



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي



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 : .../.../2017

Série : ..../.../2017

## THÈSE

De Doctorat en Sciences

Option : Cristalochimie

Intitulé :

**Synthèse et propriétés des Complexes  
d'Organoligands chromogènes**

Présenté par :

**Mohamed Amine BENAOUIDA**

Devant le jury :

<b>Mr H. MERAZIG</b>	Professeur. Université Frères Mentouri Constantine1	<b>Président</b>
<b>Mr S. E. BOUAOUD</b>	Professeur, Université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi	<b>Rapporteur</b>
<b>Mr C. BOUDAREN</b>	Professeur. Université Frères Mentouri Constantine1	<b>Examineur</b>
<b>Mr L. OUAHAB</b>	Professeur à l'Université de Rennes1	<b>Examineur</b>
<b>Mr D. A. ROUAG</b>	Professeur. Université Frères Mentouri Constantine1	<b>Examineur</b>
<b>Mr B. ZOUCOUNE</b>	Professeur, Université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi	<b>Examineur</b>

Soutenue le : 29/06/2017

# Dédicaces

بسم الله الرحمن الرحيم  
ربّ أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت عليّ  
و على والدي وأن أعمل صالحا ترضاه

*C'est avec une grande joie que je dédie ce modeste mémoire, fruit de mes études en exprimant ma profonde reconnaissance à tous mes proches particulièrement :*

*A mon seul et unique abri d'enfance, à celle qui n'a jamais cessé de me lancer l'appel d'amour et tendresse, de me soutenir dans les moments difficiles. A ma très chère mère.*

*A celui qui voulait toujours faire de moi un homme habile et courageux, qui s'est sacrifié afin que rien n'entrave le déroulement de mes études. A mon très cher père.*

*A mes frères ABDELKADAR et YASSIN.*

*A mes sœurs, MANEL et HADJAR, IMANE et à toute la famille.*

*A tous mes professeurs*

*A tous mes collègues et amis*

*A mes meilleurs amis TAHAR, MOHAMED, ZAKI, NASRO*

*Mohamed Amine*

# **Remerciements**

*La réussite d'un doctorat doit beaucoup à l'environnement scientifique et humain dans lequel il se déroule.*

*Ce travail intitulé « Etude des Complexes d'Organoligands chromogènes » a été réalisé au sein de l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (UR-CHEMS) dirigé par Monsieur le Professeur **Hocine MERAZIG** à l'université des frères Mentouri de Constantine 1 et du Laboratoire de Chimie et Systémique Organométallique [LCSOM]; Institut de Chimie. Université de Strasbourg. France dirigé par le Professeur **Jean-Pierre DJUKIC**. Je lui suis très reconnaissant d'avoir accepté de m'accueillir au sein de son groupe et de m'avoir permis de travailler dans les meilleures conditions. Son expérience et ses grandes compétences autant pédagogiques que scientifiques ont permis l'accomplissement de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de tous mes remerciements.*

*Je remercie chaleureusement, Monsieur **A. BOUCHOUL**, Professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine 1, sans qui, je ne serais pas là aujourd'hui. Il a su me faire découvrir le plaisir et la patience nécessaire dans la recherche. Il a été présent dans mes débuts incertains, dans les moments de découragements où le doute s'installe. Il a su gérer mon stress sans jamais me faire part du sien.*

*C'est avec émotion que j'achève ce travail avec Monsieur **S. E. BOUAOUD**, Professeur à l'université d'Oum el Bouaghi, envers qui j'éprouve une grande sympathie et une sincère reconnaissance. C'est grâce à son soutien, sa confiance, sa patience, sa gentillesse, son savoir, que ce travail a pu aboutir.*

*J'exprime mes sincères remerciements à monsieur **H. MERAZIG**, professeur à l'université de Constantine de m'avoir accordé de son temps et de ses compétences et accepter de présider le jury de cette thèse.*

*Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur **L. OUAHAB**, Directeur de Recherche au laboratoire LCSIM UMR 6511, CNRS, Rennes1 (France), et Professeur à l'Université de Rennes1 (France) pour l'intérêt qu'ils a porté à mon travail en acceptant de l'examiner.*

*J'exprime mes sincères reconnaissances à monsieur le professeur **B. ZOUCOUNE** de l'université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi, pour avoir bien voulu examiner cette thèse, et pour l'intérêt qu'elle porte à mon travail.*

*Je remercie aussi monsieur le professeur **D. A ROUAG** d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.*

*Toute ma gratitude revient à monsieur **C. BOUDAREN**, Professeur à l'Université de Constantine, qui a accepté de faire partie du jury.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à toute l'équipe de l'unité de recherche « **CHEMS** » pour la rigueur scientifique, l'aide et les conseils précieux prodigués pour l'accomplissement de ce travail.*

*Je remercie toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu.*



# SOMMAIRE

Introduction générale.....	01
<b>Chapitre I.: Généralités et Techniques utilisées</b>	
<b>Partie I.1 Généralités sur les colorants</b>	
I.1. Aperçu générale sur les colorants.....	04
1. Nomenclature et classification.....	05
2. Principaux colorants.....	06
3. Applications Industrielles.....	09
I.2. Les Composés de coordination.....	10
I.2.1. Les métaux.....	10
I.2.2. Les ligands.....	11
I.2.3. Types de ligands.....	12
I.2.4. Règle des 18 électrons.....	13
I.3. Les structures géométriques des composés de coordination.....	14
I.3.1. Coordinance.....	14
I.3.2. Complexes de coordinence 1, 2 ou 3.....	15
I.3.3. Complexes de coordinence quatre.....	16
I.3.4. Complexes de coordinence cinq.....	18
I.3.5. Complexes de coordinence six.....	19
I.3.6. Complexes de coordinence sept.....	20
I.3.7. Complexes de coordinence huit.....	21
I.3.8. Complexes de coordinence plus grande.....	22
I.4. Les colorants à Complexes métalliques.....	23
I.4.1. Introduction.....	23
I.4.2. Historique des colorants à complexes métalliques.....	23
I.4.3. Propriétés principales.....	24
I.4.4. Application des complexes azoïques.....	31
<b>Partie II.2 Techniques utilisées.</b>	
II.1. Techniques utilisées.....	32
II.1.1. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	32
II.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge IR.....	32

II.1.3. spectroscopie UV-Visible.....	33
II.2. Diffraction des rayons X sur monocristal.....	33
II.2.1. détermination des structures cristallines.....	34
II.2.2. Affinement de structure.....	34
II.3. Conclusion.....	37

Bibliographie

**Chapitre II Synthèse, caractérisation et détermination structurale par rayons x**

**Partie II.1. Synthèse et caractérisations Spectroscopiques de quelques colorants**

I. Introduction	38
I.1. Les colorants azoïques.....	38
1. La fonction diazoïque.....	40
2. Diazotation.....	40
3. Stabilité des sels de diazomiums.....	43
4. Copulation .....	43
5. Autre méthodes de formation des composés azoïques.....	44
6. Les principales familles de colorants azoïques.....	45
7. Structure et réactivité des azoïques.....	52
8. Principales propriétés.....	54
I.2. Produits préparés .....	56
I.3. Protocole opératoire.....	57
1. Diazotation.....	57
2. Copulation.....	57
3. Le mécanisme de la réaction.....	57
I.4. Résultats expérimentaux et l'interprétation.....	60
I.4.1 Analyse et interprétation des spectres des composés préparés.....	61
a- Analyse infrarouge.....	61
b- Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire.....	63
c- Analyse Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-13C).....	64
d- Spectroscopie UV-Visible.....	65
e- Analyse élémentaire des composées.....	68

Bibliographie

<b>Partie II.2. Détermination structurale par RX du Col 1 : 1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol</b>	
II.1 Introduction.....	70
II.2 Partie expérimentale.....	70
II.3. Etude cristallographique.....	71
II.3.1 Enregistrement des intensités.....	71
II.3.2. Résolution de la structure.....	71
II.3.3. Description de la structure.....	73
II.3.4. Etude des interactions intermoléculaires ( $\pi$ - $\pi$ et liaisons hydrogène)..	75
II.4. Conclusion.....	78
Bibliographie	

### CHAPITRE III

#### Synthèse et caractérisation des complexes à base du ligand : « 1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol » (Col 2)

- I- Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Cuivre(II)
- II- Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Nickel(II)
- III- Tris[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Cobalt(II)

#### Partie III.1. Complexes de «1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol» à base de Cuivre (II), et Nickel (II)

I.1. Introduction.....	79
I.2. Synthèse des complexes.....	80
I.3. Propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes.....	81
I.4. Caractérisation des complexes.....	81
I.4.1. Spectrophotométrie infrarouge.....	81
I.4.2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-1H).....	83
I.4.3. Spectroscopie UV-Visible.....	84
I.5. Etude cristallographique.....	85
I.5.1. Etude cristallographique du complexe (I) le Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Cuivre(II).....	85
I.5.1.1. Enregistrement des intensités.....	85
I.5.1.2. Résolution et affinement de la structure.....	87
I.5.1.3. Description de la structure .....	87

I.5.1.4. Géométrie du complexe et environnement du métal.....	88
I.5.1.5. Etude des interactions intermoléculaires ( $\pi$ - $\pi$ et liaisons hydrogène).....	92
I.5.2. Etude cristallographique du complexe (II) le Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Nickel(II).....	97
I.5.2.1. Enregistrement des intensités.....	97
I.5.2.2. Résolution et affinement de la structure.....	98
I.5.2.3. Description de la structure.....	99
I.5.2.4. Environnement de l'atome de Nickel.....	100
I.5.2.5. Etude des interactions intermoléculaires (C-H... $\pi$ et liaisons hydrogène).....	101
I.6. Conclusion.....	106

Bibliographie

**Partie III.2. Complexes de «1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol» (CoI2) à base de cobalt III**

II.1. Partie expérimentale.....	107
II.2. Propriétés physiques et analyse élémentaire de complexe.....	108
II.3. Caractérisation des complexes.....	108
II.3.1. Spectrophotométrie infrarouge.....	108
II.3.2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-1H).....	109
II.3.3. Spectroscopie UV-Visible.....	110
II.4. Etude cristallographique.....	111
II.4.1. Enregistrement des intensités.....	112
II.4.2. Résolution et affinement de la structure.....	113
II.4.3. Description de la structure.....	114
II.4.4. Environnement de l'atome de Cobalt.....	115
II.4.5. Etude des interactions intermoléculaires (C-H... $\pi$ et liaisons hydrogène).....	117
II.5. Etude comparative.....	123
II.6. Conclusion.....	125

Bibliographie

**CHAPITRE IV**

**Synthèse et caractérisation de deux complexes azoïques à base du Cuivre (II)**

•IV. Bis[(E)-1-(2-chlorophénylazo) -2-naphtolate] cuivre(II)

•V. Bis[(E)-1-(2.4-diméthylphénylazo)-2-naphtolate] cuivre(II)

**Partie IV.1. Complexe de « 1-(2-chlorophénylazo)-2-naphtol » CoI3 à base de Cuivre (II)**

I.1. Partie expérimentale.....	126
--------------------------------	-----

I.2. Propriétés physiques et analyse élémentaire de complexe.....	126
I.3. Caractérisation des complexes.....	127
I.3.1. Spectrophotométrie infrarouge.....	127
I.3.2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-1H).....	128
I.4. Etude cristallographique.....	129
I.4.1. Enregistrement des intensités.....	129
I.4.2. Résolution de la structure.....	130
I.4.3. Description de la structure.....	132
I.4.4. Environnement de l'atome de Cuivre.....	133
I.4.5. Etude des interactions intermoléculaires ( $\pi$ - $\pi$ et liaisons hydrogène).....	136
I.5. Conclusion.....	138

### Bibliographie

#### **Partie IV.2. Complexe de « (E)-1-(2,4-diméthylphénylazo)-2-naphtol » Col 4 à base de Cuivre (II)**

II.1 Partie expérimentale.....	140
II.2. Propriétés physiques et analyse élémentaire de complexe.....	140
II.3. Caractérisation des complexes.....	141
II.3.1. Spectrophotométrie infrarouge.....	141
II.3.2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-1H).....	142
II.4. Etude cristallographique.....	143
II.4.1. Enregistrement des intensités.....	144
II.4.2. Résolution de la structure.....	145
II.4.3. Description de la structure.....	146
II.4.4. Environnement de l'atome de Cuivre.....	147
II.4.5. Etude des interactions intermoléculaires (C-H.. $\pi$ et liaisons hydrogène)	149
II.5. Etude comparative.....	151
II.6. Conclusion.....	153

### Bibliographie

Conclusion générale.....	154
--------------------------	-----

### Publications

### Annexe

### Résumés

# Introduction générale

## I. Introduction générale

*"We only have to open our eyes and look around to observe how important a part colour plays in our everyday lives"* *R.M. Christie, COLOUR CHEMISTRY*

Le premier colorant synthétique, *Mauveine*, a été découvert par Perkin en 1856. Ainsi, l'industrie des matières colorantes peut à juste titre être qualifiée de mature. Toutefois, il demeure une industrie dynamique et stimulante qui nécessite un flux continu de nouveaux produits en raison de l'évolution rapide du monde dans lequel nous vivons. L'industrie des colorants précoces a vu la découverte des principaux chromogènes colorants (l'arrangement de base des atomes responsables de la couleur d'un colorant). En effet, à l'exception d'une ou deux exceptions notables, tous les types de colorants utilisés aujourd'hui ont été découverts dans les années 1800 <sup>[1]</sup>. L'introduction des fibres synthétiques de nylon, de polyester et de polyacrylonitrile pendant la période 1930-1950 a produit le prochain défi de taille. La découverte de colorants réactifs en 1954 et leur lancement commercial en 1956 annonçaient une percée majeure dans la teinture du coton ; Une recherche intensive sur les colorants réactifs s'est poursuivie au cours des deux décennies suivantes et se poursuit encore aujourd'hui <sup>[1]</sup>.

L'échelle et la croissance de l'industrie des colorants ont été inextricablement liées à celle de l'industrie textile. La production textile mondiale a connu une croissance régulière pour atteindre  $35 \times 10^6$  t en 1990 <sup>[2,3]</sup>. Les deux fibres textiles les plus importantes sont le coton, le plus grand et le polyester. Par conséquent, les fabricants de colorants ont tendance à concentrer leurs efforts sur la production de colorants pour ces deux fibres. La production mondiale estimée de colorants en 1990 était de  $1 \times 10^6$  t <sup>[2,3]</sup>. Le chiffre est significativement plus petit que celui pour les fibres textiles. Par exemple, 1 t de colorant est suffisant pour colorer 42 000 costumes <sup>[4]</sup>.

Les colorants sont définis comme étant des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en générale organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. On utilise ces composés pour colorer diverses matières telles que les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. Tout colorant est généralement considéré comme composé organique insaturé et aromatique, en présence de groupes chimiques appelés chromophores qui produit la couleur intrinsèque. Donc une molécule type de colorant est généralement constituée de trois parties : un chromophore, un groupe auxochrome et un groupe solubilisant. Le chromophore est en

quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé. l'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support et enfin le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être potentiellement appliqué en milieu aqueux.

Les principaux modes de classification des colorants reposent, soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats qui sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc. parmi les principales familles distingués, on a effectué notre recherche sur les colorants azoïques qui sont découverts vers 1860 par le chimiste anglais, né allemand Johann Griess<sup>[5]</sup>. Ces derniers représentent environ 50 % de la production mondiale des substances colorantes et ont un domaine d'application très large <sup>[6]</sup>, tant sur le plan de l'application que celui de la multiplicité des structures étudiées. La majorité des colorants azoïques commercialement importants contient un groupe azo unique, ils sont donc appelés colorants azoïques ou des pigments, mais il y a beaucoup qui contiennent deux (diazoïques), trois (triazoïques) ou plusieurs de ces groupes <sup>[7,8]</sup>.

On s'intéressera particulièrement aux structures renfermant le chromophore azoïque  $-N=N-$  et leur utilisation comme ligands dans la synthèse de complexes organométalliques à base de Cuivre (II), Nickel (II) et Cobalt(III), puis aux études analytiques de caractérisations spectrométriques ainsi que la résolution structurale par diffraction RX.

Dans ce travail, présenté en quatre chapitres, nous évoquerons, en première chapitre, une recherche bibliographique où sont successivement abordés : généralités sur les colorants, leur classification et application suivie d'une présentation des colorants azoïques, ainsi qu'un aperçu sur les composés de coordination et les différentes géométries des complexes. L'état de l'art des connaissances actuelles sur les différentes procédures développées pour la synthèse et l'étude des composés de coordination à base de colorants azoïques, puis nous présentons les méthodes de caractérisation et techniques expérimentales relatives à la collecte et au traitement des données de diffraction des rayons X sur monocristal.

Dans le deuxième chapitre, on décrira la voie de synthèse qui nous a conduit à l'obtention de quelques dérivés d'azo-naphtols, avec l'identification des groupements majeurs de ces dérivés par RMN.(<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) et infra rouge ainsi une étude cristallographique d'un composé obtenu, la méthode de préparation de ces colorants utilisée dans leur synthèse avec quelques voies de synthèse importantes citées dans la littérature.



Le troisième chapitre, nous présentons les structures cristallines de trois composés synthétisés à base du ligand 1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol. Des mesures par diffraction des rayons X sur monocristal ont été faites sur ces trois composés.

Le comportement spectroscopique de ces trois complexes et aussi donné dans chaque partie de ce chapitre. Les trois structures sont :

- Bis[(E)-1-(2 méthylphénylazo)-2-naphtolate] Cuivre(II) (2/1)
- Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Nickel(II) (2/1)
- Tris[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Cobalt(III) (3/1).

Pour les trois complexes, et en plus des études préliminaires par Infra rouge et spectroscopie Raman, des analyses élémentaires et propriétés physiques.

Le dernier chapitre, on exposera la synthèse et l'étude structurale de deux nouveaux complexes organométalliques préparé à partir de Cuivre et les ligands azoïques Col3 et Col4, le « 1-(2-chlorophénylazo)-2- naphtol » et le « 1-(2.4-diméthylphénylazo)-2-naphtol. Sont respectivement :

- Bis[(E)-1-(2-chlorophénylazo) -2-naphtolate] cuivre(II)
- Bis[(E)-1-(2.4-diméthylphénylazo)-2-naphtolate] cuivre(II)

Ce travail a fait l'objet de deux publications internationales et des plusieurs communications nationales et internationales.

## Références

- [1]. P. F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [2]. A. Calder, *Dyes in Non-Impact Printing*, IS and T's Seventh International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies, Portland, Oregon, Oct., 1991.
- [3]. G. Booth, *The Manufacture of Organic Colorants and Intermediates*, Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK, 1988.
- [4]. K. Hunger. *Industrial Dyes*. Chemistry, Properties, Applications. WILEY-VCH. 2003
- [5]. Encyclopédie " Universalis V.12 " CD ROM.
- [6]. Othmer K., «Encyclopedia of Chemical Technology», Vol.5, John Wiley and Sons, 1975.
- [7]. Abrahart E.N., «Dyes and Their Intermediates», Edward Arnolds Ed., 1987.
- [8]. Venkataraman K., «The Chemistry of Synthetic Dyes», Vol.III. John Xiley and Sons, New York, 1987.

# **CHAPITRE I**

## **Généralités et techniques utilisées**

# **CHAPITRE I.1**

## **Généralités sur les colorants**

## I.1 Aperçu générale sur les colorants :

« Les hommes éprouvent une grande joie à la vue de la couleur, l'œil en a besoin comme il a besoin de lumière » Goethe, La théorie des lumières, 1810. Cette citation illustre à quel point les hommes attachent une grande importance à la couleur.

Les colorants sont apparus il y a plus de 4000 ans afin de teindre des pièces d'art confectionnées à cette époque. Très tôt, les colorants naturels sont obtenus à partir d'extraits de plantes ou d'animaux. Le premier colorant de synthèse, la mauvéine (utilisée pour la soie et le coton), a été obtenu par William Perkin en 1856 <sup>[1]</sup>. Suivant cet exemple, les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, fuchsine, garance, etc.), puis des noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.).

Il existe donc deux grandes classes de colorants, soit les naturels et les synthétiques. En général de nature organique, les colorants ont la propriété de colorer de façon durable la matière sur laquelle ils sont appliqués, et ce, dans certaines conditions. On connaît seulement une dizaine de colorants naturels, alors que plusieurs milliers de colorants synthétiques sont fabriqués par le marché industriel, sans cesse en expansion. Les colorants synthétiques sont plus populaires que les colorants naturels, car ils ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance <sup>[2]</sup>.

Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage. Le jaune est le colorant naturel le plus répandu, mais l'indigo et le pourpre sont aussi présents en grande quantité dans le règne végétal <sup>[3]</sup>.

Quant aux colorants synthétiques, ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. À partir des matières premières, c'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux

particuliers, qui sont fabriqués à partir des intermédiaires. Ces intermédiaires serviront ensuite à la fabrication du colorant final.

La structure de ces composés joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes de ces produits. En général, ce sont des composés organiques insaturés et, ou aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est généralement constituée de trois parties : un chromophore, un groupe auxochrome et un groupe solubilisant [4].

Le chromophore est en quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé ; l'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support et enfin le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être potentiellement appliqué en milieu aqueux [5].

**Tableau I.1 :** Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité croissante dans le tableau I.A.1 suivant: [6]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
-N = N : groupe	-NH <sub>2</sub> : Amino
-N = O : groupe nitroso	-NHCH <sub>3</sub> : Methylamino
-C = O : groupe cétonique ou carbonyle	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : Dimethylamino
-C=C : groupe vinyl	-OH: Hydroxyle
-NO <sub>2</sub> : groupe nitro	-OR: Alkoxy
-C=S : thiocarbonyle	Groupes donneurs d'électrons

### I.1.1. Nomenclature et classification :

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index sous 40000 dénominations commerciales. Les colorants y sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Yellow 1) [7]. Les cinq volumes du Colour Index ont trait à la classification des colorants selon leur usage (nuance, applications, solidités), leurs constitutions chimiques ainsi que leurs marques commerciales.

Les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes : solide (poudres, granulés) ou liquide (solutions concentrées, dispersions ou pâtes). La mise en œuvre des préparations liquides est plus aisée, en particulier dans le cas des colorants insolubles dans l'eau.

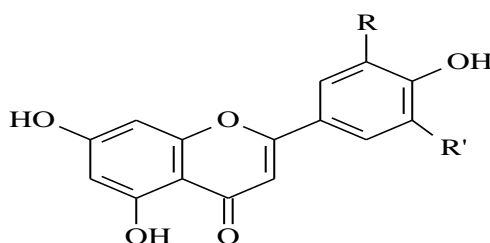
La classification des colorants peut être faite selon leur domaine d'application (Colorants à mordant, Colorants acides, Colorants métallifères, Colorants directs, Colorants cationiques, Colorants au soufre, Colorants de cuve et leurs leuco-esters, Colorants réactifs, Colorants azoïques insolubles, Couleurs d'oxydation, Pigments, etc.) [8].

Si cette classification présente un intérêt pour l'ennoblisseur de matières colorantes, le fabricant préfère la classification par constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques, méthiniques, indigoïdes, etc.); c'est celle que nous utilisons dans cette partie [9].

## I.1.2. Principaux colorants :

### I.1.2.1 Anthocyane :

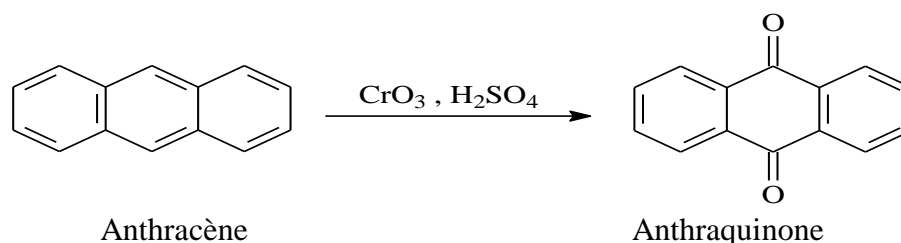
Pigments naturels pouvant aller du bleu au rouge, les anthocyanes sont présents dans des feuilles, des pétales, des fruits - auxquels ils donnent d'ailleurs leur couleur rouge. Solubles en milieu aqueux, ils sont aussi d'excellents colorants naturels et on les connaît encore pour leurs propriétés anti-oxydantes [10].



### I.1.2.2. Colorants anthraquinoniques :

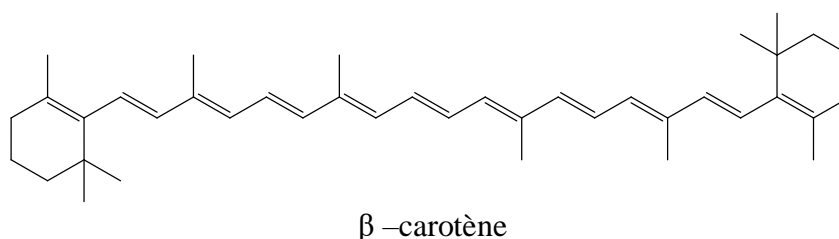
L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub>. Les colorants anthraquinoniques sont des hydroxyanthraquinones (alizarine et ses dérivés : orangé, bleu, rouge d'alizarine ; purpurine et ses dérivés), des aminoanthraquinones (vert d'alizarine, cyanine, alizarine astrol),

des hydroxyaminoanthraquinones, ou des dérivés de ces corps. De plus, on a pu préparer des colorants de cuve, dérivés des aminoanthraquinones : indanthrène, flavanthrène. Leurs chromophores sont des groupes carbonyles  $C=O$ . On les obtient par la substitution de l'atome d'hydrogène H par des groupements hydroxyles et amino <sup>[11]</sup>.



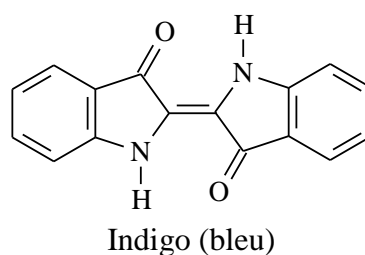
### I.1.2.3. Caroténoïdes :

Ils sont des pigments végétaux responsables des couleurs rouges, orangées, jaunes et verts des fruits, des légumes, des fleurs et des algues. Cette vaste famille de substances liposolubles (solubles dans les graisses) possède des propriétés antioxydantes.. Parmi eux le  $\beta$ -carotène ( $C_{40}H_{56}$ ) forme avec ses isomères la provitamine A il se trouve dans les carottes, l'huile de palme, les graines de citrouille, la luzerne, les orties et les brocolis. Cette provitamine est obtenue à partir de ces plantes sèches par l'éther ou le trichloroéthylène <sup>[12]</sup>.



### I.1.2.4. Colorants indigoïdes :

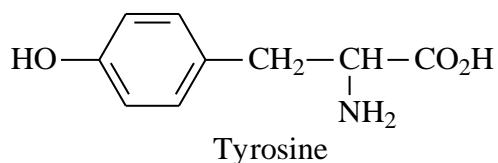
Ce sont des colorants résistants. Ils sont de nos jours essentiellement synthétisés. Ils ont pour structure de base l'indole que l'on trouve dans les coquilles de certains escargots de mer, ainsi que dans les plantes indigo et les animaux <sup>[13]</sup>.





### I.1.2.5. Mélanines :

Les mélanines sont des pigments naturels bruns et noirs, résistants, dont la structure de base est la tyrosine [14]:

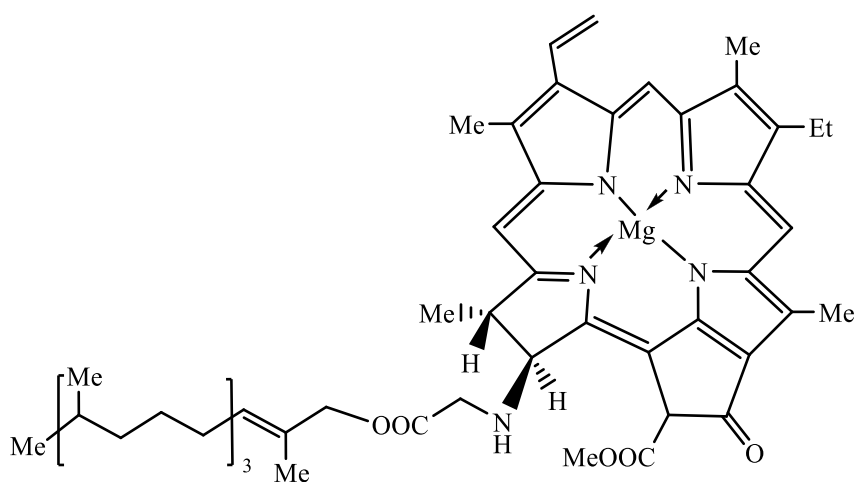


On les trouve dans les cheveux, la peau, les yeux des mammifères et dans les plantes. Elles sont insolubles dans l'eau et sont utilisées pour la teinture des cheveux et des fourrures.

### I.1.2.6. Pigments tétrapyrrolique :

On rassemble dans la famille des pigments tétrapyrroliques les pigments porphyriniques tels que la chlorophylle, l'hémoglobine et les bilines ou pigments biliaires. Les porphyrines, les bilines mises à part, sont des dérivés tétrapyrroliques cycliques, dont la formule peut être rapportée à celle de la porphine [15].

On les trouve dans les coquilles d'œufs, les plumes, les os, l'urine, les levures et les feuilles vertes.



Chlorophylle A (C<sub>55</sub>H<sub>72</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>Mg)

### **I.1.2.7. Les colorants azoïques :**

Les azoïques sont des composés constitués par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique) <sup>[16]</sup>.

### **I.1.3. Applications Industrielles :**

Notre environnement ne peut plus se passer de matières colorantes, l'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car des nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement dans <sup>[17,20]</sup>

- l'industrie textile, fourrure, cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, textile à usage médical...);
- l'industrie des matières plastiques (pigments);
- l'industrie du bâtiment : peintures (pigment), matériaux de construction, céramiques...;
- l'imprimerie (encres, papier);
- l'industrie pharmaceutique (colorants);
- l'industrie des cosmétiques (colorations capillaires);
- diverses industries, utilisées pour les carburants et l'huiles;
- l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires ...).

En effet les denrées alimentaires sont attirantes car très colorées. Une alimentation sans additifs est désormais inconcevable. Les aliments à l'état brut paraîtraient aux yeux des consommateurs comme « moins bons ». La couleur, l'aspect de la nourriture ont une influence psychologique sur le goût perçu des aliments. On consommerait avec réticence des aliments de couleur inhabituelle (poulet bleu, frites vertes, viande jaune), alors que le goût lui resterait le même.

Les colorants ont parfois une utilité autre que commerciale comme le caroténoïde qui est transformés en vitamine A1. La tartrazine stabilise la vitamine C dans les boissons. Les couleurs sombres font office d'écran solaire et protègent les éléments photosensibles.

Le marché des colorants alimentaires représente plusieurs milliards d'euros ce qui montre bien l'importance des colorants dans notre alimentation.

## I.2. Les Composés de coordination :

Il est commode mais pas toujours très juste de considérer qu'un composé de coordination est constitué d'un donneur d'électrons (ligands ou base de Lewis) et d'un accepteur d'électrons (atome métallique, cation ou acide de Lewis).<sup>[21,24]</sup> Le donneur en général un atome ou une molécule qui possède des doublets libres relativement électronégatifs et l'accepteur est soit un métal, soit un métalloïde.

Un composé de coordination <sup>[25,26]</sup> (ou un complexe) est un édifice moléculaire formé d'un centre métallique entouré de groupes donneurs d'électrons appelés ligands. Suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe, celui-ci peut être neutre, chargé positivement ou négativement. Le plus souvent, le métal est chargé positivement (oxydé). Les ligands qui peuvent être soit des ions, ou des molécules, sont soit neutres, soit chargés (négativement ou positivement).

Le père de la chimie de coordination moderne est *Alfred Werner*, sa contribution à la chimie de coordination est venue d'un éclair d'inspiration (en 1893 à deux heures du matin), quand il s'est aperçu que le nombre de groupements fixés à un atome (qu'il a appelé *valence secondaire*) n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation (qu'il a nommé *valence primaire*)<sup>[23]</sup>.

Il a de plus émit l'hypothèse que, quel que soit l'élément, ses valences primaires et secondaires pouvaient varier indépendamment.

Le terme de valence secondaire a maintenant été remplacé par *coordinence* et celui de valence primaire par *degré d'oxydation*, mais à part cela l'idée de Werner reste essentiellement inchangée, son œuvre lui a valu le prix Nobel de chimie en 1913.

### I.2.1. Les métaux :

Les éléments de transition sont des éléments présentant une configuration électronique incomplète de la sous-couche de valence d (ou f pour les éléments de transition profonde) avec au moins un des degrés d'oxydation (bloc d ou f).<sup>[27]</sup>

Tous les éléments de transition ont quelques propriétés communes ce sont des métaux, ils sont relativement durs, ont en général une forte densité et ont une température de fusion élevée. Les atomes sont liés par liaisons métalliques, ils conduisent la chaleur et l'électricité et ils forment des alliages.<sup>[28]</sup>

La chimie particulière des métaux de transition tient au nombre élevé de leurs orbitales de valence. Celles-ci impliquent, outre les orbitales nd et (n+1)s totalement ou partiellement occupées, les orbitales (n+1)p qui peuvent contribuer de manière importante à l'énergie de liaison.

### I.2.2. Les ligands :

Les molécules ou les atomes qui entourent l'atome central sont les ligands (coordinats), connectés au centre métallique par une liaison chimique. Les ligands peuvent être :

- des ions constitués d'un seul atome (les ions halogénures : Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>).
- des ions moléculaires neutres (l'eau H<sub>2</sub>O ou l'ammoniac NH<sub>3</sub>).
- des ions moléculaires organiques (l'acétate CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) ou minéraux : (le phosphate PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>).

Les ligands jouent un rôle très important dans la chimie organométallique, depuis qu'ils peuvent provoquer des changements dans les propriétés chimiques et physiques des complexes des métaux de transitions<sup>[29,30]</sup>.

Ils interagissent avec le métal par leurs OM frontières. Ils peuvent être divisés en deux catégories selon le type de liaison formée<sup>[31]</sup>.

#### a- Type de liaison :

##### ➤ Liaison bicentrique :

Certains ligands peuvent établir une liaison entre deux centres M-L de type  $\sigma$ , provenant essentiellement de l'interaction entre le métal et une paire libre du ligand, ces ligands sont des bases de Lewis. Lorsque cette interaction est seule présente, ces ligands sont purement  $\sigma$  donneurs : (NR<sub>3</sub>, PR<sub>3</sub>, OR<sub>2</sub>). Les liaisons M-H et M-R, R= alkyle) peuvent être décrites selon M<sup>+</sup>H<sup>-</sup> et M<sup>+</sup>R<sup>-</sup>, ce qui revient à attribuer les deux électrons de la liaison à l'élément le plus électro-négatif.

