29
ε (M⁻¹cm⁻¹)	35000	20000	74285	193333
(E_{ex}-E_{em}) eV	1.11	2.41	1.11	1.12
φ(%)	65.5	51.2	65.1	66.1
I_F (M⁻¹cm⁻¹)	22925	10240	48359	127793

On comparant les caractéristiques de fluorescence montrées sur le tableau au-dessus des deux fluorophores obtenus, nous marquons que :

- Les deux composés présentent un rendement quantique élevé avec une très bonne efficacité en terme de brillance.
- Le composé à base de cadmium présente un rendement quantique et une intensité de fluorescence les plus élevés, il est de 66.1% avec une brillance de 127793M⁻¹cm⁻¹ par rapport au rendement du composé à base de cobalt qui est de 51.2% avec une brillance de 10240M⁻¹cm⁻¹.

$$I_F(\text{Cd}) > I_F(\text{Co})$$

VII. Conclusion

Dans cette partie nous avons décrit la synthèse de deux nouveaux composés hybrides fluorescents à base de cobalt(II) et cadmium(II) en présence dutétraphénylphosphonium comme partie organique.

Les deux structures étudiées sont formées de deux entités cationiques organiques tétraphénylphosphonium. Ces entités cationiques TPP se déploient à $c = 0$ et $\frac{1}{2}$ en double chaînes le long de l'axe \vec{a} et s'intercalent le long de l'axe \vec{c} via des chaînes anioniques $[\text{CoCl}_4]^{-2}$ pour le composé (I) et $[\text{CdBr}_2(\text{NO}_3)_2]^{-2}$ pour le composé (II) à $c = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$.

L'étude de la fluorescence a mis en évidence que le premier composé à base de cobalt présente une émission de la lumière bleue avec un rendement de 51% et que le deuxième composé à base de cadmium présente une émission de la lumière verte avec un rendement de 66,1%. Ces deux matériaux hybrides fluorescents peuvent être utilisés dans la détermination de mélanges de matières colorantes et aussi en photocatalyse.

Références

1. Rowsell. J. L. C. &Yaghi. O. M. (2005). *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 4670–4679.
2. Dong. Y. B., Zhang. Q., Liu. L.-L., Ma. J.-P., Tang. B. & Huang. R.-Q. (2007). *J. Am. Chem. Soc.* 129, 1514–1515.
3. Wu. C.-D. &Lin. W.-B. (2007). *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 1075–1078.
4. Zhao. B., Cheng. P., Dai. Y., Cheng. C., Liao. D.-Z., Yan. S.-P., Jiang. Z.-H. & Wang. G.-L. (2003). *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 934–936.
5. Neville. S. M., Halder. G. J., Chapman. K. W., Duriska. M. B., Southon. P. D., Cashion. J. D., Letard. J. F., Moubaraki. B., Murray. K. S. &Kepert. C. J. (2008). *J. Am. Chem. Soc.* 130, 2869–2876.
6. Huang. Y.-L., Huang. M.-Y., Chan. T.-H., Chang. B. C. &Lii. K. L. (2007). *Chem. Mater.* 19, 3232–3237.
7. Preis. S., Klauson. D., Gregor. A. (2013). *Journal of Environmental Management*, Volume 114. Pages 125-138
8. Podsiadła. D., Czupiński. O., Rospenk. M., Czapl. Z. (2016). *Journal of Molecular Structure*, Volume 1126. Pages 63-73
9. Babonneau. F., Baccile. N., Laurent. G., Maquet. J., Azaïs. T., Gervais. C., Bonhomme. C. (2010). *Comptes Rendus Chimie*, Volume 13, Issues 1–2. Pages 58-68
10. Sadyrbaeva. T. Zh. (2015). *Desalination*, Volume 365. Pages 167-175
11. Cao. D., Liu. Z., Li. G., Liu. G., Zhang. G. (2008). *Journal of Molecular Structure*, Volume 874, Issues 1–3. Pages 46-50
12. Kameda. T., Shimamori. S., Yoshioka. T. (2012). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 73, Issue 1. Pages 120-123
13. Maniatakou. A., Parsons. S., Karaliota. A. (2007). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 192, Issue 1. Pages 29-35
14. Bailen. P. L., Powell. A. V and Vaqueiro. P. (2008). *Acta Cryst.* E64, m574
15. Beckett. M. A., Horton. P. N., Hursthouse. M. B and Pszolla. C. (2010). *Acta Cryst.* E66, o833
16. Sari. M., Narhi. R. O and Risto. S. (2008). *Acta Cryst.* E64, m1561
17. S. M. Magnus and Bendix. J. (2011). *Acta Cryst.* E67, m227–m228
18. Ehsan. J and Sven. L. (2010). *Acta Cryst.* E66, m338
19. Zacharie. B., Wuest. J. D., Olivier. M. J. & Beauchamp. A. L. (1985). *Acta Cryst.* C41, 369–371.
20. Schlueter. J. A. & Geiser. U. (2007). *Acta Cryst.* C63, m235–m237.
21. (a) Mathey. F. (1988). *Chem. Rev.* 88, 429. (b) Bevierre. M. O., Mercier. F., Ricard. L., Mathey. F., *Angew.* (1990). *Chem. Int. Ed.* 29, 655-657. (c) Deschamps. E., Ricard. L., Mathey. F. (1991). *Heteroatom. Chem.* 2, 377-383.
22. Yu. D. E., Matsuda. M., Tajima. H., Naito. T., Inabe. T. (2011). *Dalton Trans.* 14;40(10):2283-8
23. Gurm. G. S., Danik. S. B., Shoup. T. M., Weise. S., Takahashi. K., Laferrier. S., Elmaleh. D. R., Gewirtz. H. (2012). *JACC Cardiovasc Imaging.* 5(3):285-92.
24. Deacon. G. B. (1969). *Green. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, Volume 25, Issue 2. Pages 355-364.
25. Ravichandran. K., Ramesh. P., Tamilselvan. M., Anbalagan. K. & Ponnuswamy. M. N. (2009). *Acta Cryst.* E65, m1174–m1175.
26. Huang. Q. Y., Su. M. Y and Meng. X. Y. (2015). *Acta Cryst.* C71.



Conclusion générale



Conclusion générale

Au cours de travail nous avons conçu de nouveaux complexes fluorophores. L'étude de la fluorescence en solution a bien montré que les propriétés optiques de ces molécules étaient très sensibles aux facteurs structuraux (nature du système π) mais aussi à la présence de cations métalliques.

Dans le chapitre 1, nous avons vu qu'en présence de métaux de transition tels que le nickel, cobalt, cuivre et utilisant comme matrice organique 2-(2-hydroxyethylpyridine) qui possède une partie électro acceptrice formée d'un cycle aromatique conjuguée riche en électrons et une fonction hydroxyle qui est un groupe activateur de la fluorescence, deux monomères iso-structuraux à savoir : Bis aqua bis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine-k₂N,O] cobalt (II) dichloride et Bis aqua bis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine-k₂N,O] nickel (II) dinitrate ; et un polymère poly[bis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine-k₂N,O](sulfato-k₂O,O') cuivre (II)] ont été isolés. L'analyse structurale a montré que chaque ion métallique adopte une géométrie octaédrique trans-chélatée par deux molécules de 2-(2-hydroxyethylpyridine) bidentates, la sphère de coordination est complétée par deux molécules d'eau pour le premier et le deuxième complexe et par un ion sulfate pour le polymère. Les mesures magnétiques ont montré que ce dernier présente un comportement ferromagnétique avec une constante de Curie est de 0.304 K.emu.mol⁻¹. L'analyse de fluorescence des trois complexes a montré que la complexation du ligand a déplacé l'émission vers la partie bleue du spectre visible, où le composé à base de cobalt présente une forte émission de la lumière bleue et les deux autres composés à base de cuivre et nickel présentent une forte émission de la lumière cyan, qui est attribuée à l'interaction de transfert de charge π - π^* de nature MLCT ou LMCT par rapport à celui du ligand libre qui possède une émission de la couleur orange. Les trois complexes présentent un rendement quantique élevé avec une brillance de fluorescence très importante. De ce fait, les composés étudiés peuvent être des candidats pour les matériaux luminescents de lumière bleue et cyan d'une part et être utilisé en photocatalyse d'autre part. Les calculs par la méthode TDDFT ont mis en évidence que la transition du caractère MLTC est la responsable sur l'émission de la couleur bleue pour le premier composé à base de cobalt. Cependant les transitions de nature LMTC, sont les responsables sur l'émission de la couleur cyan pour les composés à base de cuivre et nickel.

Dans le chapitre 2, nos travaux se sont également portés sur une molécule hétérocyclique plane dérivé de la pyridine la 2,2':6',2''-terpyridine. Avec ce ligand, deux complexes

(μ -2-Chloro)- μ oxalato- $K_4 O_1, O_2 : O_1', O_2'$ -(μ -1-4-dioxane)-(2,2',6',2''-terpyridine)-tetra cuivre (II) et 2':6',2''-terpyridinium tetrachloridonickel(II) chloride ont été isolés. L'étude structurale a montré que le premier composé est un tétramère dont les quatre ions métalliques sont penta coordonnés, avec une géométrie pyramidale à base carré. La structure cristalline est basée sur des interactions de type π - π et des liaisons hydrogène faibles de type C-H...Cl et C-H...O générant ainsi des files qui se déploient le long des deux axes cristallographique \vec{a} et \vec{b} et confèrent à ce matériau une structure tridimensionnelle. Le deuxième complexe est composé hybride, il présente une entité cationique triprotonée permettant d'établir des liaisons hydrogène intra et intermoléculaire. L'ion métallique Ni^{II} est dans un environnement tétraédrique quasi-régulier entouré par quatre atomes de chlore.

L'analyse de fluorescence a montré que le tétramère à base de cuivre et le composé hybride présentent une forte émission de la lumière cyan, dû à l'excitation de la transition π - π^* . Les deux complexes présentent un rendement quantique élevé plus de 50 % avec une brillance de fluorescence importante. Selon les résultats obtenus ces deux complexes peuvent être utilisés en photocatalyse comme sensibilisateurs dans les procédés de conversion photovoltaïques et comme émetteurs de lumière cyan.

Dans le chapitre 3 nous avons utilisé un halogénure de tétraphénylphosphonium (Cl/Br) comme ligand, possédant un caractère faiblement aromatique, qui favorise la délocalisation électronique dans les systèmes π avec un atome de phosphore réactif, qui offre la possibilité de moduler les propriétés physico-chimiques tels que les longueurs d'onde d'absorption/d'émission. Ce ligand nous a permis d'obtenir deux nouveaux composés hybrides fluorescents à base de cobalt (II) et cadmium (II). Les deux structures étudiées sont formées de deux entités cationiques organiques le tétraphénylphosphonium, qui se déploient à $c = 0$ et $\frac{1}{2}$ en double chaînes le long de l'axe \vec{a} et s'intercalent le long de l'axe \vec{c} via des chaînes anioniques $[CoCl_4]^{-2}$ pour le composé (I) et $[CdBr_2(NO_3)_2]^{-2}$ pour le deuxième composé à $c = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$. L'analyse de fluorescence a montré que le premier composé à base de cobalt présente une émission de la lumière bleue avec un rendement de 51%, cependant, le deuxième composé à base de cadmium présente une émission de la lumière verte avec un rendement de 66%. Ces deux matériaux hybrides fluorescents peuvent être utilisés dans la détermination de mélanges de matières colorantes et aussi en photocatalyse.

Perspectives

Vu les résultats obtenus, il serait très intéressant de poursuivre ce travail en étudiant la variation des longueurs d'onde de l'excitation et l'émission des différents complexes obtenus en fonction de la température et dans différents solvants ; et modifier les deux premiers ligands en incorporant des groupements activateurs de la fluorescence. Cela peut avoir des conséquences importantes sur la fluorescence. Utiliser également des lanthanides comme métaux vu qu'ils présentent de forte émission de la lumière et un temps de vie de luminescence longs.



Annexes

Annexe 1

[Co(hepH)₂(H₂O)₂.Cl₂]

Positions atomiques et facteurs d'agitation isotropes (Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
Co1	0.50000	0.50000	0.00000	0.02290 (10)
O1	0.41357 (11)	0.27513 (16)	0.00777 (7)	0.0360 (4)
O1W	0.62402 (10)	0.39039 (16)	0.05822 (8)	0.0360 (4)
N1	0.43197 (11)	0.57142 (18)	0.11153 (8)	0.0272 (4)
C1	0.35447 (17)	0.2261 (3)	0.07500 (12)	0.0476 (7)
C2	0.40794 (17)	0.2792 (2)	0.15026 (11)	0.0413 (6)
C3	0.40051 (14)	0.4625 (2)	0.16765 (10)	0.0288 (5)
C4	0.36041 (17)	0.5176 (2)	0.23920 (11)	0.0367 (6)
C5	0.35342 (16)	0.6852 (3)	0.25479 (11)	0.0417 (6)
C6	0.38502 (15)	0.7962 (2)	0.19758 (12)	0.0404 (6)
C7	0.42246 (14)	0.7350 (2)	0.12727 (11)	0.0331 (6)
Cl	0.34635 (4)	0.01817 (5)	0.40317 (3)	0.0402 (2)
H1	0.3978 (18)	0.211 (3)	-0.0294 (11)	0.0540*
H1A	0.34570	0.10570	0.07490	0.0570*
H1B	0.28620	0.27680	0.07240	0.0570*
H1W	0.6327 (17)	0.2761 (13)	0.0664 (13)	0.0540*
H2A	0.48060	0.24860	0.14680	0.0500*
H2B	0.37800	0.21780	0.19420	0.0500*
H2W	0.6813 (12)	0.436 (2)	0.0664 (14)	0.0540*
H4	0.33820	0.44050	0.27680	0.0440*
H5	0.32780	0.72310	0.30310	0.0500*
H6	0.38110	0.91080	0.20640	0.0490*
H7	0.44230	0.81090	0.08840	0.0400*

Facteurs d'agitation anisotropes (Å²)

	<i>U</i> ¹¹	<i>U</i> ²²	<i>U</i> ³³	<i>U</i> ¹²	<i>U</i> ¹³	<i>U</i> ²³
Co1	0.0221 (2)	0.0221 (2)	0.0245 (2)	0.00020 (10)	0.00170 (10)	0.00090 (10)
O1	0.0429 (8)	0.0315 (7)	0.0337 (7)	-0.0128 (6)	0.0066 (6)	-0.0041 (5)
O1W	0.0293 (7)	0.0295 (7)	0.0491 (8)	0.0000 (5)	-0.0083 (6)	0.0071 (6)
N1	0.0259 (7)	0.0276 (7)	0.0280 (7)	0.0020 (6)	0.0025 (6)	-0.0007 (6)
C1	0.0534 (13)	0.0401 (11)	0.0492 (12)	-0.0200 (10)	0.0219 (10)	-0.0088 (9)
C2	0.0564 (13)	0.0310 (10)	0.0365 (10)	-0.0006 (9)	0.0159 (9)	0.0067 (8)
C3	0.0263 (9)	0.0336 (9)	0.0266 (9)	-0.0003 (7)	0.0004 (7)	0.0003 (7)
C4	0.0353 (11)	0.0479 (12)	0.0270 (9)	-0.0029 (8)	0.0034 (8)	-0.0003 (8)
C5	0.0381 (11)	0.0547 (12)	0.0324 (10)	0.0017 (10)	0.0038 (8)	-0.0152 (9)
C6	0.0395 (11)	0.0354 (10)	0.0463 (11)	0.0033 (9)	0.0010 (9)	-0.0134 (9)
C7	0.0306 (10)	0.0297 (9)	0.0389 (10)	0.0004 (7)	0.0022 (8)	-0.0013 (7)
Cl	0.0376 (3)	0.0269 (2)	0.0561 (3)	-0.0017 (2)	-0.0020 (2)	0.0015 (2)

Distances interatomiques (Å) et Angles de liaison (°)

Co1—O1	2.1210 (13)	C2—C3	1.499 (2)
Co1—O1W	2.0715 (13)	C3—C4	1.386 (3)
Co1—N1	2.1537 (14)	C4—C5	1.370 (3)
Co1—O1i	2.1210 (13)	C5—C6	1.374 (3)
Co1—O1Wi	2.0715 (13)	C6—C7	1.371 (3)
Co1—N1i	2.1537 (14)	C1—H1A	0.9704
O1—C1	1.422 (2)	C1—H1B	0.9701
O1—H1	0.84 (2)	C2—H2A	0.9699
O1W—H2W	0.835 (16)	C2—H2B	0.9697
O1W—H1W	0.932 (11)	C4—H4	0.9303
N1—C3	1.350 (2)	C5—H5	0.9305
N1—C7	1.342 (2)	C6—H6	0.9307
C1—C2	1.506 (3)	C7—H7	0.9300
O1—Co1—O1W	90.95 (5)	N1—C3—C4	121.20 (15)
O1—Co1—N1	87.56 (5)	C2—C3—C4	120.39 (15)
O1—Co1—O1i	180.00	N1—C3—C2	118.40 (15)
O1—Co1—O1Wi	89.05 (5)	C3—C4—C5	120.24 (17)
O1—Co1—N1i	92.44 (5)	C4—C5—C6	118.61 (18)
O1W—Co1—N1	90.70 (5)	C5—C6—C7	118.77 (16)
O1i—Co1—O1W	89.05 (5)	N1—C7—C6	123.51 (16)
O1W—Co1—O1Wi	180.00	O1—C1—H1A	109.58
O1W—Co1—N1i	89.30 (5)	O1—C1—H1B	109.54
O1i—Co1—N1	92.44 (5)	C2—C1—H1A	109.58
O1Wi—Co1—N1	89.30 (5)	C2—C1—H1B	109.59
N1—Co1—N1i	180.00	H1A—C1—H1B	108.04
O1i—Co1—O1Wi	90.95 (5)	C1—C2—H2A	108.66
O1i—Co1—N1i	87.56 (5)	C1—C2—H2B	108.64
O1Wi—Co1—N1i	90.70 (5)	C3—C2—H2A	108.70
Co1—O1—C1	124.41 (12)	C3—C2—H2B	108.72
C1—O1—H1	107.4 (15)	H2A—C2—H2B	107.60
Co1—O1—H1	127.1 (15)	C3—C4—H4	119.87
H1W—O1W—H2W	107.4 (17)	C5—C4—H4	119.89
Co1—O1W—H2W	125.1 (12)	C4—C5—H5	120.72
Co1—O1W—H1W	125.4 (13)	C6—C5—H5	120.67
C3—N1—C7	117.65 (14)	C5—C6—H6	120.60
Co1—N1—C7	117.99 (11)	C7—C6—H6	120.63
Co1—N1—C3	124.34 (11)	N1—C7—H7	118.22
O1—C1—C2	110.47 (17)	C6—C7—H7	118.27
C1—C2—C3	114.33 (16)		
Code de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z$.			

Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement de la structure

1-Données cristallographiques

Tableau 1	$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	$Z = 4$
	$M_r = 412.17$	$F000 = 852$
	Orthorhombique, $Pbcn$	$\mu = 1.312 \text{ mm}^{-1}$
	$a = 12.8911 (3) \text{ \AA}$	$D_x = 1.81 \text{ g/cm}^3$
	$b = 8.0049 (2) \text{ \AA}$	Radiation $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
	$c = 16.8757 (4) \text{ \AA}$	Maille à partir de 1536 réflexions
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$T = 293\text{K}$
$V = 1741.44 (7) \text{ \AA}^3$	Prisme, rose ; $(0.3 \times 0.2 \times 0.2) \text{ mm}^3$	

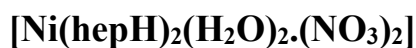
2-Conditions d'enregistrement

Tableau 2	Diffractomètre Bruker APEXII	9407 réflexions mesurées
	Monochromateur : graphite	1535 réflexions indépendantes
	$\omega/2\theta$	1419 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
	$R_{\text{int}} = 0.015$	$h = -14 \rightarrow 15$
	$\theta_{\text{max}} = 25.05^\circ$	$k = -9 \rightarrow 9$
	$\theta_{\text{min}} = 3.85^\circ$	$l = -19 \rightarrow 20$

3- Affinement de la structure

Tableau 3	Affinement en F^2	115 paramètres
	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.020$	$w = 1 / [\sigma^2(F_0^2) + (0.0293P)^2 + 0.7255P]$ $P = (F_0^2 + 2F_0^2) / 3$
	$wR(F^2) = 0.056$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
	$S = 1.04$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.21 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
	1535 réflexions	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.22 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Annexe 2



Positions atomiques et facteurs d'agitation isotropes (Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
Ni1	0.50000	0.50000	0.00000	0.0101 (1)
O1	0.63634 (10)	0.77860 (8)	0.07535 (8)	0.0155 (1)
O1W	0.23869 (10)	0.50248 (9)	0.01157 (8)	0.0152 (2)
N1	0.63502 (11)	0.50878 (9)	0.26296 (9)	0.0125 (2)
C2	0.73872 (15)	0.89403 (12)	0.24992 (12)	0.0191 (2)
C3	0.63640 (15)	0.80619 (12)	0.35163 (11)	0.0168 (2)
C4	0.67849 (12)	0.64590 (11)	0.39426 (10)	0.0130 (2)
C5	0.76129 (14)	0.64170 (12)	0.56585 (11)	0.0170 (2)
C6	0.79738 (15)	0.49296 (13)	0.60462 (11)	0.0188 (2)
C7	0.75565 (14)	0.35337 (13)	0.47078 (11)	0.0179 (2)
C8	0.67743 (13)	0.36781 (11)	0.30331 (11)	0.0148 (2)
O2	0.22799 (14)	1.06805 (10)	0.13198 (11)	0.0259 (2)
O3	0.11155 (12)	0.81780 (10)	0.19105 (10)	0.0218 (2)
O4	0.18593 (13)	0.81748 (10)	-0.02232 (10)	0.0240 (2)
N2	0.17518 (11)	0.90078 (10)	0.10014 (10)	0.0149 (2)
H1	0.68750	0.83250	0.02120	0.0500*
H1W	0.211 (2)	0.5917 (15)	-0.003 (2)	0.0230*
H2A	0.73130	1.00990	0.24860	0.0230*
H2B	0.88300	0.91460	0.30520	0.0230*
H2W	0.1182 (17)	0.4011 (14)	-0.0574 (18)	0.0230*
H3A	0.48850	0.76770	0.28490	0.0200*
H3B	0.68430	0.89570	0.45890	0.0200*
H5	0.79220	0.73830	0.65400	0.0200*
H6	0.84860	0.48680	0.71820	0.0230*
H7	0.77960	0.25250	0.49300	0.0220*
H8	0.65300	0.27560	0.21440	0.0180*

Facteurs d'agitation anisotropes (Å²)

	<i>U</i> ¹¹	<i>U</i> ²²	<i>U</i> ³³	<i>U</i> ¹²	<i>U</i> ¹³	<i>U</i> ²³
Ni1	0.0132 (1)	0.0086 (1)	0.0085 (1)	0.0045 (1)	0.0052 (1)	0.0025 (1)
O1	0.0217 (3)	0.0099 (2)	0.0127 (2)	0.0034 (2)	0.0088 (2)	0.0026 (2)
O1W	0.0160 (3)	0.0134 (3)	0.0172 (3)	0.0064 (2)	0.0086 (2)	0.0041 (2)
N1	0.0156 (3)	0.0116 (3)	0.0110 (3)	0.0061 (2)	0.0065 (2)	0.0034 (2)
C2	0.0264 (4)	0.0103 (3)	0.0150 (3)	0.0031 (3)	0.0091 (3)	0.0009 (3)
C3	0.0239 (4)	0.0142 (3)	0.0146 (3)	0.0097 (3)	0.0100 (3)	0.0029 (3)
C4	0.0147 (3)	0.0135 (3)	0.0103 (3)	0.0053 (3)	0.0061 (2)	0.0022 (2)
C5	0.0193 (3)	0.0196 (4)	0.0098 (3)	0.0072 (3)	0.0061 (3)	0.0023 (3)
C6	0.0208 (4)	0.0234 (4)	0.0116 (3)	0.0090 (3)	0.0067 (3)	0.0068 (3)
C7	0.0217 (4)	0.0193 (4)	0.0144 (3)	0.0104 (3)	0.0075 (3)	0.0084 (3)
C8	0.0192 (3)	0.0140 (3)	0.0125 (3)	0.0083 (3)	0.0072 (3)	0.0051 (3)
O2	0.0402 (4)	0.0117 (3)	0.0287 (4)	0.0060 (3)	0.0233 (3)	0.0036 (2)
O3	0.0253 (3)	0.0197 (3)	0.0209 (3)	0.0052 (3)	0.0139 (3)	0.0090 (2)
O4	0.0393 (4)	0.0196 (3)	0.0240 (3)	0.0169 (3)	0.0209 (3)	0.0073 (3)
N2	0.0150 (3)	0.0137 (3)	0.0155 (3)	0.0054 (2)	0.0073 (2)	0.0041 (2)

Distances interatomiques (Å) et Angles de liaison (°)

Ni1—O1	2.0621 (15)	C2—C3	1.5192 (18)
Ni1—O1W	2.0833 (16)	C3—C4	1.5061 (17)
Ni1—N1	2.1022 (15)	C4—C5	1.3932 (15)
Ni1—O1i	2.0621 (15)	C5—C6	1.3866 (17)
Ni1—O1Wi	2.0833 (16)	C6—C7	1.3893 (16)
Ni1—N1i	2.1022 (15)	C7—C8	1.3870 (15)
O1—C2	1.4370 (15)	C2—H2A	0.9700
O1—H1	0.8200	C2—H2B	0.9700
O1W—H2W	0.920 (13)	C3—H3B	0.9700
O1W—H1W	0.836 (14)	C3—H3A	0.9700
O2—N2	1.2526 (14)	C5—H5	0.9300
O3—N2	1.2558 (14)	C6—H6	0.9300
O4—N2	1.2541 (15)	C7—H7	0.9300
N1—C4	1.3565 (14)	C8—H8	0.9300
N1—C8	1.3485 (15)		
O1—Ni1—O1W	90.76 (3)	O1—C2—C3	109.71 (8)
O1—Ni1—N1	88.68 (3)	C2—C3—C4	113.90 (10)
O1—Ni1—O1i	180.00	C3—C4—C5	119.79 (8)
O1—Ni1—O1Wi	89.24 (3)	N1—C4—C5	121.63 (8)
O1—Ni1—N1i	91.32 (3)	N1—C4—C3	118.58 (7)
O1W—Ni1—N1	90.03 (3)	C4—C5—C6	119.72 (8)
O1i—Ni1—O1W	89.24 (3)	C5—C6—C7	118.79 (8)
O1W—Ni1—O1Wi	180.00	C6—C7—C8	118.54 (9)
O1W—Ni1—N1i	89.97 (3)	N1—C8—C7	123.29 (9)
O1i—Ni1—N1	91.32 (3)	O1—C2—H2A	110.00
O1Wi—Ni1—N1	89.97 (3)	O1—C2—H2B	110.00
N1—Ni1—N1i	180.00	C3—C2—H2A	110.00
O1i—Ni1—O1Wi	90.76 (3)	H2A—C2—H2B	108.00
O1i—Ni1—N1i	88.68 (3)	C3—C2—H2B	110.00
O1Wi—Ni1—N1i	90.03 (3)	C4—C3—H3A	109.00
Ni1—O1—C2	125.82 (5)	C2—C3—H3B	109.00
C2—O1—H1	108.00	C2—C3—H3A	109.00
Ni1—O1—H1	120.00	C4—C3—H3B	109.00
H1W—O1W—H2W	106.8 (14)	H3A—C3—H3B	108.00
Ni1—O1W—H2W	115.7 (9)	C4—C5—H5	120.00
Ni1—O1W—H1W	118.2 (11)	C6—C5—H5	120.00
C4—N1—C8	117.97 (7)	C7—C6—H6	121.00
Ni1—N1—C8	117.98 (6)	C5—C6—H6	121.00
Ni1—N1—C4	124.04 (6)	C6—C7—H7	121.00
O2—N2—O3	119.68 (9)	C8—C7—H7	121.00
O2—N2—O4	119.79 (9)	N1—C8—H8	118.00
O3—N2—O4	120.53 (8)	C7—C8—H8	118.00

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

Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement de la structure

1-Données cristallographiques

Tableau 1	$[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_9\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{NO}_3)_2$	$Z = 2$
	$M_r = 232.53$	$F000 = 242$
	Triclinique, P	$\mu = 1.11 \text{ mm}^{-1}$
	$a = 7.782 (5) \text{ \AA}$	$D_x = 1.664 \text{ g/cm}^{-3}$
	$b = 8.185 (5) \text{ \AA}$	Radiation $K\alpha \text{ Mo}$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
	$c = 8.811 (5) \text{ \AA}$	Maille à partir de 11487 réflexions
	$\alpha = 96.785 (5)^\circ$, $\beta = 113.856 (5)^\circ$, $\gamma = 109.140$	$T = 293\text{K}$
$V = 464.0 (5) \text{ \AA}^3$	block, vert ; $(0.18 \times 0.11 \times 0.08) \text{ mm}^3$	

2-Conditions d'enregistrement

Tableau 2	Diffractomètre Bruker APEXII	11487 réflexions mesurées
	Monochromateur : graphite	2926 réflexions indépendantes
	$\omega/2\theta$	2552 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
	$R_{\text{int}} = 0.019$	$h = -11 \rightarrow 11$
	$\theta_{\text{max}} = 31^\circ$	$k = -11 \rightarrow 11$
	$\theta_{\text{min}} = 3^\circ$	$l = -12 \rightarrow 11$

3- Affinement de la structure

Tableau 3	Affinement en F^2	139 paramètres
	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.019$	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0335P)^2 + 0.1260P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
	$wR(F^2) = 0.057$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
	$S = 1.07$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.51 \text{ e\AA}^{-3}$
	2925 réflexions	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.38 \text{ e\AA}^{-3}$

Annexe 3



Positions atomiques et facteurs d'agitation isotropes (Å²)

	x	y	Z	Uiso*/Ueq
Cu1	0.5	1	1	0.00745 (9)
Cu2	0	0.5	0.5	0.00656 (9)
S1	0.15279 (5)	0.83062 (5)	0.76370 (3)	0.00803 (11)
O4	0.04926 (16)	0.76524 (17)	0.85407 (11)	0.0127 (3)
O6	0.16330 (16)	0.68401 (16)	0.68391 (11)	0.0118 (3)
O5	0.05730 (17)	0.89630 (16)	0.69505 (10)	0.0119 (3)
O3	0.33641 (16)	0.97915 (16)	0.82215 (10)	0.0118 (3)
O1	0.73630 (17)	1.06187 (17)	0.94691 (11)	0.0104 (3)
O2	-0.06734 (16)	0.69121 (16)	0.48497 (11)	0.0099 (3)
N2	0.22872 (19)	0.63149 (19)	0.44591 (12)	0.0083 (3)
C13	0.5499 (2)	0.7486 (2)	0.47731 (15)	0.0117 (4)
H13	0.6527	0.7552	0.516	0.014*
C7	0.3021 (2)	0.6290 (2)	1.00838 (15)	0.0118 (4)
H7	0.2664	0.6819	1.07	0.014*
N1	0.41587 (19)	0.73467 (19)	0.95077 (12)	0.0090 (3)
C1	0.7750 (2)	0.9282 (2)	0.88504 (16)	0.0123 (4)
H1A	0.8179	0.8832	0.9401	0.015*
H1B	0.8691	0.98	0.8417	0.015*
C4	0.4093 (2)	0.4757 (2)	0.83189 (16)	0.0138 (4)
H4	0.4487	0.4255	0.7712	0.017*
C11	0.4069 (2)	0.8293 (2)	0.34083 (15)	0.0110 (3)
H11	0.4133	0.8913	0.2861	0.013*
C10	0.2406 (2)	0.7236 (2)	0.36702 (14)	0.0093 (3)
C14	0.3810 (2)	0.6453 (2)	0.49954 (15)	0.0101 (3)
H14	0.3722	0.5825	0.5541	0.012*
C2	0.6035 (2)	0.7764 (2)	0.80153 (15)	0.0133 (4)
H2A	0.5461	0.8263	0.76	0.016*
H2B	0.6356	0.7047	0.7441	0.016*
C5	0.2909 (2)	0.3676 (2)	0.89011 (16)	0.0154 (4)
H5	0.2491	0.2452	0.8691	0.018*
C8	-0.0084 (2)	0.7930 (2)	0.40243 (15)	0.0109 (3)
H8A	0.0834	0.9153	0.4438	0.013*
H8B	-0.1103	0.7956	0.3628	0.013*
C6	0.2357 (2)	0.4469 (2)	0.98104 (16)	0.0141 (4)
H6	0.1559	0.3787	1.0224	0.017*
C12	0.5629 (2)	0.8424 (2)	0.39593 (15)	0.0118 (4)
H12	0.6747	0.9129	0.3788	0.014*
C3	0.4701 (2)	0.6577 (2)	0.86250 (15)	0.0105 (3)
C9	0.0693 (2)	0.7115 (2)	0.31250 (15)	0.0104 (3)
H9A	-0.02	0.5867	0.275	0.012*
H9B	0.0941	0.7733	0.2526	0.012*
H1	0.810 (4)	1.120 (4)	1.007 (2)	0.031 (7)
H2	-0.030 (4)	0.761 (4)	0.553 (3)	0.033 (7)

Facteurs d'agitation anisotropes (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.00851 (16)	0.00620 (15)	0.00860 (16)	0.00423 (12)	0.00362 (11)	0.00195 (11)
Cu2	0.00558 (15)	0.00723 (15)	0.00808 (15)	0.00339 (12)	0.00253 (11)	0.00357 (11)
S1	0.0086 (2)	0.0081 (2)	0.0074 (2)	0.00412 (17)	0.00238 (15)	0.00214 (16)
O4	0.0101 (6)	0.0160 (6)	0.0112 (6)	0.0047 (5)	0.0041 (5)	0.0058 (5)
O6	0.0143 (6)	0.0109 (6)	0.0112 (6)	0.0080 (5)	0.0020 (5)	0.0009 (5)
O5	0.0160 (6)	0.0130 (6)	0.0101 (6)	0.0098 (5)	0.0023 (5)	0.0033 (5)
O3	0.0105 (6)	0.0100 (6)	0.0107 (6)	0.0018 (5)	0.0018 (5)	0.0030 (5)
O1	0.0106 (6)	0.0114 (6)	0.0096 (6)	0.0064 (5)	0.0020 (5)	0.0015 (5)
O2	0.0107 (6)	0.0097 (6)	0.0088 (6)	0.0047 (5)	0.0025 (5)	0.0028 (5)
N2	0.0090 (7)	0.0078 (7)	0.0079 (7)	0.0045 (6)	0.0016 (5)	0.0009 (5)
C13	0.0090 (8)	0.0126 (9)	0.0127 (8)	0.0060 (7)	0.0013 (7)	0.0011 (7)
C7	0.0115 (8)	0.0138 (9)	0.0110 (8)	0.0071 (7)	0.0008 (7)	0.0037 (7)
N1	0.0094 (7)	0.0095 (7)	0.0086 (7)	0.0053 (6)	0.0004 (5)	0.0023 (6)
C1	0.0143 (9)	0.0138 (9)	0.0144 (9)	0.0102 (7)	0.0078 (7)	0.0052 (7)
C4	0.0148 (9)	0.0137 (9)	0.0123 (9)	0.0094 (8)	-0.0023 (7)	-0.0015 (7)
C11	0.0145 (9)	0.0092 (8)	0.0093 (8)	0.0054 (7)	0.0050 (7)	0.0031 (6)
C10	0.0115 (8)	0.0090 (8)	0.0074 (8)	0.0054 (7)	0.0030 (6)	0.0013 (6)
C14	0.0120 (9)	0.0097 (8)	0.0097 (8)	0.0063 (7)	0.0022 (7)	0.0026 (6)
C2	0.0183 (9)	0.0150 (9)	0.0103 (8)	0.0114 (8)	0.0050 (7)	0.0026 (7)
C5	0.0154 (9)	0.0086 (8)	0.0184 (9)	0.0053 (7)	-0.0056 (7)	0.0013 (7)
C8	0.0115 (8)	0.0099 (8)	0.0128 (8)	0.0057 (7)	0.0018 (7)	0.0051 (7)
C6	0.0114 (9)	0.0122 (9)	0.0170 (9)	0.0040 (7)	-0.0010 (7)	0.0066 (7)
C12	0.0101 (8)	0.0094 (8)	0.0139 (9)	0.0034 (7)	0.0062 (7)	0.0019 (7)
C3	0.0110 (8)	0.0130 (9)	0.0081 (8)	0.0077 (7)	-0.0016 (7)	0.0012 (7)
C9	0.0110 (8)	0.0110 (8)	0.0096 (8)	0.0048 (7)	0.0023 (6)	0.0053 (7)

Distances interatomiques (Å) et Angles de liaison (°)

Cu1—O1	2.0126 (16)	Cu2—N2ii	1.9878 (17)
Cu1—O3	2.3789 (12)	S1—O3	1.4745 (14)
Cu1—N1	2.0250 (15)	S1—O4	1.4869 (14)
Cu1—O1i	2.0126 (16)	S1—O5	1.4911 (15)
Cu1—O3i	2.3789 (12)	S1—O6	1.4709 (14)
Cu1—N1i	2.0250 (15)	O1—C1	1.434 (2)
Cu2—O2	2.0552 (14)	O2—C8	1.439 (2)
Cu2—O6	2.2982 (13)	N1—C3	1.353 (2)
Cu2—N2	1.9878 (17)	N1—C7	1.347 (2)
Cu2—O2ii	2.0552 (14)	N2—C10	1.354 (2)
Cu2—O6ii	2.2982 (13)	N2—C14	1.343 (3)
O1—Cu1—O3	96.60 (5)	O2ii—Cu2—O6ii	87.12 (5)
O1—Cu1—N1	92.39 (6)	O2ii—Cu2—N2ii	89.70 (6)
O1—Cu1—O1i	180.00	O6ii—Cu2—N2ii	85.40 (5)
O1—Cu1—O3i	83.40 (5)	O3—S1—O4	109.08 (7)
O1—Cu1—N1i	87.61 (6)	O3—S1—O5	109.39 (8)
O3—Cu1—N1	92.30 (5)	O3—S1—O6	110.38 (8)
O1i—Cu1—O3	83.40 (5)	O4—S1—O5	108.88 (8)
O3—Cu1—O3i	180.00	O4—S1—O6	110.06 (8)
O3—Cu1—N1i	87.70 (5)	O5—S1—O6	109.02 (7)
O1i—Cu1—N1	87.61 (6)	Cu1—O1—C1	122.58 (11)
O3i—Cu1—N1	87.70 (5)	Cu2—O2—C8	123.17 (11)
N1—Cu1—N1i	180.00	Cu1—O3—S1	124.11 (7)

O1i—Cu1—O3i	96.60 (5)	Cu2—O6—S1	131.71 (9)
O1i—Cu1—N1i	92.39 (6)	Cu1—N1—C3	122.87 (12)
O3i—Cu1—N1i	92.30 (5)	Cu1—N1—C7	119.14 (12)
O2—Cu2—O6	87.12 (5)	C3—N1—C7	117.98 (15)
O2—Cu2—N2	89.70 (6)	Cu2—N2—C10	122.54 (14)
O2—Cu2—O2ii	180.00	Cu2—N2—C14	118.14 (12)
O2—Cu2—O6ii	92.88 (5)	C10—N2—C14	118.90 (16)
O2—Cu2—N2ii	90.30 (6)	O1—C1—C2	108.98 (15)
O6—Cu2—N2	85.40 (5)	N1—C3—C2	118.14 (15)
O2ii—Cu2—O6	92.88 (5)	N1—C3—C4	120.92 (16)
O6—Cu2—O6ii	180.00	N1—C7—C6	123.65 (17)
O6—Cu2—N2ii	94.60 (5)	O2—C8—C9	110.86 (14)
O2ii—Cu2—N2	90.30 (6)	N2—C10—C9	117.57 (16)
O6ii—Cu2—N2	94.60 (5)	N2—C10—C11	120.76 (17)
N2—Cu2—N2ii	180.00	N2—C14—C13	122.89 (16)

Codes de symétrie: (i) $-x+1, -y, -z$; (ii) $-x+2, -y+1, -z+1$.

Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement de la structure

1-Données cristallographiques

Tableau 1	$C_{14}H_{18}CuN_2O_6S$	$Z = 2$
	$M_r = 405.92$	$F_{000} = 418$
	Triclinique, P	$\mu = 1.62 \text{ mm}^{-1}$
	$a = 8.5060 (2) \text{ \AA}$	$D_x = 1.78 \text{ g/cm}^3$
	$b = 8.8174 (3) \text{ \AA}$	Radiation $K\alpha \text{ Mo}$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
	$c = 11.9537 (4) \text{ \AA}$	Maille à partir de 6692 réflexions
	$\alpha = 102.771 (2)^\circ$, $\beta = 94.061 (2)^\circ$, $\gamma = 117.823 (2)^\circ$	$T = 293 \text{ K}$
$V = 757.38 (4) \text{ \AA}^3$	aiguille, vert ; $(0.4 \times 0.2 \times 0.2) \text{ mm}^3$	

2-Conditions d'enregistrement

Tableau 2	Diffractomètre Bruker APEXII	6692 réflexions mesurées
	Monochromateur : graphite	2674 réflexions indépendantes
	$\omega/2\theta$	2552 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
	$R_{\text{int}} = 0.009$	$h = -10 \rightarrow 10$
	$\theta_{\text{max}} = 25.01^\circ$	$k = -10 \rightarrow 10$
	$\theta_{\text{min}} = 1.78^\circ$	$l = -14 \rightarrow 14$

3-Affinement de la structure

Tableau 3	Affinement en F^2	228 paramètres
	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.019$	$w = 1 / [\sigma^2(F_0^2) + (0.0336P)^2 + 0.6039P]$ $P = (F_0^2 + 2F_0^2)/3$
	$wR(F^2) = 0.059$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
	$S = 1.09$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.43 \text{ e\AA}^{-3}$
	2674 réflexions	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.43 \text{ e\AA}^{-3}$

Annexe 4

(μ₂-Chloro)- μ oxalato- K₄ O₁,O₂ :O₁' , O₂'-(μ₁-1-4Dioxane)-(2,2',6',2''-terpyridine)-tetra cuivre (II)

Positions atomiques et facteurs d'agitation isotropes (Å²)

	x	y	z	Uiso*/Ueq
Cu2	0.14054 (6)	0.49653 (3)	0.59723 (5)	0.01777 (15)
Cu3	0.34887 (6)	0.39532 (3)	0.66172 (5)	0.01777 (15)
Cu1	0.61380 (6)	0.35497 (4)	0.84608 (5)	0.02069 (16)
Cu4	0.34486 (7)	0.24124 (4)	0.37986 (5)	0.02285 (17)
Cl3	0.34273 (11)	0.50849 (7)	0.66720 (10)	0.0190 (3)
Cl2	0.13596 (11)	0.38603 (7)	0.61902 (10)	0.0209 (3)
Cl6	0.33013 (12)	0.12884 (7)	0.37038 (10)	0.0227 (3)
Cl4	0.38865 (12)	0.37658 (7)	0.81488 (10)	0.0232 (3)
Cl1	0.61637 (12)	0.24476 (7)	0.82182 (11)	0.0251 (3)
Cl5	0.35465 (16)	0.26127 (9)	0.23630 (12)	0.0335 (4)
O5	0.5419 (4)	0.2409 (3)	0.4574 (4)	0.0382 (12)
O2	0.3475 (4)	0.2317 (2)	0.5128 (3)	0.0220 (9)
N4	0.1259 (4)	0.5305 (3)	0.7204 (4)	0.0206 (10)
O4	0.3498 (4)	0.4055 (2)	0.5306 (3)	0.0215 (8)
O1	0.3498 (4)	0.3400 (2)	0.4091 (3)	0.0236 (9)
O3	0.3550 (4)	0.2978 (2)	0.6352 (3)	0.0204 (8)
N5	0.1215 (4)	0.5917 (2)	0.5690 (3)	0.0172 (9)
N2	0.6160 (4)	0.4510 (3)	0.8701 (3)	0.0191 (9)
O6	0.6716 (5)	0.1366 (3)	0.4364 (4)	0.0470 (15)
C29	0.1331 (5)	0.4459 (4)	0.3164 (5)	0.0272 (13)
H29	0.1352	0.4077	0.2814	0.033*
N1	0.6225 (4)	0.3540 (3)	0.9833 (4)	0.0213 (10)
N6	0.1299 (4)	0.4951 (3)	0.4597 (4)	0.0206 (10)
N3	0.6042 (4)	0.3906 (3)	0.7174 (4)	0.0206 (10)
C20	0.1166 (5)	0.5980 (3)	0.7241 (4)	0.0200 (11)
C3	0.6266 (5)	0.3666 (4)	1.1669 (5)	0.0286 (14)
H3	0.6274	0.3706	1.2288	0.034*
C25	0.1230 (4)	0.6133 (3)	0.4850 (4)	0.0174 (10)
C8	0.6335 (5)	0.5847 (3)	0.9063 (5)	0.0275 (13)
H8	0.64	0.6304	0.9193	0.033*
C19	0.1087 (5)	0.6311 (3)	0.8032 (4)	0.0245 (12)
H19	0.1005	0.6774	0.804	0.029*
C22	0.1127 (5)	0.7020 (3)	0.6232 (5)	0.0257 (13)
H22	0.1068	0.7316	0.6693	0.031*
C21	0.1167 (4)	0.6334 (3)	0.6382 (4)	0.0213 (11)
C13	0.6077 (5)	0.4539 (4)	0.5542 (5)	0.0257 (13)
H13	0.6096	0.4745	0.4992	0.031*
C27	0.1269 (5)	0.5660 (3)	0.3303 (4)	0.0232 (12)
H27	0.1248	0.6087	0.3048	0.028*
C32	0.3505 (4)	0.2877 (3)	0.5524 (4)	0.0183 (10)
C26	0.1267 (4)	0.5575 (3)	0.4217 (4)	0.0191 (11)
C31	0.3497 (5)	0.3495 (3)	0.4912 (4)	0.0198 (11)
C24	0.1204 (5)	0.6820 (3)	0.4669 (5)	0.0252 (12)
H24	0.1206	0.6983	0.409	0.03*
C9	0.6239 (5)	0.5630 (3)	0.8171 (5)	0.0232 (12)

H9	0.6224	0.5931	0.7694	0.028*
C15	0.6039 (5)	0.3542 (3)	0.6428 (4)	0.0236 (12)
H15	0.6037	0.3077	0.6467	0.028*
C5	0.6246 (5)	0.4163 (3)	1.0216 (4)	0.0206 (11)
C12	0.6087 (5)	0.4916 (3)	0.6314 (5)	0.0231 (12)
H12	0.6093	0.5383	0.6288	0.028*
C6	0.6234 (5)	0.4722 (3)	0.9558 (4)	0.0209 (11)
C23	0.1177 (6)	0.7253 (3)	0.5390 (5)	0.0305 (14)
H23	0.1193	0.7713	0.5295	0.037*
C4	0.6256 (5)	0.4243 (3)	1.1132 (4)	0.0236 (12)
H4	0.6257	0.4668	1.1386	0.028*
C17	0.1243 (5)	0.5230 (3)	0.8774 (5)	0.0250 (12)
H17	0.1273	0.4967	0.9292	0.03*
C14	0.6039 (5)	0.3844 (4)	0.5601 (5)	0.0277 (13)
H14	0.6013	0.3581	0.5082	0.033*
C7	0.6338 (5)	0.5397 (3)	0.9780 (5)	0.0257 (13)
H7	0.6408	0.5546	1.0382	0.031*
C10	0.6163 (5)	0.4934 (3)	0.8015 (4)	0.0198 (11)
C28	0.1302 (5)	0.5096 (4)	0.2780 (5)	0.0275 (13)
H28	0.1305	0.5142	0.2164	0.033*
C18	0.1134 (5)	0.5922 (3)	0.8802 (5)	0.0270 (13)
H18	0.1093	0.6125	0.9347	0.032*
C11	0.6089 (5)	0.4589 (3)	0.7127 (4)	0.0206 (11)
C16	0.1308 (5)	0.4941 (3)	0.7947 (4)	0.0232 (12)
H16	0.1388	0.4479	0.792	0.028*
C2	0.6263 (6)	0.3046 (3)	1.1278 (5)	0.0288 (14)
H2	0.6274	0.266	1.163	0.035*
C33	0.5908 (6)	0.1987 (4)	0.5336 (6)	0.0400 (18)
H33A	0.5475	0.1941	0.5742	0.048*
H33B	0.6554	0.2187	0.5694	0.048*
C34	0.6106 (6)	0.1306 (4)	0.4996 (6)	0.0405 (18)
H34A	0.6464	0.1029	0.5522	0.049*
H34B	0.5457	0.1092	0.4681	0.049*
C1	0.6241 (6)	0.2998 (3)	1.0354 (5)	0.0266 (13)
H1	0.6239	0.2576	1.009	0.032*
C30	0.1329 (5)	0.4409 (3)	0.4083 (4)	0.0212 (11)
H30	0.135	0.3986	0.4349	0.025*
C35	0.6231 (7)	0.1801 (5)	0.3615 (6)	0.045 (2)
H35A	0.5582	0.1605	0.3257	0.054*
H35B	0.6661	0.1844	0.3207	0.054*
C36	0.6037 (7)	0.2485 (4)	0.3949 (7)	0.044 (2)
H36A	0.6684	0.2699	0.427	0.053*
H36B	0.568	0.2763	0.3423	0.053*

Facteurs d'agitation anisotropes (\AA^2)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu2	0.0196 (3)	0.0147 (3)	0.0192 (3)	0.0026 (2)	0.0059 (3)	0.0022 (2)
Cu3	0.0227 (4)	0.0152 (3)	0.0157 (3)	0.0018 (3)	0.0061 (3)	-0.0012 (2)
Cu1	0.0296 (4)	0.0149 (3)	0.0166 (3)	-0.0014 (3)	0.0055 (3)	-0.0018 (2)
Cu4	0.0373 (4)	0.0163 (3)	0.0169 (3)	0.0006 (3)	0.0111 (3)	-0.0028 (3)
Cl3	0.0201 (6)	0.0168 (6)	0.0197 (6)	-0.0003 (5)	0.0052 (5)	-0.0033 (5)
Cl2	0.0214 (6)	0.0151 (6)	0.0260 (7)	0.0003 (5)	0.0068 (5)	0.0027 (5)
Cl6	0.0284 (7)	0.0173 (6)	0.0223 (7)	0.0002 (5)	0.0073 (5)	-0.0045 (5)
Cl4	0.0302 (7)	0.0229 (7)	0.0158 (6)	-0.0006 (5)	0.0059 (5)	-0.0016 (5)
Cl1	0.0315 (8)	0.0158 (6)	0.0279 (7)	-0.0016 (5)	0.0088 (6)	-0.0031 (5)
Cl5	0.0575 (11)	0.0265 (7)	0.0211 (7)	0.0013 (7)	0.0186 (7)	-0.0020 (6)
O5	0.030 (3)	0.030 (3)	0.056 (4)	0.000 (2)	0.015 (2)	-0.010 (2)
O2	0.034 (2)	0.0147 (19)	0.019 (2)	0.0022 (16)	0.0109 (18)	-0.0024 (15)
N4	0.019 (2)	0.020 (2)	0.022 (2)	0.0010 (18)	0.0041 (19)	0.0018 (19)
O4	0.032 (2)	0.0150 (19)	0.020 (2)	0.0002 (16)	0.0113 (17)	-0.0035 (15)
O1	0.034 (2)	0.022 (2)	0.018 (2)	0.0013 (18)	0.0114 (18)	-0.0006 (16)
O3	0.031 (2)	0.0156 (18)	0.0149 (19)	0.0051 (16)	0.0075 (16)	-0.0016 (14)
N5	0.017 (2)	0.014 (2)	0.020 (2)	0.0021 (16)	0.0055 (18)	0.0019 (17)
N2	0.018 (2)	0.020 (2)	0.018 (2)	0.0014 (18)	0.0023 (18)	-0.0017 (18)
O6	0.048 (4)	0.043 (3)	0.048 (4)	0.012 (3)	0.012 (3)	-0.013 (3)
C29	0.019 (3)	0.033 (3)	0.027 (3)	0.001 (2)	0.002 (2)	-0.008 (3)
N1	0.023 (2)	0.023 (2)	0.017 (2)	-0.0015 (19)	0.0040 (19)	-0.0040 (19)
N6	0.017 (2)	0.021 (2)	0.021 (2)	0.0012 (18)	0.0026 (18)	-0.0006 (19)
N3	0.022 (2)	0.021 (2)	0.017 (2)	0.0004 (19)	0.0022 (18)	0.0023 (18)
C20	0.019 (3)	0.016 (2)	0.023 (3)	0.001 (2)	0.004 (2)	0.004 (2)
C3	0.031 (3)	0.037 (4)	0.017 (3)	-0.001 (3)	0.005 (2)	-0.003 (2)
C25	0.014 (2)	0.020 (2)	0.017 (3)	0.0003 (19)	0.0028 (19)	0.006 (2)
C8	0.022 (3)	0.018 (3)	0.037 (4)	0.005 (2)	0.001 (3)	-0.007 (2)
C19	0.030 (3)	0.022 (3)	0.021 (3)	-0.004 (2)	0.007 (2)	0.001 (2)
C22	0.025 (3)	0.018 (3)	0.035 (4)	-0.002 (2)	0.012 (3)	0.000 (2)
C21	0.016 (3)	0.019 (3)	0.028 (3)	0.002 (2)	0.006 (2)	0.002 (2)
C13	0.018 (3)	0.037 (3)	0.021 (3)	-0.003 (2)	0.004 (2)	0.004 (3)
C27	0.020 (3)	0.025 (3)	0.026 (3)	0.000 (2)	0.009 (2)	0.005 (2)
C32	0.017 (3)	0.019 (2)	0.019 (3)	0.001 (2)	0.005 (2)	-0.002 (2)
C26	0.018 (3)	0.024 (3)	0.016 (3)	0.000 (2)	0.005 (2)	0.000 (2)
C31	0.018 (3)	0.020 (3)	0.022 (3)	0.002 (2)	0.007 (2)	-0.005 (2)
C24	0.024 (3)	0.024 (3)	0.028 (3)	0.002 (2)	0.007 (2)	0.007 (2)
C9	0.025 (3)	0.015 (2)	0.029 (3)	0.000 (2)	0.006 (2)	0.004 (2)
C15	0.025 (3)	0.019 (3)	0.025 (3)	-0.007 (2)	0.004 (2)	-0.003 (2)
C5	0.017 (3)	0.021 (3)	0.022 (3)	-0.001 (2)	0.003 (2)	-0.005 (2)
C12	0.020 (3)	0.020 (3)	0.029 (3)	0.001 (2)	0.007 (2)	0.005 (2)
C6	0.019 (3)	0.019 (3)	0.023 (3)	0.002 (2)	0.004 (2)	-0.002 (2)
C23	0.039 (4)	0.015 (3)	0.042 (4)	0.007 (2)	0.019 (3)	0.007 (3)
C4	0.023 (3)	0.027 (3)	0.021 (3)	-0.001 (2)	0.006 (2)	-0.005 (2)
C17	0.024 (3)	0.028 (3)	0.023 (3)	-0.003 (2)	0.008 (2)	0.004 (2)
C14	0.027 (3)	0.036 (4)	0.021 (3)	-0.001 (3)	0.007 (2)	-0.003 (3)
C7	0.027 (3)	0.021 (3)	0.029 (3)	-0.002 (2)	0.007 (2)	-0.010 (2)
C10	0.022 (3)	0.017 (2)	0.019 (3)	-0.003 (2)	0.004 (2)	-0.001 (2)
C28	0.022 (3)	0.036 (4)	0.023 (3)	-0.002 (3)	0.005 (2)	-0.001 (3)
C18	0.031 (3)	0.028 (3)	0.023 (3)	0.005 (3)	0.010 (3)	-0.002 (2)
C11	0.020 (3)	0.021 (3)	0.022 (3)	0.000 (2)	0.008 (2)	0.002 (2)
C16	0.027 (3)	0.019 (3)	0.026 (3)	0.000 (2)	0.011 (2)	0.002 (2)
C2	0.041 (4)	0.023 (3)	0.024 (3)	-0.005 (3)	0.012 (3)	0.001 (2)

C33	0.035 (4)	0.041 (4)	0.045 (5)	0.004 (3)	0.013 (3)	-0.010 (3)
C34	0.030 (4)	0.034 (4)	0.053 (5)	0.004 (3)	0.006 (3)	-0.010 (3)
C1	0.035 (3)	0.022 (3)	0.021 (3)	-0.004 (2)	0.006 (2)	-0.005 (2)
C30	0.018 (3)	0.022 (3)	0.022 (3)	0.005 (2)	0.003 (2)	0.001 (2)
C35	0.044 (5)	0.045 (5)	0.046 (5)	0.006 (4)	0.012 (4)	-0.012 (4)
C36	0.037 (4)	0.036 (4)	0.066 (6)	-0.008 (3)	0.025 (4)	-0.013 (4)

Distances interatomiques (Å) et Angles de liaison (°)

Cu1—Cl1	2.2288 (16)	Cu4—O2i	1.996 (4)
Cu1—Cl4	2.9928 (19)	O1—C31	1.249 (7)
Cu1—Cl6	2.8777 (19)	O2—C32	1.260 (7)
Cu1—N1	2.030 (6)	O3—C32	1.244 (7)
Cu1—N2	1.946 (6)	O4—C31	1.263 (7)
Cu1—N3	2.027 (6)	O5—C33	1.418 (10)
Cu2—Cl2	2.2304 (15)	O5—C36	1.443 (12)
Cu2—Cl3	2.6514 (18)	O6—C34	1.440 (11)
Cu2—N4	2.035 (6)	O6—C35	1.419 (11)
Cu2—N5	1.944 (4)	N1—C1	1.331 (9)
Cu2—N6	2.029 (6)	N1—C5	1.365 (8)
Cu3—Cl2	2.7843 (18)	N2—C6	1.331 (7)
Cu3—Cl3	2.2597 (15)	N2—C10	1.334 (8)
Cu3—Cl4	2.2341 (16)	N3—C11	1.366 (8)
Cu3—O3	1.991 (4)	N3—C15	1.334 (8)
Cu3—O4	1.985 (5)	N4—C16	1.317 (8)
Cu4—Cl1	2.986 (2)	N4—C20	1.354 (8)
Cu4—Cl5	2.236 (2)	N5—C21	1.348 (7)
Cu4—Cl6	2.2501 (16)	N5—C25	1.340 (7)
Cu4—O5	2.590 (6)	N6—C26	1.364 (8)
Cu4—O1i	2.014 (4)	N6—C30	1.336 (8)
Cl1—Cu1—Cl4	100.44 (6)	Cu4ii—O2—C32	112.1 (4)
Cl1—Cu1—Cl6	93.79 (6)	Cu3—O3—C32	111.4 (4)
Cl1—Cu1—N1	99.07 (18)	Cu3—O4—C31	112.1 (4)
Cl1—Cu1—N2	178.15 (17)	Cu4—O5—C33	122.8 (5)
Cl1—Cu1—N3	100.89 (18)	Cu4—O5—C36	115.7 (5)
Cl4—Cu1—Cl6	165.19 (5)	C33—O5—C36	111.3 (6)
Cl4—Cu1—N1	84.79 (17)	C34—O6—C35	110.5 (7)
Cl4—Cu1—N2	81.16 (17)	Cu1—N1—C1	126.2 (5)
Cl4—Cu1—N3	91.53 (17)	Cu1—N1—C5	114.0 (4)
Cl6—Cu1—N1	97.05 (17)	C1—N1—C5	119.7 (6)
Cl6—Cu1—N2	84.68 (17)	Cu1—N2—C6	119.0 (4)
Cl6—Cu1—N3	81.72 (17)	Cu1—N2—C10	118.9 (4)
N1—Cu1—N2	80.1 (2)	C6—N2—C10	122.0 (6)
N1—Cu1—N3	160.0 (2)	Cu1—N3—C11	114.1 (4)
N2—Cu1—N3	79.9 (2)	Cu1—N3—C15	126.4 (5)
Cl2—Cu2—Cl3	95.83 (6)	C11—N3—C15	119.2 (6)
Cl2—Cu2—N4	100.40 (17)	Cu2—N4—C16	126.4 (5)
Cl2—Cu2—N5	171.03 (17)	Cu2—N4—C20	113.8 (4)
Cl2—Cu2—N6	97.99 (17)	C16—N4—C20	119.6 (6)
Cl3—Cu2—N4	88.83 (17)	Cu2—N5—C21	117.8 (4)
Cl3—Cu2—N5	93.12 (16)	Cu2—N5—C25	118.7 (4)
Cl3—Cu2—N6	99.06 (17)	C21—N5—C25	123.1 (5)
N4—Cu2—N5	80.3 (2)	Cu2—N6—C26	113.4 (4)
N4—Cu2—N6	159.1 (2)	Cu2—N6—C30	126.5 (5)
N5—Cu2—N6	80.0 (2)	C26—N6—C30	119.9 (5)