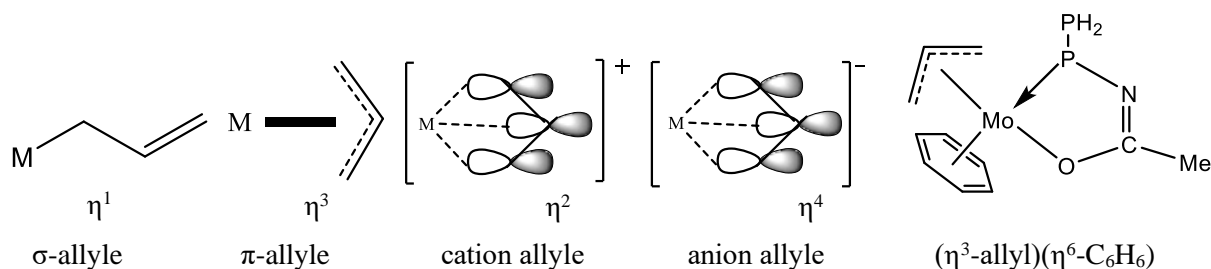
Les ligands tel que H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, OH<sup>-</sup>, SR<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> et I<sup>-</sup> ont une ou deux orbitales de symétrie  $\pi$  occupées, ce sont des paires d'électrons libres d'atomes électro-négatifs, qui

présentent avec les orbitales d des différences d'énergie assez grandes, donc un recouvrement latéral assez faible. Ces ligands sont  $\sigma$  donateurs et  $\pi$  donateurs.

Enfin, certains ligands présentent des orbitales de symétrie  $p$  vacantes à basse énergie, tel  $\text{CH}_2$  (carbène),  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$  et  $\text{NO}$  (ou  $\text{NO}^+$ , isoélectronique de  $\text{CO}$  et  $\text{CN}^-$ ). Ces trois derniers possèdent également des orbitales  $p$  occupées à basse énergie, ces ligands sont  $\sigma$  donateurs et  $\pi$  accepteurs.

### ➤ Liaison polycentrique :

Il existe des ligands qui interagissent par des électrons (souvent  $\pi$ ) délocalisés sur deux ou plusieurs atomes. Dans ce cas la liaison métal-ligand est dite polycentrique, plusieurs atomes du ligand étant liés au métal (figure I.1). Le nombre d'atomes impliqués par une liaison avec le métal est désigné par l'hapticité ( $\eta^n$ ). Le système allylique, (figure I.1), peut former une liaison  $\sigma$  avec un seul carbone ( $\eta^1$ ) ou former un complexe  $\pi$  avec les orbitales  $p$  des trois atomes de carbone ( $\eta^3$ ). Si le complexe  $\pi$  est fait à partir d'un cation allyle, le ligand a deux électrons ( $\eta^2$ ), quatre s'il est fait à partir d'un anion allyle ( $\eta^4$ ) [32].



**Figure I.1 :** Liaison polycentrique

### I.2.3. Types de ligands :

La majorité des ligands sont des anions ou des molécules neutres qu'on peut considérer comme donateurs d'une paire d'électron. Les ligands les plus courants de cette catégorie sont :  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{OH}^-$ . Quand des ligands de ce type donnent une paire d'électrons à un atome métallique ils sont appelés **monodentate**.

Les ligands ayant deux atomes ou plus, donneur de deux et plus électrons au même ion métallique, sont appelés **bidentate**. Ils sont également dits « **chélate** ». La plupart des ligands polydentates sont bidentates, ils ont deux points possibles d'attachement au métal. Les ligands bidentates neutres incluent les diamines, diphosphines et diethers, tous forment des cycles de cinq atomes avec le métal. Les ligands tridentates les plus importants sont les triamines.

### I.2.4. Règle des 18 électrons :

Les composés stables ou isolables des métaux de transition obéissent à une règle semi-empirique analogue à la règle de l'octet : le métal tend à accepter de la part des ligands qui l'entourent le nombre d'électrons nécessaires pour compléter sa couche de valence à un nombre optimal d'électrons de 18(NEV) pour qu'il acquiert la configuration électronique du gaz rare le plus proche [33].

Pour effectuer le décompte des électrons dans un complexe, il faut connaître le nombre d'électrons de valence apportés par le métal de transition et le nombre d'électrons apportés par les ligands (coordinats) entourant ce métal. En général, la structure électronique d'un atome de métal de transition isolé est du type  $(n - 1) d^x ns^2$  à quelques exceptions près comme le chrome ( $3d^5 4s^1$ ). Conventionnellement, on place toutefois tous les électrons de valence dans la sous-couche d et on dit que le métal est  $d^{x+2}$ . Le (tableau I.2) récapitule le décompte ainsi obtenu.

**Tableau I.2 :** configuration  $d^n$  des éléments de groupe 10 en fonction du degré d'oxydation.

Groupe 10	Degré d'oxydation	n
Ni (3d)	0	10
	I	9
Pd (4d)	II	8
	III	7
Pt (5d)	IV	6

Le décompte des électrons apportés par les ligands dépend de la nature des ligands: L, X et Z. Dans ce décompte, il faut évidemment tenir compte de la charge globale du complexe quand celui-ci est ionique. Les exemples suivants permettent de comparer le degré d'oxydation et le nombre d'électrons.

complexes	D.O	NE
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+2	$\text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$ donc $6 + (6 \times 2) = 18\text{é}$
$(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$	0	$\text{Mn} + 5\text{CO} + \text{Mn}(\text{CO})_5$ donc $7 + (5 \times 2) + 1 = 18\text{é}$
$(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	+2	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{Cp}^-$ donc $6 + (6 \times 2) = 18\text{é}$
$(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$	+4	$\text{Ti}^{4+} + 2\text{Cp}^- + 2\text{Cl}^-$ donc $0 + (2 \times 6) + (2 \times 2) = 18\text{é}$

Cette règle est bien suivie dans le cas de petits ligands à champ fort et des métaux à bas degré d'oxydation si l'on considère la première période des éléments de transition quand les

orbitales 3d, 4s et 4p ont des énergies voisines, toutes ces orbitales peuvent conduire à des liaisons entre le métal et les ligands. C'est le cas pour les éléments V, Cr, Mn, Fe, Co, ce qui conduit en général à des complexes où l'atome métallique est entouré de 18 électrons.

Cependant, cette règle supporte un grand nombre d'exceptions<sup>[34]</sup>. À gauche du tableau périodique, pour le Sc et le Ti, les orbitales 3d sont d'énergie plus élevée que celle des orbitales 4s et 4p et pour les éléments situés à l'autre extrémité de ces périodes : Ni, Cu et Zn, les orbitales 3d sont d'énergie trop faible pour que leur électrons soient des électrons de valence. Dans le cas d'une géométrie plan-carré, le nombre optimal passe à 16. Pour les métaux de configuration électronique  $d^8$ , on rencontre plus ou moins fréquemment de tels complexes à 16 électrons et géométrie plan-carré : c'est le cas en particulier pour le Rh(I), le Ni(II), le Pd(II) et le Pt(II).

### I.3. Les structures géométriques des composés de coordination :

Werner a été le premier à montrer que l'une des caractéristiques d'un composé de coordination est le nombre de ligands qui sont directement liés à l'atome central. Il a appelé ce nombre valence secondaire de l'atome central, qu'on appelle maintenant coordinance.<sup>[27,28]</sup>

Celle-ci n'a pas de valeur unique pour un ion métallique particulier, elle peut prendre plusieurs valeurs par exemple : 2, 4, 6 pour le platine. Le nombre de coordination (NC) indique le nombre de liaisons auquel participe le métal d'un complexe. Ce nombre peut varier de 2 à 12.

#### I.3.1. Coordinance

Un composé de coordination (un complexe) résulte de l'association d'un cation métallique central et un certain nombre de molécules neutres ou d'ions; appelés ligands.

Alfred Werner est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination. C'est en 1893 que Werner eut l'inspiration (à deux heures du matin, paraît-il) que le nombre de groupement fixés sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation [3]. D'où les trois postulats qu'il proposa :

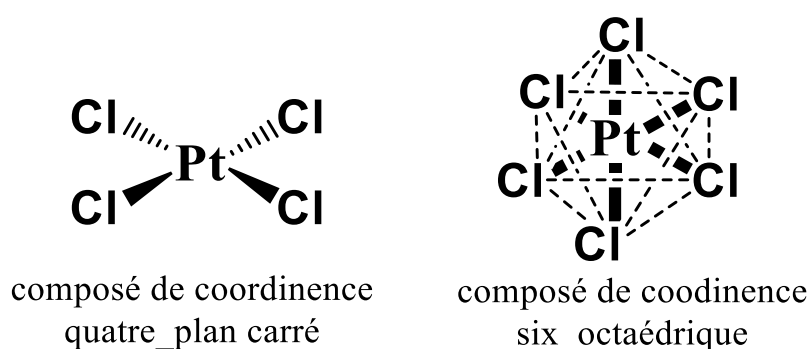
Les métaux possèdent deux types de valence, la valence primaire qui correspond à la formation de l'ion et une valence secondaire, qui correspondent au nombre de groupements fixés sur l'ion métallique.

- La valence primaire est satisfaite par des ions. Par exemple, dans la solution de chlorure de cobalt dans l'ammoniaque  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  il y a trois ions chlorures  $\text{Cl}^-$ .

- La valence secondaire est satisfaite par des ions (positifs ou, le plus souvent, négatifs) ou par des molécules. Dans l'exemple précédant les six molécules d'ammoniac.

Il a de plus émit l'hypothèse que, quel que soit l'élément, ses valences primaires et secondaires pouvaient varier indépendamment.

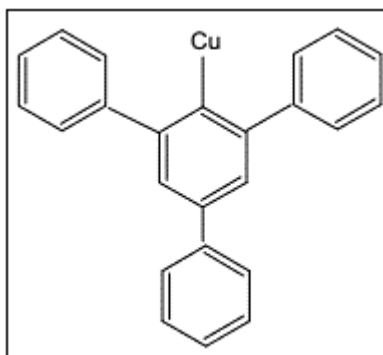
Le terme de valence secondaire a maintenant été remplacé par coordinence et celui de valence primaire par degré d'oxydation, mais à part cela l'idée de Werner reste essentiellement inchangée, son œuvre lui a valu le prix Nobel de chimie en 1913. Bien que non exhaustive, les ions des composés de coordination n'ont pas de coordinence fixe. Il faut insister sur le fait qu'il existe en général peu de relation entre la formule empirique d'un composé et la coordinence ou la géométrie de l'espèce complexée qu'elle décrit <sup>[23]</sup>. Par exemple, les deux complexes de platine dans la (figure I.2) ayant deux formes différentes, donc deux géométries différentes.



**Figure I.2 :** un métal avec deux différentes coordinence.

### I.3.2. Complexes de coordinence 1, 2 ou 3 :

Ces nombres de coordinence sont relativement rares. Ce n'est que récemment que deux complexes de coordinence un ont été décrits sont les 2,4,6- triphénylphénylcuivre et argent (figure I.3).



**Figure I.3 :** composés de coordinence un

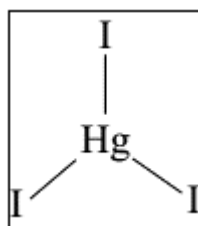
Les complexes de coordinence deux se produisent avec les cations +1 de cuivre (I), argent (I), or (I) et +2 du mercure (II), c'est-à-dire une configuration électronique  $d^{10}$ . Leur géométrie est toujours linéaire. L'exemple le plus connu de cette coordinence est l'ion complexe formé



par la dissolution d'un sel d'argent dans une solution aqueuse d'ammoniac,  $[\text{H}_3\text{N-Ag-NH}_3]^+$ . Les composés  $[\text{CuCl}_2]^-$  et  $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$  sont d'autres complexes de cette coordinence <sup>[28]</sup>.

Pour diminuer la coordinence en dessous de la valeur normale pour un métal donné on peut choisir des ligands encombrants, qui empêchent l'approche d'autres ligands, ainsi le ligand  $\text{PPh}_3$  force le platine zérovalent qui possède en général un coordinence de trois ou quatre à être de coordinence deux dans  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ , où la séquence P-Pt-P est linéaire <sup>[23]</sup>.

Les géométries les plus importantes pour les complexes de coordinence trois sont les trigonales équilatérales et la pyramide du trigonal. Cette coordinence se rencontre souvent avec les ligands volumineux. L'anion  $[\text{HgI}_3]^-$  est un exemple de la géométrie trigonale équilatérale, Dans cet anion, les ions iodures sont disposés aux sommets d'un triangle équilatéral légèrement déformé où l'atome de mercure se trouve au centre (Figure I.4).



**Figure I.4 :** coordinence trois (trigonale équilatéral)

D'autres exemples de coordinence trois sont:

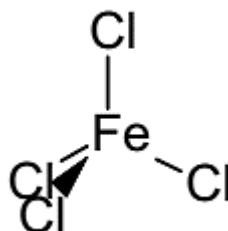
L'anion tricyanocuvrate(I)	$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ plan
La molécule tris(triphénylphosphanesulfure)cuivre(0)	$[\text{Cu}(\text{SPPH}_3)_3]$ plan
L'anion trichlorostannate(II)	$[\text{SnCl}_3]^-$ pyramide

### I.3.3. Complexes de coordinence quatre:

La coordinence quatre est très courante. Les complexes avec cette coordinence présentent deux arrangements des ligands possibles : tétraédrique ou plan carré.

La **géométrie tétraédrique** correspond à l'état d'hybridation  $sp^3$ . On la trouve à la fois pour les métaux de transition de la droite du bloc d et les autres éléments du groupe principal, parmi les complexes de ces éléments il y a  $[\text{BF}_3(\text{NMe}_3)]$ ,  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ,  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  et  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Les complexes de métaux de transition dans leur plus haut degré d'oxydation sont souvent tétraédriques, mais on retrouve aussi cette même géométrie pour d'autres états de valence. Les chlorures des métaux de transition, par exemple donnent souvent des espèces anioniques tétraédriques lorsqu'ils sont dissous dans de l'acide chlorhydrique concentré, le chlorure de fer (III) donne l'ion jaune  $[\text{FeCl}_4]^-$  et le chlorure de cobalt (II) donne l'ion bleu

$[\text{CoCl}_4]^{2-}$ . En 1969 Brunner a préparé le premier complexe asymétrique tétraédrique :  $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CO})(\text{NO}))^+]$  dans la (figure I.5) où le ligand cyclopentadienyle est considéré monodentate<sup>[35]</sup>.



**Figure I.5 :** composée de coordinence quatre (géométrie tétraédrique)

Comme avec les carbones asymétriques, les complexes tétraédriques peuvent présenter une activité optique si les quatre substituants sont différents.

La **géométrie plane carrée** se retrouve presque uniquement dans les complexes de métaux de transition. Cet arrangement correspondant à l'état d'hybridation  $dsp^2$ , il est fréquent et dominant pour les ions de la deuxième et de la troisième série possédant une configuration  $d^8$ : rhodium(I), iridium(I), palladium(II), platine(II) et or(III)<sup>[28]</sup>. Il se montre également pour les complexes d'ion  $d^7$  dans Co(II) et  $d^9$  dans Cu (II) et Ag(II).

La préférence des ions en métal  $d^8$  pour la géométrie plan-carrée se produit parce que ceux-ci exigent seulement l'emploi d'une orbitale  $d$  en formant quatre liaisons  $\sigma$  métal-ligand. Il est alors possible que les quatre paires d'électrons de l'ion métallique occupent les quatre orbitales restantes  $d$  sans être repoussé par la paire d'électrons qui forment les liaisons  $\sigma$  métal-ligand <sup>[36]</sup>.

Nous pouvons citer en exemple de la géométrie plan-carrée :

L'anion  $[\text{Pd}(\text{S}_3\text{N})(\text{CN})_2]$  et L'anion  $[\text{Pd}(\text{S}_3\text{N})(\text{S}_5)]^{[37]}$

Le cation  $[\text{Pt}(\text{S}_3\text{N})(\text{Pet}_3)_2]^{[38]}$

L'anion tétracyanonickelate(II)  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

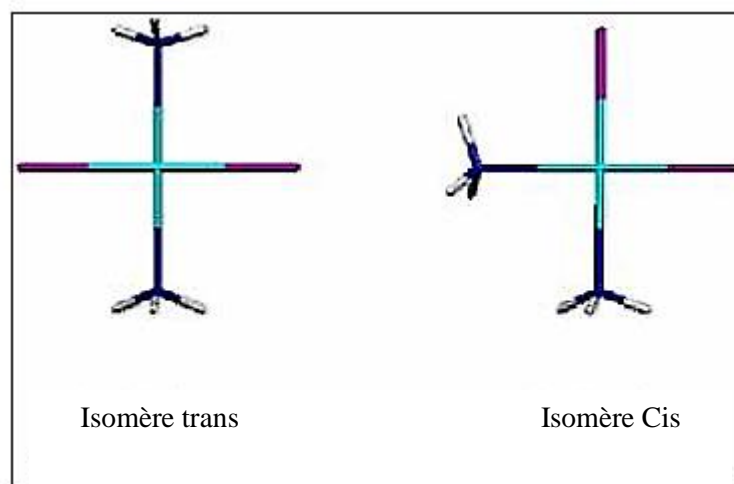
L'anion tétrachloroaurate(III)  $[\text{AuCl}_4]^-$

Le cation tétraammineplatine(II)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

La molécule diamminedichloroplatine(II)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

Le dernier complexe,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , peut présenter deux géométries en tenant compte des positions des ligands autour de l'atome central : dans la géométrie *cis* les mêmes ligands sont placés sur le même côté du carré et dans la géométrie *Trans* les mêmes ligands occupent les positions diamétralement opposées. Ces deux complexes représentent un exemple d'une

isomérisation géométrique pour les complexes plan-carrés avec la formule brute  $MA_2B_2$  (figure I.6). Ces deux isomères ont des propriétés chimiques différentes.

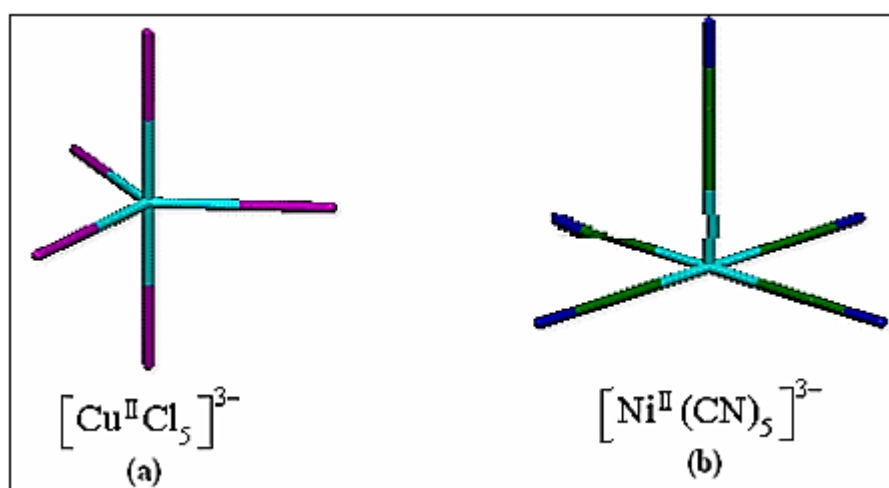


**Figure I.6 :** composé de coordination quatre (plan-carré)

#### I.3.4. Complexes de coordination cinq :

Moins courant que quatre ou six, mais quand même très important. Il existe essentiellement deux formes de géométries :

- *Bipyramide à base triangulaire* : trois ligands forment un triangle équilatéral (ligands équatoriaux). Le métal se situe au centre de ce triangle. Les deux derniers ligands (ligands axiaux) se situent perpendiculairement au plan précédent (figure I.7).
- *Pyramide à base carrée* : quatre ligands forment un carré (ligands équatoriaux). Le métal se situe au centre de ce carré. Le dernier ligand (ligand axial) se situe perpendiculairement au plan précédent (figure I.7).



**Figure I.7:** Complexes de coordination cinq

a- Bipyramide à base triangulaire

b- pyramide à base carrée

De nombreux exemples de coordinence cinq ont été mis en évidence et il est clair à présent que cette coordinence est beaucoup plus fréquente qu'on ne le pensait, mais elle est souvent déformée [23].

L'alternance entre les deux pourrait être responsable des échanges des positions des ligands observés. La faible différence d'énergie entre les deux géométries de coordinence cinq a été démontré dans la structure cristalline du complexe  $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ , où il existe deux types d'anions  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  distincts, l'un en pyramide à base carrée, et l'autre approximativement en bipyramide trigonale [39].

Les cations  $[\text{Co}(\text{NCCH}_3)_5]^+$  et  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]^+$  sont des exemples de structures bipyramides trigonales, de même que les anions  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ ,  $[\text{SnCl}_5]^-$  et  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ .

Un des exemples les plus connus de pyramide à base carrée est le bisacétylacétonatovanadyle,  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ . Dans l'un des sels de l'anion  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ , les ponts entre les anions adjacents conduisent à une configuration en pyramide à base carrée pour chaque atome de cuivre.

Une des caractéristiques des structures pyramides à base carrée est la possibilité d'obtenir un complexe hexacoordonné en ajoutant un ligand supplémentaire sur le site axial vacant, on a montré que les solvants bons donneurs introduisent parfois un atome en position cis par rapport à l'oxygène du vanadyle.

### I.3.5. Complexes de coordinence six:

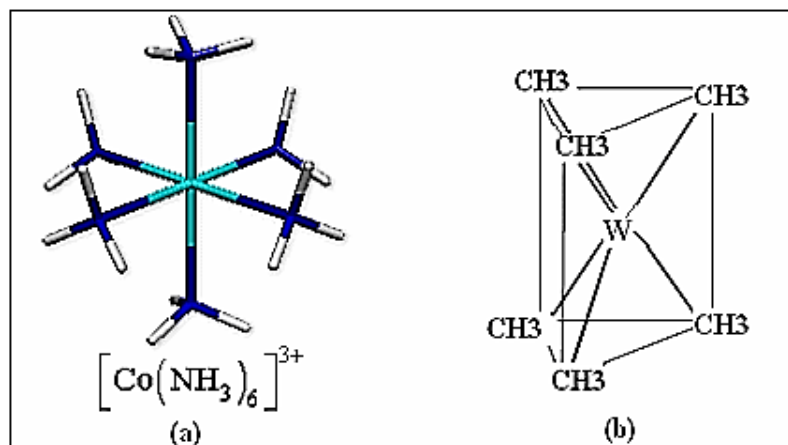
Est la plus courante. Elle correspond à une géométrie octaédrique, rarement à une géométrie trigonale prismatique.

Il est important de remarquer que l'on trouve la géométrie octaédrique aussi bien dans les complexes de métaux de transition que dans ceux des éléments des groupes principaux. Cette coordination est moins fréquente pour les lanthanides et les actinides.

Dans l'octaèdre, les ligands se situent au centre des faces d'un cube, le métal se trouvant au centre de ce cube. La géométrie octaédrique est caractéristique pour les composés hexaammine, hexaaqua, hexahalogeno ou hexacyano métallate. (Figure I.8)

On trouve la configuration trigonale prismatique dans quelques complexes possédant des ligands soufrés comme  $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$ . L'exemple le plus caractéristique de cette forme de coordination six est le complexe  $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$  [40] (Figure I.8).

On obtient une autre géométrie hexacoordinée en plaçant six ligands aux sommets d'un hexagone régulier dont le métal occupe le centre. Cette disposition n'existe que lorsque la géométrie est imposée par la structure du ligand, tel le 2-dibenzo-18-couronne-6 avec  $K^+$ , qui se place au centre de l'hexagone.

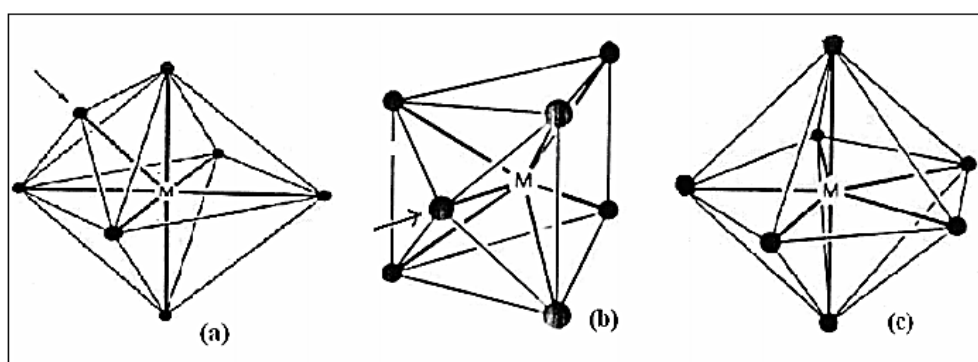


**Figure I.8 :** Complexes de coordination six  
a- géométrie octaédrique. b- géométrie trigonale prismatique

### I.3.6. Complexes de coordination sept :

Trois géométries principales sont adoptées par les complexes de coordination sept. Comme c'est souvent le cas avec les coordinences élevées, il y a peu de différence d'énergie entre elles. Le complexe de vanadium illustre bien cette coordinence. Le complexe  $VO(O_2CBut)_3$  a la structure d'une bipyramide pentagonale (Figure I.9), de même que les complexes  $[UF_7]^{3-}$ ,  $IF_7$ ,  $[V(CN)_7]^{4-}$  [35], alors que le complexe  $[(Ph_3Sn)_2V(CO)_5]^-$  a une structure dans laquelle un septième ligand occupe une face rectangulaire de ce qui serait approximativement un prisme trigonal pour un complexe hexacoordiné (Figure I.9).

Le complexe  $[V(CO)_3(Pme_3)_4]^+$  adopte le troisième mode de coordination sept (Figure I.9), qui correspond à un arrangement hexacoordiné approximativement octaédrique où un ligand supplémentaire occupe une face.



**Figure I.9:** Complexes de coordination sept  
a- octaèdre à face centrée. b- trigonal prismatique à une face centrée. c- bipyramide pentagonale

### I.3.7. Complexes de coordination huit:

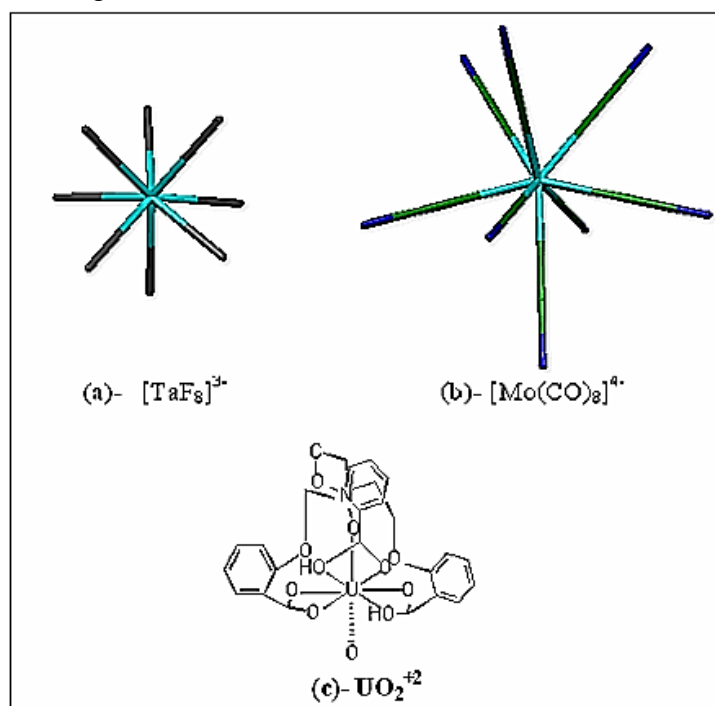
Il existe essentiellement deux configurations habituelles de huit ligands autour d'un atome central, l'antiprisme à base carré (Figure I.10) et le dodécaèdre (figure I.10). La disposition de huit ligands aux coins d'une boîte à base carrée n'est pas nécessairement cubique. Si les ligands du haut de la boîte sont tournés de  $45^\circ$  par rapport à l'axe de rotation 4, il en résulte un antiprisme carré.

La coordination dodécaédrique est plus difficile à décrire ; les huit ligands sont disposés sur les huit sommets du dodécaèdre qui possède douze faces.

Il existe peu de différence d'énergie entre ces deux types de structures, et ces géométries sont favorisées car une configuration cubique impliquerait des interactions stériques importantes.

La configuration des ions  $M(\text{CN})_8^{n-}$  ( $M=\text{Mo}$  ou  $\text{W}$ ;  $n=3$  ou  $4$ ), donne un bon exemple de ce nombre de coordination. Les complexes suivent présentent la configuration dodécaèdre:  $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_3\text{Mo}(\text{CN})_8$  [41] et  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2]\text{Mo}(\text{CN})_8$  [42]. L'antiprisme à base carré est adopté par :  $\text{H}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [43] et par  $\text{H}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 4\text{HCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [44].

Une autre forme de coordination huit, pratiquement limitée à la série des actinides, est la bipyramide hexagonale, sa géométrie idéale n'a pas encore été observée. On la trouve par exemple dans l'ion:  $\text{UO}_2^{+2}$  (Figure I.10) [45].

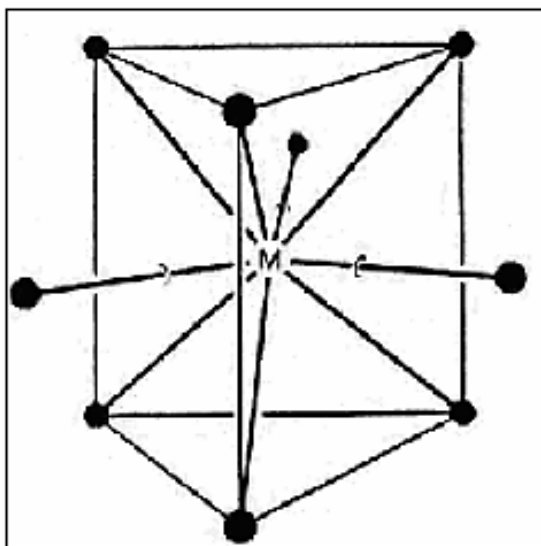


**Figure I.10 :**Complexes de coordination huit  
a- antiprisme à base carré. b- dodécaèdre. c- bipyramide hexagonale

### I.3.8. Complexes de coordination plus grande <sup>[46, 47]</sup>

L'arrangement le plus favorable de neuf atomes autour d'un métal central est sous forme d'un prisme trigonal, l'arrangement trigonal prismatique de six ligands, chacune des trois faces rectangulaires du prisme étant occupée par un ligand supplémentaire, tel que l'anion  $[\text{ReH}_9]^{2-}$ . De nombreux sels hydratés de lanthanides (par exemple  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ ) adoptent cette coordination. On la trouve également dans les réseaux cristallins des sels tels que  $\text{PbCl}_2$  et  $\text{UCl}_4$ .

Un autre mode possible de la coordination neuf est l'antiprisme carré qui a été observé dans le complexe  $[\text{Th}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]$ .



**Figure I.11 :** composé de coordination neuf (prisme trigonal à trois faces centrées)

Trois structures symétriques de coordination dix avec une énergie presque égale sont l'antiprisme carré tel le complexe  $\text{K}_4[\text{Th}(\text{O}_2\text{CCO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , le prisme trigonal et le tétradécahédron. Ces géométries sont plus stables que l'antiprisme pentagonal, le prisme pentagonal et le prisme carré.

La coordination onze est très rare, par contre la coordination douze existe et sa géométrie se présente sous forme de l'icosaèdre et le cubooctahédron. L'ion  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{-3}$  possède la géométrie d'un icosaèdre tordu. Un nombre plus élevé de coordination, jusqu'à seize, sont connus, en particulier parmi les composés organométalliques et les borohydrides.

## I.4. Les colorants à Complexes métalliques :

### I.4.1. Introduction :

Les colorants à complexes métalliques sont des composés de coordination dans lesquels un ion métallique est lié à un ou plusieurs ligands contenant un ou plusieurs donneurs de paires d'électrons. Les ligands avec un ou plusieurs groupes donneurs sont appelés ligands mono-, di-, trifonctionnels, etc. La coordination de deux ou plusieurs groupes donneurs de ces ligands sur le même atome métallique conduit à la chélation di-, tri- ou tétradentée, etc.

D'autres noms pour ces ligands sont donc des agents chélatants ou des chélateurs. Les complexes métalliques de ces ligands sont appelés chélates. Les métaux dans les colorants à complexes métalliques sont principalement le chrome et le cuivre, et dans une moindre mesure le cobalt, le fer et le nickel.

### I.4.2. Historique des colorants à complexes métalliques :

Pendant les années 1940, la méthode dite la post-chrome a été développée et a acquis une importance commerciale, en particulier dans la teinture de la laine, dans les nuances sombres avec une grande solidité. Dans ce procédé, on a formé un complexe de chrome sur la fibre en teignant d'abord avec un colorant métallifère (également appelé pré-métallisé) suivi d'un traitement ultérieur des fibres teintes avec du dichromate de sodium ou de potassium ( $M_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ ) ou du chromate ( $M_2CrO_4$ ). Deux autres méthodes de chrome, à savoir le chrome mordant et les techniques de métachrome, ont été employées. La première est une variante du procédé de teinture mordant susmentionné. Il s'agit de traiter la laine avec du dichromate de sodium et un agent tel que l'acide oxalique pour réduire le chrome à l'état trivalent, puis la teinture avec un colorant azoïque chélatant. Dans la méthode du métachrome, la teinture et le chromage sont réalisés dans un bain unique contenant le colorant, le dichromate de sodium et le sulfate d'ammonium. Ce procédé n'a atteint qu'une application limitée, car il nécessite des colorants qui ne sont pas oxydés par le chromate dans le bain de teinture.

Outre les colorants post-chromes, les colorants pré-métallisés sont devenus très importants commercialement et sont restés jusqu'à ce jour.

Les jalons des colorants à complexes métalliques peuvent être résumés comme suit <sup>[48,49]</sup> :

1887 Synthèse du premier colorant azoïque métallifère, Alizarine Jaune (R. Nietzky)

1891 Formulation de la théorie de la coordination (A. Werner)



- 1893 Synthèse du premier colorant 2,2-dihydroxyazo métallifère (E. Bergmann et O. Borgmann)
- 1908 Elucidation de la stéréochimie des complexes métalliques (A. Werner)
- 1912 Synthèse du premier complexe de chrome 1:1 prémétallisé (R. Bohn, BASF)
- 1920 Commercialisation des colorants à complexes métalliques de type 1:1-chrome comme la série Palatin Fast (BASF) et la série Neolan (Ciba)
- 1927 Première synthèse de la phtalocyanine de cuivre (H. de Diesbach et E. von der Weid)
- 1949 Premiers complexes de chrome 1:2 hydrosolubles dépourvus de groupes sulfo (G. Schetty, Geigy).
- 1962 Complexes des colorants 1:2 asymétriques contenant un seul groupe sulfo
- 1970 1:2 complexes de chrome avec deux groupes sulfo

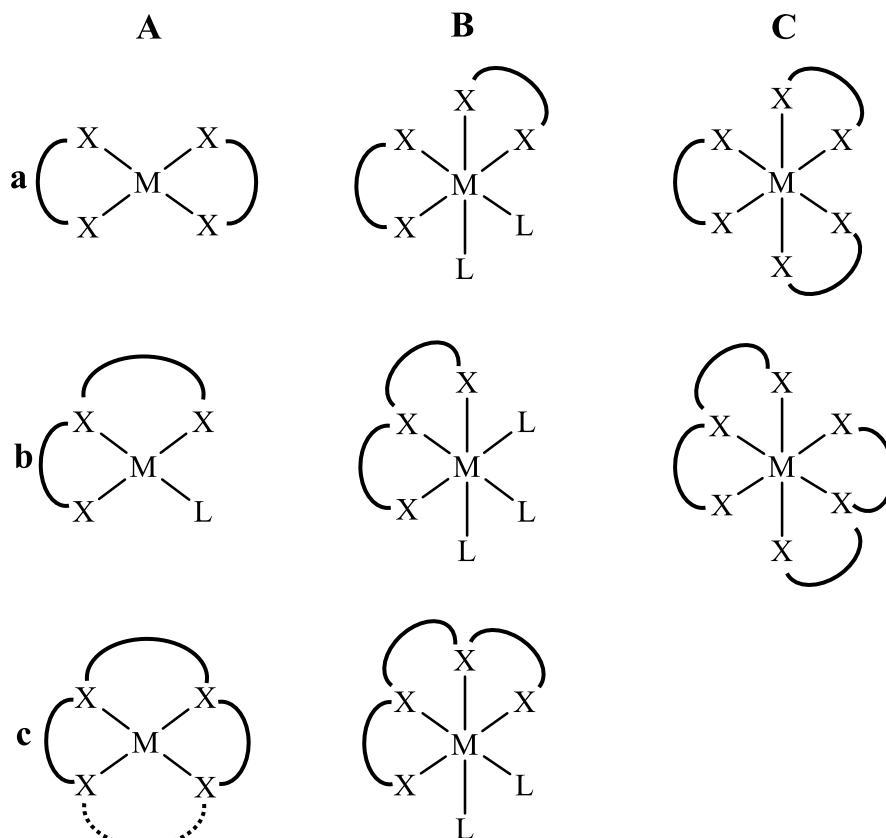
Nous développerons dans ce manuscrit la synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques en utilisant des différents métaux de sels d'acétates de type  $M(\text{OAc})_2$  ou ( $M = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ ) ; entre lesquels des chromophores organiques cationiques (colorants azoïques) se trouvent rassemblés et agrégés pour obtenir ces nanoparticules. La présence d'anions acétates, facilement échangeables permet le greffage de molécules organiques présentant des propriétés optiques (ONL luminescence) telles que des colorants azoïques ou bien des complexes à ligand de type base de Schiff.

#### I.4.3. Propriétés principales :

Le nombre de coordination de l'atome du métal chélaté détermine le nombre de liaisons avec les groupes fonctionnels. Il est typiquement supérieur à la valence de l'ion métallique ; Par exemple, les ions divalents du cuivre et du nickel ont des nombres de coordination de quatre, et les ions trivalents du chrome, du cobalt, du fer ont un nombre de coordination de six. Dans le cas du fer, le nombre de coordination 6 s'applique aux formes di- et trivalentes.

Les types de chélates les plus importants sont illustrés dans la figure I.12. Les composés de la colonne A présentent un ion métallique de nombre coordination quatre. Le nombre de coordination 6 est représenté par les chélates des colonnes B et C. Les rangées a, b et c recouvrent respectivement les ligands bi-, tri- et tétra-fonctionnels ou dentés. Les types Ab et

les types de colonne B contiennent des ligands monofonctionnels supplémentaires pour compléter respectivement les nombres de coordination quatre et six.

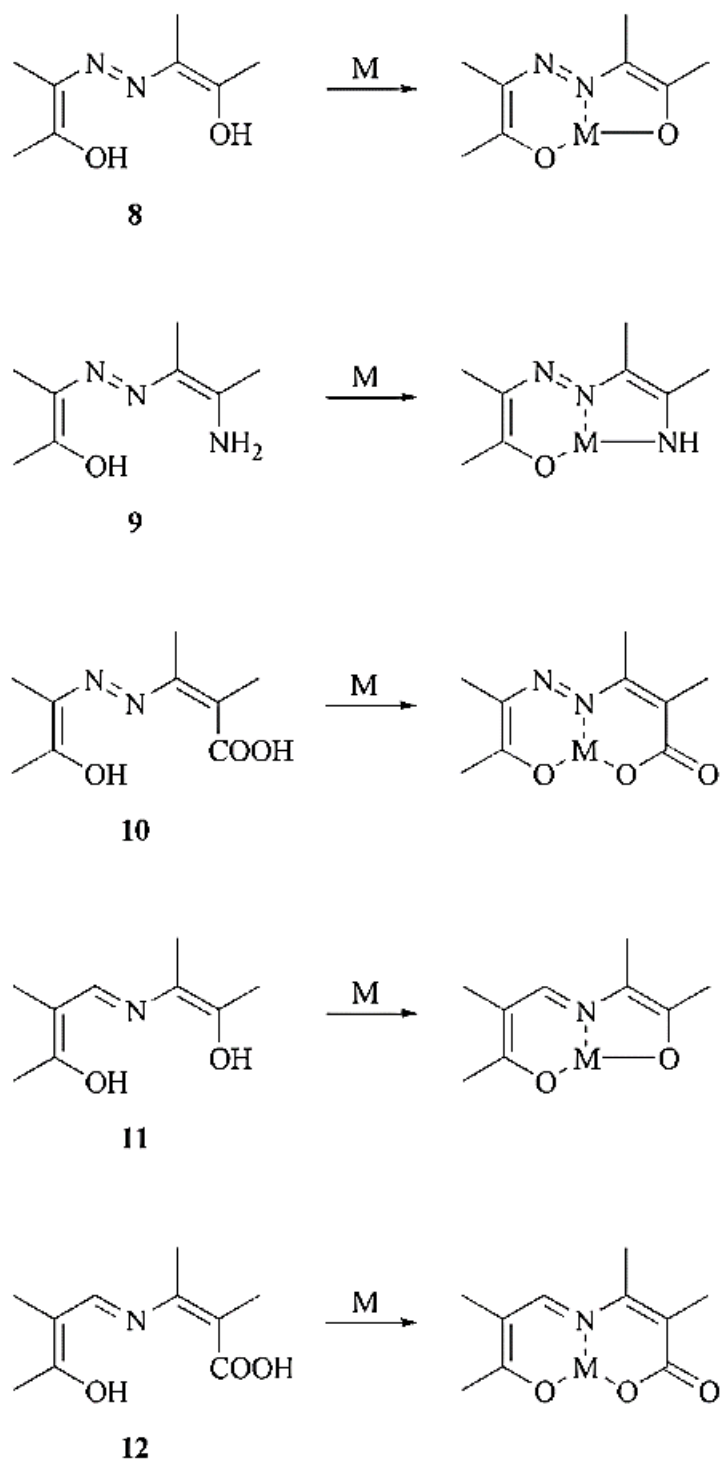


**Figure I.12.** Types de chélates : M = atome de métal central, L = ligand monofonctionnel, X-X = ligand bidenté, X-X-X = ligand tridenté, X-X-X-X = ligand tétradenté.

En ce qui concerne les colorants, les chélates de type Cb sont appelés complexes métalliques 1:2 ou symétriques 1:2 si les deux ligands tridentés sont égaux et les complexes métalliques mixtes 1:2 mixtes ou asymétriques dans l'autre cas. Les chélates de type Bb représentent des complexes métalliques 1:1. Les types Cb et Bb comprennent, en général, des colorants complexes azotés, azoïques et azométhiniques, alors que les chélates des types quadre-dentate Ac et Bc sont principalement des dérivés de chromophores de formazan et de phtalocyanine.

1. **La stabilité** : Les ligands avec deux groupes donneurs ou plus fournissent des chélates métalliques monocycliques ou polycycliques, qui se traduisent par une augmentation de la stabilité du complexe par rapport à deux ou plusieurs nucléophiles monofonctionnels. La tendance croissante à former des complexes avec le nombre croissant de groupes donneurs par ligand, connu sous le nom d'effet chélate, a été découverte et discutée par Schwarzenbach [50,51].

Des systèmes cycliques à 5, 6 et 6, chaînons annelés stables, ainsi que les résidus o,o'-dihydroxyazo (**8**), o,o'-hydroxyaminoazo (**9**), o,o'-carboxyhydroxyazo (**10**), o,o'-dihydroxyazométhine (**11**) et o,o'-carboxyhydroxyazométhine (**12**) sont respectivement représentés sur le (Schéma I.1). Les résidus dans les composés azo sont dans la plupart des cas des systèmes benzène, naphtalène, pyrazolone ou enol-céto à chaîne ouverte, tandis que dans les composés azométhine ils sont pour la plupart des systèmes benzéniques.



**Schéma I.1 :** Les ligands tridentés et leurs chélates métalliques (M = Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>,...etc.)

Les chélates dans lesquels un atome d'azote du groupe azo et celui du groupe azométhine font partie du système de coordination peuvent aussi être appelés colorants azo et azométhine médialement métallisés <sup>[52]</sup>. La liaison des atomes métalliques à l'azote, parfois appelée valence secondaire, peut être représentée par une flèche ou une ligne pointillée. La première est préférée ici.

La stabilité d'un complexe métallique est liée à la formation d'anneaux à cinq ou six chaînons exempts de souche, au nombre de tels anneaux de chélate par ligand, à la basicité des groupes donneurs et à la nature de l'ion métallique. Les ions de chrome (III) confèrent la plus grande stabilité dans le domaine des complexes de colorants azoïques. Une description en profondeur de la stabilité du complexe est donnée dans <sup>[53]</sup>.

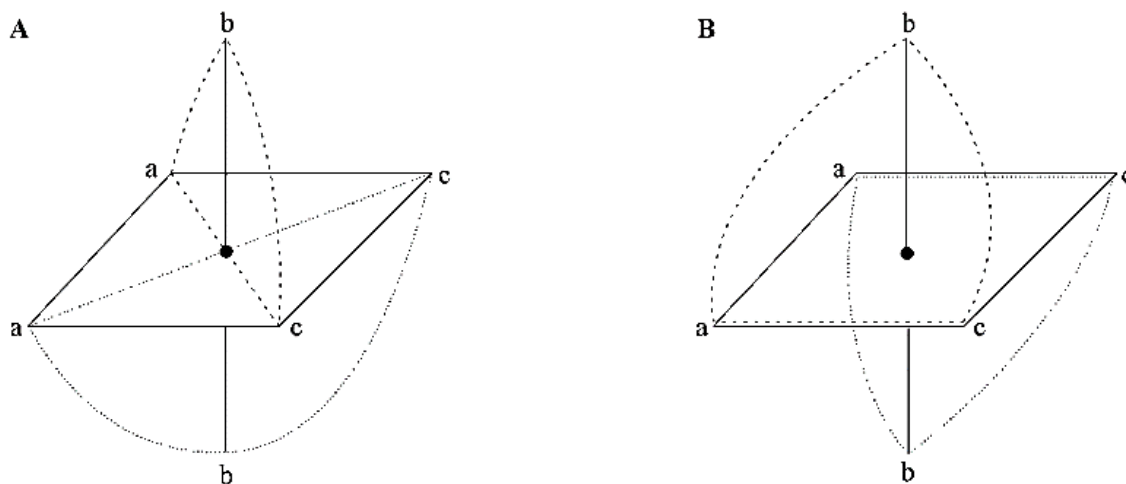
La chélation d'un chromophore peut également entraîner un changement des propriétés, y compris les spectres d'absorption, la brillance, la charge, la solubilité et l'affinité pour les substrats. En général, la métallisation conduit à un changement bathochromique et conduit à une nette amélioration de la résistance à la lumière et dans de nombreux cas une résistance au mouillage améliorée par rapport au composé sans métal.

**2. Stéréochimie et isomère :** Les métaux ayant un nombre de coordination quatre donnent habituellement des complexes avec une géométrie plan-carré, tandis que les métaux ayant un nombre de coordination six sont octaédralement entourés par les groupes fonctionnels de ligands.

Du point de vue de la stéréochimie, les complexes métalliques les plus intéressants sont les colorants de chrome et de cobalt 1:2 d'une coordination octaèdre, qui sont des composés azo et azométhine médialement métallisés avec des groupes fonctionnels dans les positions *o*- et *o*'. Trois types d'isomérisation peuvent être discriminés : géométrique, N- $\alpha,\beta$ , et celle découlant de la tautomérie azo-hydrazone.

L'isomérisation géométrique des complexes de chrome et de cobalt 1:2 est due à l'agencement des deux ligands colorants tridentés en mode méridien (*mer*) et facial (*fac*) (figure I.13). La configuration de *mer* est également connue sous le nom de structure de Drew-Pfitzner, après que Drew <sup>[54]</sup> et Pfitzner <sup>[55]</sup> ont proposé indépendamment que les deux ligands tridentés soient disposés mutuellement perpendiculaires. Cette configuration permet seulement une paire d'énantiomères, qui ont été résolus par Pfeiffer et Saure dans des formes optiquement actives <sup>[56]</sup>. L'arrangement perpendiculaire a été vérifié par des études de diffraction des rayons X <sup>[57]</sup>.

Dans la configuration *fac*, également appelée structure Pfeiffer-Schetty, neuf isomères sont possibles : quatre paires d'énantiomères et une structure Centro-symétrique. Puisque les ligands sont disposés parallèlement les uns aux autres, ils sont parfois appelés complexes sandwich. Les deux mères et les neuf orientations *fac* sont représentées dans [58].



**Figure I.13 :** Isomères géométriques. A : Arrangement méridien (structure de Drew-Pfitzner). B : Disposition faciale (structure de Pfeiffer-Schetty).

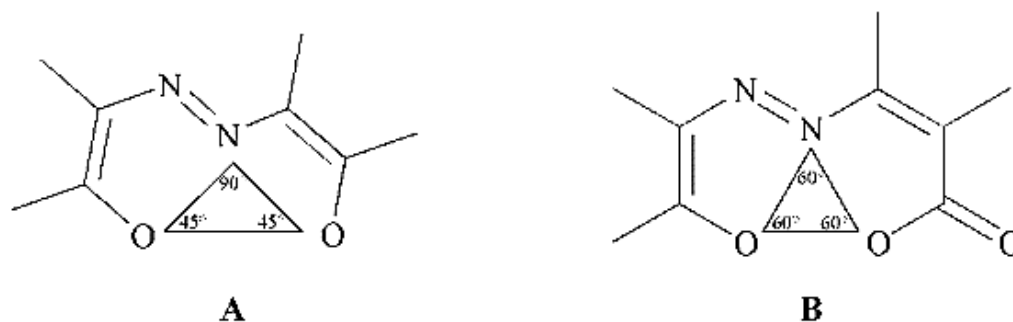
Les isomères *fac* ont été isolés par Schetty [59] en utilisant la séparation chromatographique et confirmés par Jaggi en utilisant la détermination par rayons X [60].

En solution, chaque isomère séparé subit aisément une équilibration pour générer le mélange d'origine.

Les neuf isomères de la configuration *fac* s'appliquent à des complexes métalliques symétriques 1:2 ayant deux ligands A-N-B. Dans le cas de complexes métalliques 1:2 non asymétriques ayant les ligands A-N-B et C-N-D, six couples d'énantiomères sont possibles.

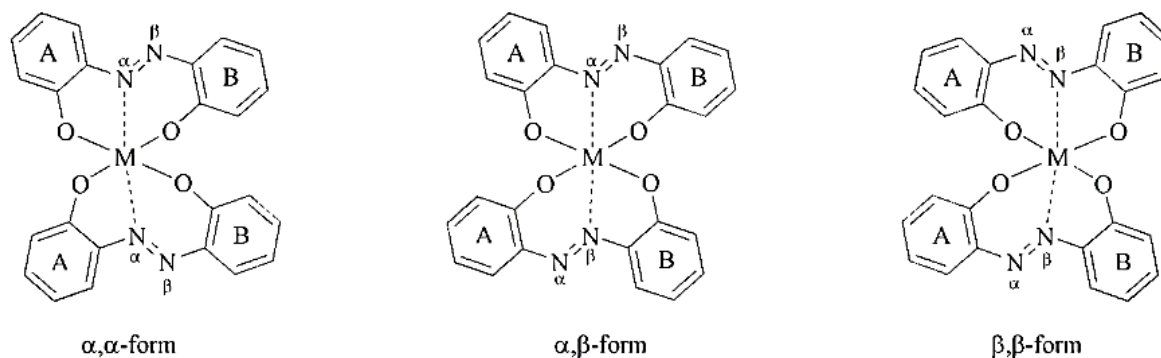
Dans la configuration de *mer*, les trois atomes de coordination A, N et C forment un triangle isocèle, tandis que dans le système *fac* ils sont situés aux angles d'un triangle équilatéral (figure I.14). La distance entre les atomes **A** et **B** dans le triangle équilatéral est plus petit que dans le triangle isocèle. La figure I.14 illustre que les colorants azoïques formant des chélates à noyau de 6/6 annelés s'adaptent mieux au triangle isocèle et préfèrent se coordonner de manière sandwich, tandis que les chélates de colorant ayant des systèmes cycliques à 5/6

éléments préfèrent adopter la géométrie du triangle isocèle. Une large discussion sur les distances, la configuration et le comportement coloriste est donnée dans [61].



**Figure I.14 :** A : Triangle isocèle incorporé dans un chélate à 5/6 chaînons du type Drew-Pfeiffer. B : Triangle équilatéral adapté au système de bague 6/6-membres du type sandwich.

1. **Isomère N- $\alpha,\beta$**  : provient du fait qu'un seul atome d'azote du groupe azo peut agir comme troisième ligand. Dans le cas des composés azoïques asymétriques métallifères, deux isomères peuvent être discriminés dans un complexe métallique [62] et trois isomères dans un complexe métallique symétrique 1:2 [63] (figure I.15).

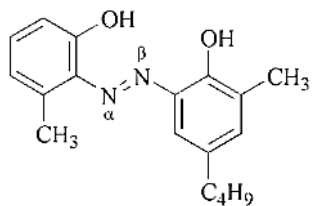
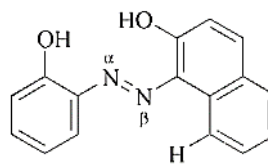
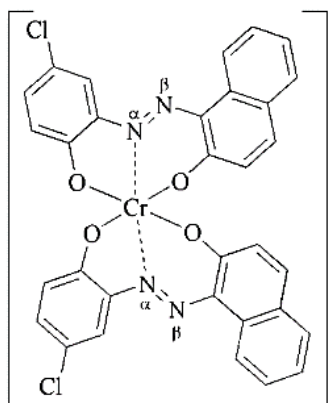
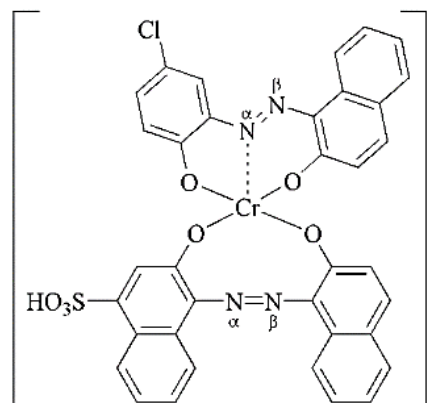
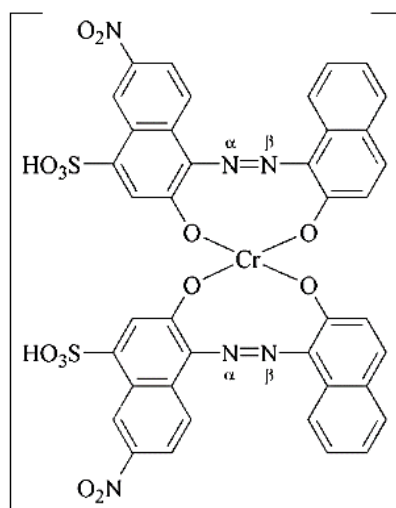


**Figure I.15 :** Les trois isomères N- $\alpha,\beta$  des complexes métalliques symétriques 1:2 dérivés de composés azoïques asymétriques, les cycles A et B étant substitués différemment.

Avec des complexes métalliques mélangés 1:2 dérivés de deux composés azoïques asymétriques distincts, quatre isomères N- $\alpha,\beta$  deviennent possibles. L'isomérisie a été confirmée par spectroscopie RMN sur des complexes diamagnétiques 1:2 cobalt (III) [63] et des études par diffraction RX [64].

Les facteurs stériques influent fortement sur les proportions relatives de la coordination N- $\alpha$  et N- $\beta$ . Ainsi, le composé azoïque **13** favorise fortement la configuration de la coordination N- $\beta$  faite de l'interaction du groupe 6-méthyle avec le pair mono-électron de l'atome N- $\beta$ , et le

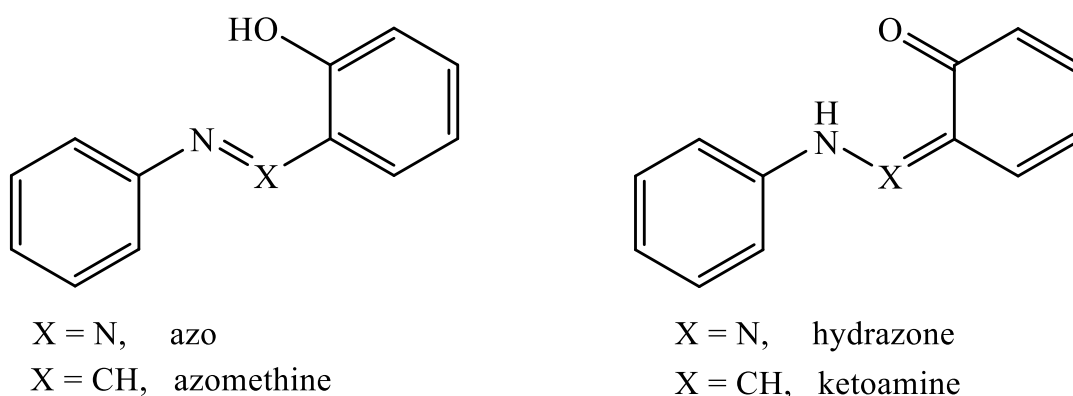
composé azoïque **14** se coordine principalement à travers l'atome N- $\alpha$ , Cet atome interagit avec l'atome d'hydrogène en position 8 du noyau naphthalène.

**13****14****15**  $\alpha,\alpha$ -form**16**  $\alpha,\alpha$ -form  
 $\alpha,\beta$ -form**17**  $\alpha,\alpha$ -form  
 $\alpha,\beta$ -form  
 $\beta,\beta$ -form

Par exemple, par des techniques chromatographiques, on peut montrer que le complexe de chrome **15**, 1:2 ne présente qu'un isomère (forme  $\alpha,\alpha$ ), le complexe de chrome **16**, 1:2 présente deux isomères (les formes  $\alpha,\alpha$  et  $\alpha,\beta$ ) et le complexe de chrome **17**, 1:2 symétrique mixte présente trois isomères (formes  $\alpha,\alpha$  ;  $\alpha,\beta$  et  $\beta,\beta$ ), en supposant que ces colorants n'existent que sous la configuration *mer*.

La figure I.16 illustre la tautomérie azo-hydrazone dans les composés azoïques et azométhiniques. Des colorants o,o-dihydroxyazo fortement polarisés, tels que les 1-(2-hydroxyphénylazo)-2-naphtols ou les 4-(2-hydroxyphénylazo)-5-pyrazolones, existent principalement sous la forme hydrazone. Les composés hydrozonés métallifères ne se coordonnent qu'à travers le groupe imino en raison de la plus forte propriété du donneur. Ils ne présentent pas d'isomérisation N- $\alpha,\beta$ , parce qu'une seule forme d'hydrazone est prédominante.

Contrairement à la forme azo, l'atome d'azote donneur du groupe hydrazone est hybride  $sp^3$  et donc tétraédrique. Dans cette situation, le ligand peut adopter deux configurations non planes conduisant à trois configurations énantiomères dans des complexes métalliques 1:2 si les deux ligands existent sous la forme hydrazone. Si un ligand se coordine dans la forme azo et le second dans la forme hydrazone, deux configurations sont possibles. Seule une paire d'énantiomères apparaît si les deux ligands sont sous forme azoïque. Ainsi, six isomères et leurs images miroir peuvent être considérés si la tautomérie azo-hydrazone est présente [65]. Comme il est précédemment mentionné dans le cas de l'isomère N- $\alpha,\beta$ , ce type d'isomère repose également sur l'hypothèse que les composés o,o-dihydroxyazo et azométhine ne forment que des complexes *mer*. Le fait que ces configurations coexistent en équilibre signifie que les couleurs ont tendance à des nuances plutôt ternes, alors que les teintures des complexes métalliques avec une géométrie plane, telles que les phtalocyanines de cuivre et les formazanes de cuivre, sont plus lumineuses.



**Figure I.16 :** Tautomère dans les composés azoïques et azométhiniques.

#### I.4.4. Application des complexes azoïques :

Les chélates de chrome, de cobalt et de cuivre sont principalement utilisés dans la teinture des textiles. L'utilisation des chélates de fer moins stables est limitée à la teinture du cuir, et les chélates de nickel sont principalement employés comme pigments.



# **CHAPITRE I.2**

## **Techniques utilisées**

## II.1. Techniques utilisées.

Des techniques de plus en plus performantes et puissantes sont utilisées pour l'étude et la caractérisation des molécules. Selon les expériences que l'on doit réaliser, on s'orientera vers une technique bien précise, l'objet de cette partie n'est pas de discuter la nature du choix mais de décrire ces différentes techniques. La diffraction des rayons X et la spectroscopie sont les outils les plus appropriés pour l'étude structurale de ce type de molécules. Les méthodes d'analyse utilisées dans cette étude sont : la spectroscopie Infrarouge, la diffraction des rayons X, la Résonance Magnétique Nucléaire, la spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible, microanalyses C, H, N.

### II.1.1. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La caractérisation préliminaire par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été effectuées sur un spectrophotomètre de type Brücker Avance DPX 250. TMS comme référence interne implantés au département de chimie de l'université de Freres Mentouri Constantine. La résonance magnétique nucléaire permet en particulier l'étude de l'environnement de noyaux possédant un moment magnétique non nul [66,67] :  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , etc.

### II.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge IR :

cette méthode spectrale qui s'occupe de la région infrarouge électromagnétique, sert à identifier des composés ou enquêter sur la composition de promotion, elle est largement utilisée tant dans la recherche que dans l'industrie comme une technique simple et fiable pour la mesure, le contrôle de qualité ou analyse qualitative et la mesure dynamique [68,69].

Nous avons utilisé la spectroscopie Infra-rouge pour identifier les groupements fonctionnels, ainsi que certaines bandes caractéristique.

La spectroscopie infrarouge a été réalisée avec un spectromètre Bruker Tensor 27 équipé d'un système de réflexion ATR GoldenGate unique ou avec un Mattson Galaxy Series 500 FT-IR en tant que film , et avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (ALPHA) FTIR de la marque BRUKER pilotée par un logiciel Opus 6.5 et muni d'un accessoire de Réflectance totale Atténuée (ATR) en cristal de diamant robuste qui est conçue pour faciliter de façon significative les analyses quotidiennes. Quelques spectres d'IR des composés synthétisé ont été enregistrés à l'état solide sous forme de pastille dans le KBr.

### II.1.3. spectroscopie UV-Visible :

Les spectres UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre SHIMADZU , U.V 310. Avec une zone de balayage allant de 200 à 800 nm.

### II.1.4. Microanalyse élémentaire :

La microanalyse élémentaire organique permet la détermination d'une ou plusieurs teneurs élémentaires à partir de prélèvements analytiques de l'ordre du milligramme (analyse C, H, N et O) ou quelques mg (analyse S). Cette spécificité implique une parfaite homogénéité des échantillons. Les microanalyseurs organiques employés pour le dosage C, H, N et O utilisant des températures de minéralisation de 1000-1100 °C sont conçus et réalisés par le Service Central d'Analyse.

Un appareil a été utilisé :

Appareil "Flash 2000" de ThermoFisher Scientific pour l'analyse simultanée des éléments C, H et N sur environ 1 mg (prise typique) d'échantillons solides ou liquide. Précision absolue des analyses : 0.3 %

## II.2. Diffraction des rayons X sur monocristal :

L'enregistrement de données par un monocristal a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre Kappa de Bruker-APEXII à détecteur bidimensionnel CCD (charge coupled device)<sup>[70]</sup>. Le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène est rendu monochromatique à l'aide d'une lame de graphite (**Figure II.1**) de l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale « *CHEMS* » de l'université frères Mentouri Constantine 1, sous la direction de professeur Monsieur H. Merazig.



**Figure II.1 :** diffractomètre KAPPA de Bruker-APEXII à détecteur bidimensionnel

### II.2.1. détermination des structures cristallines :

Ce travail consiste à mesurer les intensités diffractées par un monocristal sur un diffractomètre automatique. L'examen de ces intensités permet de relever les extinctions systématiques afin de déterminer le type de réseau et les éléments de symétrie de position. Les réflexions éteintes conformément aux conditions du groupe d'espace seront rejetées, ensuite un calcul d'intensités moyennes pour les réflexions équivalentes sera effectué pour ne conserver que les réflexions indépendantes.

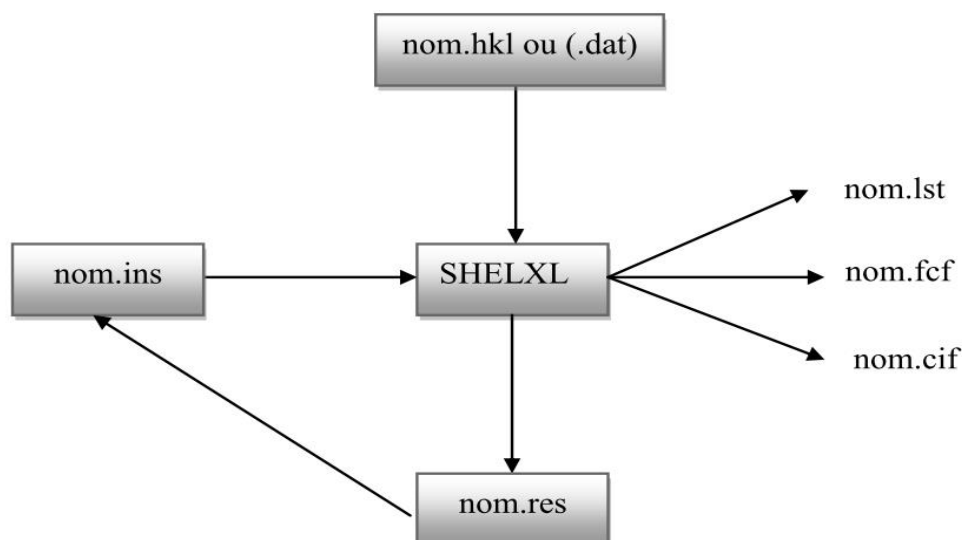
Les intensités mesurées et corrigées du facteur Lorents-polarisation au moyen des programmes HKL DENZO et SCALEPACK <sup>[71]</sup> ont constitué la base des données nécessaires pour notre résolution structurale, qui peut se faire par deux méthodes :

- 1- Méthodes directes
- 2- Méthodes de Patterson

Ces deux méthodes peuvent être utilisées conjointement avec la série de Fourier– différence pour localiser tous les atomes. Pour la résolution structurale des ces colorants nous avons utilisé les méthodes directes à l'aide du deux programme SHELXS <sup>[72]</sup> et SIR <sup>[73]</sup>.

### II.2.2. Affinement de structure.

Les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes ou anisotropes sont affinés par la méthode des moindres carrés à matrices totales (au moyen du programme SHELXL <sup>[74]</sup>) jusqu'à leur convergence. Tous ces programmes ont été utilisés via l'interface WinGX <sup>[75]</sup>. Le principe de SHELXL est résumé dans l'organigramme ci-dessous :



Seulement deux fichiers sont nécessaires, 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. Durant l'affinement, un résumé des opérations apparaît sur l'écran et une sortie plus complète est donnée dans le fichier **lst**. Après plusieurs cycles d'affinement, un fichier **res** est généré. Les fichiers **cif** <sup>[76]</sup> et **fcf** sont utilisés à la fin de l'affinement lorsque la structure est totalement résolue pour préparer la publication des résultats <sup>[77]</sup>.

Voici un exemple de fichier **.ins** :

```

TITL s1_import in C 2/c
CELL 0.71073 28.1090 6.0390 15.1810 90.000 103.243 90.000
ZERR 4.00 0.0050 0.0050 0.0050 0.005 0.005 0.005
LATT 7
SYMM - X, Y, 1/2 - Z
SFAC C H N O
UNIT 128 96 16 8
FMAP 2
PLAN 25
ACTA
L.S. 4
WGHT 0.092000
FVAR 0.38923
N2 3 0.627728 0.737266 0.038305 11.00000 0.06013 0.04415
O1 4 0.730240 0.638147 0.092802 11.00000 0.05538 0.07655
N1 3 0.657659 0.866858 0.008904 11.00000 0.06015 0.04753
C1 1 0.628628 0.227386 0.169403 11.00000 0.06265 0.04677
C2 1 0.646630 0.564474 0.091140 11.00000 0.05550 0.04411
HKL 4
END
  
```

Toutes les instructions sont basées sur un maximum de 4 caractères comme TITL, CELL, ZERR (Z nombre de motifs dans la maille, ERR écart types sur les paramètres de la maille), LATT, SFAC, UNIT, MERG, etc.... Les atomes doivent être placés entre l'instruction UNIT et la dernière instruction HKLF [78].

La fonction minimisée est :

$$G = \sum \omega [ |F_o| - K |F_c| ]^2$$

$G$  : différence entre les  $F_{obs}$  et  $F_{cal}$  ;

$F_o$  : facteurs de structure observés ;

$F_c$  : facteurs de structure calculés ;

$\omega$  : facteur de pondération ;

$K$  : facteur d'échelle défini par  $K = \sum |F_o| / \sum |F_c|$ .

L'accord entre les facteurs de structure observés ( $F_o$ ) et calculés ( $F_c$ ) est évalué par les facteurs de reliabilité, qui sont calculés après chaque cycle d'affinement

$$R = \sum ( |F_o| - |F_c| ) / \sum |F_o| \quad R_w = [ \sum \omega ( |F_o| - |F_c| )^2 / \sum \omega |F_o|^2 ]^{1/2}$$

Afin de tester le type de pondération utilisé on calcule enfin d'affinement l'écart type d'une observation de poids unitaire qui doit normalement tendre vers l'unité.

L'écart type calculer est :

$$GOF = [ \sum \omega ( |F_o| - |F_c| )^2 / (m-n) ]^{1/2}$$

Où : (m-n) est le degré de liberté, il est défini par :

m : nombre de réflexions indépendantes ;

n : nombre de paramètres affinés

Une dernière « Fourier différence » permet de vérifier la non subsistance de pics atomiques.

La structure est résolue, une fois  $F_{obs}$  et  $F_{cal}$  sont en bon accord, et la dernière étape consiste à tabuler les différents paramètres de la structure, à savoir [79] :

- Table des  $F_o - F_c$ .
- Table des distances et angles intra et inter moléculaires.
- Facteur d'agitations thermiques isotropes et anisotropes.
- Coordonnées atomiques.
- Plans et angles de torsion.

A la fin de l'affinement réussi d'une structure, on obtient un modèle contenant les positions atomiques de l'ensemble des atomes de la molécule ce qui permet de générer des vues de cette molécule mais aussi de calculer différentes valeurs qui caractérisent le composé étudié. Mais avant de présenter et d'interpréter les résultats, il faut être sûr que le modèle est correct et que

l'affinement est réussi. Il existe de nombreux critères pour juger de la validité d'une structure <sup>[80]</sup>:

- Valeurs des facteurs d'accords R et  $wR_2$ .
- Examen des facteurs de température anisotropes.
- Vérifier de la bonne convergence de l'affinement, la valeur du

déplacement moyen des atomes sur l'écart type doit être le plus petit possible (mean shift/esd).