Cl2—Cu3—Cl3	91.58 (6)	N1—C1—C2	121.7 (6)
Cl2—Cu3—Cl4	98.30 (6)	N1—C5—C4	121.2 (6)
Cl2—Cu3—O3	89.51 (16)	N1—C5—C6	114.0 (5)
Cl2—Cu3—O4	95.20 (16)	N2—C6—C5	112.9 (5)
Cl3—Cu3—Cl4	97.45 (6)	N2—C6—C7	121.0 (6)
Cl3—Cu3—O3	170.44 (14)	N2—C10—C9	120.9 (6)
Cl3—Cu3—O4	86.86 (12)	N2—C10—C11	112.8 (5)
Cl4—Cu3—O3	91.79 (13)	N3—C11—C10	114.1 (5)
Cl4—Cu3—O4	165.69 (17)	N3—C11—C12	121.8 (6)
O3—Cu3—O4	83.58 (17)	N3—C15—C14	121.2 (6)
Cl1—Cu4—Cl5	93.24 (7)	N4—C16—C17	121.8 (6)
Cl1—Cu4—Cl6	90.51 (6)	N4—C20—C19	122.6 (6)
Cl1—Cu4—O5	169.46 (14)	N4—C20—C21	114.6 (5)
Cl1—Cu4—O1i	86.38 (16)	N5—C21—C20	113.2 (5)
Cl1—Cu4—O2i	90.54 (16)	N5—C21—C22	119.5 (5)
Cl5—Cu4—Cl6	98.42 (7)	N5—C25—C24	119.5 (5)
Cl5—Cu4—O5	94.84 (14)	N5—C25—C26	112.2 (5)
Cl5—Cu4—O1i	91.62 (14)	N6—C26—C25	114.9 (5)
Cl5—Cu4—O2i	173.56 (15)	N6—C26—C27	121.2 (6)
Cl6—Cu4—O5	94.99 (14)	N6—C30—C29	121.8 (6)
Cl6—Cu4—O1i	169.65 (15)	O1—C31—O4	126.6 (6)
Cl6—Cu4—O2i	86.75 (12)	O1—C31—C32	117.9 (5)
O1i—Cu4—O5	86.6 (2)	O4—C31—C32	115.4 (5)
O2i—Cu4—O5	80.8 (2)	O2—C32—O3	126.9 (6)
O1i—Cu4—O2i	83.41 (17)	O2—C32—C31	115.7 (5)
Cu1—Cl1—Cu4	85.73 (6)	O3—C32—C31	117.3 (5)
Cu2—Cl2—Cu3	84.01 (5)	O5—C33—C34	110.5 (7)
Cu2—Cl3—Cu3	86.62 (5)	O6—C34—C33	110.2 (7)
Cu1—Cl4—Cu3	96.31 (6)	O6—C35—C36	112.1 (7)
Cu1—Cl6—Cu4	88.00 (6)	O5—C36—C35	108.4 (7)
Cu4ii—O1—C31	110.7 (4)		
Symmetrycodes: (i) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (ii) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$.			

Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement de la structure

1-Données cristallographiques

Tableau I	$C_{36}H_{30}Cl_6Cu_4N_6O_6$	$Z = 4$
	$M_r = 1109.56$	$F000 = 2216$
	Monoclinic, $P2_1/n$	$\mu = 2.62 \text{ mm}^{-1}$
	$a = 13.6198 (11) \text{ \AA}$	$D_x = 1.891 \text{ g/cm}^3$
	$b = 19.9327 (14) \text{ \AA}$	Radiation $K\alpha \text{ Mo}$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
	$c = 15.0270 (9) \text{ \AA}$	Maille à partir de 49027 réflexions
	$\beta = 107.237 (2)^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$	$T = 293\text{K}$
	$V = 3896.3 (5) \text{ \AA}^3$	Prisme, vert ; $(0.3 \times 0.2 \times 0.2)\text{mm}^3$

2-Conditions d'enregistrement

Tableau 2	Diffractomètre Bruker APEXII	49027 réflexions mesurées
	Monochromateur : graphite	12738 réflexions indépendantes
	$\omega/2\theta$	9231 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
	$R_{int} = 0.046$	$h = -18 \rightarrow 19$
	$\theta_{max} = 31.4^\circ$	$k = -29 \rightarrow 29$
	$\theta_{min} = 1.8^\circ$	$l = -21 \rightarrow 21$

3- Affinement de la structure

Tableau 3	Affinement en F^2	523 paramètres
	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.076$	$W = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.075P)^2 + 43.7461P]$ $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$
	$wR(F^2) = 0.218$	$(\Delta/\sigma)_{max} < 0.001$
	$S = 1.10$	$\Delta\rho_{max} = 1.15 e\text{\AA}^{-3}$
	1535 réflexions	$\Delta\rho_{min} = -0.91 e\text{\AA}^{-3}$

Annexe 5

2,2',6',2''-terpyridiniumtetrachloridonickel(II) chloride

Positions atomiques et facteurs d'agitation isotropes (Å²)

	x	y	z	Uiso*/Ueq
Ni1	0.32571 (7)	0.62776 (3)	0.33792 (4)	0.04308 (11)
Cl4	-0.00476 (14)	0.61245 (9)	0.31373 (12)	0.0629 (3)
Cl2	0.44014 (17)	0.73114 (8)	0.49296 (10)	0.0576 (2)
Cl3	0.3950 (2)	0.68121 (10)	0.15728 (11)	0.0671 (3)
Cl1	0.46978 (16)	0.48699 (7)	0.39134 (11)	0.0555 (2)
N3	0.6724 (4)	0.7445 (2)	0.9380 (3)	0.0378 (5)
H3	0.6339	0.6863	0.9167	0.045*
N2	0.3166 (4)	0.6969 (2)	0.7927 (2)	0.0344 (5)
H2	0.4149	0.6567	0.8169	0.041*
C10	0.3384 (5)	0.7905 (2)	0.8250 (3)	0.0360 (6)
N1	0.3035 (5)	0.5120 (2)	0.7192 (3)	0.0423 (6)
H1	0.4103	0.5413	0.7598	0.051*
C12	0.6045 (7)	0.9115 (3)	0.9346 (4)	0.0494 (8)
H12	0.5176	0.9638	0.9111	0.059*
C11	0.5405 (5)	0.8173 (2)	0.9011 (3)	0.0374 (6)
C9	0.1853 (6)	0.8578 (3)	0.7891 (4)	0.0509 (9)
H9	0.2045	0.9225	0.8127	0.061*
C6	0.1388 (5)	0.6667 (3)	0.7221 (3)	0.0377 (6)
C5	0.1306 (5)	0.5637 (3)	0.6856 (3)	0.0400 (7)
C8	0.0011 (6)	0.8259 (3)	0.7163 (5)	0.0567 (10)
H8	-0.1053	0.8692	0.6902	0.068*
C13	0.8011 (7)	0.9256 (3)	1.0041 (4)	0.0557 (10)
H13	0.8465	0.9882	1.0259	0.067*
C4	-0.0401 (7)	0.5151 (4)	0.6212 (4)	0.0570 (10)
H4	-0.1629	0.548	0.5976	0.068*
C15	0.8611 (6)	0.7582 (3)	1.0065 (4)	0.0497 (8)
H15	0.9465	0.7054	1.0308	0.06*
C14	0.9276 (7)	0.8501 (4)	1.0406 (4)	0.0574 (10)
H14	1.0581	0.8603	1.0882	0.069*
C1	0.3193 (7)	0.4178 (3)	0.6932 (4)	0.0564 (10)
H1	0.4422	0.3853	0.7191	0.068*
C3	-0.0290 (9)	0.4177 (4)	0.5919 (5)	0.0704 (14)
H3	-0.1439	0.3856	0.548	0.084*
C2	0.1491 (9)	0.3695 (4)	0.6270 (5)	0.0681 (13)
H2	0.1574	0.3043	0.6068	0.082*
C7	-0.0221 (6)	0.7299 (4)	0.6834 (4)	0.0515 (9)
H7	-0.1448	0.7074	0.6355	0.062*
Cl5	1.27653 (15)	1.03265 (7)	1.11437 (12)	0.0576 (3)

Facteurs d'agitation anisotropes (Å²)

U11	U22	U33	U12	U13	U23
0.0447 (2)	0.0389 (2)	0.0450 (2)	-0.00217 (19)	0.00739 (17)	0.00374 (19)
0.0395 (4)	0.0623 (7)	0.0851 (7)	-0.0057 (4)	0.0075 (4)	0.0053 (5)
0.0582 (6)	0.0542 (5)	0.0578 (5)	-0.0045 (4)	0.0048 (4)	-0.0156 (4)
0.0789 (7)	0.0736 (7)	0.0531 (5)	-0.0027 (6)	0.0231 (5)	0.0196 (5)
0.0557 (5)	0.0396 (4)	0.0668 (6)	0.0065 (4)	0.0008 (4)	0.0078 (4)
0.0373 (13)	0.0349 (13)	0.0394 (13)	-0.0067 (10)	0.0029 (10)	0.0032 (10)
0.0329 (11)	0.0359 (12)	0.0329 (11)	0.0041 (9)	0.0023 (9)	0.0026 (10)
0.0373 (14)	0.0345 (14)	0.0361 (14)	0.0030 (11)	0.0070 (12)	0.0056 (11)
0.0412 (14)	0.0405 (14)	0.0434 (14)	-0.0049 (11)	0.0040 (11)	-0.0059 (11)
0.061 (2)	0.0354 (16)	0.053 (2)	-0.0041 (15)	0.0147 (17)	-0.0042 (14)
0.0431 (16)	0.0350 (14)	0.0352 (14)	-0.0037 (12)	0.0106 (12)	0.0022 (11)
0.052 (2)	0.0391 (17)	0.064 (2)	0.0166 (15)	0.0168 (18)	0.0104 (16)
0.0330 (13)	0.0479 (17)	0.0306 (13)	0.0024 (12)	0.0024 (11)	0.0055 (12)
0.0381 (15)	0.0508 (18)	0.0295 (13)	-0.0063 (14)	0.0024 (11)	-0.0005 (12)
0.0444 (19)	0.061 (2)	0.063 (2)	0.0246 (17)	0.0074 (18)	0.0163 (19)
0.068 (3)	0.050 (2)	0.0486 (19)	-0.0185 (19)	0.0118 (18)	-0.0102 (17)
0.047 (2)	0.073 (3)	0.048 (2)	-0.0178 (19)	0.0019 (16)	-0.0088 (19)
0.0417 (18)	0.055 (2)	0.0487 (19)	-0.0085 (15)	0.0002 (15)	0.0056 (16)
0.057 (2)	0.062 (3)	0.049 (2)	-0.024 (2)	0.0004 (17)	-0.0058 (18)
0.069 (3)	0.044 (2)	0.057 (2)	-0.0067 (19)	0.014 (2)	-0.0092 (17)
0.067 (3)	0.081 (3)	0.061 (2)	-0.032 (3)	0.007 (2)	-0.016 (2)
0.099 (4)	0.050 (2)	0.059 (2)	-0.021 (3)	0.024 (3)	-0.017 (2)
0.0339 (15)	0.069 (3)	0.0476 (19)	0.0069 (16)	-0.0011 (14)	0.0065 (18)
0.0413 (4)	0.0435 (5)	0.0823 (7)	-0.0114 (4)	-0.0017 (4)	0.0015 (5)

Distances interatomiques (Å) et Angles de liaison (°)

Ni1—C14	2.1852 (19)	C12—C13	1.390 (6)
Ni1—C13	2.1880 (14)	C12—C11	1.394 (5)
Ni1—C11	2.1945 (12)	C9—C8	1.392 (6)
Ni1—C12	2.2006 (12)	C6—C7	1.384 (5)
N3—C15	1.341 (5)	C6—C5	1.473 (5)
N3—C11	1.345 (4)	C5—C4	1.384 (5)
N2—C10	1.338 (4)	C8—C7	1.372 (7)
N2—C6	1.343 (4)	C13—C14	1.351 (7)
C10—C9	1.380 (5)	C4—C3	1.385 (8)
C10—C11	1.480 (5)	C15—C14	1.370 (6)
N1—C1	1.338 (5)	C1—C2	1.386 (7)
N1—C5	1.346 (5)	C3—C2	1.352 (9)
C14—Ni1—C13	108.21 (5)	C10—C9—C8	117.9 (4)
C14—Ni1—C11	109.13 (5)	N2—C6—C7	121.5 (4)
C13—Ni1—C11	111.58 (6)	N2—C6—C5	115.5 (3)
C14—Ni1—C12	110.28 (5)	C7—C6—C5	123.0 (3)
C13—Ni1—C12	109.56 (6)	N1—C5—C4	117.2 (4)
C11—Ni1—C12	108.07 (5)	N1—C5—C6	117.2 (3)
C15—N3—C11	123.2 (3)	C4—C5—C6	125.6 (4)
C10—N2—C6	118.9 (3)	C7—C8—C9	119.5 (3)
N2—C10—C9	122.8 (3)	C14—C13—C12	121.2 (4)
N2—C10—C11	115.0 (3)	C5—C4—C3	120.4 (5)
C9—C10—C11	122.2 (3)	N3—C15—C14	119.8 (4)
C1—N1—C5	124.0 (3)	C13—C14—C15	119.1 (4)
C13—C12—C11	118.5 (4)	N1—C1—C2	118.8 (5)

N3—C11—C12	118.2 (3)	C2—C3—C4	119.9 (4)
N3—C11—C10	116.7 (3)	C3—C2—C1	119.7 (5)
C12—C11—C10	125.1 (3)	C8—C7—C6	119.4 (4)

Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement de la structure

1-Données cristallographiques

Tableau 1	NiC ₁₅ H ₁₄ N ₃ Cl ₅	Z = 2
	$M_r = 472.25$	F000 = 476
	Monoclinique, P2 ₁	$\mu = 1.71 \text{ mm}^{-1}$
	a = 6.689 (5) Å	Dx = 1.63 g/cm ³
	b = 13.809 (5) Å	Radiation Mo K α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
	c = 10.620 (5) Å	Maille à partir de 36239 réflexions
	$\alpha = 96.785 (5)^\circ$, $\beta = 101.271 (5)^\circ$, $\gamma = 109.140 (5)^\circ$	T = 293K
	$V = 962.0 (9) \text{ \AA}^3$	block, vert ; (0.18 × 0.11 × 0.08) mm ³

2-Conditions d'enregistrement

Tableau 2	Diffractomètre Bruker APEXII	36239 réflexions mesurées
	Monochromateur : graphite	8772 réflexions indépendantes
	$\omega/2\theta$	6308 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
	R _{int} = 0.031	h = -11 → 10
	$\theta_{\text{max}} = 36.1^\circ$	k = -22 → 22
	$\theta_{\text{min}} = 3^\circ$	l = -17 → 17

3- Affinement de la structure

Tableau 3	Affinement en F^2	218 paramètres
	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.059$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0529P)^2 + 0.6277P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
	$wR(F^2) = 0.150$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
	S = 1.15	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.54 \text{ e\AA}^{-3}$
	2925 réflexions	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.51 \text{ e\AA}^{-3}$

Annexe 6

Bis (tetraphenylphosphonium) tetrachloridocobaltate(II)

Positions atomiques et facteurs d'agitation isotropes (Å²)

	x	y	z	Uiso*/Ueq
Co1	0.0000	0.54279 (2)	0.7500	0.02024 (12)
P1	0.41273 (5)	0.63252 (3)	0.57765 (3)	0.02001 (14)
Cl2	0.12506 (5)	0.47518 (3)	0.68779 (3)	0.02668 (14)
Cl1	0.10790 (5)	0.61187 (3)	0.82242 (3)	0.03382 (16)
C18	0.1604 (2)	0.61995 (11)	0.55921 (11)	0.0232 (5)
H18	0.1528	0.6420	0.5999	0.028*
C12	0.4866 (2)	0.71138 (12)	0.47153 (12)	0.0314 (5)
H12	0.4070	0.7286	0.4716	0.038*
C21	0.4699 (2)	0.43785 (12)	0.64713 (11)	0.0289 (5)
H21	0.4341	0.3942	0.6430	0.035*
C20	0.4177 (2)	0.49402 (11)	0.61488 (11)	0.0226 (5)
H20	0.3474	0.4885	0.5887	0.027*
C19	0.47179 (19)	0.55912 (11)	0.62202 (10)	0.0205 (4)
C16	0.0676 (2)	0.56515 (12)	0.46440 (11)	0.0269 (5)
H16	-0.0023	0.5512	0.4410	0.032*
C22	0.5746 (2)	0.44592 (13)	0.68543 (11)	0.0304 (5)
H22	0.6105	0.4074	0.7057	0.036*
C17	0.0570 (2)	0.59829 (12)	0.52446 (11)	0.0271 (5)
H17	-0.0201	0.6062	0.5418	0.033*
C6	0.4272 (2)	0.76773 (11)	0.62800 (12)	0.0290 (5)
H6	0.4725	0.7790	0.5909	0.035*
C13	0.27533 (19)	0.60871 (10)	0.53328 (10)	0.0199 (4)
C2	0.3155 (2)	0.68403 (12)	0.69182 (11)	0.0308 (5)
H2	0.2876	0.6389	0.6981	0.037*
C8	0.6408 (2)	0.63458 (13)	0.51635 (12)	0.0292 (5)
H8	0.6655	0.6008	0.5467	0.035*
C5	0.4026 (2)	0.81772 (12)	0.67495 (12)	0.0335 (6)
H5	0.4329	0.8625	0.6698	0.040*
C4	0.3336 (2)	0.80177 (12)	0.72924 (12)	0.0355 (6)
H4	0.3167	0.8359	0.7604	0.043*
C9	0.7214 (2)	0.65862 (14)	0.46948 (13)	0.0375 (6)
H9	0.8003	0.6404	0.4679	0.045*
C24	0.5750 (2)	0.56722 (13)	0.66272 (11)	0.0280 (5)
H24	0.6093	0.6110	0.6688	0.034*
C15	0.1824 (2)	0.55252 (12)	0.43871 (11)	0.0297 (5)
H15	0.1895	0.5295	0.3984	0.036*
C11	0.5686 (3)	0.73548 (12)	0.42568 (12)	0.0363 (6)
H11	0.5448	0.7694	0.3952	0.044*
C7	0.5226 (2)	0.66127 (11)	0.51785 (11)	0.0238 (5)
C10	0.6855 (2)	0.70935 (13)	0.42513 (12)	0.0370 (6)
H10	0.7410	0.7260	0.3945	0.044*
C3	0.2894 (3)	0.73519 (13)	0.73755 (13)	0.0376 (6)
H3	0.2419	0.7247	0.7740	0.045*

C1	0.3837 (2)	0.70026 (11)	0.63639 (11)	0.0233 (5)
C23	0.6265 (2)	0.51044 (14)	0.69401 (11)	0.0315 (6)
H23	0.6960	0.5157	0.7208	0.038*
C14	0.2858 (2)	0.57401 (12)	0.47283 (11)	0.0272 (5)
H14	0.3628	0.5654	0.4556	0.033*