- Le GOF (goodness of fit) doit être voisin de 1.
- La structure doit être chimiquement correcte.

La présentation des structures sous forme d'illustrations graphiques par différents programmes de dessin tels que : Ortep3 <sup>[81]</sup>, Mercury <sup>[82]</sup>, Platon <sup>[83]</sup> et Diamond <sup>[84]</sup> sont utilisés pour dessiner les différentes vues en perspective des molécules.

### II.3. Conclusion :

Il en découle de ce qui vient d'être présenté que les structures organiques chromogènes constituent un domaine d'investigation et d'intérêt stratégiques étant donné les multiples applications agro-sanito-industrielles potentielles possibles <sup>[85-86]</sup>.

Les colorants sont définis comme étant des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en générale organiques qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. On utilise ces composés pour colorer diverses matières telles que les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires,...etc. les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. Tout colorant est généralement considéré comme composé organique insaturé et aromatique, en présence de groupes chimiques appelés chromophores qui produit la couleur intrinsèque. Donc une molécule type de colorant est généralement constituée de trois parties : un chromophore, un groupe auxochrome et un groupe solubilisant. Le chromophore est en quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé. L'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support et enfin le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être potentiellement appliqué en milieu aqueux.

## Références

- [1]. H. Zollinger, Color Chemistry, Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, Weinheim, New York, (1987).
- [2]. K. Hunger «Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications», (2003).
- [3]. H. A. Wittcoff & B. G. Reuben, Industrial Organic Chemicals in Perspective, R.E. Krieger Publ. Co, Malabar (Fla.), (1991).
- [4]. R. Milcent, CHIMIE ORGANIQUE Stéréochimie, entités réactives et réactions ; pp446-448, 2007.
- [5]. J. Griffiths, « Recent Developments in the color and constitution of organic dyes », in Rev. of the Progress in Coloration and Related Topics, t. XI, pp. 37-57, Soc. of dyers and colourists, Bradford, (1981).
- [6]. L. Zhenwang, C. Zhenlu, L. Jianyan, The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on Non Destructive Testing, 15-21 October, Rome. 2000.
- [7]. T.E. Abraham, R.C. Senan, T.S. Shaffiqu, J.J. Roy, J.J., T.P. Poulouse et P.P. Thomas . Bioremediation of textile azo dyes by an aerobic bacterial consortium using a rotating biological contactor. Biotechnol. Progr., (2003).
- [8]. J. McMurry, Organic Chemistry, Brooks-Cole Publishing Company, Belmont, 6e éd. (2004).
- [9]. R.O. Alves de lima, A.P. Bazo, D.M. Favero salvadori, C.M. Rech, D. De palma oliveira et G. DE A. Umbuzeiro. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. Mutation Res., (2007).
- [10]. T. W. G. Solomons, Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, 9e éd. (2006).
- [11]. A. JR. Streitwieser & C. H. Heathcock, Introduction à la chimie organique, Ellipses, Paris, 1986.
- [12]. F. A. Carey, Organic Chemistry, Dubuque, 6e éd. (2006).
- [13]. P. Arnaud, Cours de chimie organique, Dunod, Paris, 15e éd. (1990).
- [14]. Société de chimie industrielle, Chimie & industrie, Volumes 55 à 56, 2011.
- [15]. J. BELGAUD – Les colorants industriels. Encyclopédie medico-chirurgicale Pathologie du travail Intoxication Maladies par agents physiques 16082 A 10 Paris: Edition techniques;: p. 5. 1987.
- [16]. DEVOS SA, VAN DER VALK PG-The risk of active sensitization to PPD *Contact Dermatis*.:44 (5): 273-75. 2001.
- [17]. S. SEIDENARI, L. MANTOVANI, BM. MANZINI, PINNATI- Cross sensitizations between azo dyes and para amino compound A Study of 236 azodyes-sensitive subjects. *Contact dermatis*.36(2): 91, 96. 1997.



- [18]. Pons-Guraud A- Aspect cliniques de l'allergie aux colorants des textiles In: groupe d'études et recherches en dermato-allergologie (GERDA)- Progrès en dermato-allergologie Lyon, 1999, Tome 5, Montrouge: Jhon libbey Eurotext: 151-61, p 308. 1999.
- [19]. J. FAUSSEREAU - Guide de dermato-allrgologie professionnelle paris : Masson ; p 464. 1991
- [20]. J. GEER -leather and shoes. In Kanerva L (ed), Elsener P (ed).Wahlberg JE (ed), Mmaibach HI (ed). Hdbook of OccupationalDermatology heidelberg: SpringerVerlag; : 637-43, p 1300. 2000.
- [21]. F. A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, Basic inorganic chemistry, Ed. John Wiley 1995.
- [22]. D.H.Busch, Chem Rev 93. 847-860. (1993).
- [23]. A.Z.Werner, Anorg Chem 3. 267. (1893).
- [24]. S.F.A.Kettle, Physico-chimie inorganique.Ed.DeBoek 1999.
- [25]. A.A.Grinberg An introduction to the chemistry of complex compounds Pergamon press Oxford 1962.
- [26]. G.Wilkinson, R.D.Gillard, J.A.McCleveerty. Comprehensive coordination chemistry.1999
- [27]. W.M.Latimer, Owidation States Of The Elements And Their Potentials In Aqueous Solution, 2<sup>nd</sup> Edn, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey., 1952.
- [28]. F.A.Lewis, The Palladium-Hydrogen System Academic Press, London., 1967.
- [29]. G.W.Parshall, S.D.Ittel, Homogeneous Catalysis, John Wiley, New York., 1992.
- [30]. A.Dedieu(ed); Transition metal hydrides VCH, Newyork., 1992.
- [31]. P.Chaquin, Manuel De Chimie Théorique. 94. 2000
- [32]. N. G.Jones, M. L. H.Green, I.Vei, A.Cowley, X.Morise, P.Braunstein; J.Chem. Soc., Dalton trans. 1487. 2002
- [33]. P. R. Mitchell, R. V. Parisch, J. Chem. Ed. 46, 811. 1969
- [34]. C. A. Tolman, Chem. Soc. Rev. 337. 1972
- [35]. H.Brunner, Transition Metal Chemistry And Optical Activity-Werner Type Complexes, Organometallic Compounds, Enantioselective Catalysis, InchiralityFrom Weak Bosons To The A-Helix, R.Jonosckey (Ed). 166-179. 1991
- [36]. R. Short, M.B. Hursthouse, T.G. Pural, J.D. Woollins, J. Chem. Soc. Chem Commun., 407, 1987.
- [37]. J. Weiss, Z. Anorg; Ally Chem., 137, 542. 1986
- [38]. R. Jones, T.G. Purcell, D.J. Williams, J.D. Wallins; Polyhedron., 6, 2165. 1987
- [39]. K.N. Raymond, P.W.R. Corfield, J.A. Ibers; Inorg. Chem., 7, 1362-1372. 1968
- [40]. a- A.Haland, A.Hammel, K.Rypdal, H.V.Volden; J. Am. Chem. Soc., 112, 4547-4549. 1990

b- R.A. ndersen, E. Carmana-Guzma, J.F. Gibson, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1976, 2204.

- [41]. B.J.Carden, J.A.Cummingham, R.Eisenberg; Inorg. Chem., 9, 356. 1970
- [42]. S.S. Basson, L.D. C.Bok, J.G. Leipoldt; Acta. Cryst., Sect.B., 36, 1209. 1980
- [43]. S.S. Basson, L.D. C.Bok, J.G. Leipoldt; Acta. Cryst., Sect.B., 26, 1209. 1980
- [44]. L.D. C.Bok, J.F. Leipoldt, S.S. Basson; Z. Anorg. Allg. Chem., 392, 303. 1972
- [45]. D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin; Purification Of Laboratory Chemicals, 2éme Ed, Pergamon Press., 1980.
- [46]. M.G.B. Drew; Coord. Chem. Rev., 24, 179. 1977
- [47]. W. Schlenk, Thal; Chem. Ber., 46, 2843. 1913
- [48]. H. Baumann, R. H. Hensel: "Neue Metallkomplexfarbstoffe, Struktur und färberische Eigenschaften", *Fortschr. Chem . Forsch.* **7.** 643–783. (1967)
- [49]. F. Beffa, G. Back, *Rev. Prog. Color .* **14.** 33. (1984)
- [50]. G. Schwarzenbach, *Helv. Chim . Acta* 35. 2344. (1952)
- [51]. H. Zollinger: Color Chemistry , VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987, pp. 121–122.
- [52]. R. Price in: K. Venkataraman: The Chemistry of Synthetic Dyes, Academic Press, New York, vol. III, p. 312. 1970
- [53]. R. Price: "Some Aspects of the Chemistry of Metal Complex Dyes", *Chimia* 28.221. (1974)
- [54]. H. D. K. Drew, R. E. Fairbairn, *J. Chem . Soc.* 823. 1939
- [55]. H. Pfitzner, *Angew . Chem .* 62. 242. (1950)
- [56]. P. Pfeiffer, S. Saure, *Ber. Dtsch . Chem . Ges.* 74. 935. (1941)
- [57]. R. Grieb, A. Niggli, *Helv. Chim . Acta* 48. 317. (1965)
- [58]. R. Price in: K. Venkataraman: The Chemistry of Synthetic Dyes , Academic Press, New York, vol. III, p. 328. 1970
- [59]. G. Schetty, W. Kuster, *Helv. Chim . Acta* 44 (1961) 2193; G. Schetty, *Helv. Chim . Acta* 45 (1962) 1095, 1473; 47 (1964) 921; 49 (1966) 49; 50 (1967) 15; *Chimia* 18. 244. (1964)
- [60]. H. Jaggi, *Helv. Chim . Acta* 51. 580. (1968)
- [61]. G. Schetty, *Am . Dye Reporter ,* August 2, 37 (P 589). 1965
- [62]. H. Pfitzner, *Angew . Chem .* 84 (1972) 351; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* 11. 312. (1972)
- [63]. G. Schetty, E. Steiner, *Helv. Chim . Acta* 57. 2149. (1974)
- [64]. U. Lehmann, G. Rihs in: Chemistry of Functional Dyes, Z. Yoshida, T. Kitao (eds.), Mita Press Tokyo, p. 215. 1989
- [65]. G. Schetty, *Helv. Chim . Acta* 53 (1970) 1437.

- [66]. D.L.Pavia, G.M.Lampan, G.S.kriz, « Introduction to spectroscopy », Third ed.
- [67]. M.L. Martin and G.J. Martin, « Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire », Ed.A. Zoulay, 40. 1971
- [68]. J. Luypaert,.; M.H. Zhang,.; & Massart, D.L. vol. 478 (2), Elsevier, le pp 303-312. (2003)
- [69]. Lau, W.S.(1999).Caractérisation infrarouge pour la microélectronique. Monde Scientifique. Lau, W.S.Infrared characterization for microelectronics.(1999)
- [70]. Bruker. APEX2, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.2006
- [71]. Z. Otwinowski and W. Minor, Methods Enzymol, 276, 307- 326. (1997).
- [72]. G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr., 64, 112-122.(2008).
- [73]. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori and R. Spagna, J. Appl. Crystallogr. 32, 115-119. (1999)
- [74]. L. J. Farrugia, J. Appl. Crystallogr., 32, 837- 838.(1999).
- [75]. A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, D. G. Watson and R. Taylor, International Tables for Crystallography, Volume C, (1992).
- [76]. S. R. Hall and B. McMahon, International Tables for Crystallography Volume G: Definition and exchange of crystallographic data. Dordrecht: Springer, (2005).
- [77]. D. Watkin, Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr., 50, 411-437. (1994).
- [78]. F. H. Allen, O. Johnson, G. P. Shields, B. R. Smith and M. Towler, J. Appl. Crystallogr., 37, 335-338. (2004).
- [79]. Manuel de SHELX 2007.
- [80]. Nonius, COLLECT. Nonius BV, Delft, The Netherlands,(1998).
- [81]. A. L. Spek, J. Appl. Crystallogr., 21, 578-579.(1988).
- [82]. M. N. Burnett and C. K. Johnson, ORTEP-III Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, (1996).
- [83]. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, Towler and van der Streek, J. Appl. Crystallogr., 39, 453-457. (2006).
- [84]. K. Brandenburg, DIAMOND.Version 3.2h.Crystal Impact GbR, Bonn,Germany. (2012)
- [85]. Encyclopedia Universalis Collection, Vol. 6, Paris, pp. 125 – 130. 1989
- [86]. A.M.Z. Slawin, M. Wainwright and J. D. Wollins, J.Chem.Dalton Trans., N°4, pp. 513–519. 2002.

# CHAPITRE II

**Synthèse, caractérisation et détermination  
structurale par rayons x du colorant azoïque :**

*1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol*

# **CHAPITRE II-1**

Synthèse et caractérisations

Spectroscopiques de quelques colorants azoïques

## I. Introduction :

Les colorants azoïques constituent une famille importante de colorants dont la synthèse a commencé vers **1860** en Angleterre et en Allemagne. Le composé intermédiaire générateur de base est généralement l'aniline ou l'un de ses dérivés.<sup>[1]</sup>

Les manuels de chimie organique générale montrent qu'il existe de nombreuses façons de synthétiser des composés azoïques. Cependant, presque sans exception, les colorants azoïques et les pigments sont fabriqués à l'échelle industrielle par la même séquence réactionnelle en deux étapes : diazotation et copulation azoïque <sup>[2]</sup>, comme illustré dans le schéma 1.

L'objet de cette partie est la présentation de la synthèse de quelques colorants azoïques selon la méthode la plus courante, qui comporte la diazotation d'une amine aromatique primaire et la copulation du sel de diazonium obtenu avec le  $\beta$ -naphthol présentant des sites à densité électronique appréciable.

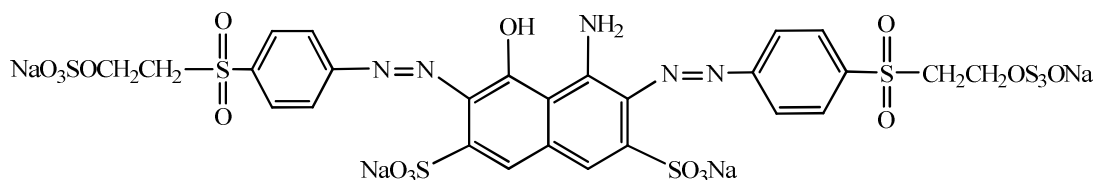
### I.1. Les colorants azoïques :

La plupart des substances du groupe des composés aromatiques azoïques et à base de l'aniline sont principalement utilisées pour la coloration, ils appartiennent à la catégorie générale des « matières colorantes azoïques », qui représentent 60 à 80 % de l'ensemble des matières colorantes organiques en raison de leur synthèse relativement simple, d'un bon rendement technique et de la large palette de couleurs.

Dans le cas des matières colorantes azoïques. Ils constituent la classe de composés sur laquelle à porté notre travail. En effet le terme « azoïque » désigne la double liaison  $-N=N-$  dans la structure moléculaire d'un colorant <sup>[3]</sup>.

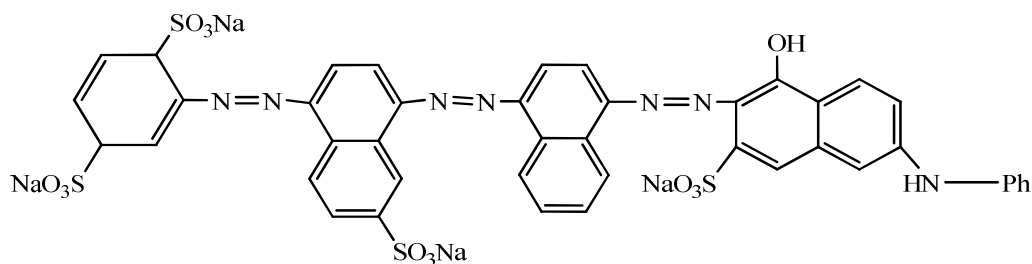
Les composés azoïques sont répartis en plusieurs familles selon le nombre de liaisons azo que l'on trouve dans leurs molécules:

- mono-azoïques: une seule liaison azo
- dis-azoïques: deux liaisons (à ne pas confondre avec les diazoïques)



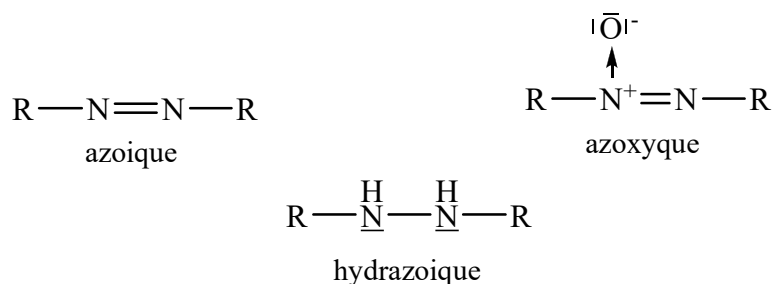
Le colorant dissymétrique Remozal Black 5 [4].

- poly-azoïques: trois et plus.



Le colorant direct bleu.

Pour tous les azoïques, de part et d'autre du groupe chromophore ( $-N=N-$ ) sont fixés des groupements alkyles ou bien aryles que l'on trouve dans les hydrocarbures. Le nom du composé azoïque est donc composé du préfixe azo suivi du nom de cet hydrocarbure. Si les groupements extrêmes alkyles ou aryles sont différents on nomme d'abord celui qui possède le plus grand nombre de radicaux. Si l'oxygène est à une extrémité du groupe azo on a un groupement azoxyque, si l'hydrogène est lié au groupe azo on a un hydrazoïques [5].



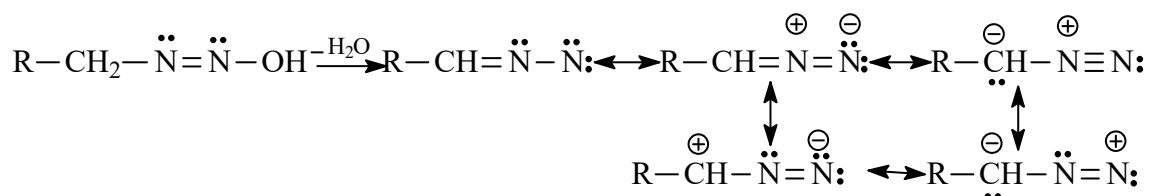
En général on obtient un composé azoïque par réaction de diazotation d'amines primaires aromatiques suivie d'une réaction de copulation avec des amines aromatiques ou des phénols.

### I.1.1. La fonction diazoïque :

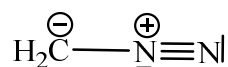
Les composés diazoïques contiennent un groupe  $N_2$  lié à un seul groupement hydrocarboné. Ils possèdent non seulement une importance très inégale dans les séries aliphatiques et aromatiques mais ne répondent pas entièrement au même type de structure dans les deux cas <sup>[6]</sup>. En effet :

➤ **En série aliphatique :**

Les diazoïques hydroxyles en raison de leur instabilité n'existent pas car ils subissent immédiatement une déshydratation :



Différentes entités ont été isolées, en particulier le diazométhane  $CH_2N_2$  ; leur couleur est jaune, le diazométhane agit surtout comme réactif nucléophile, grâce à sa charge négative



➤ **En série aromatique :**

Ils sont préparés en solution et généralement non isolés, ils servent dans la fabrication d'un groupe particulier de matières colorantes.

### I.1.2. Diazotation :

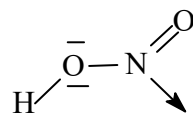
La diazotation correspond à l'action de l'acide nitreux sur les amines pour former les sels de diazonium. Les sels d'aryldiazonium sont généralement préparés par réaction d'une aniline avec de l'acide nitreux, qui est généré (in situ) à partir d'un nitrite minéral.

Contrairement aux ions alkyldiazonium, qui se décomposent rapidement en azote moléculaire et en carbocation, les ions aryldiazonium sont assez stables pour exister en solution à température ambiante et même au dessus. Ils peuvent être isolés sous forme de sels avec des anions non-nucléophiles comme le tétrafluoroborate. La formation du diazonium implique l'addition de  $NO^+$  sur le groupe amino, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau <sup>[1,7-9]</sup>.

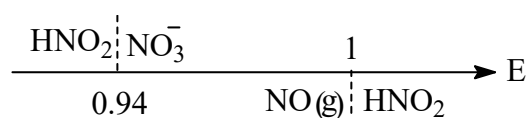


➤ **L'ion nitrosonium:**

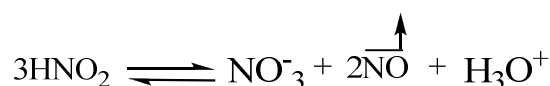
L'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  dont la structure de Lewis se présente sous une forme coudée.



Du point de vue redox, l'acide nitreux n'est pas stable thermodynamiquement en solution aqueuse :

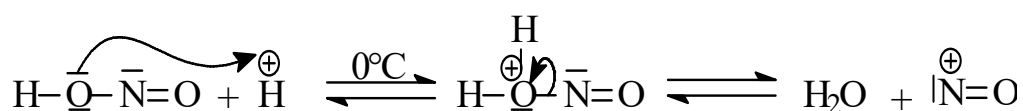
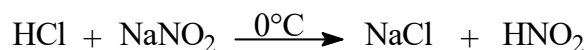


Il se dismute selon :



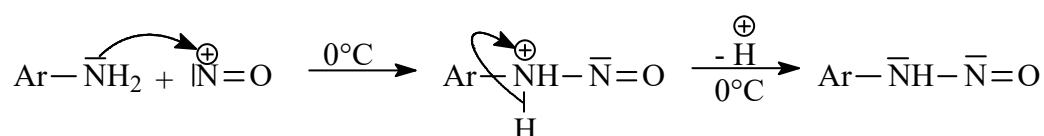
Ainsi pour le préparer (in situ), on utilise un acide fort  $\text{HCl}$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et un nitrite  $\text{NaNO}_2$  (le nitrite de sodium) en solution aqueuse à une température de  $0^\circ\text{C}$ .

Le milieu acide favorise la protonation et l'apparition de l'électrophile  $\text{NO}^+$ .

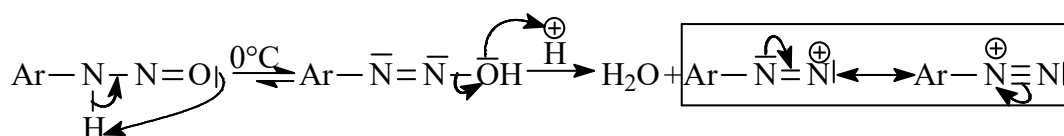


- Dans les amines aromatiques l'ion nitrosonium réagit sur le site nucléophile aminé du substrat et non sur le noyau aromatique, car ce dernier exige la présence d'un électrophile puissant, ce qui n'est pas le cas de  $\text{NO}^+$ , électrophile faible qui ne réagit pratiquement pas sur  $\text{Ar-H}$ .

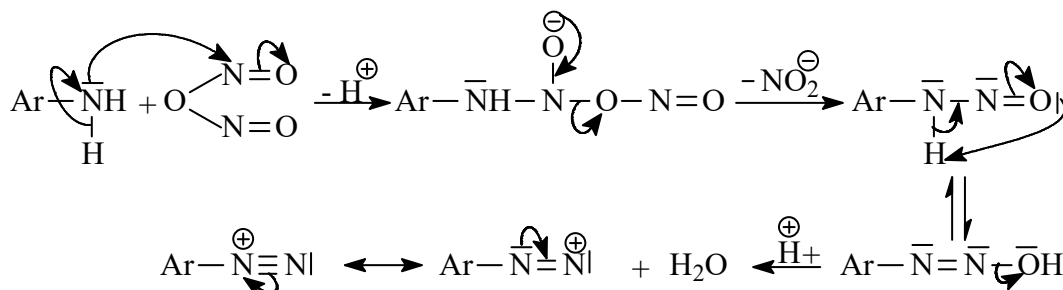
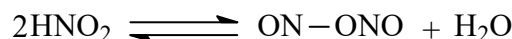
L'attaque électrophile de  $\text{NO}^+$  conduit à la N-nitrosoaniline :



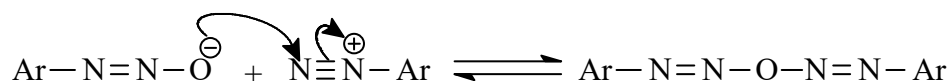
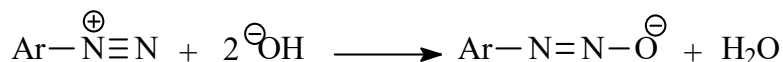
Une tautomérie se produit alors par réarrangement interne acido-basique :



- En milieu faiblement acide, on obtient le véritable agent nitroso  $\text{N}_2\text{O}_3$  (sous forme anhydride) selon la réaction :



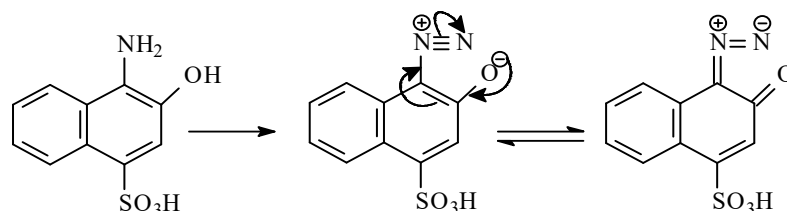
- En solution alcaline les ions diazonium sont transformés en anions diazoates, qui sont en équilibre avec des diazoxydes.



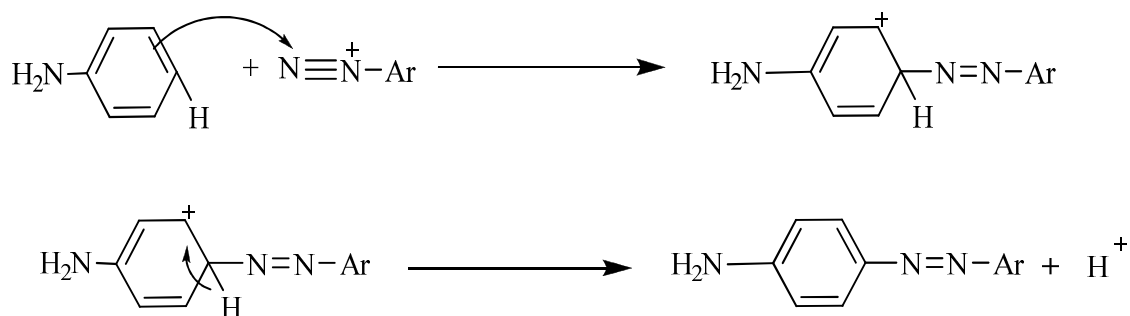
• La facilité de diazotation des amines aromatiques est fonction de leur basicité qui dépend, elle même, de la nature et de la position des substituants présents sur le noyau. Les amines très basiques, porteuses de substituants électrodonneurs sont facilement attaquées par les agents de diazotation, alors que les amines peu basiques renfermant des substituants électroattracteurs sont plus résistantes à la diazotation.

- Il existe d'autres bonnes méthodes de diazotation que l'on applique aussi aux composés amino sulfoniques et aux aminophénols.

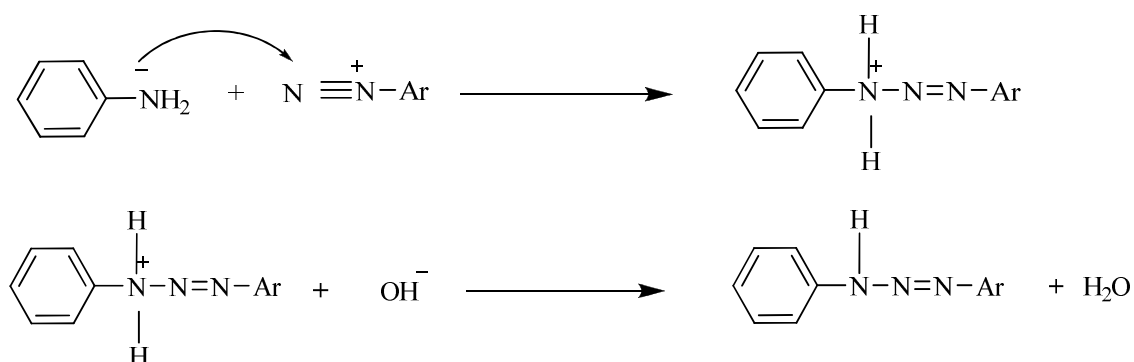
Dans le cas de certains aminophénols très sensibles à l'action oxydante de l'acide nitreux, on doit recourir quelquefois à des techniques spéciales. Ainsi, l' amino-1-hydroxy-2-sulfo-4-naphtalène, intermédiaire important, est diazoté en absence d'acide minérale, en solution aqueuse vers  $20^{\circ}\text{C}$ , par le nitrite de sodium sous forte agitation [9].





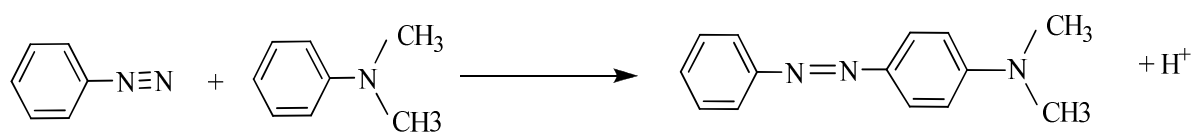


En milieu neutre ou acide faible (acide éthanoïque), la réaction avec des amines primaires ou secondaires conduit à un triazène:



La copulation avec une amine tertiaire donne des azoïques amines, solubles comme nous l'avons dit, en milieu acide.

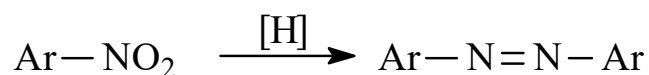
Dans l'exemple choisi le composé obtenu est le jaune de méthyle (car il était autrefois utilisé comme colorant des matières grasses).



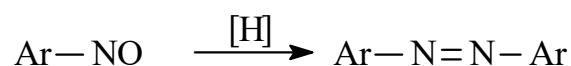
### I.1.5. Autre méthodes de formation des composés azoïques :

Les principales et importantes méthodes de préparation de colorants azoïques s'articulent autour des méthodes suivantes [15]:

a) Réduction des dérivés nitro aromatiques en milieu alcalin :

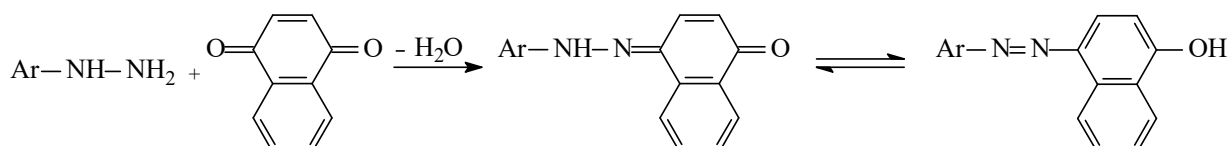


b) Réduction des composés nitrosés par  $\text{AlLiH}_4$  :

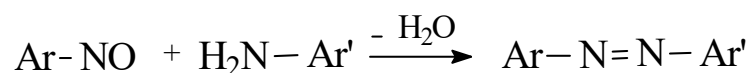


c) Oxydation des amines primaires par le permanganate de potassium, le bioxyde ou le tétra-acétate de plomb, etc....

d) Condensation d'hydrazines et de quinones :



e) Condensation d'amines primaires de dérivés nitrosés :



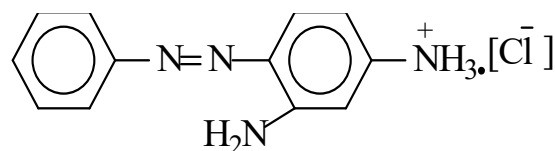
### I.1.6. Les principales familles de colorants azoïques.

#### 1. Colorants monoazoïques.

Ce sont des colorants d'une grande importance répondant à la formule générale :  $\text{X}-\text{N}=\text{N}-\text{Y}$  ou  $\text{D} \rightarrow \text{C}$  ; D est un sel de diazonium et C un copulant <sup>[16]</sup>.

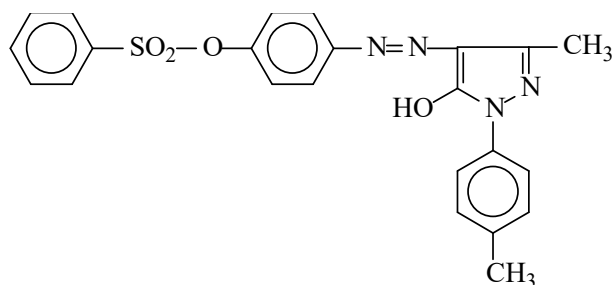
##### a. X et Y sont des dérivés benzéniques ou hétérocycliques :

Un exemple de cette famille est donné par la chrysoïdine qui teint le coton tanné en couleur orange :



Chrysoïdine <sup>[17]</sup>

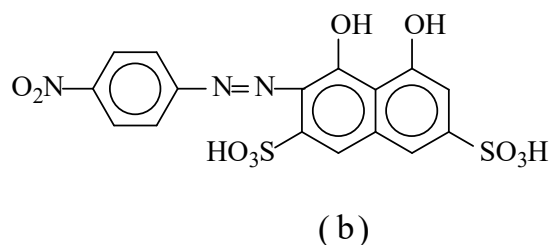
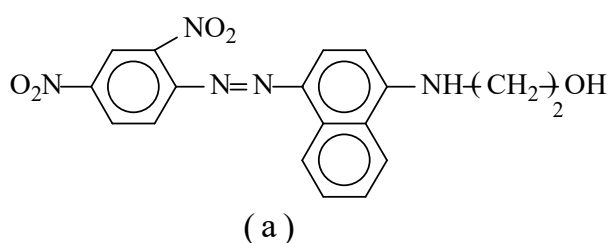
Un autre exemple, est le colorant basique jaune utilisé pour la coloration de l'acétate de cellulose et qui présente une bonne résistance à la lumière et au lavage <sup>[18]</sup>:



Colorant jaune

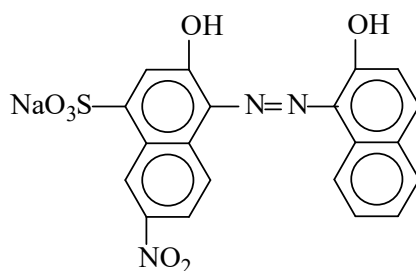
**b. X est benzénique, Y est naphthalénique :**

Dans ce groupe on peut retenir par exemple le colorant bleu(a) dispersable pour polyester ainsi que le colorant rouge (b) à mordant pour la laine dérivé de l'acide H [19].



**c. X et Y sont naphthalénique :**

Ils sont très nombreux et très employés, un exemple de cette famille est le colorant noir à mordant qui donne aussi un complexe de chrome teignant les polyamides en noir [20].



**2. Colorants disazoïques :**

Parmi les colorants de disazoïque, il existe quatre classes référencées dans l'index de couleur. Chacun peut être assigné une formule générale en utilisant les symboles présentés par Winther comme suit [21]:

- $A \rightarrow Z \leftarrow A'$
- $D \begin{cases} \nearrow E \\ \searrow E' \end{cases}$
- $A \rightarrow M \rightarrow E$
- $A \rightarrow Z \cdot X \cdot Z \leftarrow A'$

où:

(A): est un composant diazoïque.

(D): est un composant de tétrazoïque.

(E) : est un copulant, couplé à une molécule d'un composant de diazoïque.

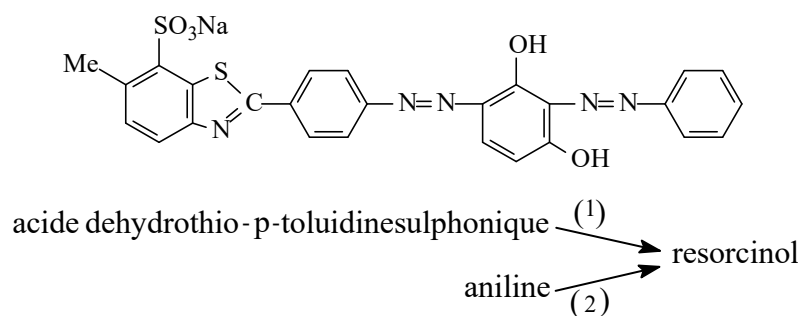
(M): est une amine aromatique, qui après copulation avec un composé diazoïque peut être utilisée grâce à sa fonction amine pour une diazotation additionnelle.

(Z): est un copulant, couplé à deux molécules ou plus d'un composant diazoïque.

Dans  $Z \cdot X \cdot Z$ , X peut être  $-NH-$ ,  $-NH \cdot CO \cdot NH-$ .

#### a. Colorants disazoïques du type $(A \rightarrow Z \leftarrow A')$ :

Il y a relativement peu de colorants dans cette classe; presque tous hydrosolubles. Ils sont la plupart du temps bleus mats, verts, bruns et noirs. Quelques uns sont dérivés du résorcinol, un exemple est le colorant direct orangé soit [22] :



Dans la plupart des colorants de cette classe c'est le copulant Z qui détermine les propriétés générales du colorant.

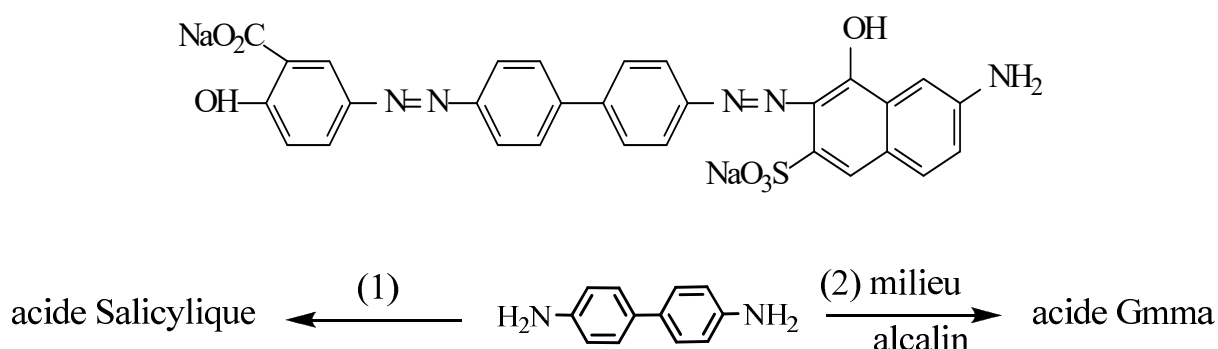
#### b. Colorants diazoïques du type $D \begin{cases} \nearrow E \\ \searrow E' \end{cases}$

Ce groupe, la plus grande division de la série de disazoïque, apporte des contributions importantes dans le domaine de colorant et fournit un grand nombre de colorants directs ainsi qu'un plus petit nombre de colorants d'acide et de mordant. Contrairement au type précédent, c'est le composant D de tétrazoïque qui détermine

habituellement si un colorant appartient à l'acide ou aux séries directes. Ainsi il est commode de considérer les divers exemples sous la rubrique de la diamine.

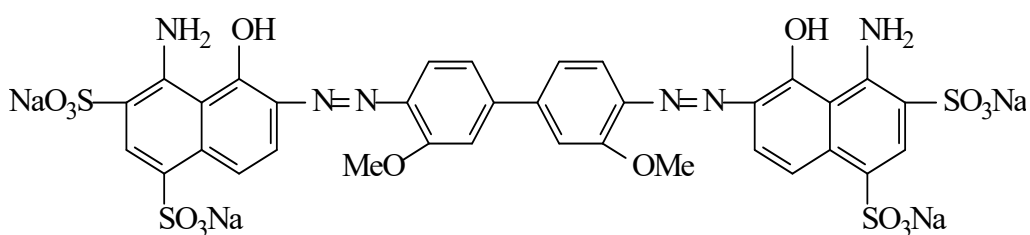
➤ **Benzidine (4,4'-diamino biphényle).**

Les colorants dérivés de la benzidine sont de nos jours très peu fabriqués en raison de leur domaine d'utilisation réduit. On peut citer par exemple le colorant direct brun qui est <sup>[23]</sup> :



➤ **Benzidines substitués.**

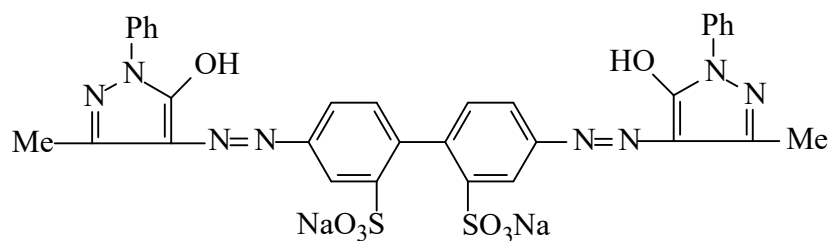
Un colorant très clair et bleu est obtenu à partir de l'o-dianisidine (3,4'-diméthoxybenzidine) par la tétrazotation et la copulation (en milieu alcaline) avec deux moles d'acide de Chicago pour donner le colorant direct bleu <sup>[24]</sup>.



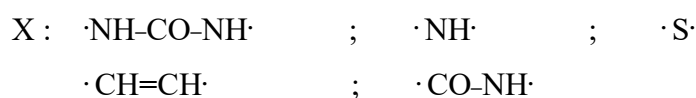
➤ **Acide de la benzidine –2,2'-disulphonique.**

Le meilleur exemple d'un colorant acide est probablement l'acide jaune dénommé (C.I Acid yellow 42,22910) qui est obtenu par une dicopulation de benzidine-2,2'-disulphonique avec deux moles de 3-méthyl-1-phenyl-5-pyrazolone <sup>[25]</sup> :

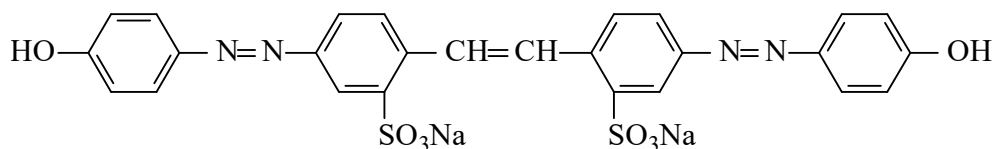




Quelques colorants directs importants du type (D  $\Rightarrow$  E,E') sont dérivés des diamines bi-nucléaires de formule générale:



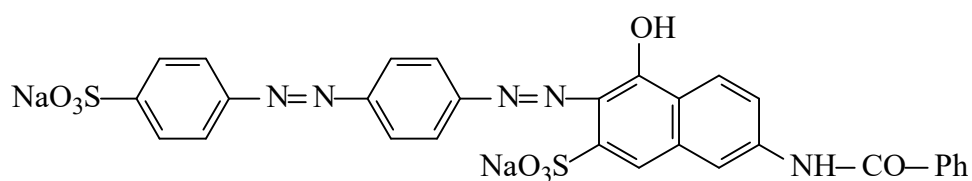
Un exemple particulièrement important est le colorant direct jaune qui est obtenu à partir de l'acide 4,4'-diamino-2,2'-stilbenedisulphonique  $\Rightarrow$  phénol (2 moles) (jaune brillant) :



### c. Colorants disazoïques du type (A $\rightarrow$ M $\rightarrow$ E) :

Dans ce groupe sont connus environ 250 colorants, la moitié; sont des colorants directs et le reste sont la plupart du temps des colorants acides ainsi que quelques colorants à mordants [26].

Un exemple dans lequel un colorant monoazoïque contenant un groupe aminé diazotisable est le composant diazoïque :

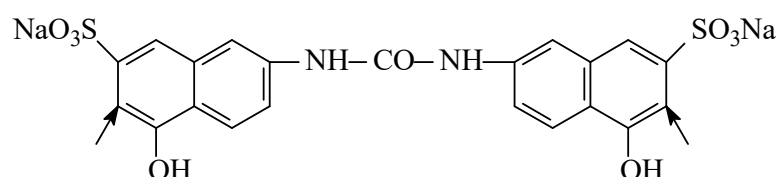


Colorant direct rouge

#### d. Colorants disazoïque du type (A → Z·X·Z ← À) :

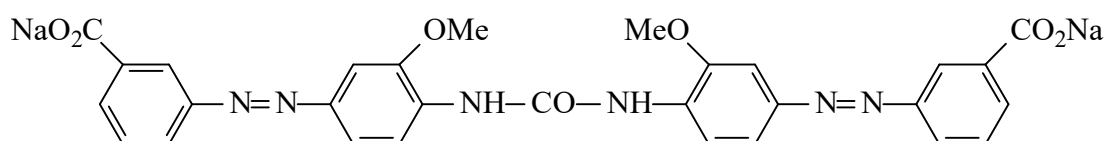
Ce groupe très important se compose presque entièrement de colorants directs. Ils se présentent sous deux principales catégories :

1. Ceux résultants du phosgénation des colorants monoazoïques contenant un groupe d'amine primaire où un dérivé d'urée (—NH·CO·NH—) peut être formé.
2. Ceux résultants de l'utilisation de l'urée d'acide J (ou de l'acide de carbonyle-J) en tant que composant moyen (d'accouplement) [27].

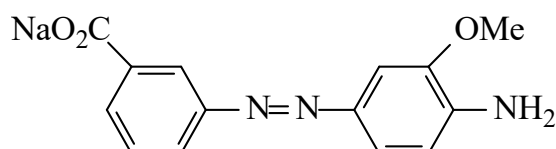


Les deux sites de copulation sont indiqués par les flèches correspondantes.

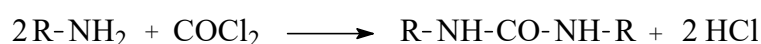
Un colorant typique de la première catégorie est le colorant direct jaune :



Fait par l'action du phosgène sur de colorant monoazoïque tel que le colorant obtenu par une copulation d'acide m-aminobenazoïque diazoté avec l' o-anisidine.



De telles réactions sont souvent effectuées en faisant passer le gaz phosgène par un soluté alcalin du colorant, selon la réaction :

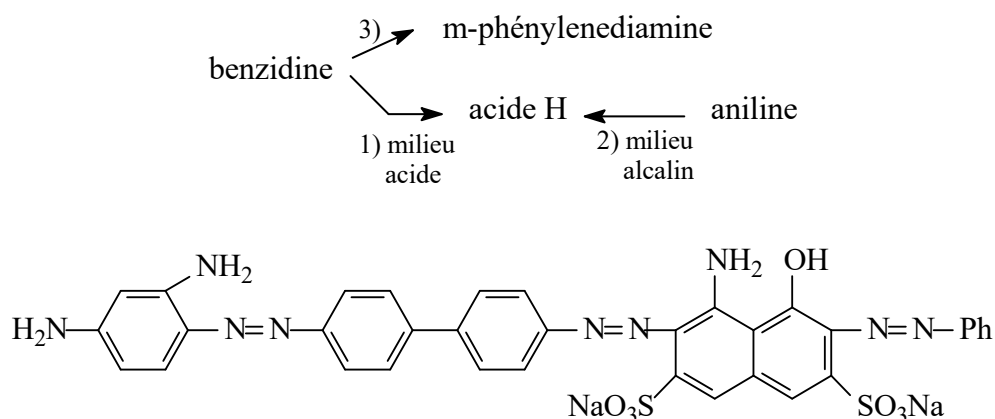


### 3. Colorants trisazoïques :

Les colorants trisazoïque peuvent être divisés en cinq groupes, parmi lesquelles trois d'entre eux présentent une importance commerciale. La plupart sont des colorants directs et sont généralement utilisées pour la teinture du cuir [28].

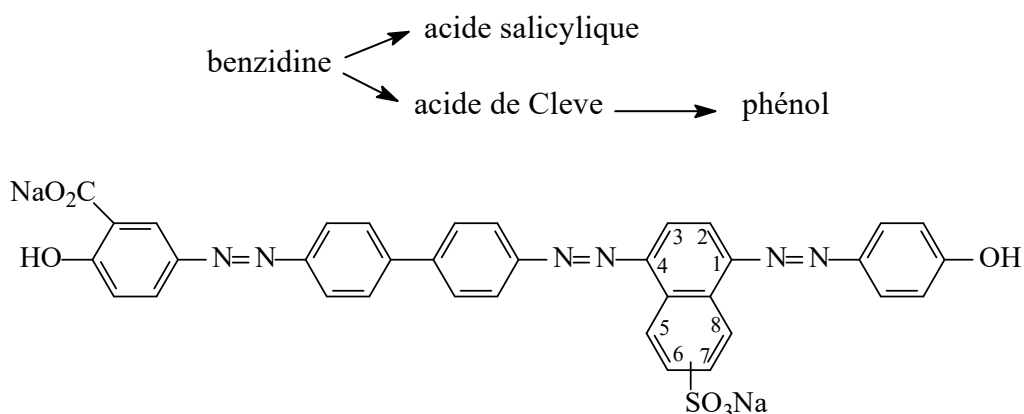
**a. Colorants trisazoïques du type D**  $\begin{matrix} & & \nearrow E \\ & & Z \\ & \longleftarrow & A \end{matrix}$

Les colorants dans cette division sont principalement des bruns et des noirs, un exemple largement répandu étant le colorant direct noir obtenu par trois opérations d'accouplement comme suit [29] :



**b. Colorants trisazoïques du type D**  $\begin{matrix} & & \nearrow E \\ & & M \\ & \longrightarrow & E' \end{matrix}$

Les colorants de cette classe sont principalement des bruns, des bleus, des olives et des noirs. Ce groupe est le plus abondant. Un exemple d'un colorant direct brun est le suivant [30] :

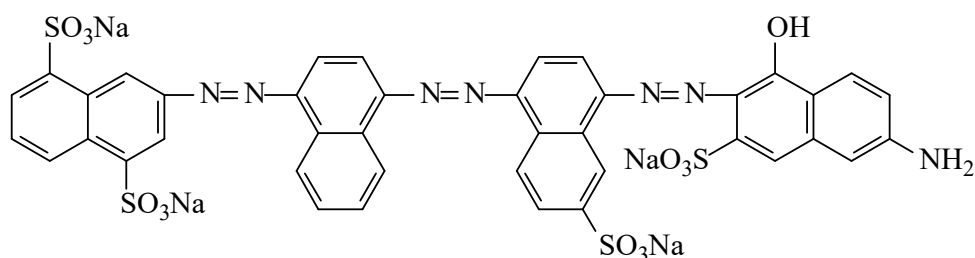
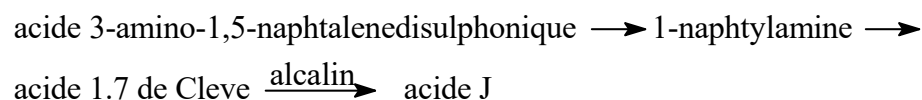


**c. Colorants trisazoïques du type (A → M → M' → E)**

Ces colorants directs sont décrits dans l'index de couleur allant du bleu à la gamme grise contrairement à l'aspect terne des types triazoïques précédents.

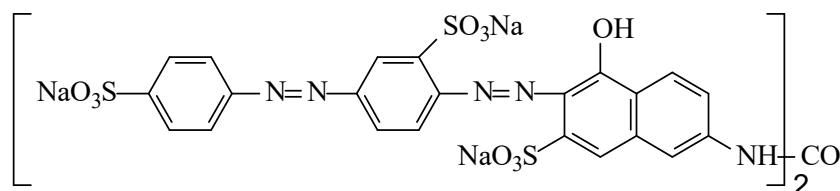
Là où E est l'acide J ou acide de N-phényl-J ces colorants présentent habituellement une bonne nuance de couleur pour des fibres de cellulose [31].

Un exemple largement répandu est le colorant direct bleu.



#### d. Colorants polyazoïques :

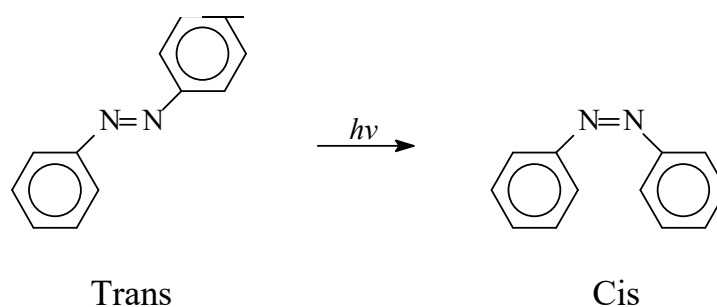
Leurs formules structurales sont principalement complexes, ils sont utilisés pour teindre le cuir avec une tonalité brune noire foncée. Il y a, cependant, quelques uns qui présentent des teintes rouges, un exemple important est le colorant rouge direct, une urée symétrique de structure [31]:



Obtenu par la phosgénation du colorant approprié de disazoïque. Ce dernier est obtenu en diazotant l'acide 6-amino-3,4'-azodibenzènesulphonique et l'accouplement à de l'acide de N-acétyl-J. Le groupe acétyle est hydrolysé avant l'étape de phosgénation.

#### I.1.7. Structure et réactivité des azoïques :

L'azobenzène possède deux formes isomères trans et cis, cette dernière forme, instable, s'obtient à partir de la forme trans par photoisomérisation [32].

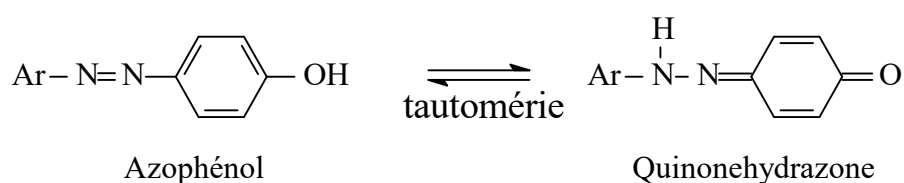


Dans l'isomère trans, la forme de la molécule est très dépliée, tandis que dans l'isomère cis elle est bien repliée sur elle-même. Il en résulte que l'intensité d'absorption électronique qui est très sensible aux dimensions du système conjugué varie considérablement quand on passe d'une forme à l'autre.

#### Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$
Trans azobenzène	319	22000
Cis azobenzène	280	5260

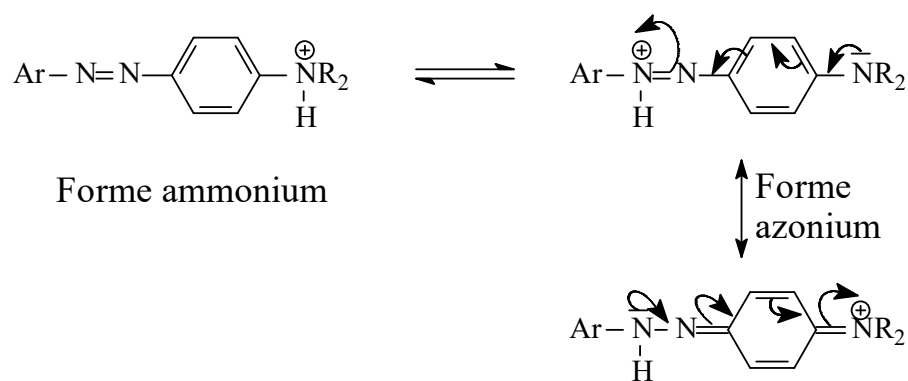
L'introduction d'un groupe hydroxy en ortho ou en para de la fonction azoïque crée la possibilité de tautomérie azophénol-quinonehydrazone, étudiée par voie spectroscopique [33]:



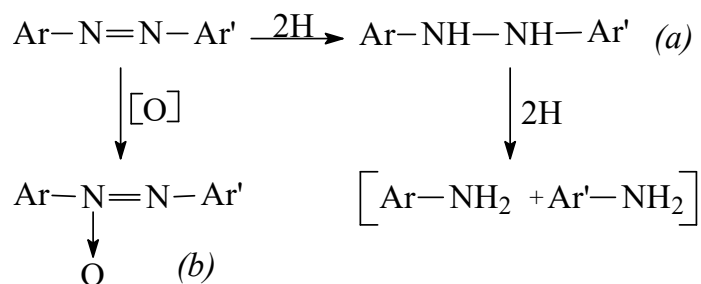
Par ailleurs, dissous dans les acides forts, les cis et trans azobenzènes sont protonés avec formation d'acides conjugués de configuration différentes :



Dans les mêmes conditions, la protonation des amino-azobenzènes donne lieu, dans la plupart des cas, à une tautomérie ammonium-azonium, ce dernier étant stabilisé par résonance.



Parmi les réactions d'addition sur la double liaison N=N, on peut signaler d'une part l'hydrogénation conduisant à l'hydrazobenzène (a) et, d'autre part, l'oxydation par l'eau oxygénée et les peracides donnant naissance aux composés azoxyques correspondants (b) <sup>[34]</sup> :



Les caractéristiques spectroscopiques dans l'infrarouge dues à la liaison -N=N- ne sont pas établies avec certitude notamment dans le cas où des groupes C=N sont aussi présents. La fréquence de vibration de la liaison N=N se situe dans quelques composés azoïques entre 1630-1575 $\text{cm}^{-1}$ , mais elle est souvent absente dans d'autres cas comme ceux des dérivés azoïques symétriques.

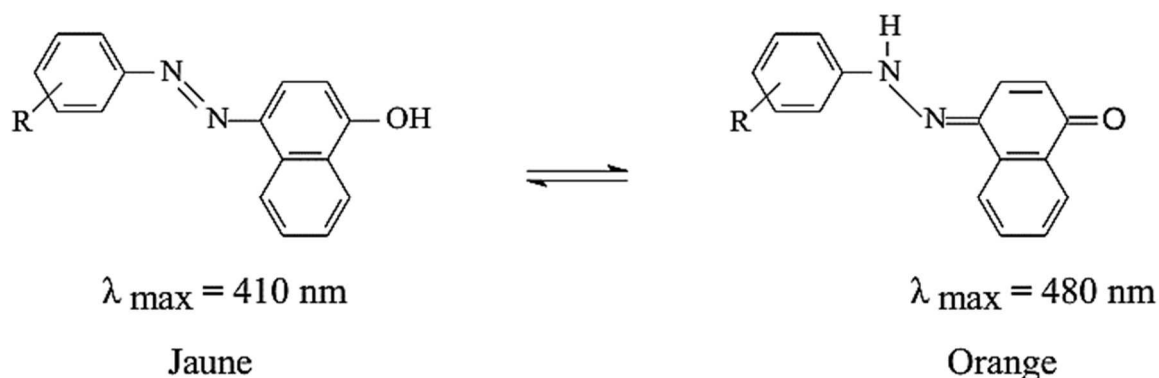
### I.1.8. Principales propriétés :

#### **Tautomérie:**

Les colorants azoïques peuvent théoriquement présenter le phénomène de tautomérie de type : - azo/hydrazone pour des structures hydroxyazo; - azo/imino pour les colorants aminoazo ; - azonium/ammonium dans le cas de protonation de colorants azoïques <sup>[35]</sup>.

La tautomérie azo/hydrazone a été découverte en 1884 par Zincke et ses collaborateurs <sup>[36]</sup>. L'étude a été réalisée sur un colorant orange obtenu en couplant le chlorure de benzenediazonium avec le 1-naphthol et en condensant la phénylhydrazine avec la 1,4-naphthoquinone. Les produits obtenus étaient le colorant azoïque avec R = H et l'hydrazone avec

R = H. On a alors supposé à juste titre à l'époque qu'il y avait un équilibre entre les deux formes structurales c'est-à-dire une tautomérie :

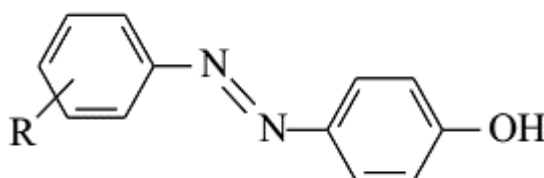


Cette découverte a incité les chercheurs à s'investir dans l'étude des phénomènes de tautomérie : azo/hydrazone ; un phénomène qui non seulement est intéressant mais aussi présentant une extrême importance pour les colorants azoïques commerciaux parce que les tautomères développent différentes couleurs, différentes propriétés (par exemple, solidité à la lumière), différents profils toxicologique et une puissance tinctoriale variable.

Puisque la puissance tinctoriale d'un colorant détermine principalement sa rentabilité, il est souhaitable que les colorants azoïques commerciaux doivent exister sous la forme tautomère la plus abondante qui est généralement la forme hydrazone.

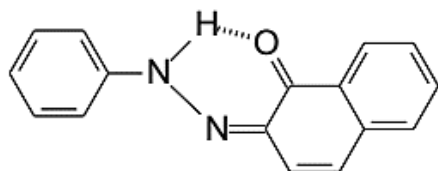
Puisque la puissance tinctoriale d'un colorant détermine principalement sa rentabilité, il est souhaitable que les colorants azoïques commerciaux doivent exister sous la forme tautomère la plus abondante qui est généralement la forme hydrazone.

Les colorants hydroxyazo présentent des coexistences de proportions de tautomères d'azo et d'hydrazone, variables en fonction du milieu ; alors les colorants d'azophénol existent presque totalement sous la forme azoïque, excepté quelques cas spéciaux <sup>[37]</sup>.

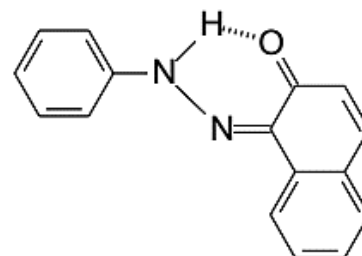


Les énergies des formes azo et hydrazone des colorants du 4-phénylazo-1-naphtol sont semblables, ainsi les deux formes sont présentes. Les proportions relatives des tautomères sont souvent influencées par le solvant et les résidus substituants.

Les isomères du 2-phénylazo-1-naphtol (a) et du 1-phénylazo-2-naphtol (b) existent préférentiellement sous la forme hydrazone comme le montre leurs spectres UV. Avec une valeur de  $\lambda_{\text{max}}$  de 500 nm pour chacune des formes.



(a)



(b)

## I.2. Produits préparés :

Une série de composés azoïques a été synthétisée en utilisant comme substrats des matières premières commerciales sans purification ultérieure et comme générateur de diazonium le 2-méthylaniline préalablement distillé [38].

### I.2.1. Substrats de départ utilisés et caractéristiques

**Tableau I.1 :** Produit utilisés et caractéristiques

Composés	Formule	M g/mol	Pf °C	Densité g·cm <sup>-3</sup>
<b>β-Naphtol</b>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O	144.18	122-123	/
<b>4-aminophenol</b>	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO	109.12	187.5	1.130
<b>2-méthylaniline</b>	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	107.17	-23	1
<b>2-chloroaniline</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NCl	127.62	-2	1.213
<b>2.4-diméthylaniline</b>	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N	121.18	2	0.972



### I.3. Protocole opératoire :

#### I.3.1 Diazotation :

L'expérience a été réalisée sous hôte. Une solution de 6 ml d'acide chlorhydrique [HCl 12M] et 6 ml d'eau distillée et à une température comprise entre 0 et 5°C, on dissout 0,02 mole d'une amine aromatique primaire. Le mélange réactionnel est placé dans un Bicol, renfermant un barreau magnétique pour permettre l'agitation surmonté d'une ampoule à brome. On ajoute pendant 30 min, 0,0214 mole de nitrate de sodium [NaNO<sub>2</sub> (M = 69 g\mole)] préalablement dissout dans 8 ml d'eau glacée. Le mélange réactionnel permet la formation du sel de diazonium.

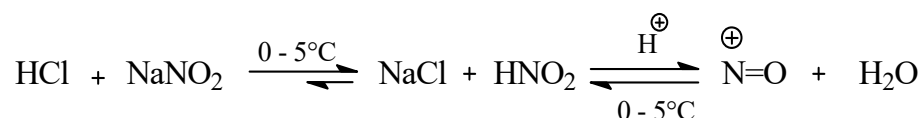
#### I.3.2 Copulation :

Dans un ballon de 250 ml, On ajoute goutte à goutte la solution de sel de diazonium, à une solution de β-naphtol 0.02 mole dissout dans 16 ml d'hydroxyde de sodium (10%) [NaOH (M = 40 g\mole)] et 100 ml d'eau distillée, en maintenant la même température et l'agitation pendant une heure. Le changement de la couleur est le premier indicateur que notre sel de diazonium s'est transformé par fixation sur le copulant en colorant azoïque. La fin de la réaction est repérée par la persistance non évolutive de la couleur du produit formé. Les produits résultants sont filtrés sous vide et lavés avec l'eau glacée puis laissés sécher à l'air libre pendant une nuit ou plus. [39].

#### I.3.3 Le mécanisme de la réaction :

##### A- Diazotation :

L'action de l'acide chlorhydrique concentré HCl sur le nitrite de sodium NaNO<sub>2</sub>, produit l'acide nitreux HNO<sub>2</sub> qui génère in-situ l'ion nitronium (NO<sup>+</sup>) selon le schéma suivant:

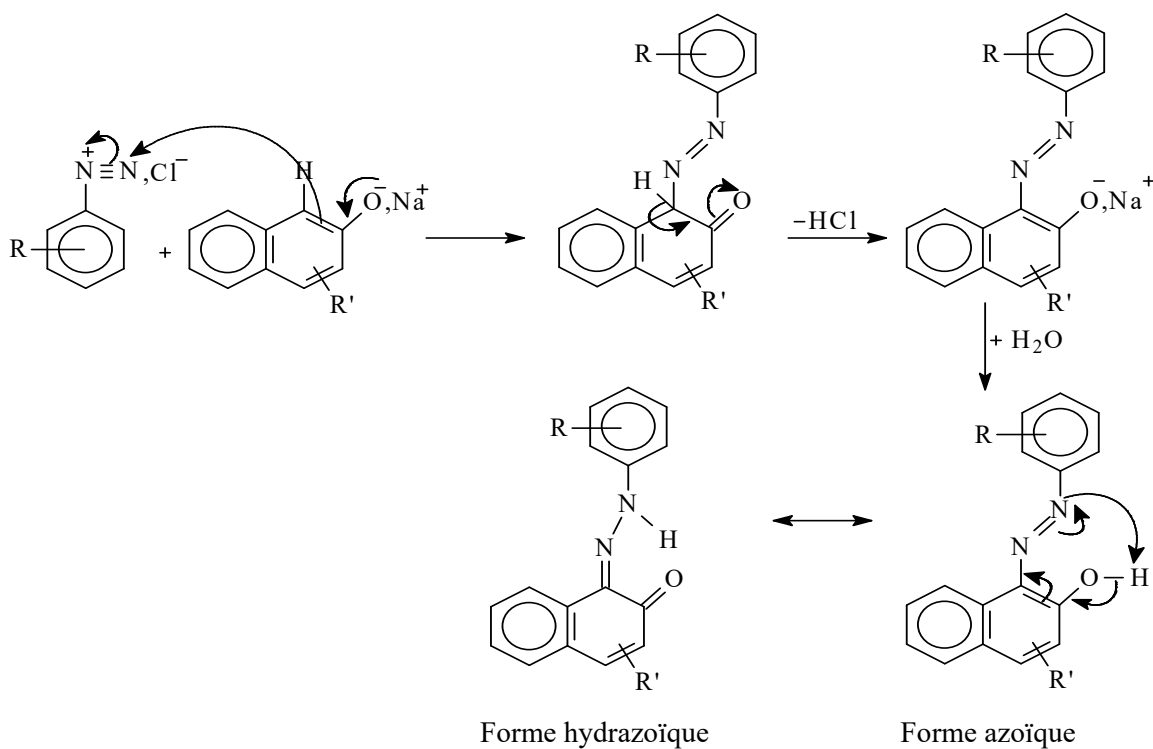


Le cation diazonium est ensuite obtenu grâce à l'attaque électrophile de NO<sup>+</sup> sur l'amine aromatique primaire qui conduit dans un premier temps à la N-nitrosoamine, puis par

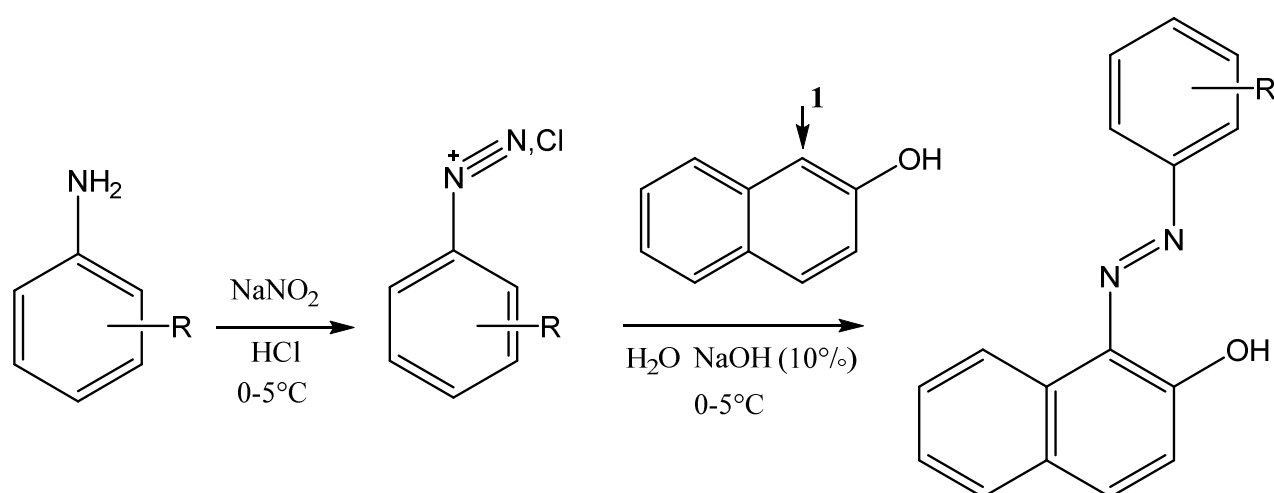


➤ **Copulation avec  $\beta$ -naphтол :**

Le schéma réactionnel général de synthèse est :



Tous nos ligands azoïques ont été synthétisés par la réaction classique de diazotation d'un dérivé d'aniline suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -Naphтол, selon le schéma I.1 réactionnel suivant :

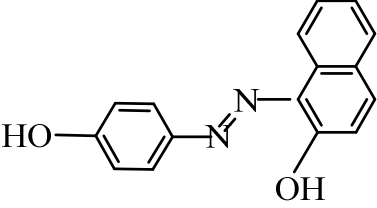
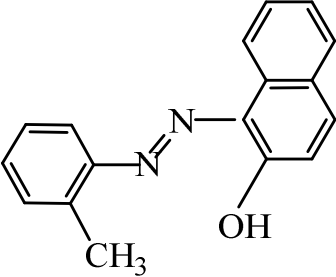
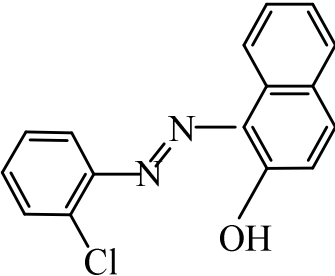
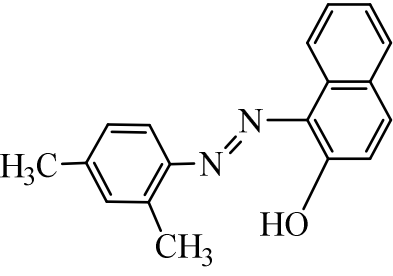


**Schéma I.1 :** schéma réactionnel de la synthèse des colorants azoïques

## I.4. Résultats expérimentaux et l'interprétation :

### ➤ Résultats

Les colorants obtenus sont rassemblés dans le Tableau I.2.