Facteurs d'agitation anisotropes (\AA^2)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Co1	0.0188 (2)	0.0189 (2)	0.0231 (2)	0.000	0.00288 (17)	0.000
P1	0.0206 (3)	0.0189 (3)	0.0205 (3)	-0.0001 (2)	0.0001 (2)	0.0013 (2)
Cl2	0.0234 (3)	0.0296 (3)	0.0270 (3)	0.0035 (2)	0.0015 (2)	-0.0071 (2)
Cl1	0.0315 (3)	0.0335 (3)	0.0367 (3)	-0.0084 (3)	0.0074 (3)	-0.0151 (3)
C18	0.0256 (12)	0.0248 (11)	0.0192 (11)	0.0028 (9)	0.0024 (9)	-0.0018 (9)
C12	0.0372 (13)	0.0252 (12)	0.0319 (13)	0.0035 (10)	0.0056 (11)	0.0036 (10)
C21	0.0395 (14)	0.0207 (11)	0.0268 (12)	0.0033 (10)	0.0079 (11)	0.0002 (9)
C20	0.0238 (11)	0.0233 (11)	0.0208 (11)	0.0014 (9)	0.0035 (9)	-0.0007 (9)
C19	0.0200 (11)	0.0219 (11)	0.0198 (11)	0.0015 (9)	0.0036 (9)	0.0025 (9)
C16	0.0260 (12)	0.0286 (12)	0.0258 (12)	-0.0038 (10)	-0.0048 (10)	0.0033 (10)
C22	0.0354 (13)	0.0335 (13)	0.0225 (12)	0.0165 (11)	0.0072 (10)	0.0080 (10)
C17	0.0216 (11)	0.0317 (12)	0.0282 (12)	0.0009 (10)	0.0035 (9)	0.0010 (10)
C6	0.0324 (13)	0.0255 (12)	0.0291 (12)	-0.0037 (10)	-0.0013 (10)	0.0025 (10)
C13	0.0212 (11)	0.0186 (10)	0.0199 (11)	0.0011 (9)	-0.0018 (9)	0.0027 (8)
C2	0.0441 (14)	0.0228 (12)	0.0255 (12)	-0.0057 (11)	0.0025 (11)	-0.0007 (9)
C8	0.0240 (12)	0.0355 (13)	0.0279 (12)	-0.0022 (10)	-0.0009 (10)	-0.0005 (10)
C5	0.0454 (15)	0.0187 (11)	0.0361 (14)	-0.0038 (11)	-0.0070 (12)	-0.0010 (10)
C4	0.0484 (15)	0.0275 (13)	0.0303 (13)	0.0040 (11)	-0.0064 (12)	-0.0096 (10)
C9	0.0236 (12)	0.0548 (16)	0.0343 (14)	-0.0069 (12)	0.0030 (11)	-0.0031 (12)
C24	0.0253 (12)	0.0324 (13)	0.0262 (12)	-0.0054 (10)	-0.0016 (10)	0.0036 (10)
C15	0.0342 (13)	0.0345 (13)	0.0203 (11)	0.0004 (11)	0.0002 (10)	-0.0061 (10)
C11	0.0554 (17)	0.0254 (12)	0.0284 (13)	-0.0060 (12)	0.0080 (12)	0.0034 (10)
C7	0.0272 (12)	0.0207 (11)	0.0235 (11)	-0.0042 (9)	0.0018 (9)	-0.0013 (9)
C10	0.0404 (15)	0.0422 (15)	0.0286 (13)	-0.0170 (12)	0.0101 (11)	-0.0036 (11)
C3	0.0528 (16)	0.0346 (14)	0.0256 (13)	-0.0020 (12)	0.0065 (12)	-0.0037 (11)
C1	0.0266 (12)	0.0210 (11)	0.0222 (11)	0.0004 (9)	-0.0037 (9)	-0.0011 (9)
C23	0.0228 (12)	0.0483 (15)	0.0235 (12)	0.0042 (11)	-0.0001 (10)	0.0070 (11)
C14	0.0239 (12)	0.0340 (13)	0.0237 (12)	0.0033 (10)	0.0031 (9)	-0.0040 (10)

Distances interatomiques (\AA) et Angles de liaison ($^\circ$)

Co1—Cl2	2.2791 (6)	P1—C1	1.794 (2)
Co1—Cl1i	2.2873 (6)	P1—C7	1.803 (2)
Co1—Cl1	2.2873 (6)	P1—C13	1.793 (2)
Co1—Cl2i	2.2791 (6)	P1—C19	1.787 (2)
Cl1—Co1—Cl2	112.17 (2)	C7—P1—C13	107.73 (10)
Cl1—Co1—Cl1i	108.90 (3)	C7—P1—C19	109.86 (10)
Cl1—Co1—Cl2i	106.66 (2)	P1—C1—C6	122.16 (17)
Cl1i—Co1—Cl2	106.66 (2)	P1—C1—C2	118.14 (17)
Cl2—Co1—Cl2i	110.35 (3)	P1—C7—C8	121.99 (17)

Cl1i—Co1—Cl2i	112.17 (2)	P1—C7—C12	118.55 (17)
C13—P1—C19	109.84 (10)	P1—C13—C18	121.79 (16)
C1—P1—C19	108.05 (10)	P1—C13—C14	118.54 (16)
C1—P1—C7	110.27 (10)	P1—C19—C24	119.24 (17)
C1—P1—C13	111.10 (10)	P1—C19—C20	120.76 (16)

Codes de symétrie : (i) $-x, y, -z+1/2$.

Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement de la structure

1-Données cristallographiques

Tableau 1	(C ₂₄ H ₂₀ P) ₂ [CoCl ₄]	Z = 4
	$M_r = 879.46$	F000 = 1812
	Monoclinique, C2/c	$\mu = 0.77 \text{ mm}^{-1}$
	a = 10.9154 (4) Å	$D_x = 1.378 \text{ g/cm}^3$
	b = 19.2514 (6) Å	Radiation K α Mo, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$
	c = 20.1826 (7) Å	Maille à partir de 1536 réflexions
	$\beta = 91.008 (2), \alpha = \gamma = 90^\circ$	T = 293K
	$V = 4240.4 (3) \text{ Å}^3$	Prisme, rose ; (0.20 × 0.10 × 0.08)mm ³

2-Conditions d'enregistrement

Tableau 2	Diffractomètre Bruker APEXII	12226 réflexions mesurées
	Monochromateur : graphite	3748 réflexions indépendantes
	$\omega/2\theta$	3180 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
	$R_{\text{int}} = 0.028$	$h = -12 \rightarrow 12$
	$\theta_{\text{max}} = 25.1^\circ$	$k = -22 \rightarrow 22$
	$\theta_{\text{min}} = 3.2^\circ$	$l = -24 \rightarrow 22$

3- Affinement de la structure

Tableau 3	Affinement en F^2	249 paramètres
	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.030$	$w = 1 / [\sigma^2(F_0^2) + (0.0401P)^2 + 6.1572P]$ $P = (F_0^2 + 2F_0^2) / 3$
	$wR(F^2) = 0.084$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
	S = 1.04	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.51 \text{ eÅ}^{-3}$
	1535 réflexions	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.22 \text{ eÅ}^{-3}$

Annexe7

Bis(tetraphenylphosphonium)di(Bromido-nitrato-K⁴O,O'-)cadmium(II)

Positions atomiques et facteurs d'agitation isotropes (Å²)

	x	Y	z	Uiso*/Ueq
Cd1	0.0000	0.35647 (3)	0.7500	0.0556 (2)
O1	-0.1187 (5)	0.2461 (3)	0.7172 (4)	0.113 (2)
O2	-0.1809 (5)	0.3439 (5)	0.6636 (3)	0.1086 (19)
O3	-0.2637 (5)	0.2294 (5)	0.6603 (4)	0.132 (3)
P1	0.41894 (8)	0.37432 (7)	0.58276 (5)	0.0394 (2)
N1	-0.1815 (3)	0.2707 (2)	0.68212 (14)	0.0361 (7)
Br1	-0.07809 (5)	0.43784 (4)	0.82469 (3)	0.0675 (2)
C1	0.4881 (6)	0.2366 (5)	0.4508 (3)	0.082 (2)
C2	0.2798 (5)	0.4376 (4)	0.4762 (3)	0.0717 (17)
C7	0.4515 (4)	0.2173 (3)	0.6366 (3)	0.0585 (12)
C8	0.5772 (4)	0.4068 (3)	0.6883 (3)	0.0600 (13)
C9	0.2972 (4)	0.2883 (3)	0.6436 (2)	0.0530 (11)
C10	0.5015 (3)	0.4424 (3)	0.63872 (19)	0.0408 (8)
C11	0.4914 (5)	0.5291 (3)	0.6338 (3)	0.0598 (13)
C13	0.5874 (6)	0.2650 (5)	0.4538 (3)	0.080 (2)
C16	0.3844 (3)	0.2856 (3)	0.6218 (2)	0.0429 (9)
C17	0.6403 (5)	0.4599 (4)	0.7312 (3)	0.0652 (14)
C18	0.4318 (5)	0.1528 (4)	0.6724 (3)	0.0724 (16)
C19	0.4378 (5)	0.2702 (4)	0.4894 (3)	0.0675 (15)
C20	0.3464 (6)	0.1549 (4)	0.6930 (3)	0.0757 (17)
C21	0.1352 (6)	0.5250 (5)	0.4767 (5)	0.107 (3)
C24	0.2481 (4)	0.4770 (4)	0.5717 (3)	0.0696 (16)
C23	0.5549 (5)	0.5807 (4)	0.6793 (3)	0.0736 (16)
C22	0.5860 (4)	0.3595 (3)	0.5349 (2)	0.0542 (11)
C3	0.2790 (5)	0.2224 (4)	0.6794 (3)	0.0699 (15)
C4	0.1925 (7)	0.4848 (5)	0.4457 (4)	0.094 (3)
C5	0.6276 (4)	0.5462 (4)	0.7278 (3)	0.0613 (13)
C6	0.4856 (3)	0.3329 (3)	0.5319 (2)	0.0465 (9)
C12	0.1607 (5)	0.5225 (5)	0.5400 (4)	0.087 (2)
C14	0.3062 (4)	0.4333 (3)	0.5405 (2)	0.0508 (11)
C15	0.6351 (5)	0.3236 (5)	0.4947 (3)	0.0704 (16)
H1	0.4564	0.1950	0.4227	0.099*
H2	0.3193	0.4099	0.4547	0.086*
H3	0.2214	0.2238	0.6942	0.084*
H4	0.1735	0.4885	0.4032	0.113*
H5	0.6683	0.5807	0.7584	0.074*
H7	0.5097	0.2149	0.6224	0.070*
H8	0.5847	0.3484	0.6922	0.072*
H9	0.2518	0.3340	0.6342	0.064*
H11	0.4427	0.5532	0.6004	0.072*
H12	0.1203	0.5506	0.5607	0.104*
H13	0.6213	0.2429	0.4269	0.096*
H15	0.7021	0.3407	0.4963	0.084*

H17	0.6927	0.4368	0.7632	0.078*
H18	0.4774	0.1072	0.6825	0.087*
H19	0.3714	0.2514	0.4877	0.081*
H20	0.3334	0.1104	0.7165	0.091*
H21	0.0769	0.5553	0.4550	0.128*
H22	0.6195	0.4003	0.5632	0.065*
H23	0.5474	0.6392	0.6764	0.088*
H24	0.2677	0.4759	0.6144	0.084*

Facteurs d'agitation anisotropes (\AA^2)

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cd1	0.0584 (3)	0.0508 (3)	0.0575 (3)	0.000	0.0164 (2)	0.000
P1	0.0303 (5)	0.0445 (5)	0.0396 (5)	-0.0004 (4)	0.0042 (4)	-0.0029 (4)
N1	0.0329 (17)	0.0496 (19)	0.0258 (14)	-0.0064 (14)	0.0086 (12)	-0.0061 (13)
C7	0.049 (3)	0.051 (3)	0.071 (3)	0.005 (2)	0.010 (2)	0.002 (2)
C8	0.050 (3)	0.048 (2)	0.065 (3)	0.002 (2)	-0.011 (2)	-0.002 (2)
C9	0.046 (3)	0.054 (3)	0.059 (3)	-0.006 (2)	0.016 (2)	-0.002 (2)
C10	0.0334 (19)	0.045 (2)	0.041 (2)	-0.0004 (15)	0.0061 (16)	-0.0006 (15)
C11	0.064 (3)	0.047 (2)	0.057 (3)	-0.003 (2)	-0.001 (2)	0.001 (2)
C13	0.100 (5)	0.094 (5)	0.056 (3)	0.039 (4)	0.040 (3)	0.011 (3)
O1	0.112 (5)	0.060 (3)	0.179 (7)	-0.026 (3)	0.059 (5)	-0.011 (4)
C16	0.036 (2)	0.044 (2)	0.045 (2)	-0.0030 (16)	0.0049 (16)	-0.0034 (16)
C17	0.053 (3)	0.071 (3)	0.054 (3)	-0.005 (2)	-0.012 (2)	-0.002 (2)
C18	0.077 (4)	0.050 (3)	0.079 (4)	0.003 (3)	0.004 (3)	0.010 (3)
C19	0.057 (3)	0.079 (4)	0.060 (3)	0.002 (3)	0.006 (2)	-0.026 (3)
C20	0.079 (4)	0.063 (3)	0.079 (4)	-0.016 (3)	0.014 (3)	0.014 (3)
C21	0.054 (4)	0.077 (5)	0.153 (8)	0.000 (3)	-0.028 (5)	0.034 (5)
O2	0.110 (5)	0.122 (5)	0.081 (3)	0.003 (4)	0.005 (3)	0.007 (3)
O3	0.096 (4)	0.148 (6)	0.136 (6)	-0.047 (4)	0.007 (4)	-0.032 (5)
C24	0.047 (3)	0.077 (4)	0.087 (4)	0.020 (3)	0.024 (3)	0.028 (3)
C23	0.085 (4)	0.046 (3)	0.079 (4)	-0.014 (3)	0.005 (3)	-0.007 (2)
C22	0.050 (3)	0.064 (3)	0.051 (3)	0.002 (2)	0.018 (2)	0.005 (2)
C3	0.071 (4)	0.068 (3)	0.073 (4)	-0.015 (3)	0.025 (3)	0.004 (3)
C4	0.093 (5)	0.077 (4)	0.074 (4)	0.003 (4)	-0.039 (4)	0.006 (3)
C5	0.057 (3)	0.067 (3)	0.056 (3)	-0.020 (2)	0.010 (2)	-0.016 (2)
C6	0.040 (2)	0.057 (2)	0.041 (2)	0.0034 (18)	0.0097 (17)	-0.0028 (18)
C12	0.048 (3)	0.083 (4)	0.130 (6)	0.022 (3)	0.025 (4)	0.039 (4)
C14	0.038 (2)	0.051 (2)	0.054 (2)	-0.0023 (18)	-0.0019 (19)	0.0070 (19)
C15	0.067 (4)	0.084 (4)	0.071 (4)	0.015 (3)	0.038 (3)	0.017 (3)
C2	0.076 (4)	0.063 (3)	0.056 (3)	0.000 (3)	-0.013 (3)	-0.002 (2)
C1	0.078 (4)	0.099 (5)	0.060 (3)	0.023 (4)	0.005 (3)	-0.031 (3)
Br1	0.0599 (4)	0.0810 (4)	0.0625 (4)	-0.0052 (3)	0.0189 (3)	-0.0148 (3)

Distances interatomiques (Å) et Angles de liaison (°)

Cd1—O1i	2.336 (5)	C18—C20	1.361 (10)
Cd1—O1	2.336 (5)	C18—H18	0.9300
Cd1—Br1	2.5851 (6)	C19—C1	1.363 (9)
Cd1—Br1i	2.5852 (6)	C19—C6	1.404 (7)
P1—C6	1.782 (5)	C19—H19	0.9300
P1—C10	1.788 (4)	C20—C3	1.374 (10)
P1—C16	1.792 (5)	C20—H20	0.9300
P1—C14	1.802 (5)	C21—C4	1.345 (14)
N1—O1	1.054 (8)	C21—C12	1.382 (14)
N1—O2	1.232 (7)	C21—H21	0.9300
N1—O3	1.256 (7)	C24—C14	1.385 (8)
C7—C18	1.378 (8)	C24—C12	1.389 (8)
C7—C16	1.384 (7)	C24—H24	0.9300
C7—H7	0.9300	C23—C5	1.359 (9)
C8—C17	1.379 (7)	C23—H23	0.9300
C8—C10	1.401 (6)	C22—C6	1.395 (7)
C8—H8	0.9300	C22—C15	1.396 (8)
C9—C3	1.387 (8)	C22—H22	0.9300
C9—C16	1.399 (7)	C3—H3	0.9300
C9—H9	0.9300	C4—C2	1.393 (9)
C10—C11	1.379 (7)	C4—H4	0.9300
C11—C23	1.399 (8)	C5—H5	0.9300
C11—H11	0.9300	C12—H12	0.9300
C13—C15	1.339 (11)	C14—C2	1.406 (8)
C13—C1	1.390 (11)	C15—H15	0.9300
C13—H13	0.9300	C2—H2	0.9300
C17—C5	1.374 (9)	C1—H1	0.9300
C17—H17	0.9300		
O1i—Cd1—O1	83.4 (4)	C1—C19—H19	119.8
O1i—Cd1—Br1	122.0 (2)	C6—C19—H19	119.8
O1—Cd1—Br1	102.30 (17)	C18—C20—C3	120.5 (6)
O1i—Cd1—Br1i	102.30 (17)	C18—C20—H20	119.7
O1—Cd1—Br1i	122.0 (2)	C3—C20—H20	119.7
Br1—Cd1—Br1i	120.34 (4)	C4—C21—C12	121.8 (6)
C6—P1—C10	111.1 (2)	C4—C21—H21	119.1
C6—P1—C16	106.7 (2)	C12—C21—H21	119.1
C10—P1—C16	108.3 (2)	C14—C24—C12	120.5 (7)
C6—P1—C14	110.1 (2)	C14—C24—H24	119.7
C10—P1—C14	108.8 (2)	C12—C24—H24	119.7
C16—P1—C14	111.8 (2)	C5—C23—C11	120.7 (5)
O1—N1—O2	121.6 (5)	C5—C23—H23	119.7
O1—N1—O3	121.9 (6)	C11—C23—H23	119.7
O2—N1—O3	116.4 (6)	C6—C22—C15	118.6 (5)
C18—C7—C16	119.9 (6)	C6—C22—H22	120.7
C18—C7—H7	120.0	C15—C22—H22	120.7
C16—C7—H7	120.0	C20—C3—C9	119.9 (6)
C17—C8—C10	118.8 (5)	C20—C3—H3	120.1
C17—C8—H8	120.6	C9—C3—H3	120.1

C10—C8—H8	120.6	C21—C4—C2	121.2 (7)
C3—C9—C16	119.6 (5)	C21—C4—H4	119.4
C3—C9—H9	120.2	C2—C4—H4	119.4
C16—C9—H9	120.2	C23—C5—C17	119.5 (5)
C11—C10—C8	119.8 (4)	C23—C5—H5	120.2
C11—C10—P1	120.9 (3)	C17—C5—H5	120.2
C8—C10—P1	119.3 (3)	C22—C6—C19	119.4 (5)
C10—C11—C23	119.6 (5)	C22—C6—P1	121.1 (4)
C10—C11—H11	120.2	C19—C6—P1	119.4 (4)
C23—C11—H11	120.2	C21—C12—C24	118.4 (8)
C15—C13—C1	121.2 (5)	C21—C12—H12	120.8
C15—C13—H13	119.4	C24—C12—H12	120.8
C1—C13—H13	119.4	C24—C14—C2	120.1 (5)
N1—O1—Cd1	106.8 (4)	C24—C14—P1	119.7 (4)
C7—C16—C9	119.3 (5)	C2—C14—P1	120.2 (5)
C7—C16—P1	119.2 (4)	C13—C15—C22	121.1 (6)
C9—C16—P1	121.1 (4)	C13—C15—H15	119.5
C5—C17—C8	121.5 (5)	C22—C15—H15	119.5
C5—C17—H17	119.2	C4—C2—C14	118.0 (7)
C8—C17—H17	119.2	C4—C2—H2	121.0
C20—C18—C7	120.7 (6)	C14—C2—H2	121.0
C20—C18—H18	119.6	C19—C1—C13	119.4 (6)
C7—C18—H18	119.6	C19—C1—H1	120.3
C1—C19—C6	120.4 (6)	C13—C1—H1	120.3
Codes de symétrie : (i) $-x, y, -z+3/2$.			

Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement de la structure

1-Données cristallographiques

Tableau 1	$(C_{24}H_{20}P)_2[CdBr_2(NO_3)_2]$	$Z = 4$
	$M_r = 1074.98$	$F000 = 2152$
	Monoclinique, C2/c	$\mu = 2.32 \text{ mm}^{-1}$
	$a = 13.4350 (6) \text{ \AA}$	$D_x = 1.541 \text{ g/cm}^3$
	$b = 15.8047 (6) \text{ \AA}$	Radiation $K\alpha$, Mo $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
	$c = 22.7888 (9) \text{ \AA}$	Maille à partir de 2536 réflexions
	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 106.78^\circ$	$T = 293\text{K}$
	$V = 1074.98(5) \text{ \AA}^3$	Prisme blanc $(0.16 \times 0.15 \times 0.05) \text{ mm}^3$

2-Conditions d'enregistrement

Tableau 2	Diffractomètre Bruker APEXII	23147 réflexions mesurées
	Monochromateur : graphite	6202 réflexions indépendantes
	$\omega/2\theta$	4562 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$
	$R_{int} = 0.018$	$h = -15 \rightarrow 18$
	$\theta_{max} = 29.2^\circ$	$k = -19 \rightarrow 21$
	$\theta_{min} = 2.6^\circ$	$l = -31 \rightarrow 31$

3- Affinement de la structure

Tableau 3	Affinement en F^2	276 paramètres
	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.064$	$w = 1 / [\sigma^2(F_0^2) + (0.1412 P)^2 + 11.190 P]$ $P = (F_0^2 + 2F_0^2) / 3$
	$wR(F^2) = 0.18$	$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.018$
	$S = 1.09$	$\Delta\rho_{max} = 1.17 \text{ e\AA}^{-3}$
	2536 réflexions	$\Delta\rho_{min} = -1.18 \text{ e\AA}^{-3}$



Publications

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

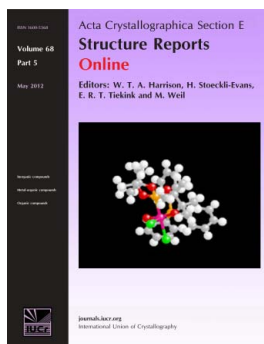
ISSN 1600-5368

Diaquabis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine- κ^2 N,O]cobalt(II) dichloride

Ouahida Zeghouan, Fatiha Guenifa, Nasreddine Hadjadj, Lamia Bendjeddou and Hocine Merazig

Acta Cryst. (2013). E69, m439–m440

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online is the IUCr's highly popular open-access structural journal. It provides a simple and easily accessible publication mechanism for the growing number of inorganic, metal-organic and organic crystal structure determinations. The electronic submission, validation, refereeing and publication facilities of the journal ensure very rapid and high-quality publication, whilst key indicators and validation reports provide measures of structural reliability. The journal publishes over 4000 structures per year. The average publication time is less than one month.

Crystallography Journals **Online** is available from journals.iucr.org

Diaquabis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine- κ^2N,O]cobalt(II) dichloride

Ouahida Zeghouan, Fatiha Guenifa, Nasreddine Hadjadj, Lamia Bendjeddou* and Hocine Merazig

Unité de Recherche Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale 'CHEMS',
Faculté des Sciences Exactes, Campus Chaabet Ersas, Université Constantine 1,
25000 Constantine, Algeria
Correspondence e-mail: Lamiabendjeddou@yahoo.fr

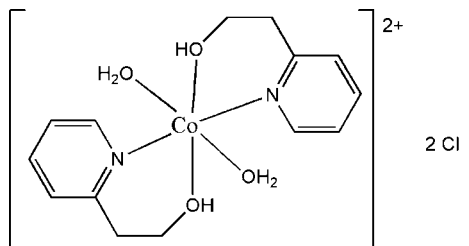
Received 29 June 2013; accepted 2 July 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 293$ K; mean $\sigma(C-C) = 0.003$ Å;
 R factor = 0.020; wR factor = 0.056; data-to-parameter ratio = 13.3.

In the title salt, $[Co(C_7H_9NO)_2(H_2O)_2]Cl_2$, the Co^{II} cation, located on an inversion center, is N,O -chelated by two hydroxyethylpyridine ligands and coordinated by two water molecules in a distorted O_4N_2 octahedral geometry. In the crystal, the Cl^- anions link with the complex cations *via* $O-H \cdots Cl$ hydrogen bonds, forming a three-dimensional supra-molecular architecture. $\pi-\pi$ stacking is observed between the pyridine rings of adjacent molecules [centroid-centroid distance = 3.5810 (11) Å].

Related literature

For applications of pyridine derivatives in the synthesis of coordination polymers, see: Sanudo *et al.* (2003); Boskovic *et al.* (2002). For related complexes containing a 2(2-hydroxyethyl)pyridine ligand, see: Kong *et al.* (2009); Mobin *et al.* (2010). For hydrogen-bond motifs, see: Bernstein *et al.* (1995).



Experimental

Crystal data

$[Co(C_7H_9NO)_2(H_2O)_2]Cl_2$
 $M_r = 412.17$
Orthorhombic, $Pbcn$
 $a = 12.8911$ (3) Å
 $b = 8.0049$ (2) Å
 $c = 16.8757$ (4) Å

$V = 1741.44$ (7) Å³
 $Z = 4$
Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 1.31$ mm⁻¹
 $T = 293$ K
 $0.3 \times 0.2 \times 0.2$ mm

Data collection

Bruker APEXII diffractometer
9407 measured reflections
1535 independent reflections

1419 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{int} = 0.015$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.020$
 $wR(F^2) = 0.056$
 $S = 1.04$
1535 reflections
115 parameters

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
 $\Delta\rho_{max} = 0.21$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{min} = -0.22$ e Å⁻³

Table 1

Selected bond lengths (Å).

Co1—O1	2.1210 (13)	Co1—N1	2.1537 (14)
Co1—O1W	2.0715 (13)		

Table 2

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
O1—H1 \cdots Cl ⁱ	0.84 (2)	2.26 (2)	3.0625 (13)	162 (2)
O1W—H1W \cdots Cl ⁱⁱ	0.932 (11)	2.145 (12)	3.0738 (13)	174.6 (19)
O1W—H2W \cdots Cl ⁱⁱⁱ	0.835 (16)	2.285 (16)	3.1121 (14)	170.4 (15)

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

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2006); data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SIR2002* (Burla *et al.*, 2005); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012), *Mercury* (Macrae *et al.*, 2006) and *POV-RAY* (Persistence of Vision Team, 2004).

This work was supported by the Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Université de Constantine 1, Algeria. Thanks are due to MESRS and ATRST (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique et l'Agence Thématique de Recherche en Sciences et Technologie, Algeria) *via* the PNR program for financial support.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: XU5717).

References

- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. & Chang, N.-L. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1555–1573.
Boskovic, C., Brechin, E. K. & Christou, G. (2002). *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 3725–3736.
Bruker (2006). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 381–388.
Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
Kong, L.-Q., Ju, X.-P. & Li, D.-C. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, m1518.
Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J. (2006). *J. Appl. Cryst.* **39**, 453–457.

Mobin, S. M., Srivastava, A. K., Mathur, P. & Lahiri, G. K. (2010). *Dalton Trans.* **39**, 1447–1449.

Persistence of Vision Team (2004). *POV-RAY*. Persistence of Vision Raytracer Pty Ltd, Victoria, Australia. URL: <http://www.povray.org/>.

Sanudo, E. C., Wernsdorfer, W. & Christou, G. (2003). *Polyhedron*, **22**, 2267–2271.

Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.

supplementary materials

Acta Cryst. (2013). E69, m439–m440 [doi:10.1107/S1600536813018321]

Diaquabis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine- κ^2 N,O]cobalt(II) dichloride

Ouahida Zeghouan, Fatiha Guenifa, Nasreddine Hadjadj, Lamia Bendjeddou and Hocine Merazig

Comment

Pyridine derivatives ligands have the potential to be used in the synthesis of supramolecular materials, particularly transition metal coordination polymers (Sanudo *et al.*, 2003; Boskovic *et al.*, 2002). A few complexes containing *L* (*L* = 2-(2-hydroxyethyl)pyridine) have been studied for years, because this ligand has a versatile coordination activities and bridging function (Kong *et al.*, 2009; Mobin *et al.*, 2010). We report here the synthesis and crystal structure of the title compound.

The complex comprises two *L* (*L* = 2-(2-hydroxyethyl)pyridine) ligands, one Co^{II} ion, two aqua ligands and uncoordinated Cl anions (Fig. 1). The coordination geometry around the Co center is octahedral with a CoN₂O₄ ligand set (Table 1). The bis *L* ligands coordinate to the Co(II) ions through the nitrogen atom of pyridine ring and the oxygen atom of hydroxyl group, creating a chelate ring. The octahedral geometries are completed by two *trans* aqua ligands at axial positions.

The complex cations are connected *via* O—H \cdots Cl hydrogen bonds (Fig. 2), forming a centrosymmetric and a noncentrosymmetric rings, in two dimensionel network, which can be described by the graph set $R^2_4(12)$ and $R^2_4(10)$, respectively (Bernstein *et al.*, 1995). π - π stacking between the pyridine rings [centroid-centroid distance = 3.5810 (11) Å] is also present (Fig. 3).

Experimental

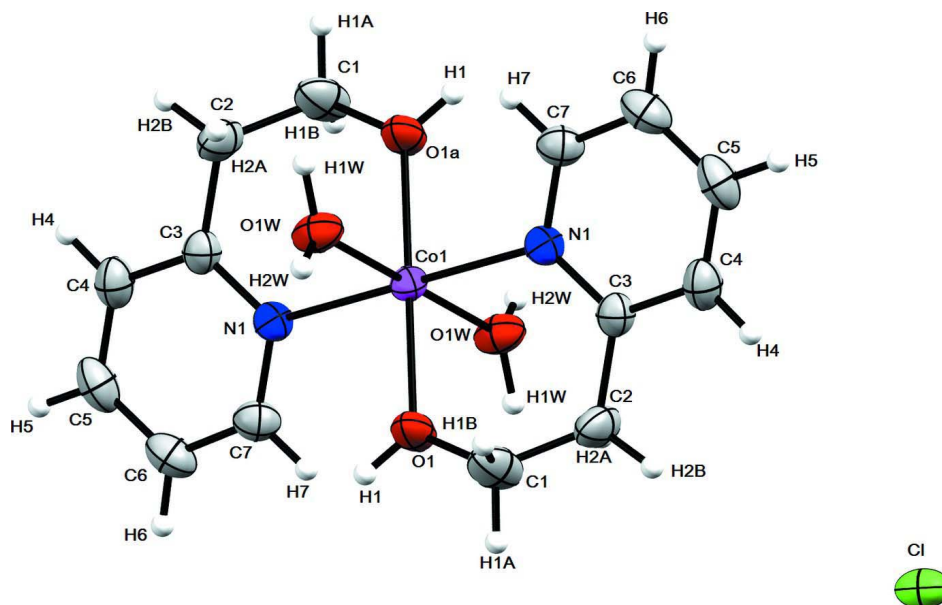
The title compound was prepared by reaction of 2 (2-hydroxyethyl)pyridine (10.0 mmol, 1.67 g) in a mixture of ethanol–water (V/V = 1:1) and CoCl₂·6H₂O (10.0 mmol, 2.50 g), the solution was maintained at 313 K under agitation during 24 h at room temperature. Pink crystals were obtained by slow evaporation of the solvents within 3 weeks.

Refinement

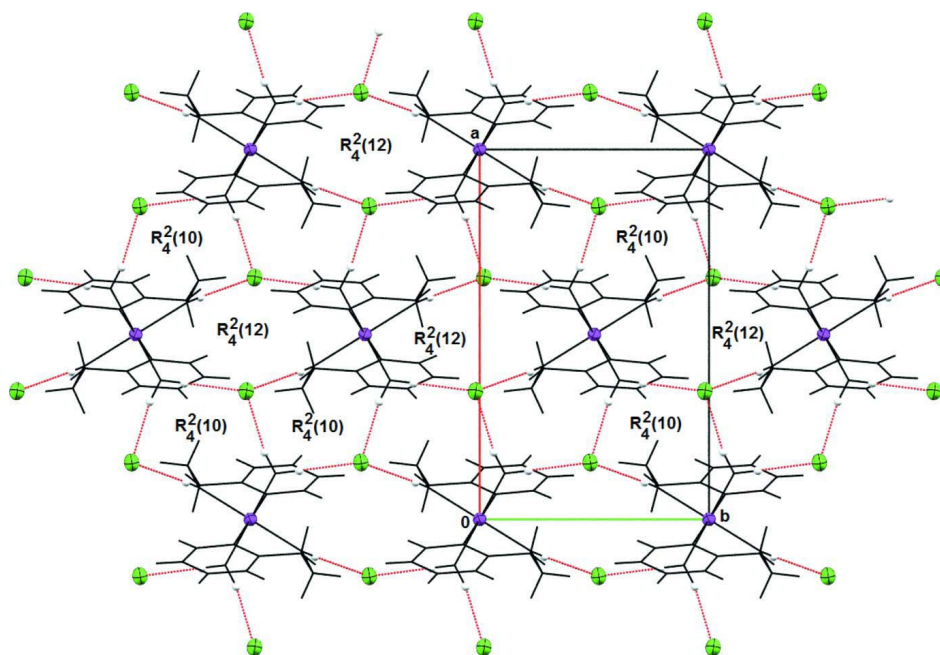
H atoms were placed at calculated positions with C—H = 0.93 Å (aromatic H atoms) and 0.97 Å (methylene H atoms), and refined in riding mode with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$. The O-bound H-atoms was located in a Fourier map and refined with O—H restraint of 0.85 (1) Å, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$.

Computing details

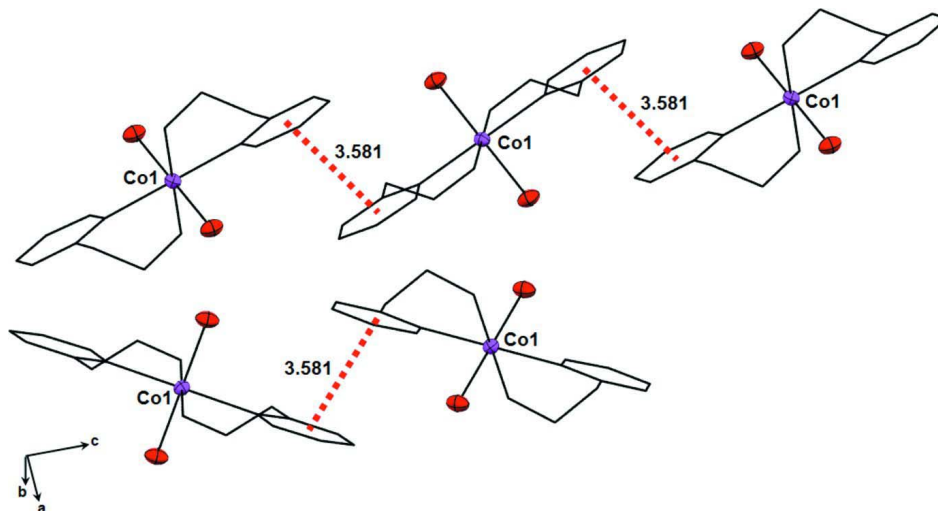
Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *S SAINT* (Bruker, 2006); data reduction: *S SAINT* (Bruker, 2006); program(s) used to solve structure: *SIR2002* (Burla *et al.*, 2005); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012), *Mercury* (Macrae *et al.*, 2006) and *POV-RAY* (Persistence of Vision Team, 2004).

**Figure 1**

The asymmetric unit of the title structure with the atom numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are represented as small spheres of arbitrary radii.

**Figure 2**

Part of the crystal structure, showing the aggregation of $R_4^2(12)$ and $R_4^2(10)$ hydrogen-bonding motifs.


Figure 3

A part of the crystal packing showing π - π stacking interactions between the pyridine rings (dashed lines).

Diaquabis[2-(2-hydroxyethyl)pyridine- κ^2 N,O]cobalt(II) dichloride

Crystal data

$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$

$M_r = 412.17$

Orthorhombic, *Pbcn*

Hall symbol: -P 2n 2ab

$a = 12.8911$ (3) Å

$b = 8.0049$ (2) Å

$c = 16.8757$ (4) Å

$V = 1741.44$ (7) Å³

$Z = 4$

$F(000) = 852$

$D_x = 1.572$ Mg m⁻³

Mo *K* α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å

Cell parameters from 1536 reflections

$\theta = 3.2$ – 25.1°

$\mu = 1.31$ mm⁻¹

$T = 293$ K

Prism, pink

$0.3 \times 0.2 \times 0.2$ mm

Data collection

Bruker APEXII
diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

φ scans

9407 measured reflections

1535 independent reflections

1419 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.015$

$\theta_{\text{max}} = 25.1^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 3.9^\circ$

$h = -14 \rightarrow 15$

$k = -9 \rightarrow 9$

$l = -19 \rightarrow 20$

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.020$

$wR(F^2) = 0.056$

$S = 1.04$

1535 reflections

115 parameters

0 restraints

H atoms treated by a mixture of independent
and constrained refinement

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0293P)^2 + 0.7255P]$

where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.21$ e Å⁻³

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.22$ e Å⁻³

Special details

Geometry. Bond distances, angles *etc.* have been calculated using the rounded fractional coordinates. All su's are estimated from the variances of the (full) variance-covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account in the estimation of distances, angles and torsion angles

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > \sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Co1	0.50000	0.50000	0.00000	0.0229 (1)
O1	0.41357 (11)	0.27513 (16)	0.00777 (7)	0.0360 (4)
O1W	0.62402 (10)	0.39039 (16)	0.05822 (8)	0.0360 (4)
N1	0.43197 (11)	0.57142 (18)	0.11153 (8)	0.0272 (4)
C1	0.35447 (17)	0.2261 (3)	0.07500 (12)	0.0476 (7)
C2	0.40794 (17)	0.2792 (2)	0.15026 (11)	0.0413 (6)
C3	0.40051 (14)	0.4625 (2)	0.16765 (10)	0.0288 (5)
C4	0.36041 (17)	0.5176 (2)	0.23920 (11)	0.0367 (6)
C5	0.35342 (16)	0.6852 (3)	0.25479 (11)	0.0417 (6)
C6	0.38502 (15)	0.7962 (2)	0.19758 (12)	0.0404 (6)
C7	0.42246 (14)	0.7350 (2)	0.12727 (11)	0.0331 (6)
Cl	0.34635 (4)	0.01817 (5)	0.40317 (3)	0.0402 (2)
H1	0.3978 (18)	0.211 (3)	-0.0294 (11)	0.0540*
H1A	0.34570	0.10570	0.07490	0.0570*
H1B	0.28620	0.27680	0.07240	0.0570*
H1W	0.6327 (17)	0.2761 (13)	0.0664 (13)	0.0540*
H2A	0.48060	0.24860	0.14680	0.0500*
H2B	0.37800	0.21780	0.19420	0.0500*
H2W	0.6813 (12)	0.436 (2)	0.0664 (14)	0.0540*
H4	0.33820	0.44050	0.27680	0.0440*
H5	0.32780	0.72310	0.30310	0.0500*
H6	0.38110	0.91080	0.20640	0.0490*
H7	0.44230	0.81090	0.08840	0.0400*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Co1	0.0221 (2)	0.0221 (2)	0.0245 (2)	0.0002 (1)	0.0017 (1)	0.0009 (1)
O1	0.0429 (8)	0.0315 (7)	0.0337 (7)	-0.0128 (6)	0.0066 (6)	-0.0041 (5)
O1W	0.0293 (7)	0.0295 (7)	0.0491 (8)	0.0000 (5)	-0.0083 (6)	0.0071 (6)
N1	0.0259 (7)	0.0276 (7)	0.0280 (7)	0.0020 (6)	0.0025 (6)	-0.0007 (6)
C1	0.0534 (13)	0.0401 (11)	0.0492 (12)	-0.0200 (10)	0.0219 (10)	-0.0088 (9)
C2	0.0564 (13)	0.0310 (10)	0.0365 (10)	-0.0006 (9)	0.0159 (9)	0.0067 (8)
C3	0.0263 (9)	0.0336 (9)	0.0266 (9)	-0.0003 (7)	0.0004 (7)	0.0003 (7)
C4	0.0353 (11)	0.0479 (12)	0.0270 (9)	-0.0029 (8)	0.0034 (8)	-0.0003 (8)
C5	0.0381 (11)	0.0547 (12)	0.0324 (10)	0.0017 (10)	0.0038 (8)	-0.0152 (9)
C6	0.0395 (11)	0.0354 (10)	0.0463 (11)	0.0033 (9)	0.0010 (9)	-0.0134 (9)
C7	0.0306 (10)	0.0297 (9)	0.0389 (10)	0.0004 (7)	0.0022 (8)	-0.0013 (7)

Cl 0.0376 (3) 0.0269 (2) 0.0561 (3) -0.0017 (2) -0.0020 (2) 0.0015 (2)

Geometric parameters (Å, °)