Tableau I.2				
Le colorant obtenu	Structure détaillé	Point de fusion °C	Rendement %	La couleur
<b>Col<sub>1</sub> :</b> 1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol	 $C_{16}H_{12}N_2O_2$	154	78.56	Orange rougeâtre profond
<b>Col<sub>2</sub> :</b> 1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol	 $C_{17}H_{14}N_2O$	122	85.70	rouge
<b>Col<sub>3</sub> :</b> 1-(2-chlorophénylazo)-2-naphtol	 $C_{16}H_{11}N_2OCl$	135	95.35	Orange rougeâtre
<b>Col<sub>4</sub> :</b> 1-(2,4-diméthylphénylazo)-2-naphtol	 $C_{18}H_{16}N_2O$	130	80.50	rouge

## I.4.1 Analyse et interprétation des spectres des composés préparés :

### I.4.1.a Analyse infrarouge :

Les spectres d'IR des composés synthétisés ont été enregistrés à l'état solide sous forme de pastille dans le KBr.

Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge pour identifier les groupements fonctionnels, ainsi que certaines bandes caractéristiques. [42]

Les figures I.2, I.3, et I.4 (Annexe I) montrent les spectres IR des composés [Col<sub>2</sub>, Col<sub>3</sub>, et Col<sub>4</sub>]. Sur les spectres, nous pouvons relever l'existence de plusieurs groupements fonctionnels des colorants en se basant sur les absorptions spécifiques des liaisons moléculaires en tant qu'énergie de vibration type élongation ou déformation.

A partir des fréquences de vibration de bandes détectées sur le spectre IR du composé Col<sub>1</sub> « 1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol », (figure I.1) nous pouvons signaler l'attribution des fonctions suivantes aux structures du colorants obtenus :

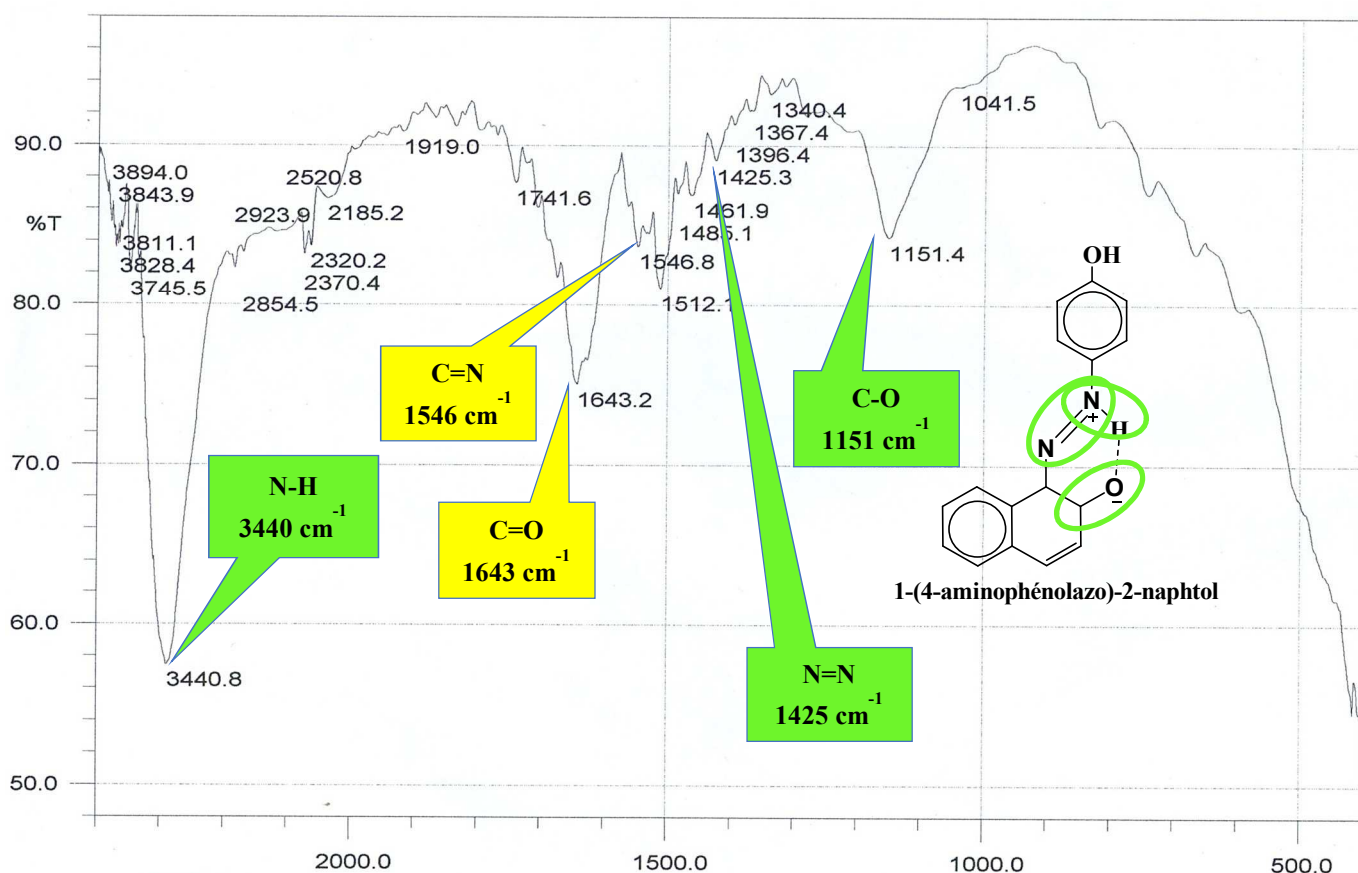
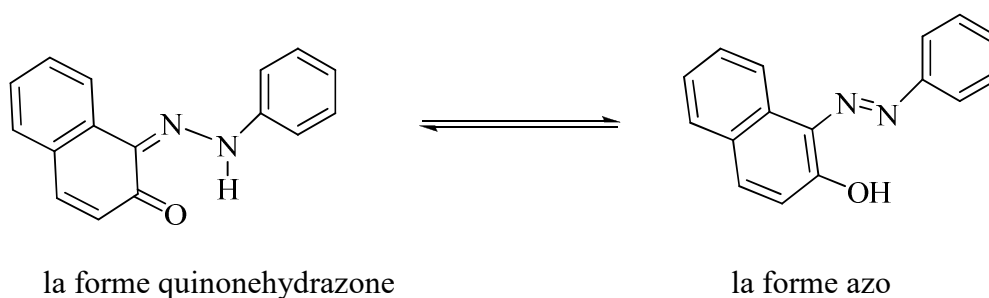


Figure I.1 : Le spectre IR du composé 1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol

Le groupement (**C=O**) donne une bande de vibration se situe entre **1600 cm<sup>-1</sup>** et **1650 cm<sup>-1</sup>**, (la conjugaison de la fonction (C=O) avec le cycle aromatique, réduit la bande).

Une bande forte est généralement observée vers **3440 cm<sup>-1</sup>** caractérise la vibration de la fonction amine (**N - H**).

L'existence répétée de ce dernier deux bandes dans tous les spectres des colorants synthétisés permet d'affirmer que ces colorants sont globalement formés de deux formes tautomères en équilibre



La bande de vibration de groupement (**C=N**) située autour de **1546 cm<sup>-1</sup>**, pour les bandes de vibration aromatique (**C=C**) se situent vers **1600 cm<sup>-1</sup>** et (**C-C**) entre **1475 cm<sup>-1</sup>** et **1500 cm<sup>-1</sup>**, la bande de vibration des **H** aromatiques est observée vers **2923 cm<sup>-1</sup>**.

Le groupement (**N=N**) présente une bande de vibration apparait entre **1400 cm<sup>-1</sup>** et **1450 cm<sup>-1</sup>** Une bande de vibration située autour de **1151 cm<sup>-1</sup>** caractérise la vibration de groupement (**C-N**) est répétée dans tous les spectres des colorants synthétisés (tableau I.3).

**Tableau I.3 :** Bandes IR caractéristiques des principaux groupements fonctionnels des colorants synthétisés ( $\bar{\nu}$  en cm<sup>-1</sup>).

	<b>C=O</b>	<b>C=C</b>	<b>C-C</b>	<b>C-H (Ar)</b>	<b>N-H</b>	<b>N=N</b>	<b>C-O</b>	<b>C-Cl</b>
<b>Col.1</b>	1643.2	1546.8	1485.1	2923.7	3440.8	1425.3	1151.4	/
<b>Col.2</b>	1616.2	1554.5	1500.5	2914.2	3398.3	1446.5	1124.4	/
<b>Col.3</b>	1620.1	1558.4	1492.8	3058.9	3448.5	1423.4	1151.4	752.2
<b>Col.4</b>	1662.5	1546.8	1485.1	2927.7	3390.6	1446.3	1149.5	/

Nous concluons que les données obtenues de cette analyse contribue à élucider les structures chimiques du colorants étudiés. En effet, les fonctions relevées sur les spectres IR constituent les principales fonctions de la molécule du colorant.

### I.4.1.b. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire :

Afin d'une détermination préliminaire de la structure de notre composé synthétisé, des études de caractérisation par RMN du proton et RMN  $^{13}\text{C}$  ont été effectuées.

Dans la figure I.5, le spectre RMN- $^1\text{H}$  du composé Col<sub>1</sub> « 1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol », et les spectres des composés [Col<sub>2</sub>, Col<sub>3</sub>, et Col<sub>4</sub>] sur les figures I.6, I.7, et I.8 (Annexe I)

Les spectres RMN du proton du colorants synthétisés donnent un singulet autour de 16.00 ppm correspondant au groupement (N-H...O)<sup>[43,46]</sup>, deux doublet l'un vers 8.51 ppm correspond au H<sub>1</sub> l'autre vers 6.83 ppm correspond au H<sub>2</sub> ainsi qu'un multiplet entre 7.12 et 8.00 ppm correspondant aux protons aromatiques.

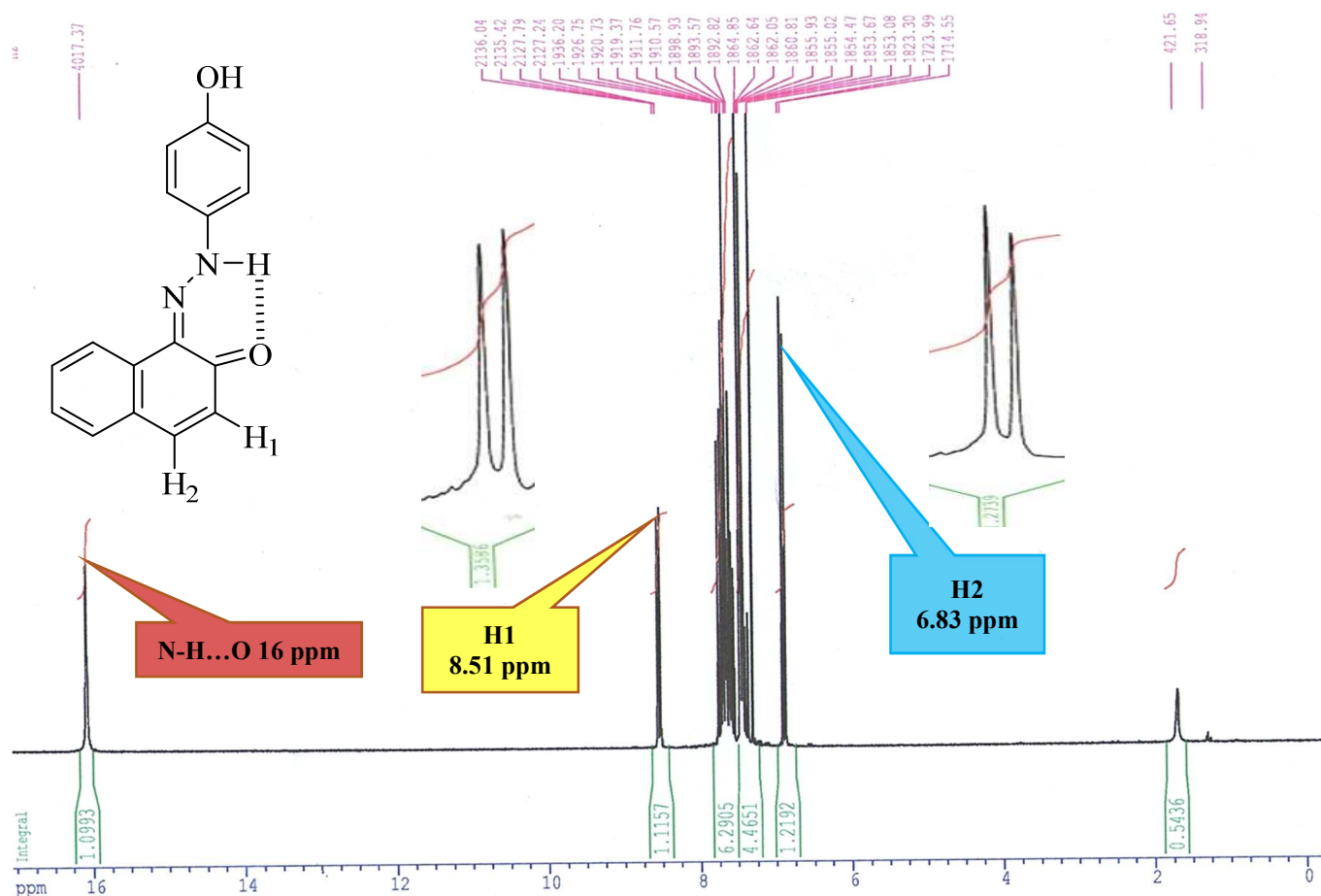


Figure I.5 : Spectre RMN de proton de composé 1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol

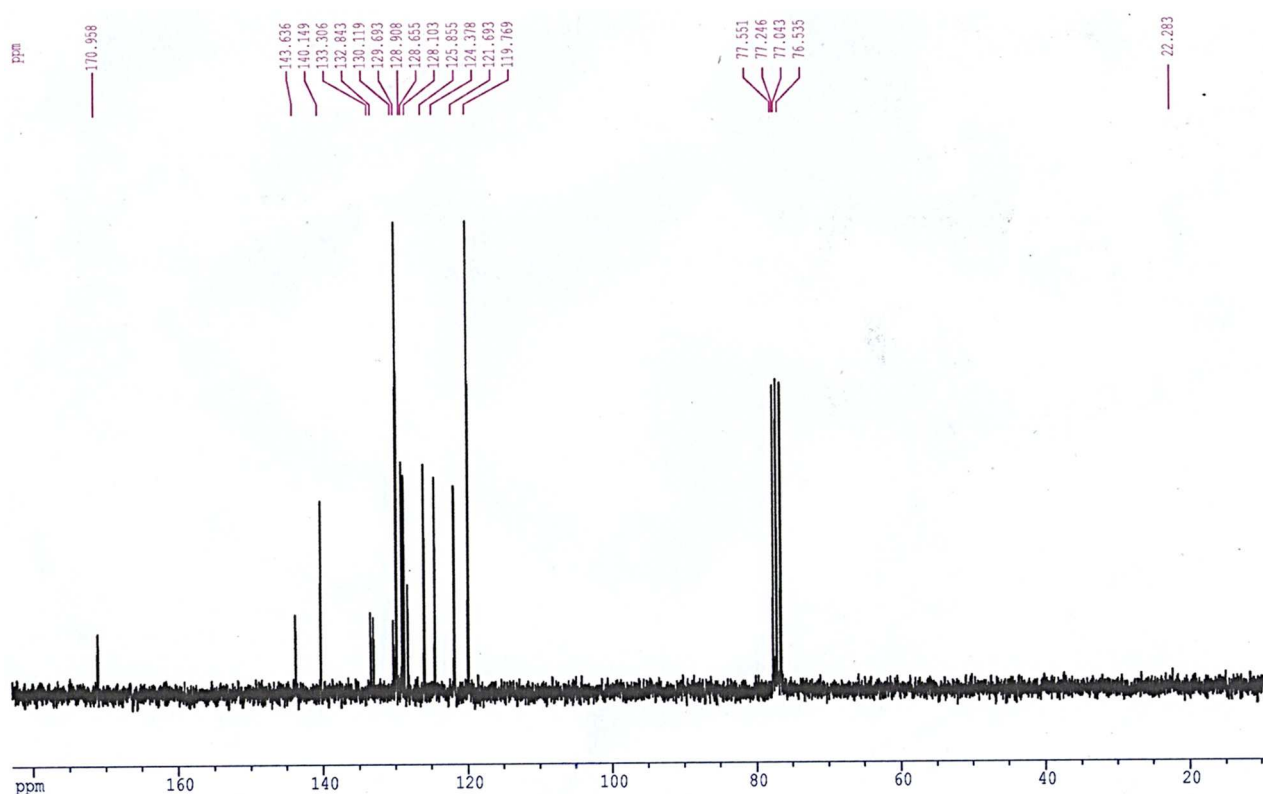
**Tableau I.4.** Principaux signaux en RMN  $^1\text{H}$  caractéristiques des colorants synthésés

composés	$\delta$ (ppm)					
	N-H...O	H1	H2	H <sub>Ar</sub>	O-H	CH <sub>3</sub>
Col1	16.1	8.51	6.83	7.25 - 7.75	1.75	/
Col2	14	8.54	6.82	7.16 - 8.05	/	2.51
Col3	15.90	8.74	7.13	7.25 - 8.00	/	/
Col4	15.80	8.76	7.06	7.24 - 8.11	/	2.5 - 2.67

**I.4.1.c. Analyse Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- $^{13}\text{C}$ ) :**

Dans la figure I.9, le spectre RMN- $^{13}\text{C}$  du composé Col<sub>1</sub> « 1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol », donne des pics correspondants aux carbones des groupements fonctionnels suivants :

Il y a un pic vers 172.07 ppm caractéristique au groupe C=O. Et on observe un pic à 119.53 ppm pour le groupement C=N et l'autre à 144.15 ppm caractérisé le groupement fonctionnel C-N (C-O). Mais le pic correspondant au carbone aromatique se situe entre 121.69 ppm et 133.56 ppm.

**Figure I.9 :** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de composé 1-(4-aminophénolazo)-2- naphtol



**Tableau I.5 :** Pics RMN  $^{13}\text{C}$  caractéristiques des colorants synthétisés (ppm)

composés	$\delta$ (ppm)				
	C=O	C=N	C-N	Ar	C-Cl
Col1	171.0	119.7	143.6	121.7-133.3	/
Col2	173.74	115.75	140.44	121.7-133.6	/
Col3	175.94	117.02	141.6	121.9-133.4	153.65
Col4	170.64	115.8	139.33	121.5-133.5	/

#### I.4.1.d. Spectroscopie UV-Visible :

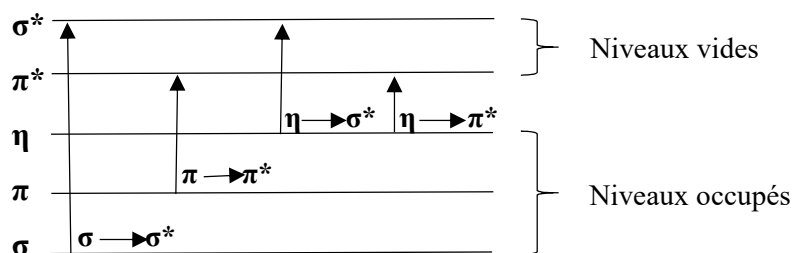
On sait depuis longtemps que certains groupes d'une molécule donnent naissance à des bandes d'absorption dans des régions données du spectre électromagnétique plus ou moins indépendantes du reste de la molécule [47-48].

Plusieurs groupements chromophores d'une molécule peuvent, s'ils sont isolés, se comporter de façon indépendante ; autrement dit, les électrons impliqués par les transitions sont localisés sur chaque groupement.

La bande d'absorption se déplace progressivement vers les grandes longueurs d'onde pour les grosses molécules présentant une conjugaison accentuée. Il s'ensuit que les électrons  $\pi$  mise en jeu dans les transitions concernent la molécule tout entière. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet de conjugaison ou de résonance, s'explique par le fait que les électrons non localisés sont bien plus éloignés des noyaux atomiques et sont plus faiblement liés dans les grosses molécules; les niveau d'énergie sont de ce fait plus rapprochés et les bandes spectrales se situent à des longueurs d'onde plus grandes [49].

- **Les différents types de transitions et chromophores**

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires antiliantes non remplies. Le diagramme suivant illustre ceci pour des orbitales de type  $\sigma$ ,  $\pi$  et  $\eta$  :



L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores ( $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C=N$ ,  $C\equiv C$ ,  $C\equiv N\dots$ ). La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

Des études antérieures permettent d'attribuer l'ensemble des bandes aux diverses transitions électroniques.<sup>[50]</sup> Cette attribution des bandes d'absorption du spectre UV-visible est acceptée par l'ensemble de la communauté scientifique pour la molécule azobenzène et ses dérivés substitués par des groupements alkyles, alkoxy ou tout autre groupement électro-attracteur.<sup>[51]</sup>

En effet, on remarque que les spectres UV-Visible des composés azoïque est constitué de deux bandes principales : la bande centrée à 310 nm correspond à une transition  $\pi\rightarrow\pi^*$  localisée sur l'ensemble de la molécule (incluant la double liaison  $N=N$ ).<sup>[52]</sup>

Enfin, la bande peu intense située à 476 nm est une transition interdite  $\eta\rightarrow\pi^*$  due à la présence des doublets libres sur les azotes de la liaison azoïque. L'intensité relativement importante pour une transition interdite de la bande  $\eta\rightarrow\pi^*$  est attribuée à un couplage vibrationnel entre les états  $n\pi^*$  et  $\pi\pi^*$  sur le ligand.<sup>[53]</sup>

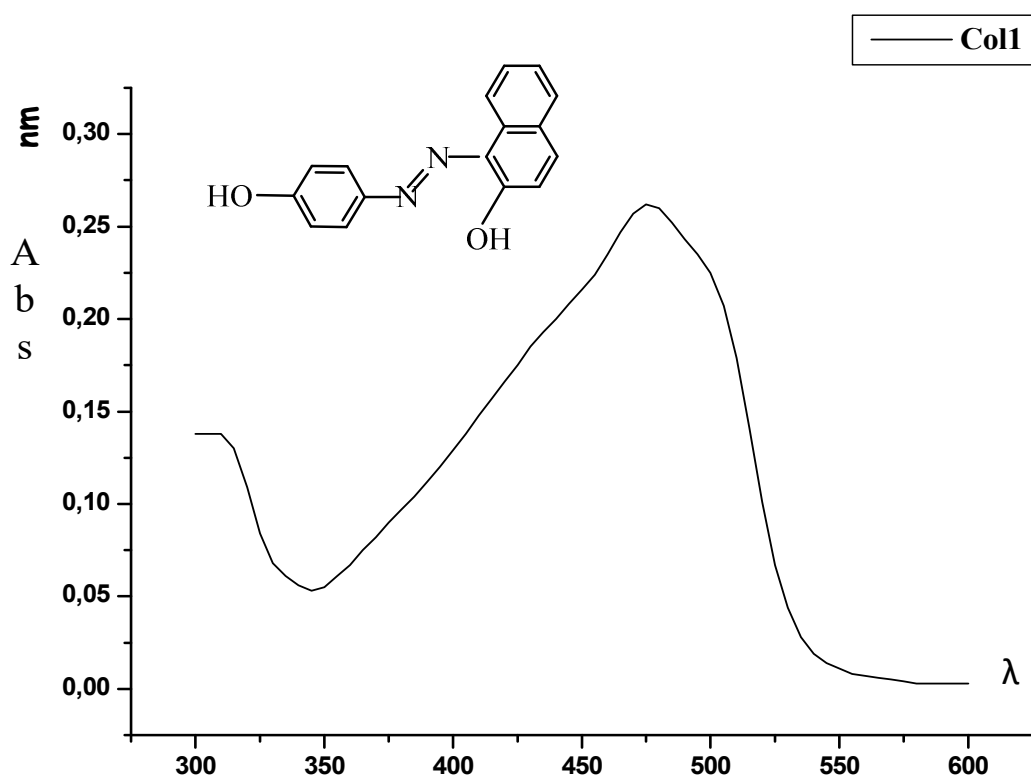


Figure I.10 : Spectre UV-Visible du composé  $C_{16}H_{12}N_2O_2$  (Col 1).

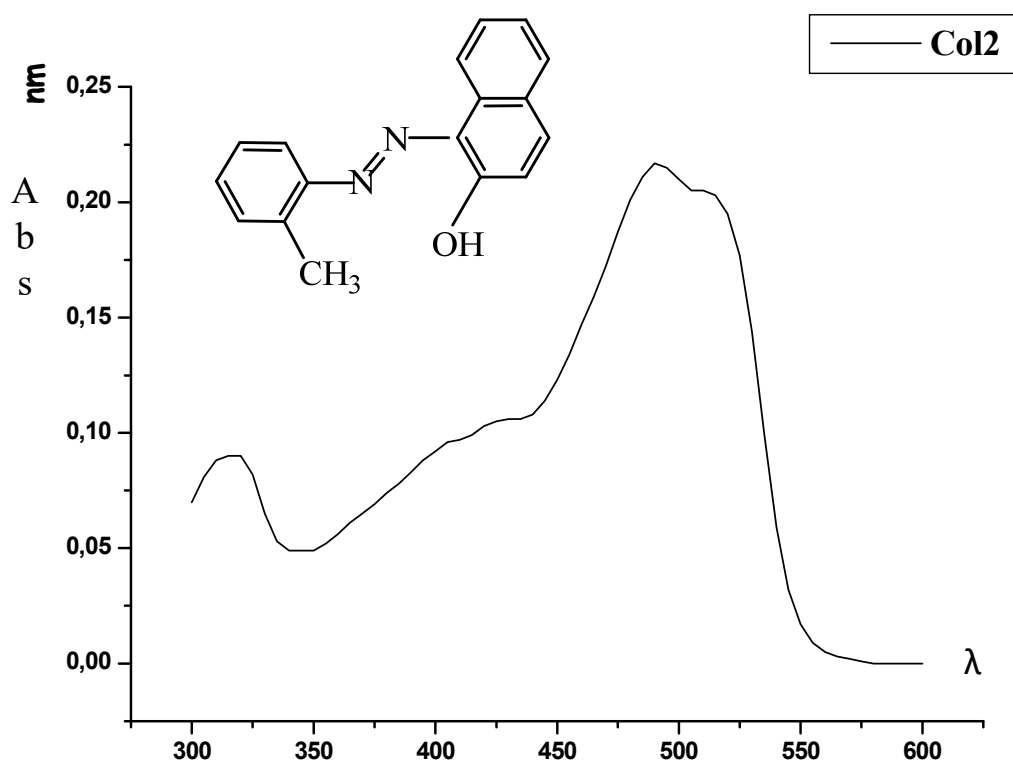


Figure I.11 : Spectre UV-Visible du composé  $C_{17}H_{14}N_2O$  (Col 2).

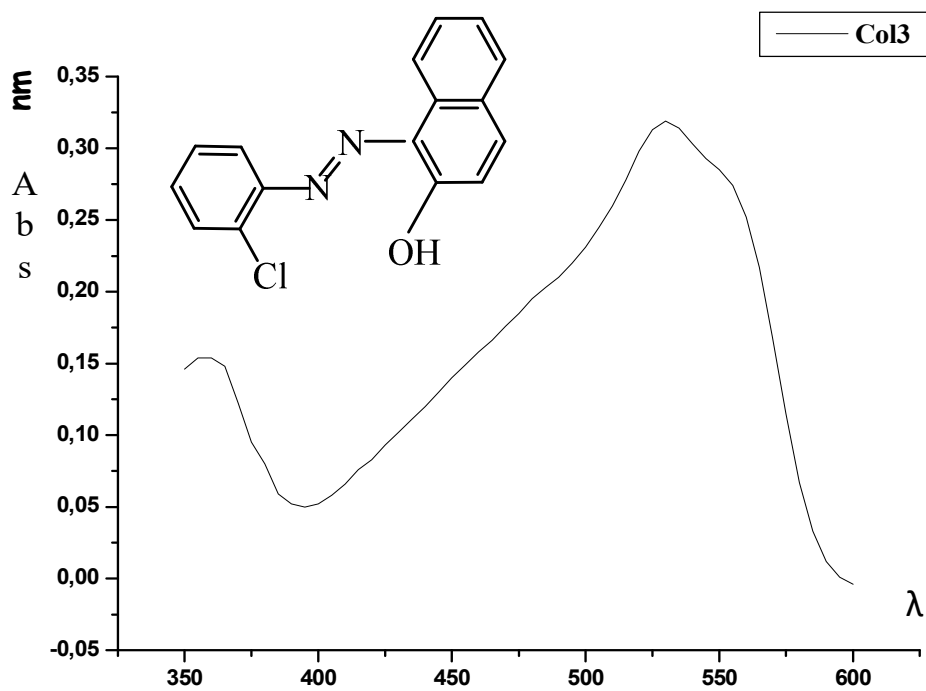


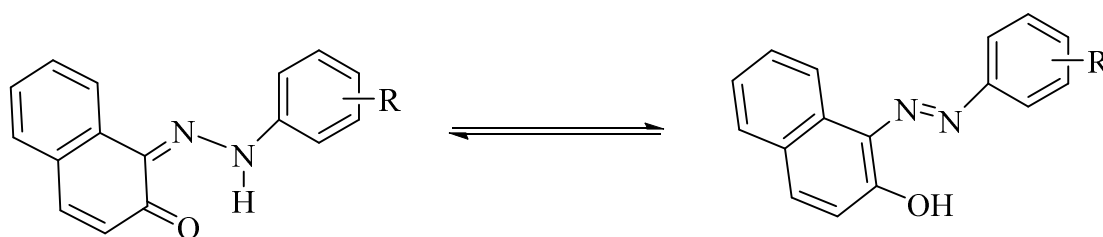
Figure I.12 : Spectre UV-Visible du composé  $C_{16}H_{11}N_2OCl$  (Col 3).

On constate que pour l'ensemble des composés azoïques, la forme quinonehydrazone est toujours majoritaire par rapport à la forme azo correspondante. En effet, cette constatation est justifiée par le fait que cette forme est plus favorable par suite de l'étendue de la conjugaison et de la chélation par liaison hydrogène conduisant à une structure cyclique à six chaînons décompressée de stabilité plus grande.

Les spectres UV-Visible ont été effectués en solution de  $\text{CHCl}_3$ , ils montrent pour tous les ligands deux bandes d'absorptions vers 300 nm appartenant à la forme azobenzène et l'autre vers 470 nm correspond à la forme quinonehydrazone qui est toujours majoritaire par rapport à la forme azo,

On peut ainsi conclure que les spectres UV-Visible fournissent peu d'information sur la structure des composés, mais donne une indication sur l'équilibre Azoquinonehydrazone.

La forme quinonehydrazone est influencée par la nature du solvant et la nature structurale du groupement R.



#### I.4.1.d. Analyse élémentaire des composés :

L'analyse élémentaire est une activité de chimie permettant la détermination des éléments chimiques constituant un composé au moyen d'une analyse chimique, d'une analyse organique, d'une spectroscopie ou d'une spectrométrie d'absorption atomique entre autres.

Pour confirmer les formules des composés, on a réalisé des analyses élémentaires, au *Laboratoire de Chimie et Systémique Organométallique [LCSOM]* ; de *l'Institut de Chimie de*

Strasbourg (UMR 7177). Université de Strasbourg. France. Sous la direction de Mr **Jean-Pierre Djukic**.  
les résultats obtenus expérimentalement est en accord avec nos calculs théoriques (tableau I.6).

**Tableau I.6** : Analyse élémentaire des composés

Composé	Analyse élémentaire C, N, H expérimentale (cal) (%)		
	C	N	H
Col 1	69.72	8.88	4.46
	70.70	9.99	5.03
Col 2	74.76	10.26	5.17
	73.39	10.07	5.03
Col 3	69.37	8.89	4.05
	67.99	9.92	3.91
Col 4	77.99	10.10	5.83
	79.69	10.32	4.09

## Références

- [1]. M. Ravaille, « **Chimie Générale** », Ed. Baillière, Paris. **1968**
- [2]. R.M. Christie, «COLOUR CHEMISTRY ». Heriot-Watt University, Scottish Borders Campus, Galashiels, UK. Azo Dyes and Pigments. P 51. **2001**
- [3]. F. A. Carey, Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York,(1987).
- [4]. V. Loppinet, Chimie organique : avec exercices et tests, Masson, 2e éd. (1990).
- [5]. J. McMurry, Organic Chemistry, Brooks-Cole Publ. Co., Pacific Grove California, 2e éd. (1988).
- [6]. K. P. Vollhardt, Traité de chimie organique, Éd. universitaires, (1990).
- [7]. H. Bouguerria, S. Chetioui, I. Boudraa, A. Bouchoul and S.E. Bouaoud . Acta Cryst. E69, o1335-o1336 . (2013).
- [8]. M. C. Etter, D. A. Adsmond and D. Britton. Acta Cryst. C46, 933-934. (1990).
- [9]. A. Benosmane, M. A. Benaouida, A. Mili, A. Bouchoul & H. Merazig . Acta Cryst. E71, o303. (2015).
- [10]. A. George Jeffery. An Introduction to hydrogen bonding. Oxford Pniversity Press : 13-15, 22.(1997).
- [11]. A. Lemmerer, J. P. Michael S. Afr. J. Chem., 63, 186– 191, (2010).
- [12]. A. Benosmane, A. Mili, H. Bouguerria and A. Bouchoul, Acta Cryst. E69, o1021 (2013).
- [13]. A. Benosmane, D.A. Rouag , A. Mili, H. Merazig & M. A. Benaouida. IUCrData . 1,x160658.(2016).
- [14]. A. Aboua, S. D. G. Bi, L. Kaboré, A. Djandé, A. Saba, and R. Kakou-Yao, Z. Naturforsch. 64b, 328 – 330;(2009).
- [15]. G. A. Jeffrey, , J.R. Ruble, R.D. McMullan, D.J.Defrees, J.S. Binkley, and J. A. Pople,Acta-Cryst B37: 1885-90,(1981).
- [16]. C. A. Hunter, J. K. M. Sanders J. Am. Chem. Soc., 112, 5525. (1990).
- [17]. D. Waring: The Chemistry and Application of Dyes, Plenum Press, New York 1990.
- [18]. M. Capponi, E. Metzger, A. Giamara, *Am. Dyestuff Rep.* **50**. 23. (1961)
- [19]. Bayer, GB 1 169 254, (H. S. Bien, E. Klauke). 1969
- [20]. Bayer, US 3 853 840, (K.-H. Schündehütte, K. Trautner). 1974
- [21]. Geigy, BE 644 495, 1964.
- [22]. BASF, DE-AS 1 193 623, 1960.
- [23]. Cassella, FR 1 403 233 (1963).