Co1—O1	2.1210 (13)	C2—C3	1.499 (2)
Co1—O1W	2.0715 (13)	C3—C4	1.386 (3)
Co1—N1	2.1537 (14)	C4—C5	1.370 (3)
Co1—O1 ⁱ	2.1210 (13)	C5—C6	1.374 (3)
Co1—O1W ⁱ	2.0715 (13)	C6—C7	1.371 (3)
Co1—N1 ⁱ	2.1537 (14)	C1—H1A	0.9704
O1—C1	1.422 (2)	C1—H1B	0.9701
O1—H1	0.84 (2)	C2—H2A	0.9699
O1W—H2W	0.835 (16)	C2—H2B	0.9697
O1W—H1W	0.932 (11)	C4—H4	0.9303
N1—C3	1.350 (2)	C5—H5	0.9305
N1—C7	1.342 (2)	C6—H6	0.9307
C1—C2	1.506 (3)	C7—H7	0.9300
O1—Co1—O1W	90.95 (5)	N1—C3—C4	121.20 (15)
O1—Co1—N1	87.56 (5)	C2—C3—C4	120.39 (15)
O1—Co1—O1 ⁱ	180.00	N1—C3—C2	118.40 (15)
O1—Co1—O1W ⁱ	89.05 (5)	C3—C4—C5	120.24 (17)
O1—Co1—N1 ⁱ	92.44 (5)	C4—C5—C6	118.61 (18)
O1W—Co1—N1	90.70 (5)	C5—C6—C7	118.77 (16)
O1 ⁱ —Co1—O1W	89.05 (5)	N1—C7—C6	123.51 (16)
O1W—Co1—O1W ⁱ	180.00	O1—C1—H1A	109.58
O1W—Co1—N1 ⁱ	89.30 (5)	O1—C1—H1B	109.54
O1 ⁱ —Co1—N1	92.44 (5)	C2—C1—H1A	109.58
O1W ⁱ —Co1—N1	89.30 (5)	C2—C1—H1B	109.59
N1—Co1—N1 ⁱ	180.00	H1A—C1—H1B	108.04
O1 ⁱ —Co1—O1W ⁱ	90.95 (5)	C1—C2—H2A	108.66
O1 ⁱ —Co1—N1 ⁱ	87.56 (5)	C1—C2—H2B	108.64
O1W ⁱ —Co1—N1 ⁱ	90.70 (5)	C3—C2—H2A	108.70
Co1—O1—C1	124.41 (12)	C3—C2—H2B	108.72
C1—O1—H1	107.4 (15)	H2A—C2—H2B	107.60
Co1—O1—H1	127.1 (15)	C3—C4—H4	119.87
H1W—O1W—H2W	107.4 (17)	C5—C4—H4	119.89
Co1—O1W—H2W	125.1 (12)	C4—C5—H5	120.72
Co1—O1W—H1W	125.4 (13)	C6—C5—H5	120.67
C3—N1—C7	117.65 (14)	C5—C6—H6	120.60
Co1—N1—C7	117.99 (11)	C7—C6—H6	120.63
Co1—N1—C3	124.34 (11)	N1—C7—H7	118.22
O1—C1—C2	110.47 (17)	C6—C7—H7	118.27
C1—C2—C3	114.33 (16)		

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

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O1—H1 \cdots Cl ⁱⁱ	0.84 (2)	2.26 (2)	3.0625 (13)	162 (2)
O1W—H1W \cdots Cl ⁱⁱⁱ	0.932 (11)	2.145 (12)	3.0738 (13)	174.6 (19)
O1W—H2W \cdots Cl ^{iv}	0.835 (16)	2.285 (16)	3.1121 (14)	170.4 (15)

Symmetry codes: (ii) $x, -y, z-1/2$; (iii) $-x+1, y, -z+1/2$; (iv) $x+1/2, y+1/2, -z+1/2$.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports**Online**

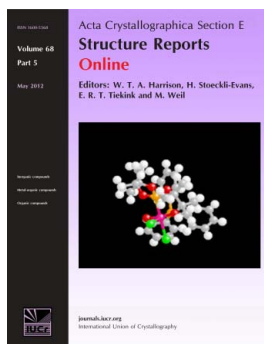
ISSN 1600-5368

Bis(tetraphenylphosphonium) tetrachloridocobaltate(II)

Zeghouan Ouahida, Nasreddine Hadjadj, Fatiha Guenifa, Lamia Bendjeddou and Hocine Merazig

Acta Cryst. (2014). **E70**, m229–m230

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online is the IUCr's highly popular open-access structural journal. It provides a simple and easily accessible publication mechanism for the growing number of inorganic, metal-organic and organic crystal structure determinations. The electronic submission, validation, refereeing and publication facilities of the journal ensure very rapid and high-quality publication, whilst key indicators and validation reports provide measures of structural reliability. The average publication time is less than one month. Articles are published in a short-format style with enhanced supplementary materials. Each publication consists of a complete package – the published article, HTML and PDF supplements, CIF, structure factors, graphics, and any other submitted supplementary files.

Crystallography Journals **Online** is available from journals.iucr.org

Bis(tetraphenylphosphonium) tetrachloridocobaltate(II)

Zeghouan Ouahida, Nasreddine Hadjadj, Fatiha Guenifa, Lamia Bendjeddou* and Hocine Merazig

Unité de Recherche Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Faculté des Sciences Exactes, Campus Chaabet Ersas, Université Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria
Correspondence e-mail: Lamia_bendjeddou@yahoo.fr

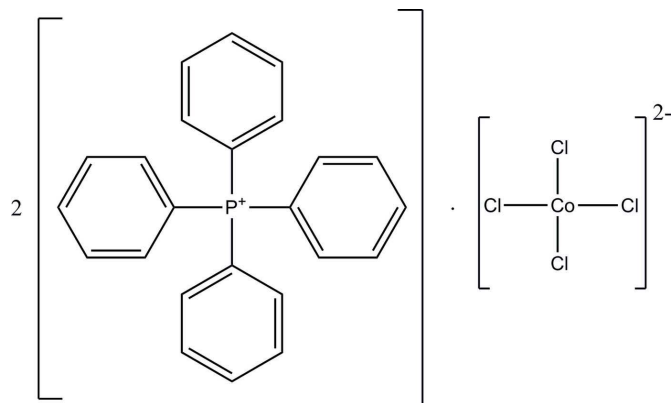
Received 7 May 2014; accepted 15 May 2014

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 293$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.003$ Å; R factor = 0.030; wR factor = 0.084; data-to-parameter ratio = 15.1.

The title compound, $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})_2[\text{CoCl}_4]$, was prepared under hydrothermal conditions. In the crystal, the tetraphenylphosphonium cations are linked by pairs of weak $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ interactions into supramolecular dimers; the Co^{II} cations lie on twofold rotation axes and the tetrahedral $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ anions are linked with the tetraphenylphosphonium cations *via* weak $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ hydrogen bonds.

Related literature

For background and applications of compounds with supramolecular structures, see: Rowsell & Yaghi (2005); Dong *et al.* (2007); Wu & Lin (2007); Zhao *et al.* (2003); Neville *et al.* (2008); Huang *et al.* (2007). For applications of the tetraphenylphosphonium ion in supramolecular chemistry and numerous coordination polymers, see: Zacharie *et al.* (1985); Schlueter & Geiser (2007).



Experimental

Crystal data

$(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})_2[\text{CoCl}_4]$	$V = 4240.4$ (3) Å ³
$M_r = 879.46$	$Z = 4$
Monoclinic, $C2/c$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 10.9154$ (4) Å	$\mu = 0.77$ mm ⁻¹
$b = 19.2514$ (6) Å	$T = 293$ K
$c = 20.1826$ (7) Å	$0.20 \times 0.10 \times 0.08$ mm
$\beta = 91.008$ (2)°	

Data collection

Bruker APEXII diffractometer	3180 reflections with $I > 2\sigma(I)$
12226 measured reflections	$R_{\text{int}} = 0.028$
3748 independent reflections	

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.030$	249 parameters
$wR(F^2) = 0.084$	H-atom parameters constrained
$S = 1.04$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.51$ e Å ⁻³
3748 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.22$ e Å ⁻³

Table 1

Selected bond lengths (Å).

Co1—Cl2	2.2791 (6)	Co1—Cl1	2.2873 (6)
---------	------------	---------	------------

Table 2

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$Cg2$ and $Cg4$ are the centroids of the $C19-C24$ and $C7-C12$ benzene rings, respectively.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$C3-H3\cdots Cl1$	0.93	2.80	3.552 (3)	138
$C11-H11\cdots Cl1^i$	0.93	2.81	3.633 (2)	148
$C23-H23\cdots Cl2^{ii}$	0.93	2.77	3.644 (2)	156
$C14-H14\cdots Cg4^{iii}$	0.93	2.88	3.650 (2)	141
$C21-H21\cdots Cg2^{iii}$	0.93	2.79	3.446 (2)	129

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

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2006); data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SIR2002* (Burla *et al.*, 2003); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012), *Mercury* (Macrae *et al.*, 2006) and *POVRay* (Persistence of Vision Team, 2004).

This work was supported by the Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Université de Constantine 1, Algeria. Thanks are due to MESRS and ATRST (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique et l'Agence Thématique de Recherche en Sciences et Technologie, Algérie) for financial support *via* the PNR program.

Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: XU5791).

References

- Bruker (2006). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Burla, M. C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 1103.
- Dong, Y.-B., Zhang, Q., Liu, L.-L., Ma, J.-P., Tang, B. & Huang, R.-Q. (2007). *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1514–1515.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Huang, Y.-L., Huang, M.-Y., Chan, T.-H., Chang, B. C. & Lii, K. L. (2007). *Chem. Mater.* **19**, 3232–3237.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J. (2006). *J. Appl. Cryst.* **39**, 453–457.
- Neville, S. M., Halder, G. J., Chapman, K. W., Duriska, M. B., Southon, P. D., Cashion, J. D., Letard, J. F., Moubaraki, B., Murray, K. S. & Kepert, C. J. (2008). *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2869–2876.
- Persistence of Vision Team (2004). *POV-RAY*. Persistence of Vision Raytracer Pty Ltd, Victoria, Australia. URL: <http://www.povray.org/>.
- Rowell, J. L. C. & Yaghi, O. M. (2005). *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 4670–4679.
- Schlueter, J. A. & Geiser, U. (2007). *Acta Cryst.* **C63**, m235–m237.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Wu, C.-D. & Lin, W.-B. (2007). *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1075–1078.
- Zacharie, B., Wuest, J. D., Olivier, M. J. & Beauchamp, A. L. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 369–371.
- Zhao, B., Cheng, P., Dai, Y., Cheng, C., Liao, D.-Z., Yan, S.-P., Jiang, Z.-H. & Wang, G.-L. (2003). *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 934–936.

supplementary materials

Acta Cryst. (2014). E70, m229–m230 [doi:10.1107/S1600536814011210]

Bis(tetraphenylphosphonium) tetrachloridocobaltate(II)

Zeghouan Ouahida, Nasreddine Hadjadj, Fatiha Guenifa, Lamia Bendjeddou and Hocine Merazig

1. Comment

Research on supramolecular compounds has become popular because of their potential applications in areas such as gas storage (Rowse & Yaghi, 2005), selective absorption (Dong *et al.*, 2007), catalysis (Wu & Lin, 2007), magnetics (Zhao *et al.*, 2003; Neville *et al.*, 2008) and optics (Huang *et al.*, 2007). P-Ligands are important structural motifs in organic syntheses, coordination chemistry and also in various catalytically active compounds, the tetraphenylphosphonium ion have been widely used in supramolecular chemistry and numerous coordination polymers with versatile structures and potential properties have been reported (Zacharie *et al.*, 1985; Schlueter & Geiser, 2007). Thus, we report here the synthesis of title compound $[L_2 \cdot CoCl_4]$, where L is tetraphenylphosphonium and its crystal structure.

The asymmetric unit of (I) and atomic numbering are illustrated in Fig. 1. The (I) contains tetraphenylphosphonium cations linked by weak $C-H \cdots \pi$ supramolecular interactions into dimmers. The Co^{II} ion lies on a twofold axis and has a distorted tetrahedral coordination. The $[CoCl_4]^{2-}$ anions are linked with the cation via weak $C-H \cdots Cl$ hydrogen bonds (Fig. 2, 3).

The bond lengths for coordination Co^{II} sphere is ranging from 2.2791 (6) to 2.2873 (6) Å for $Co-Cl$ distances (Table 1). The crystal packing in the title structure can be described by altering $CoCl_4$ tetrahedral of complex along the a axis at $b = 1/4$ and $3/4$ (Fig. 2).

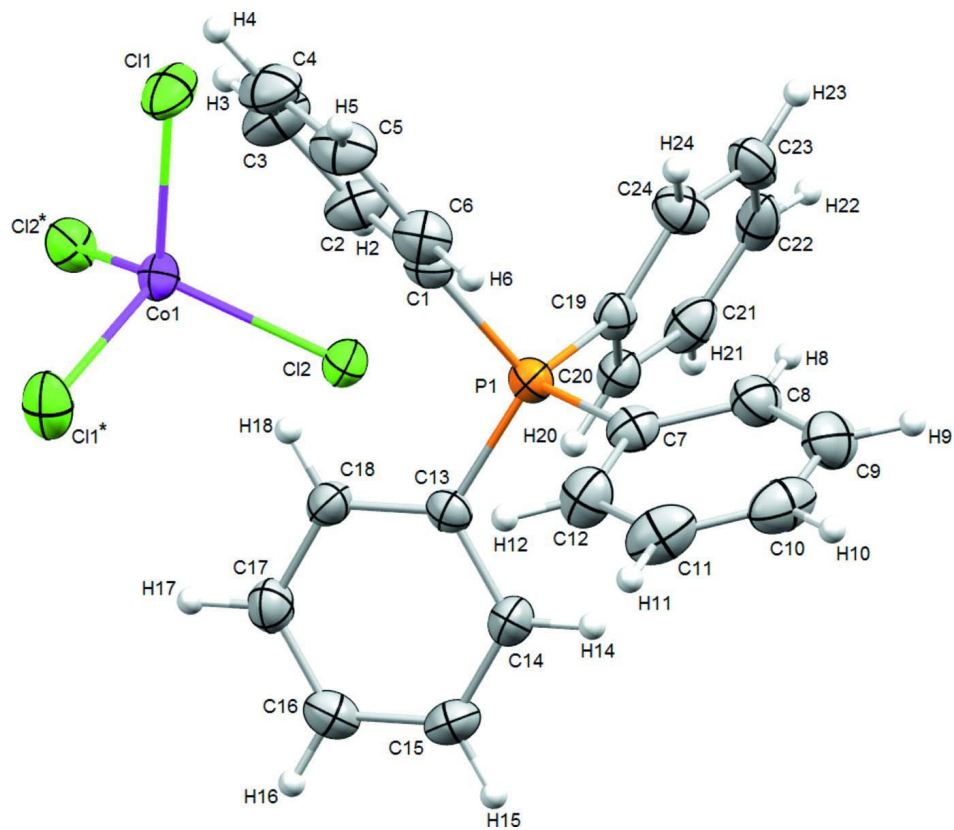
2. Experimental

A mixture of $CoCl_2$ (2.50 g, 10 mmol), tetraphenylphosphonium chloride hydrate (3.92 g, 10 mmol) was dissolved in a 20 ml $EtOH/H_2O$ (v/v, 1:2). The mixture was then sealed in a 25 ml stainless steel reactor and heated to 433 K for 3 days.

Then the reactant mixture was cooled to room temperature at the rate of 5 degrees per hour. Evaporation of the resulting solution for a few days afforded pink crystals of title compound.

3. Refinement

The aromatic H atoms were placed at calculated positions with $C-H = 0.93$, and refined in riding mode with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$.

**Figure 1**

The asymmetric unit of the title structure with the atom numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. [Symmetry code: (*): $-x, y, 1/2 - z$].

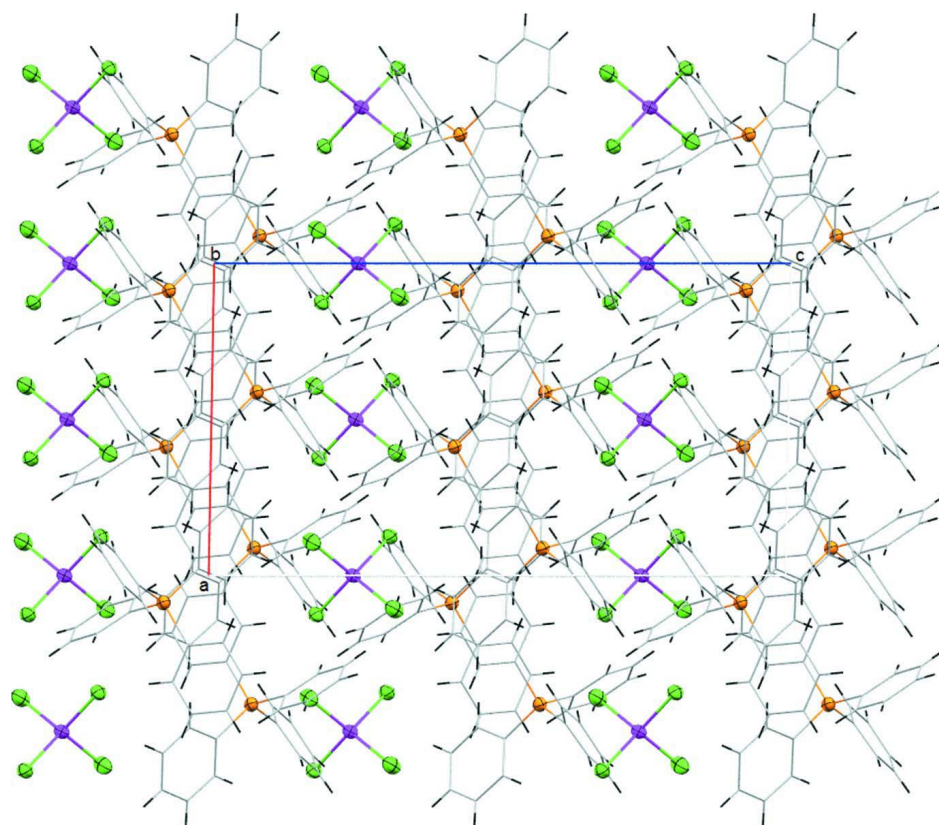
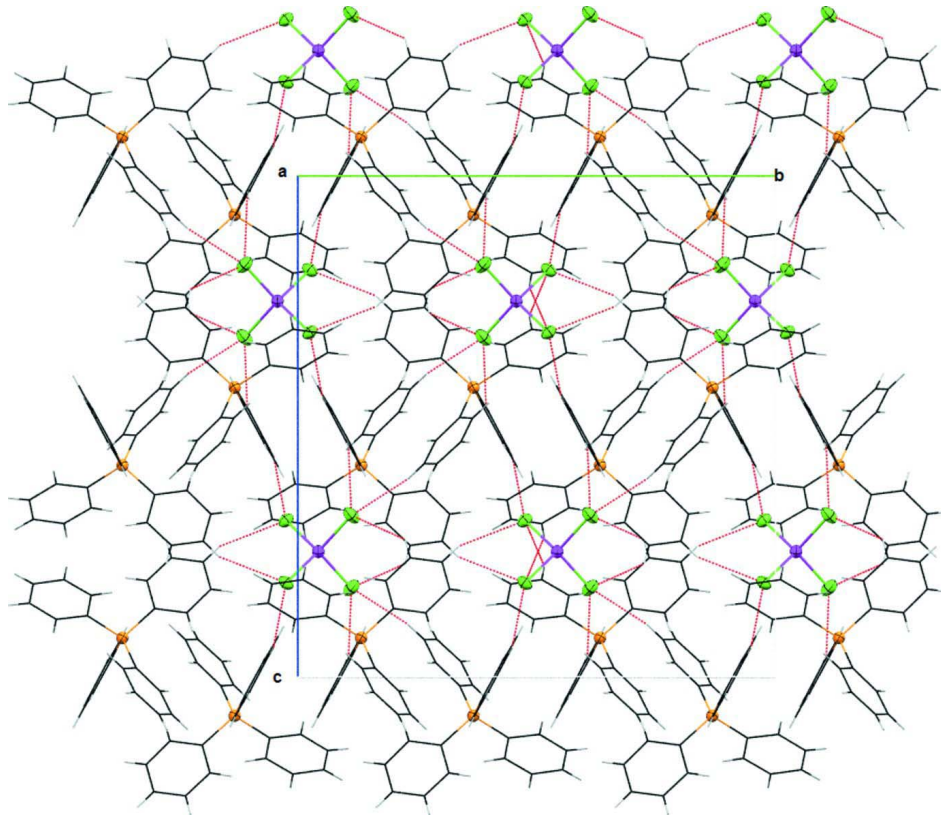


Figure 2

Part of the layered packing in the crystal viewed down the *b* axis.