- [24]. Ullmann, 4th ed., 20, 113.1958
- [25]. E. P. Sommer, Am. Dyestuff Rep. 47. 895. (1958)
- [26]. H. Zimmermann, Melliand Textilber. 39. 1026. (1958)
- [27]. Hermann Rath: Lehrbuch der Textilchemie, 3rd ed., Springer Verlag, Berlin 1972.
- [28]. Hoechst, DE 966 651, 1950, US 3 387 914, 1963, DE-AS 1 103 886, 1958.
- [29]. F. Wolf, S. Stefaniak, Melliand Textilber. 47. 767. (1966)
- [30]. Ciba-Geigy, EP 133 843, 134 193, 1983.
- [31]. Ciba-Geigy, EP 85 654, 1982.
- [32]. K. Venkataraman: The Chemistry of Synthetic Dyes, vol. VI: Reactive Dyes, Academic Press, New York –London 1972.
- [33]. M. Hedayatullah, « Les Colorants Synthétiques », P.U.F.1976
- [34]. P. Grecias, « Chimie Organique : cours et exercices d'application », Technique et documentaire , Lavoisier , p.358 , pp.456-457.1957.
- [35]. P.F. Gordon and P. Gregory, « Organic Chemistry in Colour », SpringerVerlag , Berlin, pp.96-115. 1983
- [36]. T. Zincke and H. Binderwald, Chem. Ber., 17, 3026.1884.
- [37]. P.F. Gordon and P. Gregory, « Organic Chemistry in Colour », SpringerVerlag , Berlin, pp.104-108. 1983.
- [38]. K.L. Williamson, Macroscale and Microscale, « Synthesis of the dye Sudan I: additio of benzene diazonium ion to 2-naphthol ». 2<sup>nd</sup> Ed., From Organic Experiments, Houghton Mifflin, Boston Revised 3/21/01. 1994
- [39]. C. Ouahes, « Chimie Organique », O.P.U, p. 296. 1988
- [40]. H. Zollinger, « Azo and Diazo Chemistry », 1961, Wiley Interscience, New York ; S. Patai, « The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups », 1978, Ed., Wiley, New York, chapitres 8, 11 et 14; H. Saunders and R.L.M. Allen, « Aromatic diazo Compounds », 1985, 3rd Ed., Edward Arnold, London.
- [41]. P. Grecias, « Chimie Organique : cours et exercices d'application », Technique
- [42]. G. Socrates, « **Infrared characteristic group frequency** », Ed., Wiley Interscience, Pub, 17, 73. **1980**
- [43]. Mark J. Alder, Wendy I. Cross, Kevin R. Flower and Robin G. Pritchard J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2563–2573. 1999
- [44]. Bülent KIRKAN and Ramazan GUP Turk J Chem 32, 9 – 17. 2008
- [45]. Martin U. Schmidt, Jürgen Brüning, Daniela Wirth and Michael Bolte Acta Cryst. . C64, o474–o477. 2008

- [46]. J. Abildgaard, P. E. Hansen, J. Josephsen, and A. Lyčka, *Inorg. Chem.*, vol 33, No. 23, 5271-5277. 1994
- [47]. R.P. Bauman, « Absorption Spectroscopy », Wiley, New York et Londres, p.316. 1962
- [48]. A.E. GILLAM and E.S. STERN, « Electronic Absorption Spectroscopy », Arnold, Londres. 1958
- [49]. W. West, « Chemical Absorption of Spectroscopy: Technique of Organic Chemistry », Vol.9, Ed., A. Weissberger, Interscience, Londre, p.644. 1956
- [50]. Jaffé, H. H.; Yeh, S.-J.; Gardner, R. W. *J. Mol. Spectroscopy*, 2, 120. 1958
- [51]. Mustroph, H. *Dyes and Pigments*, 15, 129. 1991
- [52]. Ishihara, K.; Okazaki, A.; Negishi, N.; Shinohara, I.; Kataoka, K.; Sakurai, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* 27, 239. **1982**
- [52]. Rau, H. In *Photochemistry and Photophysics*; CRC Press, I., Ed.: Boca Raton, FL, Vol. 2, pp 119-143. 1990



## **CHAPITRE II.2**

Détermination structurale par rayons x du  
colorant azoïque Coll :

*1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol*

## II.1 Introduction :

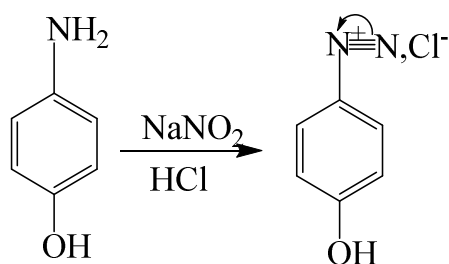
Le nouveau composé a été synthétisé selon la méthode de préparation des colorants azoïques citée dans la littérature [1], il s'agit du colorant azoïque : **1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol**. Ce composé de formule  $C_{16}H_{12}N_2O_2 \cdot 0.5(CH_4O)$  a été préparé à partir de la diazotation de l'amine aromatique primaire 4-aminophenol suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -naphtol.

## II.2 Partie expérimentale :

Dans un milieu acide (de l'acide hydrochlorique HCl) et à une température comprise entre 0 et 5°C, on dissout 2.183g (0,02 mole) de 4-aminophenol, on ajoute 1.476 g (0,0214 mole) de nitrate de sodium  $NaNO_2$  préalablement dissout dans 8ml d'eau glacée. Une agitation modérée permet la formation du sel de diazonium. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à une solution de  $\beta$ -naphtol dissout dans 16 ml d'hydroxyde de sodium (10%) NaOH et 100 ml d'eau distillée, en maintenant la même température et l'agitation pendant une heure. Le changement de la couleur est le premier indicateur, il montre que notre sel de diazonium s'est transformé par fixation sur le copulant en colorant azoïque. La fin de la réaction est repérée par la persistance non évolutive de la couleur du produit formé. [2,3]

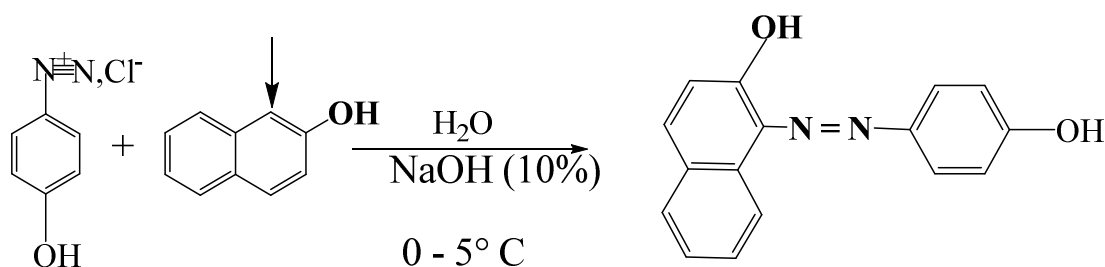
Le schéma réactionnel de la synthèse de ce produit est présenté ci-dessous :

### Diazotation :



Satble à 0 - 5° C

### Copulation :



## II.3. Etude cristallographique :

### II.3.1 Enregistrement des intensités :

Des cristaux rouges sous forme des aiguilles, stable à l'air, ont été obtenus par recristallisation dans le Méthanol. La collection des données à température ambiante (298 K) a été réalisée sur un diffractomètre à quatre cercles, Bruker-AXS, APEXII à détecteur bidimensionnel CCD<sup>[4]</sup> au laboratoire UMR LCSIM 6511, CNRS, Rennes I (France), utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire allant de  $2.4 - 30.7^\circ$  en  $\theta$  sur un monocristal de dimensions (0.26 x 0.06 x 0.05) mm<sup>3</sup>.

### II.3.2. Résolution de la structure :

La structure de 1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide du logiciel WinGX<sup>[5]</sup> où nous avons utilisés le programme SHELXS97<sup>[6]</sup> pour déterminer le modèle structural, ainsi les positions des atomes de C, N et O ont été trouvées en premier. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique et à la fonction ammonium et la fonction alcool ont été placés par calcul géométrique en imposant les distances et les agitations thermiques isotropes en fonction de l'atome porteur : C-H = 0.93 Å, N-H = 0.86 Å, et O-H = 0.82 Å tel que  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(X)$ , ( $X = C, N$ ), et  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$ . La molécule du solvant méthanol présente un désordre OH et CH<sub>3</sub>. Les atomes d'hydrogènes de la molécule de Méthanol ont été localisés à partir de calculs de cartes Fourier différence et affinées initialement en utilisant des contraintes sur les distances [C-H = 0.87(3)Å, C-H = 1.11(6)Å, et O-H = 0.92Å] avec  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C,O)$ .

L'affinement final de la structure par le programme SHLEXL 97<sup>[6]</sup>, a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R= 5.2% et pondéré  $R_w=15.4\%$  avec une estimée de la variance de 1.03.

Les représentations graphiques et les études cristallographiques ont été réalisées à l'aide des logiciels ORTEP,<sup>[7]</sup> Mercury,<sup>[8]</sup> et Platon.<sup>[9]</sup>

Ainsi, dans le tableau II.1 sont regroupées les paramètres de maille et les résultats d'affinement les plus pertinents. Les coordonnées atomiques et les longueurs de liaisons et angles de structure décrites ci-après sont récapitulés dans l'annexe II.

**Tableau II.1:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement de la structure.

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1/2(CH <sub>4</sub> O)
Masse molaire (g/mole)	280.30
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C 2/c
a (Å)	26.94 (7)
b (Å)	6.35 (17)
c (Å)	17.58 (5)
β (°)	113.98 (4)
V(Å <sup>3</sup> )	2746.80 (13)
Z	8
dcal (g/cm <sup>3</sup> )	1.35
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.09
F(000)	1176
<b>Conditions d'enregistrement</b>	
Radiation	MoKα
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Température (K)	293
Dimensions du monocristal ( mm <sup>3</sup> )	0.26 x 0.06 x 0.05
Forme	aiguille
Couleur	Rouge
Diffractomètre	Bruker APEXII CCD
Mode de balayage	ω-2θ
Limites de θ (°)	2.4--30.70
Limites h, k, l	-38 → 37 , -8 → 9 , -24 → 24
réflexions mesurées	12992
réflexions indépendantes	4212
réflexions I>2σ(I)	2286
R <sub>int</sub>	0.032
<b>Affinement: Affinement en F<sup>2</sup></b>	
R[F <sup>2</sup> >2σ(F <sup>2</sup> )] (%)	5.2
wR(F <sup>2</sup> ) (%)	15.4

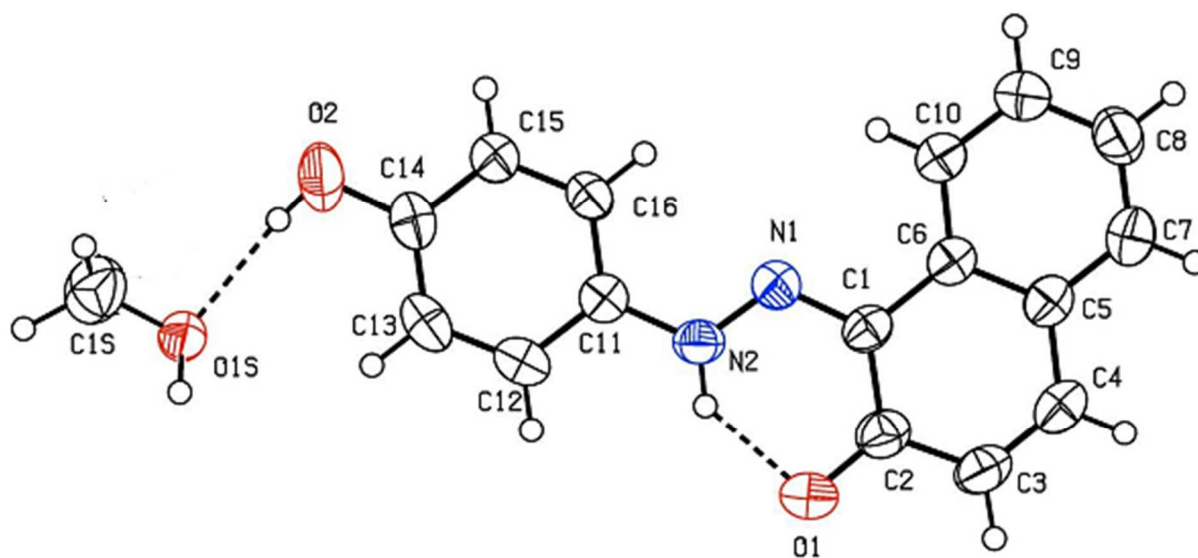
GOF	1.03
Nombre de paramètre	202
$(\Delta/\sigma)$ max	0.001
$\Delta\rho_{\max}$ e $\text{\AA}^{-3}$	0.18
$\Delta\rho_{\min}$ e $\text{\AA}^{-3}$	-0.18

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0652P)^2 + 0.3604P]$$

$$\text{avec } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

### II.3.3. Description de la structure :

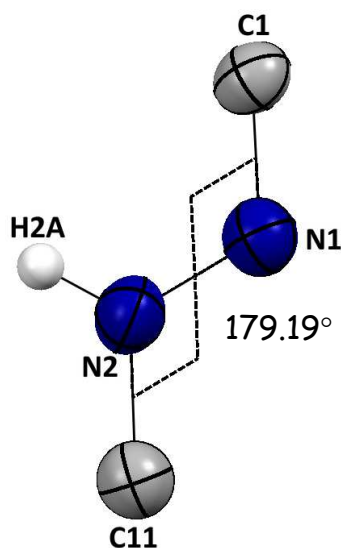
Le composé (E) 1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $C 2/c$ , avec une formule générale  $C_{16}H_{12}N_2O_2 \cdot 0.5(CH_4O)$ , L'unité asymétrique du colorant azoïque comporte une molécule du méthanol comme solvant localisée autour d'un axe de rotation 2 à travers l'atome de carbone, deux noyaux aromatiques (cycle de  $\beta$ -naphtol, et cycle de phénol). Liés entre eux par un pont de groupe fonctionnel azo ( $-N=N-$ ) qui adopte une configuration E, en position  $\alpha$  du naphtol (figure II.1). Elle a une forme quinonehydrazone (l'hydrogène est fixé sur l'atome d'azote).<sup>[10,11]</sup> La jonction entre ces deux entités est assurée par des interactions intermoléculaires via des liaisons hydrogène.



**Figure II.1 :** Représentation Ortep du colorant azoïque. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique.

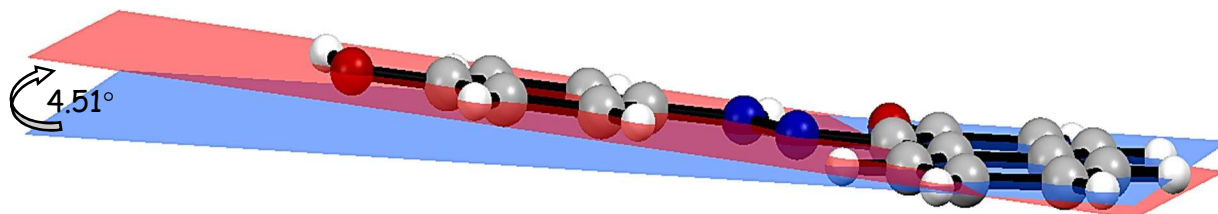
Les longueurs de liaisons C-C dans le cycle phénylique varient entre 1.37(2) Å et 1.383(2) Å, elles sont autour d'une valeur moyenne de 1.378 (2) Å correspondant bien à une délocalisation des électrons  $\pi$  de la liaison C-C. Les angles internes de ce cycle ont une valeur moyenne de 120 ° ils sont en bon accord avec un cycle benzénique. La longueur moyenne de la même liaison dans les deux cycles du  $\beta$ -naphtol est de 1.419 (3)Å, dans le premier cycle, et de 1.387 (2) Å dans le deuxième cycle ; Alors que les angles internes de ces deux cycles sont de valeur moyenne 120°. Ils sont comparable à ceux données par la littérature <sup>[12,18]</sup>, concernant le groupement carbonyle, la distance de la liaison est de l'ordre de 1.29 (2) Å, celle du groupement azo (N1-N2) est de 1.28(19) Å, et celle de la liaison C1-N1 a une valeur de 1.35(18) Å, ainsi que la distance C11-N2 qui est de 1.40(18) Å. La longueur de ces liaisons C-N et N-N varient entre la longueur d'une double et celle d'une simple liaison, ce qui confirme la délocalisation des électrons  $\pi$ .

Il est a noté aussi que l'angle de torsion 179.19° contribue à la stabilité du composé en lui offrant une configuration « E » (figure II.2) plus stable.<sup>[19]</sup>



**Figure II.2 :** La conformation E du composé  $C_{16}H_{12}N_2O_2 \cdot 0.5(CH_4O)$

L'angle dièdre entre le cycle benzénique et le système du cycle naphthalène a une valeur de  $4.51^\circ$  (6). Avec cette faible valeur de déviation la molécule peut être considérée plane <sup>[20]</sup> (Figure II.3).



**Figure II.3 :** L'angle de déviation de la molécule.

### II.3.4. Etude des interactions intermoléculaires ( $\pi$ - $\pi$ et liaisons hydrogène) :

La cohésion de l'empilement tridimensionnel de la structure est assurée par des interactions intermoléculaires, faibles représentées par des interactions de type  $\pi$ - $\pi$ , et modérées et fortes de type liaisons hydrogène.

#### II.3.4.1. Etude des liaisons hydrogène :

Les liaisons hydrogène générées par le composé 1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol sont essentiellement à deux centres de type O-H...O, N-H...O et C-H... $\pi$ . Les deux premiers types sont des liaisons fortes et modérées tandis que la liaison C-H... $\pi$  est une liaison faible<sup>[21]</sup>, la plus forte liaison hydrogène est N<sub>2</sub>-H<sub>2A</sub>...O<sub>1</sub>. Elle est générée par le groupe fonctionnel azo comme groupement donneur et l'atome d'oxygène O<sub>1</sub> du groupement carbonyle comme accepteur (Figure II.4).

Les deux autres liaisons hydrogène de type C-H...Cg sont aussi présentes dans ce composé, la figure II.5 représente ces différentes liaisons qui sont formées par les deux centres de gravité du cycle de naphtol Cg<sub>2</sub> (C<sub>5</sub>, C<sub>10</sub>) et du cycle benzène Cg<sub>3</sub> (C<sub>11</sub>, C<sub>16</sub>).

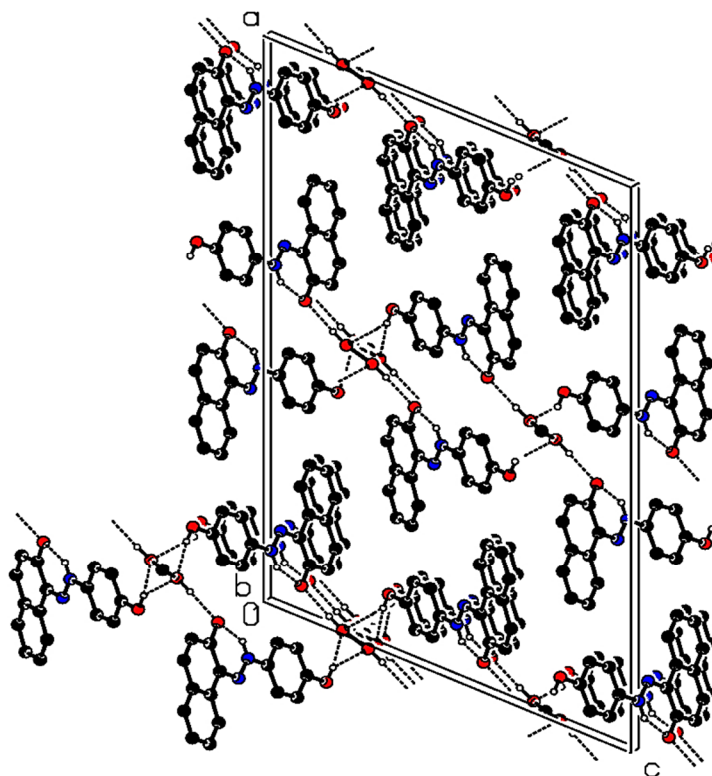
Le tableau II.2 résume les distances et angles des différentes liaisons hydrogène présentes dans ce composé.

**Tableau II.2** Liaisons hydrogène dans le composé 1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol  
( Distances mesurées en Å, et angles en ° )

D — H...A	D — H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D — H...A (°)
O <sub>1S</sub> -- H <sub>1O</sub> ...O <sub>1</sub> <sup>(i)</sup>	0.92	1.92	2.832(3)	171.00
N <sub>2</sub> -- H <sub>2A</sub> ...O <sub>1</sub>	0.86	1.84	2.540(2)	137.00
O <sub>2</sub> -- H <sub>2B</sub> ...O <sub>1S</sub>	0.82	2.03	2.841(3)	172.00
O <sub>2</sub> -- H <sub>2B</sub> ...O <sub>1S</sub> <sup>(ii)</sup>	0.82	1.97	2.690(3)	146.00
C <sub>1S</sub> -H <sub>1SA</sub> ...Cg3 <sup>(iii)</sup>	1.11	2.58	3.555(2)	147(4)
C <sub>7</sub> -H <sub>7A</sub> ...Cg2 <sup>(iv)</sup>	0.93	2.73	3.521(2)	144.00

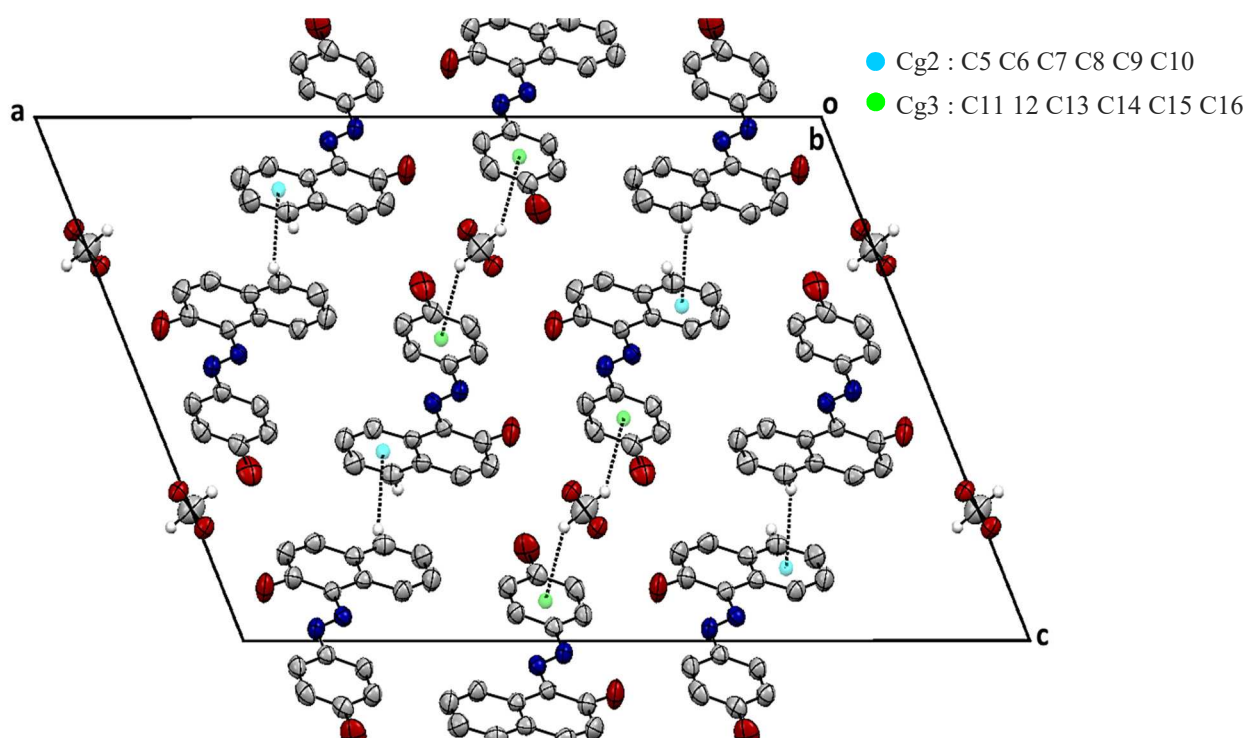
Code de symétrie : i (-x, -y+3, -z) ; ii (-x, y, -z-1/2) ; iii (-x, y+1, -z-1/2) ;

iv (-x+1/2, y-1/2, -z+1/2)



**Figure II.4** Enchaînement tridimensionnel des liaisons hydrogène de type O-H...O, N-H...O dans le Composé C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.5(CH<sub>4</sub>O).





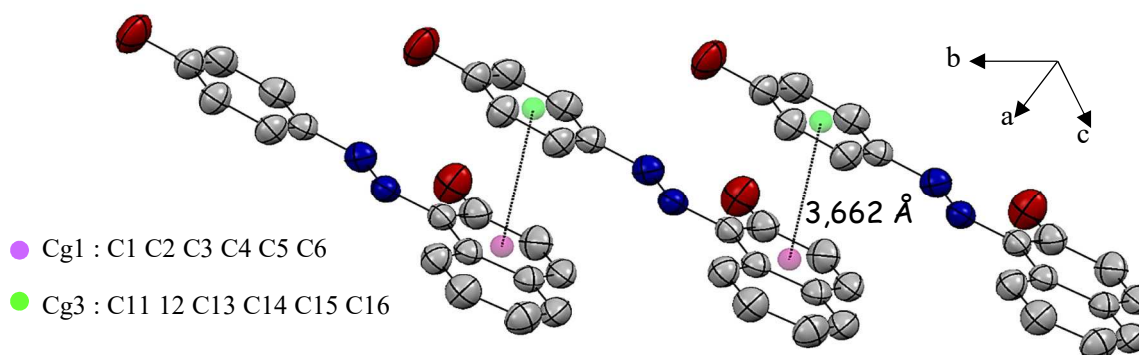
**Figure II.5** Enchaînement tridimensionnel des liaisons hydrogène de type C-H... $\pi$  dans le Composé  $C_{16}H_{12}N_2O_2 \cdot 0.5(CH_4O)$ .

Les liaisons hydrogène générées par les molécules de méthanol, formant des chaînes en zigzag selon la direction [001] par les liaisons  $O_{1S}-H_{1O} \dots O_1$ , et  $O_2-H_{2B} \dots O_{1S}$ . La combinaison de ces liaisons hydrogène avec la liaison  $N_2-H_{2A} \dots O_1$ , assure la tridimensionnalité de la structure.

#### II.3.4.2. Etude des Interactions $\pi$ - $\pi$ :

Dans le composé 1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol, on a noté la présence d'interactions électrostatiques  $\pi$ - $\pi$ , qui sont observées avec le cycle de  $\beta$ -naphtol dont le centre de gravité Cg1 (C1, C2, C3, C4, C5, C6) et le centre de gravité Cg3 représente le centre de cycle du phénol (C11, C12, C13, C14, C15, C16). Cette interaction est du type chevauchement parallèle décalé<sup>[22]</sup> (Figure II.6), avec une distance  $Cg1-Cg3^i$  de 3,662 (13) Å. [Code de symétrie (i) x, y-1, z] dans

la littérature cette distance est considérée modérée, contribue beaucoup à la stabilité de la structure bidimensionnelle.



**Figure II.6 :** Représentation de l'interaction  $\pi$ - $\pi$  dans le composé

## II.4. Conclusion :

Dans cette partie de travail, nous avons présenté la synthèse d'une série des colorants azoïques par la méthode la plus courante qui comporte la diazotation de l'amine aromatique primaire, suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -naphthol. Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo (-N=N-).

Enfin une étude cristallographique, nous a permis de déterminer une structure par diffraction des rayons X du colorant azoïques (E)- 1-(4-aminophénolazo)-2-naphthol obtenus par voie de synthèse. Les cristaux ont été obtenus par recristallisation de ce dernier dans le méthanol, ils sont de couleur rouge et se présentent sous forme de aiguille, stable à l'air, cette étude a révélé que la formule générale est  $C_{16}H_{12}N_2O_2 \cdot 0.5(CH_4O)$ .

L'étude cristallographique montre et confirme que la forme la plus stable est sous une configuration *Trans* et que l'équilibre potentiel existant entre la forme azo et hydrazo est plutôt déplacé vers la forme hydrazo sous laquelle notre composé est cristallisé.

L'unité asymétrique du composé est formée par une molécule de méthanol comme solvant qui est situé autour d'un axe de rotation 2, et d'un cycle benzénique et d'un cycle  $\beta$ -naphthol liés entre-eux par un pont formé par deux atomes d'azote. La jonction entre ces deux entités est assurée par des interactions intermoléculaires via des liaisons hydrogène

La structure du composé est maintenue par des liaisons hydrogène fortes de type N-H...O et O-H...O renforcée par des liaisons C-H... $\pi$ , formant des chaînes le long de l'axe  $\vec{c}$ , qui se développe parallèlement le long de l'axe  $\vec{b}$ , l'ensemble est maintenu par des interactions  $\pi$ - $\pi$ .

## Références

- [1]. Wang, M., Funabiki, K. & Matsui, M. *Dyes Pigments*, 57, 77–86. (2003)
- [2]. P. Grecias, « Chimie Organique : cours et exercices d'application », Technique et documentaire , Lavoisier , p.358 , pp.456-457.1958
- [3]. C. Ouahes, « Chimie Organique », O.P.U, p. 296. 1988
- [4]. Bruker. APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. (2006)
- [5]. Farrugia, L. J.J. *Appl. Cryst.* 45, 849–854. (2012)
- [6]. Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* A64, 112–122. (2008)
- [7]. Farrugia, L. J. J. *Appl. Cryst.* 45, 849–854. (2012)
- [8]. Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. J. *Appl. Cryst.*, 39, 453. 2013
- [9]. Spek, A. L. *Acta Cryst.* D65, 148–155. (2009)
- [10]. H. Bougueria, M. A. Benaouida, S. Bouacida and A. Bouchoul. *Acta Cryst.*E69, o1175–o1176. (2013)
- [11]. H. Bougueria, A. Benosmane, M. A. Benaouida, A. K. Bouchoul and S. E. Bouaoud. *Acta Cryst.* E69, o1052. (2013).
- [12]. A. Benosmane, M. A. Benaouida, A. Mili, A. Bouchoul and H. Merazig. *Acta Cryst.* E71, o303. (2015).
- [13]. A. Mili, A. Benosmane, M. A. Benaouida, A. Bouchoul and S. E. Bouaoud. *Acta Cryst.* E69, o1498. (2013).
- [14]. H. Bougueria, A. Mili, A. Benosmane, A. Bouchoul and S.E. Bouaoud. *Acta Cryst.* E70, o225. (2014).
- [15]. A. Benosmane, A. Mili, H. Bougueria and A. Bouchoul. *Acta Cryst.* E69, o1021. (2013).
- [16]. Alpaslan, G., Özdamar, Ö., Odabaşoglu, M., Ersanl, C. C., Erdönmez, A. & Ocak İskeleli, N. *Acta Cryst.* E61, o3442–o3444. (2005).
- [17]. Allen, F. H. & Kennard, O. *Chem. Des. Autom. News*, 8, 31. (1993).
- [18]. Lima, G. M. de, Tiekink, E. R. T., Wardell, J. L. & Wardell, S. M. S. V. *Acta Cryst.* E65, o3241. (2009).
- [19]. Hartley, G. S. *Nature*, 140, 281. (1937)
- [20]. G. Chisholm, A. R. Kennedy, S. Wilson and S. J. Teat, *Acta Cryst.* B56, 1046±1053. (2000).
- [21]. Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 48. 2002
- [22]. Hunter, C. A., Sanders J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 5525. 1990

## CHAPITRE III

### Synthèse et caractérisation des complexes à base du ligand :

« *1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol* » (Col 2)

- I- Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Cuivre(II)
- II- Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Nickel(II)
- III- Tris[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate]  
Cobalt(III)

# **PARTIE.1**

## **Synthèse et caractérisation des complexes à base du ligand :**

*« 1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol » (Col 2)*

- **I- Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Cuivre(II)**
- **II- Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Nickel(II)**

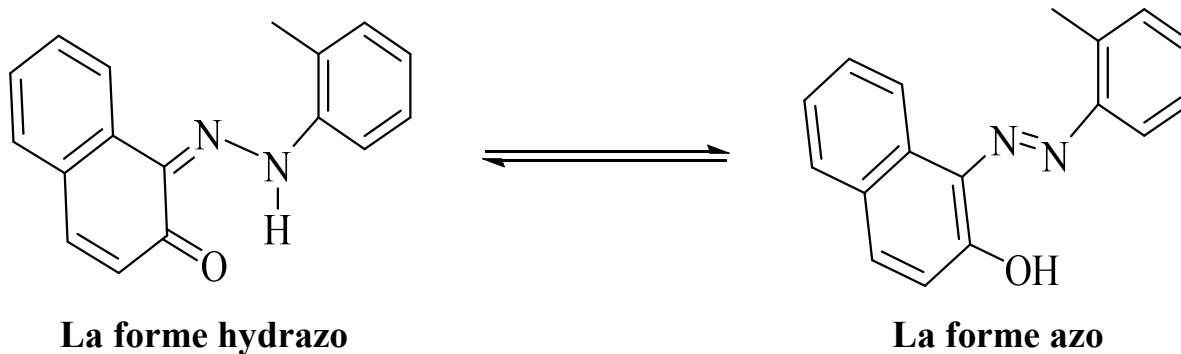
## Partie I : Complexes de « 1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol » (Col 2) à base de Cuivre (II), et Nickel (II)

### I.1. Introduction :

Les colorants azoïques sont une famille des colorants organiques synthétiques, caractérisés par un groupe chromophore (N=N), largement utilisé dans l'industrie comme additifs dans l'essence, la graisse, les huiles, les plastiques et d'autres applications scientifiques, mais interdits comme colorants alimentaires, car il peut générer des métabolites qui sont convertis en mutagènes actifs et cancérigènes chez l'homme [1-2].

Dans le présent chapitre, nous nous intéressons à la synthèse et l'étude structurale des complexes organométalliques synthétisés à partir des composés azoïques qui sont très colorés et ont été utilisés comme colorants et des pigments pour une longue période. Dans ce travail, on a s'intéresse à la synthèse de nouveaux complexes organométalliques en utilisant des nouveaux ligands azoïques synthétisés avec différents métaux de transition : Cu(II), Co(III), Ni(II). Nous développerons dans cette partie, la méthode de synthèse, les caractérisations spectroscopiques et l'étude structurale par DRX de ces complexes.

Parmi les différents composés azoïques synthétisés précédemment, on utilise dans ce travail le 1- (2-méthylphényl-azo) -2-naphtol, qui peut également être présent dans la forme Hydrazo, due à un effet tautomère susceptible de se produire dans la structure (schéma I.1) [3].