Figure 3

A view along the *c* axis of the crystal structure of the title compound, showing C—H...Cl hydrogen-bonds.

Bis(tetraphenylphosphonium) tetrachloridocobaltate(II)
Crystal data

(C₂₄H₂₀P)₂[CoCl₄]
M_r = 879.46
 Monoclinic, *C2/c*
 Hall symbol: -*C* 2yc
a = 10.9154 (4) Å
b = 19.2514 (6) Å
c = 20.1826 (7) Å
 β = 91.008 (2)°
V = 4240.4 (3) Å³
Z = 4

F(000) = 1812
D_x = 1.378 Mg m⁻³
 Mo *K*α radiation, λ = 0.71073 Å
 Cell parameters from 1536 reflections
 θ = 3.2–25.1°
 μ = 0.77 mm⁻¹
T = 293 K
 Prism, pink
 0.2 × 0.1 × 0.08 mm

Data collection

Bruker APEXII
 diffractometer
 Radiation source: fine-focus sealed tube
 Graphite monochromator
 φ scans
 12226 measured reflections
 3748 independent reflections

3180 reflections with *I* > 2σ(*I*)
*R*_{int} = 0.028
 θ_{\max} = 25.1°, θ_{\min} = 2.0°
h = -12→12
k = -22→22
l = -24→22

Refinement

Refinement on F^2
 Least-squares matrix: full
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.030$
 $wR(F^2) = 0.084$
 $S = 1.04$
 3748 reflections
 249 parameters

0 restraints
 H-atom parameters constrained
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0401P)^2 + 6.1572P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 1.51 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0.22 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Special details

Geometry. Bond distances, angles *etc.* have been calculated using the rounded fractional coordinates. All e.s.d.'s are estimated from the variances of the (full) variance-covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account in the estimation of distances, angles and torsion angles

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > \sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
P1	0.41273 (5)	0.36748 (3)	0.07765 (3)	0.0200 (2)
C1	0.3837 (2)	0.29974 (11)	0.13639 (11)	0.0233 (7)
C2	0.3155 (2)	0.31597 (12)	0.19182 (11)	0.0308 (7)
C3	0.2894 (3)	0.26481 (13)	0.23755 (13)	0.0376 (8)
C4	0.3336 (2)	0.19823 (12)	0.22924 (12)	0.0355 (8)
C5	0.4026 (2)	0.18228 (12)	0.17495 (12)	0.0335 (8)
C6	0.4272 (2)	0.23227 (11)	0.12800 (12)	0.0290 (7)
C7	0.5226 (2)	0.33873 (11)	0.01785 (11)	0.0238 (7)
C8	0.6408 (2)	0.36542 (13)	0.01635 (12)	0.0291 (7)
C9	0.7214 (2)	0.34138 (14)	-0.03052 (13)	0.0375 (8)
C10	0.6855 (2)	0.29065 (13)	-0.07487 (12)	0.0370 (8)
C11	0.5686 (3)	0.26452 (12)	-0.07432 (12)	0.0363 (8)
C12	0.4866 (2)	0.28862 (12)	-0.02847 (12)	0.0314 (7)
C13	0.27533 (19)	0.39129 (10)	0.03328 (10)	0.0199 (6)
C14	0.2858 (2)	0.42599 (12)	-0.02717 (11)	0.0272 (7)
C15	0.1824 (2)	0.44748 (12)	-0.06129 (11)	0.0297 (7)
C16	0.0676 (2)	0.43485 (12)	-0.03560 (11)	0.0269 (7)
C17	0.0570 (2)	0.40171 (12)	0.02446 (11)	0.0271 (7)
C18	0.1604 (2)	0.38005 (11)	0.05921 (11)	0.0232 (7)
C19	0.47179 (19)	0.44088 (11)	0.12202 (10)	0.0205 (6)
C20	0.4177 (2)	0.50598 (11)	0.11488 (11)	0.0226 (6)
C21	0.4699 (2)	0.56215 (12)	0.14713 (11)	0.0289 (7)
C22	0.5746 (2)	0.55408 (13)	0.18543 (11)	0.0304 (7)
C23	0.6265 (2)	0.48956 (14)	0.19401 (11)	0.0315 (8)
C24	0.5750 (2)	0.43278 (13)	0.16272 (11)	0.0280 (7)
Co1	0.00000	0.45721 (2)	0.25000	0.0202 (1)
Cl1	0.10790 (5)	0.38813 (3)	0.32242 (3)	0.0338 (2)
Cl2	0.12506 (5)	0.52482 (3)	0.18779 (3)	0.0267 (2)
H2	0.28760	0.36110	0.19810	0.0370*
H3	0.24190	0.27530	0.27400	0.0450*

H4	0.31670	0.16410	0.26040	0.0430*
H5	0.43290	0.13750	0.16980	0.0400*
H6	0.47250	0.22100	0.09090	0.0350*
H8	0.66550	0.39920	0.04670	0.0350*
H9	0.80030	0.35960	-0.03210	0.0450*
H10	0.74100	0.27400	-0.10550	0.0440*
H11	0.54480	0.23060	-0.10480	0.0440*
H12	0.40700	0.27140	-0.02840	0.0380*
H14	0.36280	0.43460	-0.04440	0.0330*
H15	0.18950	0.47050	-0.10160	0.0360*
H16	-0.00230	0.44880	-0.05900	0.0320*
H17	-0.02010	0.39380	0.04180	0.0330*
H18	0.15280	0.35800	0.09990	0.0280*
H20	0.34740	0.51150	0.08870	0.0270*
H21	0.43410	0.60580	0.14300	0.0350*
H22	0.61050	0.59260	0.20570	0.0360*
H23	0.69600	0.48430	0.22080	0.0380*
H24	0.60930	0.38900	0.16880	0.0340*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
P1	0.0206 (3)	0.0189 (3)	0.0205 (3)	0.0001 (2)	0.0001 (2)	-0.0013 (2)
C1	0.0266 (12)	0.0210 (11)	0.0222 (11)	-0.0004 (9)	-0.0037 (9)	0.0011 (9)
C2	0.0441 (14)	0.0228 (12)	0.0255 (12)	0.0057 (11)	0.0025 (11)	0.0007 (9)
C3	0.0528 (16)	0.0346 (14)	0.0256 (13)	0.0020 (12)	0.0065 (12)	0.0037 (11)
C4	0.0484 (15)	0.0275 (13)	0.0303 (13)	-0.0040 (11)	-0.0064 (12)	0.0096 (10)
C5	0.0454 (15)	0.0187 (11)	0.0361 (14)	0.0038 (11)	-0.0070 (12)	0.0010 (10)
C6	0.0324 (13)	0.0255 (12)	0.0291 (12)	0.0037 (10)	-0.0013 (10)	-0.0025 (10)
C7	0.0272 (12)	0.0207 (11)	0.0235 (11)	0.0042 (9)	0.0018 (9)	0.0013 (9)
C8	0.0240 (12)	0.0355 (13)	0.0279 (12)	0.0022 (10)	-0.0009 (10)	0.0005 (10)
C9	0.0236 (12)	0.0548 (16)	0.0343 (14)	0.0069 (12)	0.0030 (11)	0.0031 (12)
C10	0.0404 (15)	0.0422 (15)	0.0286 (13)	0.0170 (12)	0.0101 (11)	0.0036 (11)
C11	0.0554 (17)	0.0254 (12)	0.0284 (13)	0.0060 (12)	0.0080 (12)	-0.0034 (10)
C12	0.0372 (13)	0.0252 (12)	0.0319 (13)	-0.0035 (10)	0.0056 (11)	-0.0036 (10)
C13	0.0212 (11)	0.0186 (10)	0.0199 (11)	-0.0011 (9)	-0.0018 (9)	-0.0027 (8)
C14	0.0239 (12)	0.0340 (13)	0.0237 (12)	-0.0033 (10)	0.0031 (9)	0.0040 (10)
C15	0.0342 (13)	0.0345 (13)	0.0203 (11)	-0.0004 (11)	0.0002 (10)	0.0061 (10)
C16	0.0260 (12)	0.0286 (12)	0.0258 (12)	0.0038 (10)	-0.0048 (10)	-0.0033 (10)
C17	0.0216 (11)	0.0317 (12)	0.0282 (12)	-0.0009 (10)	0.0035 (9)	-0.0010 (10)
C18	0.0256 (12)	0.0248 (11)	0.0192 (11)	-0.0028 (9)	0.0024 (9)	0.0018 (9)
C19	0.0200 (11)	0.0219 (11)	0.0198 (11)	-0.0015 (9)	0.0036 (9)	-0.0025 (9)
C20	0.0238 (11)	0.0233 (11)	0.0208 (11)	-0.0014 (9)	0.0035 (9)	0.0007 (9)
C21	0.0395 (14)	0.0207 (11)	0.0268 (12)	-0.0033 (10)	0.0079 (11)	-0.0002 (9)
C22	0.0354 (13)	0.0335 (13)	0.0225 (12)	-0.0165 (11)	0.0072 (10)	-0.0080 (10)
C23	0.0228 (12)	0.0483 (15)	0.0235 (12)	-0.0042 (11)	-0.0001 (10)	-0.0070 (11)
C24	0.0253 (12)	0.0324 (13)	0.0262 (12)	0.0054 (10)	-0.0016 (10)	-0.0036 (10)
Co1	0.0188 (2)	0.0189 (2)	0.0231 (2)	0.0000	0.0029 (2)	0.0000
Cl1	0.0315 (3)	0.0335 (3)	0.0367 (3)	0.0084 (3)	0.0074 (3)	0.0151 (3)
Cl2	0.0234 (3)	0.0296 (3)	0.0270 (3)	-0.0035 (2)	0.0015 (2)	0.0071 (2)

Geometric parameters (Å, °)

Co1—C12	2.2791 (6)	C19—C24	1.391 (3)
Co1—C11 ⁱ	2.2873 (6)	C19—C20	1.392 (3)
Co1—C11	2.2873 (6)	C20—C21	1.380 (3)
Co1—C12 ⁱ	2.2791 (6)	C21—C22	1.377 (3)
P1—C1	1.794 (2)	C22—C23	1.375 (4)
P1—C7	1.803 (2)	C23—C24	1.377 (3)
P1—C13	1.793 (2)	C2—H2	0.9301
P1—C19	1.787 (2)	C3—H3	0.9296
C1—C6	1.394 (3)	C4—H4	0.9302
C1—C2	1.390 (3)	C5—H5	0.9298
C2—C3	1.383 (3)	C6—H6	0.9302
C3—C4	1.381 (3)	C8—H8	0.9301
C4—C5	1.375 (3)	C9—H9	0.9310
C5—C6	1.380 (3)	C10—H10	0.9301
C7—C8	1.390 (3)	C11—H11	0.9310
C7—C12	1.395 (3)	C12—H12	0.9300
C8—C9	1.383 (3)	C14—H14	0.9301
C9—C10	1.377 (4)	C15—H15	0.9309
C10—C11	1.372 (4)	C16—H16	0.9299
C11—C12	1.379 (4)	C17—H17	0.9297
C13—C14	1.397 (3)	C18—H18	0.9295
C13—C18	1.385 (3)	C20—H20	0.9301
C14—C15	1.375 (3)	C21—H21	0.9299
C15—C16	1.386 (3)	C22—H22	0.9302
C16—C17	1.376 (3)	C23—H23	0.9293
C17—C18	1.383 (3)	C24—H24	0.9295
C11—Co1—C12	112.17 (2)	C22—C23—C24	119.7 (2)
C11—Co1—C11 ⁱ	108.90 (3)	C19—C24—C23	120.1 (2)
C11—Co1—C12 ⁱ	106.66 (2)	C3—C2—H2	120.17
C11 ⁱ —Co1—C12	106.66 (2)	C1—C2—H2	120.06
C12—Co1—C12 ⁱ	110.35 (3)	C2—C3—H3	119.85
C11 ⁱ —Co1—C12 ⁱ	112.17 (2)	C4—C3—H3	119.91
C13—P1—C19	109.84 (10)	C3—C4—H4	119.98
C1—P1—C19	108.05 (10)	C5—C4—H4	119.92
C1—P1—C7	110.27 (10)	C6—C5—H5	119.72
C1—P1—C13	111.10 (10)	C4—C5—H5	119.80
C7—P1—C13	107.73 (10)	C1—C6—H6	120.13
C7—P1—C19	109.86 (10)	C5—C6—H6	120.17
P1—C1—C6	122.16 (17)	C7—C8—H8	120.18
P1—C1—C2	118.14 (17)	C9—C8—H8	120.26
C2—C1—C6	119.7 (2)	C10—C9—H9	119.85
C1—C2—C3	119.8 (2)	C8—C9—H9	119.83
C2—C3—C4	120.2 (2)	C9—C10—H10	119.68
C3—C4—C5	120.1 (2)	C11—C10—H10	119.72
C4—C5—C6	120.5 (2)	C12—C11—H11	120.17
C1—C6—C5	119.7 (2)	C10—C11—H11	120.04
P1—C7—C8	121.99 (17)	C7—C12—H12	119.84

P1—C7—C12	118.55 (17)	C11—C12—H12	119.90
C8—C7—C12	119.5 (2)	C13—C14—H14	120.00
C7—C8—C9	119.6 (2)	C15—C14—H14	119.88
C8—C9—C10	120.3 (2)	C16—C15—H15	120.01
C9—C10—C11	120.6 (2)	C14—C15—H15	120.04
C10—C11—C12	119.8 (2)	C15—C16—H16	119.90
C7—C12—C11	120.3 (2)	C17—C16—H16	120.01
C14—C13—C18	119.55 (19)	C16—C17—H17	119.87
P1—C13—C18	121.79 (16)	C18—C17—H17	119.73
P1—C13—C14	118.54 (16)	C17—C18—H18	120.08
C13—C14—C15	120.1 (2)	C13—C18—H18	120.05
C14—C15—C16	120.0 (2)	C19—C20—H20	120.40
C15—C16—C17	120.1 (2)	C21—C20—H20	120.54
C16—C17—C18	120.4 (2)	C20—C21—H21	119.77
C13—C18—C17	119.9 (2)	C22—C21—H21	119.71
P1—C19—C24	119.24 (17)	C23—C22—H22	119.70
P1—C19—C20	120.76 (16)	C21—C22—H22	119.73
C20—C19—C24	120.0 (2)	C22—C23—H23	120.14
C19—C20—C21	119.1 (2)	C24—C23—H23	120.18
C20—C21—C22	120.5 (2)	C23—C24—H24	119.93
C21—C22—C23	120.6 (2)	C19—C24—H24	119.98

Symmetry code: (i) $-x, y, -z+1/2$.

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

Cg2 and Cg4 are the centroids of the C19–C24 and C7–C12 benzene rings, respectively.

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
C3—H3...C11	0.93	2.80	3.552 (3)	138
C11—H11...C11 ⁱⁱ	0.93	2.81	3.633 (2)	148
C23—H23...C12 ⁱⁱⁱ	0.93	2.77	3.644 (2)	156
C14—H14...Cg4 ^{iv}	0.93	2.88	3.650 (2)	141
C21—H21...Cg2 ^{iv}	0.93	2.79	3.446 (2)	129

Symmetry codes: (ii) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; (iii) $-x+1, y, -z+1/2$; (iv) $-x+1, -y+1, -z$.

Résumés



ملخص

عمل هذه الأطروحة يعتمد على التركيب الكيميائي بواسطة الطريقتين الناعمة و الهيدروحرارية والوصف الهيكلي ودراسة مضان مركبات التنسيق ومركبات هجينة جديدة على أساس المعادن الانتقالية باستخدام ثلاثة بروابط عطرية

ثلاثة مركبات التنسيق تركز على 2، 2 هيدروكسي إيثيل بيريدين بما في ذلك مونومرات متماثلة وبوليمر نحاسي. هذه المركبات لديها بنية الطبقات التي يتم ضمان تشابكها عبر الروابط الهيدروجين و بي بي بإستعمال 2، 2، 6، 2"تيربيريدين " ، تم عزل اثنين من المركبات. الأول هو تيترايمر النحاس الثاني حيث أربعة أيونات المعادن لديها هندسة هرمية على أساس مربع. و هيكل الطبقات يتم عبر الروابط والثاني هو مركب هجين حيث يتم ضمان هيكل ثلاثي الأبعاد من قبل روابط $\pi \pi$ الضعيفة والتراص الهيدروجين المتوسطة والضعيفة. والمركبين الهجين اللذين تم الحصول عليهما على أساس الكلور / البروم تيترا فينيل فوسفونيوم لهما هيكل في الطبقات الموجبة والأنيونية التي تتناوب على طول المحور الفاصل، ويتم ضمان التقاطع بينهما عن طريق الروابط الهيدروجينية والتراص بي بي. أظهر تحليل مضان أن جميع المركبات أظهرت قوية (الأزرق، السماوي، والأخضر) الانبعاثات الخفيفة، والتي تعزى ؛ وكفاءة عالية جدا مع سطوع مضان عالية جدا. ويمكن استخدام هذه المواد $\pi \pi^*$ إلى التفاعل الإنتقالي الفلورسنت في التحفيز الضوئي كما المحسسات في عمليات التحويل الضوئية ويمكن استخدامها في تحديد مخاليط من مواد التلوين بنية لطبقات.

كلمات البحث: المركبات العطرية، المعادن الانتقالية، بنية لطبقات، الأشعة السينية، المضان

RESUME

Ce travail de thèse porte sur la synthèse par voie douce, et par voie hydrothermale, la caractérisation structurale et étude de fluorescence de nouveaux complexes de coordination et composés hybrides à base de métaux de transition en utilisant trois ligands aromatiques. Trois complexes avec 2-(2-hydroxyethylpyridine) dont deux monomères isostructuraux et un polymère unidimensionnel à base de cuivre II. Ces composés possèdent une structure en couches dont la jonction est assurée via des liaisons hydrogène et des interactions π - π . Avec le ligand 2,2':6',2''-terpyridine, deux complexes ont été isolés. Le premier est un tétramère de cuivre II dont les quatre ions métalliques présentent une géométrie pyramidale à base carrée. C'est une structure en couches où la jonction est assurée via des liaisons faibles et des interactions de type π - π . Le deuxième est un composé hybride triprotoné où la structure tridimensionnelle est assurée par des liaisons hydrogène moyennes et faibles. Les deux composés hybrides obtenus à base de chlorure/bromure de tétraphénylphosphonium présentent une structure en couches cationiques et anioniques qui s'alternent le long de l'axe c , la jonction entre eux est assurée via des liaisons hydrogène et des interactions π - π . L'analyse de fluorescence a mis en évidence que tous les complexes présentent une forte émission de la lumière bleue, cyan, et verte qui sont attribuées à l'interaction de transfert de charge π - π^* ; et un rendement quantique très élevé avec une brillance de fluorescence très importante. Ces matériaux fluorescents, peuvent être employés en photocatalyse, comme sensibilisateurs dans les procédés de conversion photovoltaïques et ils peuvent être aussi utilisés dans la détermination de mélanges de matières colorantes.

Mots clefs : *Ligands aromatiques, métaux de transition, structure en couche, diffraction des RX sur monocristal, fluorescence.*

ABSTRACT

This work deals with the synthesis by soft and hydrothermal synthesis, structural characterization and fluorescence study of new coordination complexes and hybrid compounds based on transition metals using three aromatic ligands. Three complexes with 2-(2-hydroxyethylpyridine) including two isostructural monomers and one-dimensional copper II polymer. These compounds have a layered structure whose junction is ensured via hydrogen bonds and π - π stacking. With the 2,2':6',2''-terpyridine ligand, two complexes were isolated. The first is a copper II tetramer whose four metal ions have a square-based pyramidal geometry. It is a layered structure where the junction is ensured via weak bonds and π - π stacking. The second is a triprotonated hybrid compound where the three-dimensional structure is assured by moderate and weak hydrogen bonds. The two hybrid compounds obtained based on chlorine / bromine tetraphenylphosphonium have a structure in cationic and anionic layers which alternate along the c axis, the junction between them is ensured via hydrogen bonds and π - π stacking. Fluorescence analysis showed that all complexes exhibited strong (blue, cyan, and green) light emission, which are attributed to the charge transfer interaction π - π^* ; and a very high quantum efficiency with a very high fluorescence brightness. These fluorescent materials can be employed in photocatalysis as sensitizers in photovoltaic conversion processes and can be used in the determination of mixtures of coloring materials.

Keywords: *Aromatic ligands, transition metals, layer structure, RX diffraction, fluorescence.*