Du point de vue supramoléculaire, on peut dire que ce bloc constitutif présente des caractéristiques physiques et chimiques importantes, telles qu'une certaine planéité, avec la présence des électrons  $\pi$  qui provoquent une délocalisation électronique importante sur toute la molécule, responsable de son spectre d'absorption électronique dans la région visible.

Une autre caractéristique très importante liée à la chimie de coordination se rapporte à la présence de sites de coordination adéquats dans la structure, tels que les atomes d'oxygène et

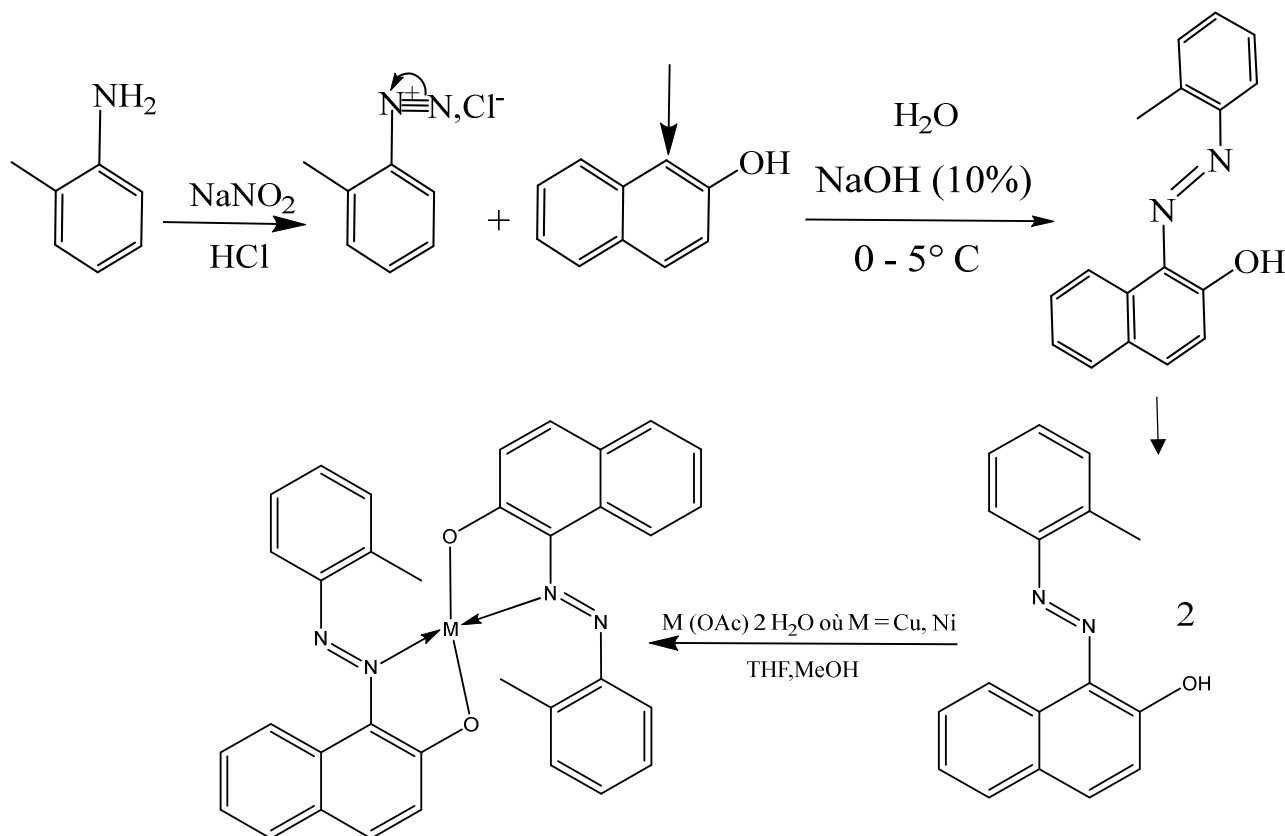
d'azote, fournissant ainsi des composés de coordination forts et stables prenant principalement en compte les ions de métal de transition. [4]

## I.2. Synthèse des complexes :

Les complexes **(I)**  $[(C_{17}H_{13}N_2O)_2Cu]$  et **(II)**  $[(C_{17}H_{13}N_2O)_2Ni]$  ont été obtenus à partir de ligand azoïque Col2 : (E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol, synthétisé selon la méthode citée dans les parties précédentes partant de la copulation diazoïque de l'amine 2-méthylaniline<sup>[5]</sup>, avec les métaux de transition tel que (Cu, Ni, Co,...) en conditions normales suivant la même procédure.

Il s'agit de préparer d'une part une solution contenant le ligand azoïque 1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol ( $C_{17}H_{14}N_2O$ ) (2.00 mmol, 0.52 g) dans un mélange de solvant MeOH / THF (8/8 ml), que l'on porte sous agitation. La deuxième solution contient  $M(OAc) \cdot 2H_2O$  (1 mmol; où  $M = Cu, Ni$ ) dans 6 ml MeOH. Les deux solutions sont mélangées et maintenues sous agitation modérée à température ambiante pendant 1h.

Après quelques jours une bonne qualité des cristaux de couleur noir a été obtenue par évaporation lente à température ambiante de la solution qui contient le mélange réactionnel (schéma I.2) et qui nous ont permis de résoudre les structures cristallines par la diffraction des rayons x sur monocristal.



**Schéma I.2 :** Le mode opératoire de synthèse des complexes.

### I.3. Propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes :

Les complexes formés avec colorant azoïque 1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol et les métaux acétate M (OAc) 2.H<sub>2</sub>O (où M = Cu, Ni) présentent tout une couleur noir foncé. Tous ces composés sont solubles dans les solvants polaires aprotiques tels que (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF...); insolubles dans les solvants polaires protiques (H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>-OH...), et solvants apolaires (Pentane, Cyclohexane...) à l'exception du chloroforme (CHCl<sub>3</sub>).

Ces complexes sont des solides très stables, ce qui suggère que leur température de fusion est relativement élevée.

L'analyse élémentaire des complexes a été réalisé au *Laboratoire de Chimie et Systémique Organométallique [LCSOM]* ; Institut de Chimie. Université de Strasbourg. France. Sous la direction de Mr **Jean-Pierre Djukic**. Les résultats sont regroupés dans le tableau I.1

**Tableau I.1:** Propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes (I,II)

Complexes	M (g/mol)	Couleur	Point de fusion (°C)	R(%)	Analyse élémentaire C, N, H expérimentale (cal) (%)		
					C	N	H
I .C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cu	586.14	Noir	200	64	68.72	9.30	4.46
					69.67	9.56	4.47
II .C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Ni	581.07	Noir	232	59	70.21	9.51	4.57
					70.25	9.64	4.51

R : Rendement de la réaction en (%)

### I.4. Caractérisation des complexes :

#### I.4.1. Spectrophotométrie infrarouge :

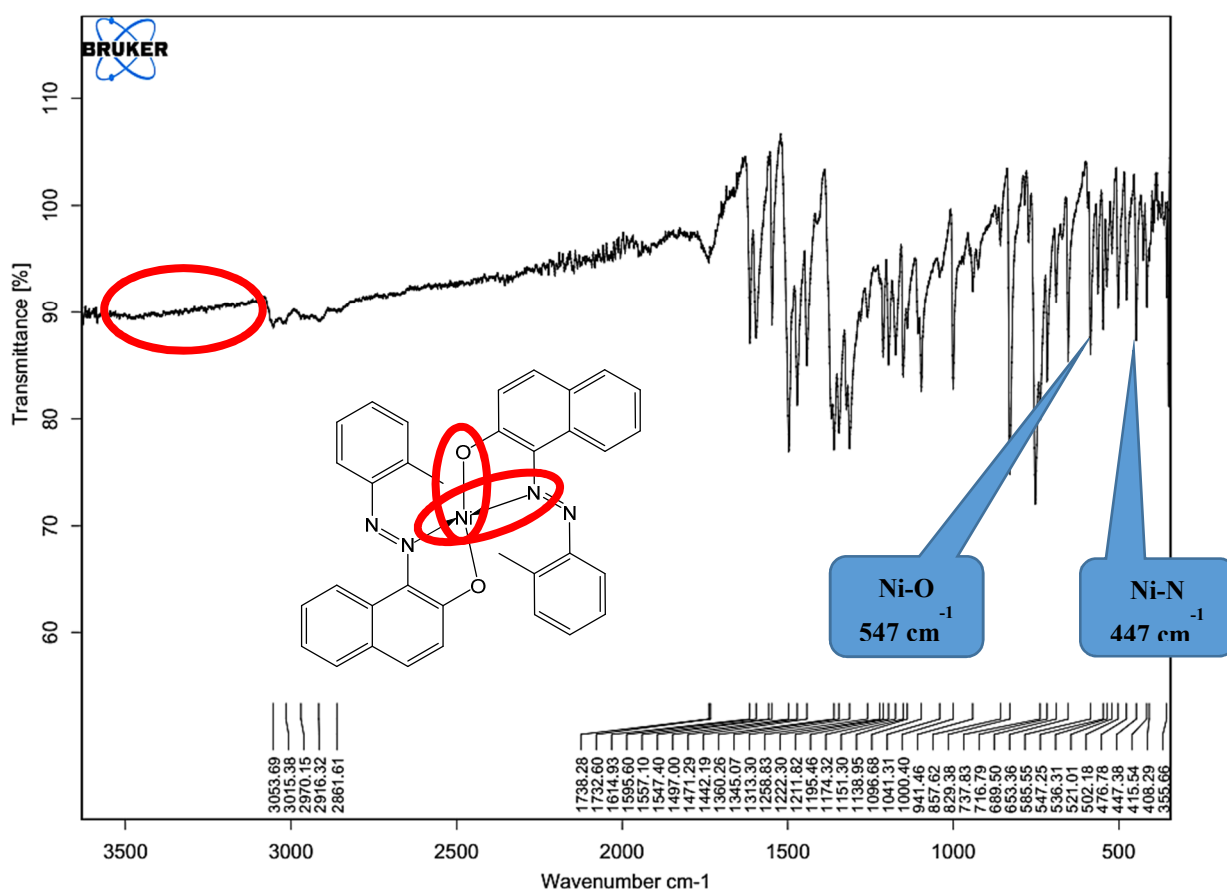
L'utilisation des méthodes spectroscopiques a été à l'origine de l'un des plus importants et des plus stimulants progrès en chimie et en biochimie moderne. Ces méthodes mesurent l'absorption et l'émission d'énergie de différentes longueurs d'ondes par des molécules ou des atomes.<sup>[6]</sup>

Les mesures par spectroscopie infrarouge des complexes ont été réalisées à l'aide du spectromètre **FT-IR compact Bruker (ATR et transmission)** dans la gamme de fréquences de 350 cm<sup>-1</sup> à 4000 cm<sup>-1</sup> à température ambiante.



Après l'enregistrement et le traitement des données, les spectres des composés a révélé. Plusieurs bandes dans la région  $2850$  à  $3000\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux fonctions C-H du groupement  $-\text{CH}_3$ , une bande de vibration située à  $1360\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée à la fonction  $\text{N}=\text{N}$ , une absorption autour de  $1144\text{ cm}^{-1}$  est due au vibration de la liaison C-N, une bande située vers  $1211\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode de vibration de la liaison C-O (aromatique). Les bandes vers  $1460\text{ cm}^{-1}$  et  $3050\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence de la fonction C=C et C-H (aromatique), les spectres présente des nouvelles bandes par rapport au ligand, à  $527\text{ cm}^{-1}$  et  $425\text{ cm}^{-1}$ , pour le complexe (I) et à  $547\text{ cm}^{-1}$  et  $447\text{ cm}^{-1}$  et pour le complexe (II) qu'on les a attribuées aux vibrations Cu-O et Cu-N du complexe (I) et Ni-O et Ni-N du complexe (II) respectivement.

L'absence de la bande intense observée vers  $3200\text{ cm}^{-1}$  dans le ligand caractéristique de la vibration de la fonction alcool (O-H) nous indique la coordination du ligand par l'atome du métal.



**Figure I.1:** Le spectre IR du composé Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate ] Nickel(II)  $[(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O})_2\text{Ni}]$

Les bandes caractéristiques du composé ont été répertoriées dans le tableau I.2 suivant :  
(Pour plus de détails voir le spectre du composé(I) dans annexes I spectre).

**Tableau I.2** Les bandes IR caractéristiques des complexes  $[(C_{17}H_{13}N_2O)_2Cu]$  (**I**) et  $[(C_{17}H_{13}N_2O)_2Ni]$  (**II**)

composé	$\nu/cm^{-1}$ -CH <sub>3</sub>	$\nu/cm^{-1}$ N=N	$\nu/cm^{-1}$ C-N	$\nu/cm^{-1}$ C-O	$\nu/cm^{-1}$ Aro(C=C,C-H)	$\nu/cm^{-1}$ M-O	$\nu/cm^{-1}$ M-N
<b>Cu(Col 2)<sub>2</sub></b>	2850 - 3000	1354	1140	1216	1465 - 3042	527	425
<b>Ni(Col 2)<sub>2</sub></b>	2850 - 3000	1360	1138	1211	1471 - 3053	547	447

#### I.4.2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-1H) :

Afin de mieux élucider la structure chimique des complexes nous avons effectué la RMN-1H, sur un spectrophotomètre RMN de type Brücker à haut champs 500 MHz.

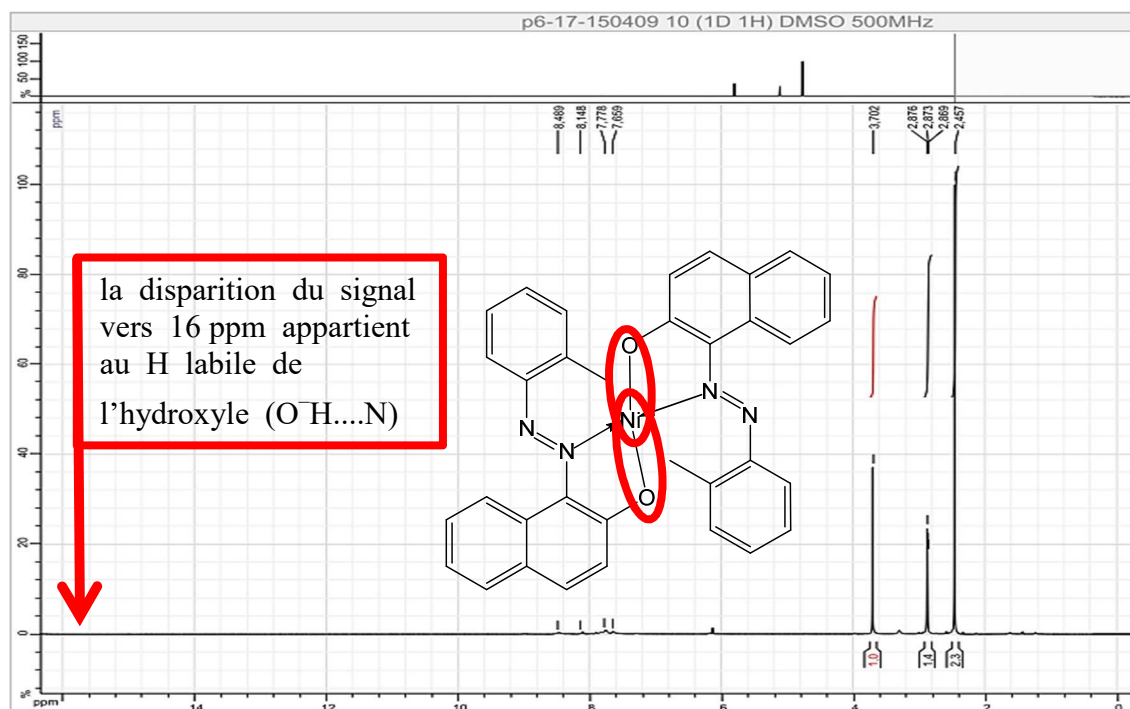
Dans la figure I.2, le spectre RMN du proton de complexe (**II**) Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Nickel(II) par exemple présente les déplacements chimiques des différents hydrogène appartenant à la partie organique du composé étudié.

L'échantillon étant bien soluble dans le **DMSO** d'où son pic de référence est à **2.45** ppm.

Les protons **C-H** aromatique donnent un multiplet apparait autour de **6 et 8** ppm.

Un triplé à **2.87** ppm correspond les protons dans le groupement (**-CH<sub>3</sub>**).

On peut noter surtout la disparition du signal vers **16** ppm appartient au **H** labile de l'hydroxyle (**O-H...N**) de ligand confirme la formation de la coordination **Ni-O**.

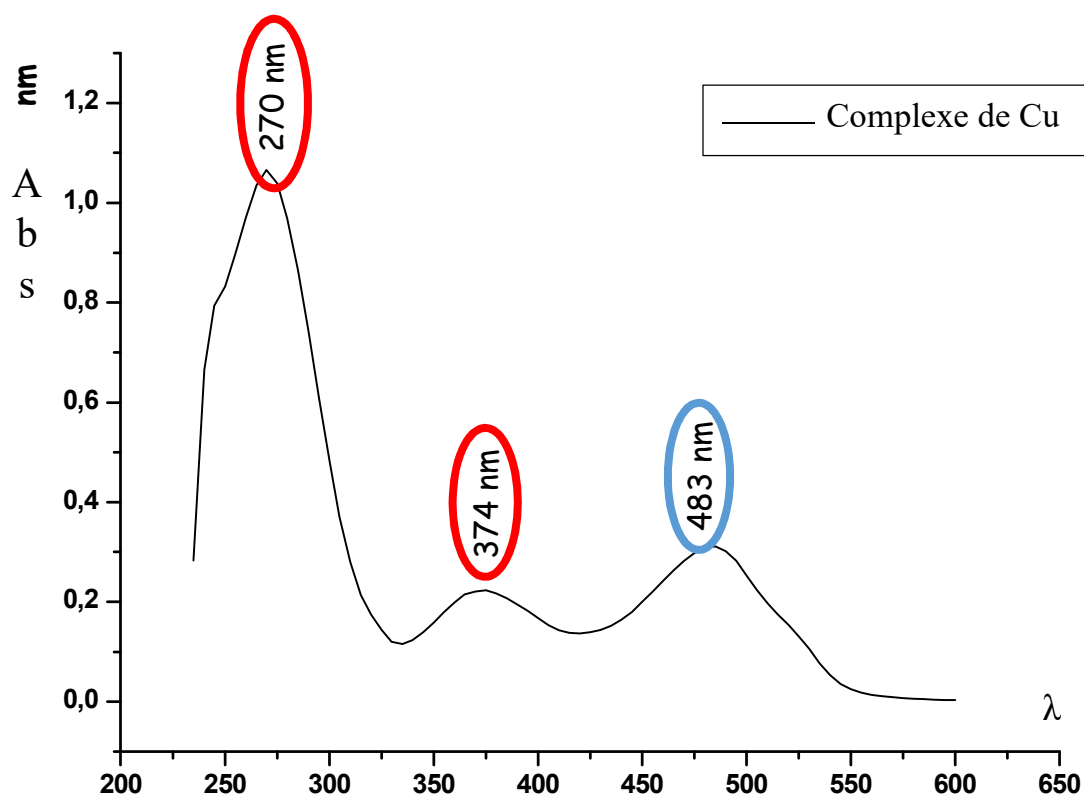


**Figure I.2** : Spectre RMN1H de proton du composé Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Nickel(II)

### I.4.3. Spectroscopie UV-Visible :

Les spectres électroniques d'absorption des complexes ont été enregistrés en solution de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La figure III.3 de l'annexe I et la figure I.3, représentent les spectres électroniques d'absorption des différents complexes synthétisés dans le domaine de l'ultraviolet entre 200-400 nm et dans le domaine du visible entre 400-700 nm.

Le spectre UV-Visible (figure I.3), montre que le complexe de Cuivre (II) présente trois bandes d'absorption, la bande intense observée dans la gamme de 270 nm correspond à des transitions d'électrons  $\pi$  localisées dans les cycles benzéniques, la bande caractéristique observée vers 374 nm est habituellement associée à la forme azoïque du ligand, une autre bande est observée vers 462 nm attribuée au transfert de charge du complexe métal-ligand.



**Figure I.3 :** Spectre UV-Visible du complexe Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Cuivre(II)

## I.5. Etude cristallographique :

La collection des données a été réalisée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles à détecteur bidimensionnel CCD, Bruker Kappa APEXII [7]. On utilise la radiation monochromatique  $K\alpha$  de molybdène ( $MoK\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$ ), à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS) de l'université frères mentouri Constantine, sous la direction de monsieur Hocine MERAZIG

Dans cette partie, nous présentons la structure par diffraction des rayons X du complexe **(I)** le Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Cuivre(II) de formule brute  $[C_{34}H_{26}N_4O_2Cu]$ , et le complexe **(II)** le Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Nickel(II) de formule brute  $[C_{34}H_{26}N_4O_2Ni]$ , obtenu .

### I.5.1. Etude cristallographique du complexe **(I)** le Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Cuivre(II)

La mesure par diffraction des rayons X de ce complexe **(I)** a été effectuée à basse température 100 K.

Cette étude a révélé que notre structure de formule générale  $[C_{34}H_{26}N_4O_2Cu]$  cristallise dans une maille monoclinique avec un volume avoisinant les  $2647.4 \text{ \AA}^3$  dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  et les paramètres de maille sont:  $a = 12.915 (5) \text{ \AA}$   $b = 14.898 (6) \text{ \AA}$   $c = 15.109 (6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 114.412 (2)^\circ$ .

#### I.5.1.1. Enregistrement des intensités :

La première étape de l'enregistrement des données de diffraction a consisté à sélectionner un bon cristal, d'une taille convenable et possédant une morphologie la plus isotrope possible. Et on le colle sur une tige en verre. L'ensemble est ensuite monté sur une tête goniométrique qui sera placée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD Bruker-AXS, APEXII à détecteur bidimensionnel. On utilise la radiation monochromatique  $K\alpha$  de molybdène ( $\lambda_{Mo K\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire en  $\theta$  allant de  $2.74$  à  $25.03^\circ$ . La collection des données a été menée sur un cristal de couleur noir sous forme d'un block et de dimension  $(0.1 \times 0.2 \times 0.3) \text{ mm}^3$ .

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et d'affinement sont consignées dans les tableaux I.1.1, I.1.2, I.1.3.

**Tableau I.1.1** : Données cristallographiques.

Formule	$C_{34} H_{26} O_2 N_4 Cu$
Poids moléculaire (g/mol)	586.14
Dimension de la maille	$a = 12.9153(5) \text{ \AA}$ $b = 14.8982(6) \text{ \AA}$ $\beta = 114.412(2)^\circ$ $c = 15.1096(6) \text{ \AA}$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Volume ( $\text{\AA}^3$ )	2647.39(18)
Z : nombre de motif par maille	4
Densité calculée ( $\text{g/cm}^3$ )	1.471
Coefficient d'absorption ( $\text{mm}^{-1}$ )	0.866
F(000)	1212

Après avoir déterminé les paramètres de la maille, les 4682 réflexions indépendantes parmi les 23200 enregistrées dans le domaine ( $h : -15 \rightarrow 15 / k : -17 \rightarrow 17 / l : -17 \rightarrow 17$ ), est un nombre très grand pour résoudre de façon convenable la structure, ce qui nous a conduit à utiliser les 4191 réflexions les plus intenses, répondant aux conditions décrites dans le tableau I.1.2 pour la résolution et l'affinement de la structure.

**Tableau I.1.2** : Conditions d'enregistrement.

Température	100(2) °K
Anticathode	Molybdène
Rayonnement $\lambda$ -Mo ( $\text{\AA}$ )	0.71073
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	$\omega$ - $2\theta$
Limite en $\theta$ ( $^\circ$ )	2.74 à 25.03
Limite de l'enregistrement H,K,L	$-15 \leq h \leq +15$ $-17 \leq k \leq +17$ $-17 \leq l \leq +17$
Réflexions collectées	23200

### I.5.1.2. Résolution et affinement de la structure :

La structure cristalline de ce composé a été résolue par l'intermédiaire de l'interface WinGX<sup>[8]</sup> à l'aide de programme SIR2002<sup>[9]</sup> grâce auxquels on a pu positionner tous les atomes de la structure (Cu, N, O, C).

Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique et du groupement méthyl ont été placés par calcul géométrique en imposant la distance et l'agitation thermique isotrope en fonction de l'atome de carbone : C-H<sub>Aro</sub> = 0.93 Å, et C-H<sub>Me</sub> = 0.96 Å, tel que U<sub>iso</sub>(H) = 1.2U<sub>eq</sub>(C<sub>Aro</sub>), et U<sub>iso</sub>(H) = 1.5U<sub>eq</sub>(C<sub>Me</sub>)

L'affinement final de la structure par le programme SHLEXL 97<sup>[10]</sup>, a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R= 2.9% et pondéré R<sub>w</sub>=8.3% avec une estimée de la variance de 1.01. A ce stade de l'affinement, une Fourier différence révèle un pic de  $\Delta\rho_{\max} = 0.51 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

**Tableau I.1.3** Les résultats des Affinements

Affinement en F <sup>2</sup>	370 paramètres
R[F <sup>2</sup> >2σ(F <sup>2</sup> )] = 0.029	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0405P)^2 + 2.9536P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
wR(F <sup>2</sup> ) = 0.083	(Δ/σ) <sub>max</sub> = 0.005
S = 1.017	Δρ <sub>max</sub> = 0.51 e Å <sup>-3</sup>
4682 réflexions indépendantes	Δρ <sub>min</sub> = -0.50 e Å <sup>-3</sup>

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3<sup>[11]</sup>, Diamond<sup>[12]</sup>, et Mercury<sup>[13]</sup>.

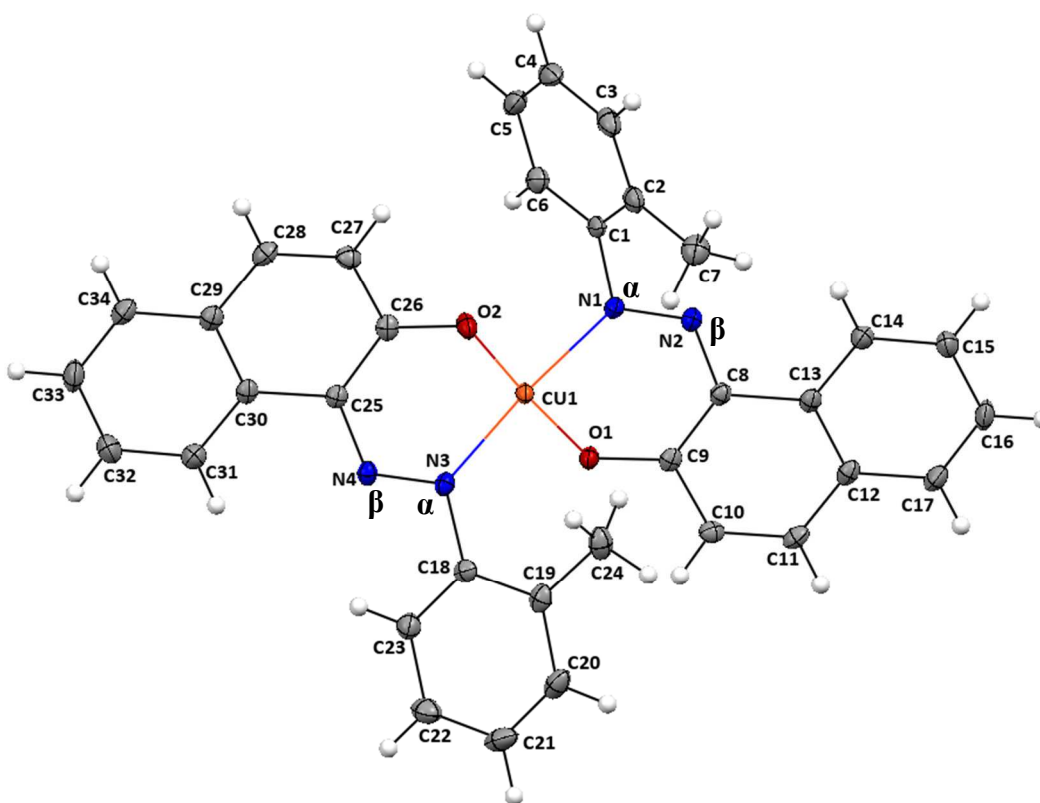
Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermiques anisotropes, distances inter atomique et angles de liaisons sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 (Annexe II).

### I.5.1.3. Description de la structure :

Le complexe (I) Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Cuivre(II) cristallise dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c du système monoclinique. Ce composé présent en tant que complexe dinucléaire avec des structures moléculaires discrètes, (On observe la présence d'un centre d'inversion situé entre les deux centres métallique Cu<sup>II</sup> figure I.1.2) dont l'unité asymétrique est représenté sur la figure I.1.1.

### 1. Unité asymétrique :

L'unité asymétrique est constituée de deux ligands azoïques bidentates liés à un atome de cuivre. Chaque ligand se coordine par une liaison dative avec l'atome d'azote (N1, N3) en  $\alpha,\alpha$  du noyaux benzéniques et par une liaison covalente ordinaire avec l'oxygène (O1, O2) du naphthol, forment un plan équatorial « **ligands équatoriaux** » ( en va voir avec la géométrie du complexe) ; on constate le maintien de la configuration E des ligands par rapport au pont - N=N-, avec les deux atomes d'oxygène et d'azote en configuration *trans*<sup>[14]</sup> (figure I.1.1).

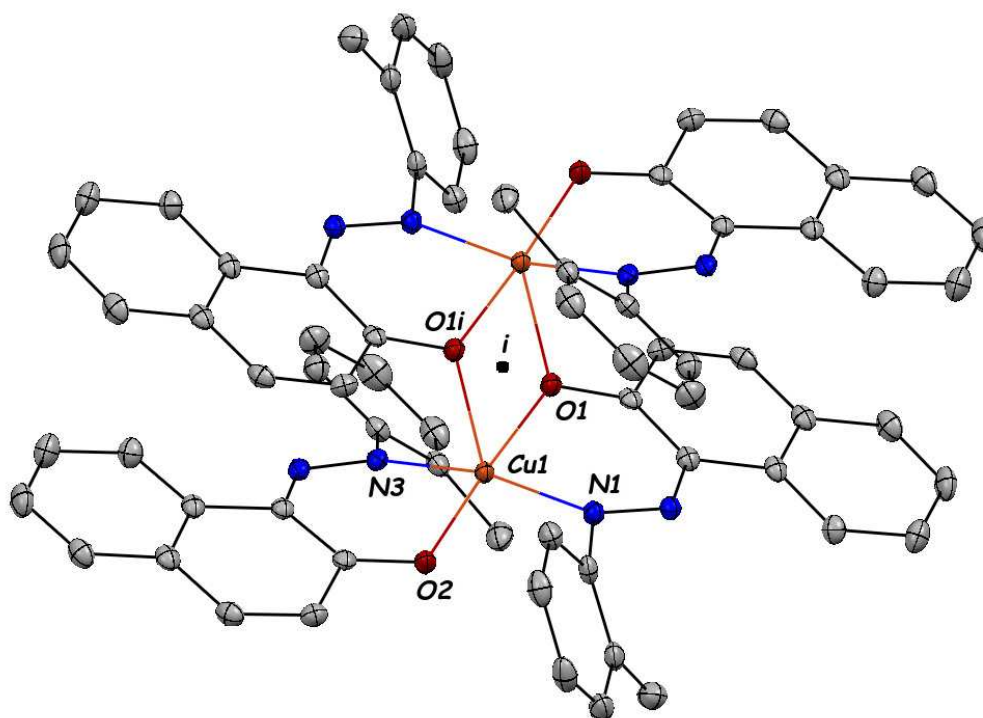


**Figure I.1.1 :** Représentation Mercury du Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Cuivre(II). Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique.

#### I.5.1.4 Géométrie du complexe et environnement du métal :

Chaque atome de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  est entouré par cinq atomes (3 atomes d'oxygènes et 2 atomes d'azotes) présente un environnement de type  $[\text{CuN}_2\text{O}_3]$  formant ainsi une géométrie pyramide à base carrée déformé avec un indice de trigonométrie ( $\tau = 0.13$ ) généré à partir d'un plan équatorial comprenant deux atomes d'azote (N1, N3) et deux atomes d'oxygène (O1, O2), la position axiale implique l'atome d'oxygène (O1i) provenant de ligand azoïque voisin comme

le montre la figure I.1.2. Code de symétrie  $i$  (1-x, -y, 2-z).



**Figure I.1.2** vue en perspective de la structure du complexe (I)  $C_{34}H_{26}N_4O_2Cu$ .  
(Pour des raisons de clarté, les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés).  
(i) : (1-x, -y, 2-z)

L'examen des différentes distances métal—ligand révèle que l'origine de la déformation du polyèdre de coordination réside essentiellement dans la longueur de liaison apicale Cu—O1i 2.447 (2) Å, nettement supérieure aux quatre longueurs de liaisons du plan équatorial [Cu—N<sub>équatorial</sub> = 1.990(2)-2.002(3) Å et Cu—O<sub>équatorial</sub> = 1.894(1)-1.925(1) Å]; (Tableau I.1.4). comparables à ceux de quelques composés relevés dans la littérature [15-20].

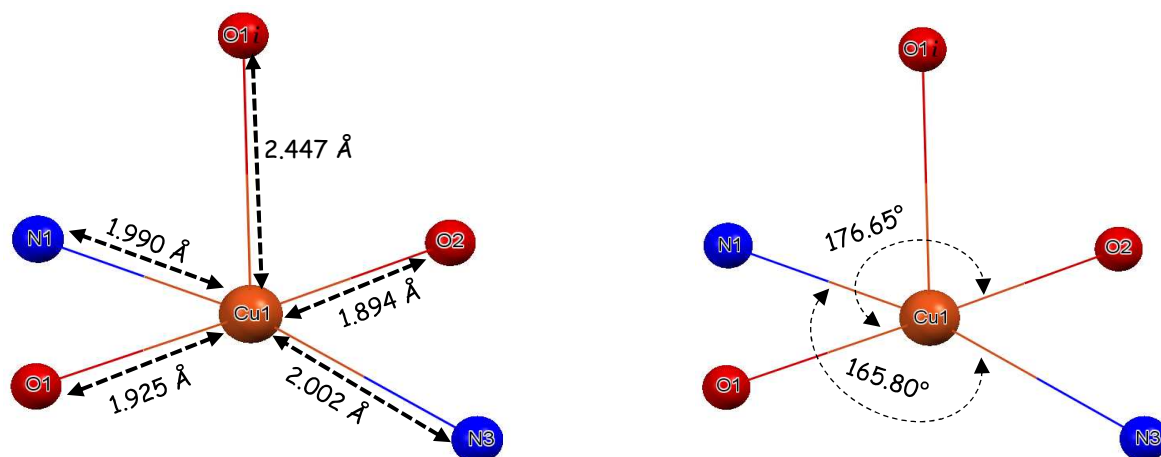
Les valeurs des angles entre le cuivre et les trois atomes de l'oxygène sont respectivement (O1—Cu—O1i) : 81.20° et (O2—Cu—O1i) 100.16° et (O1—Cu—O2) 176.65° (Figure I.1.3).

Les principaux distances et angles sont reportés dans le tableau I.1.4.

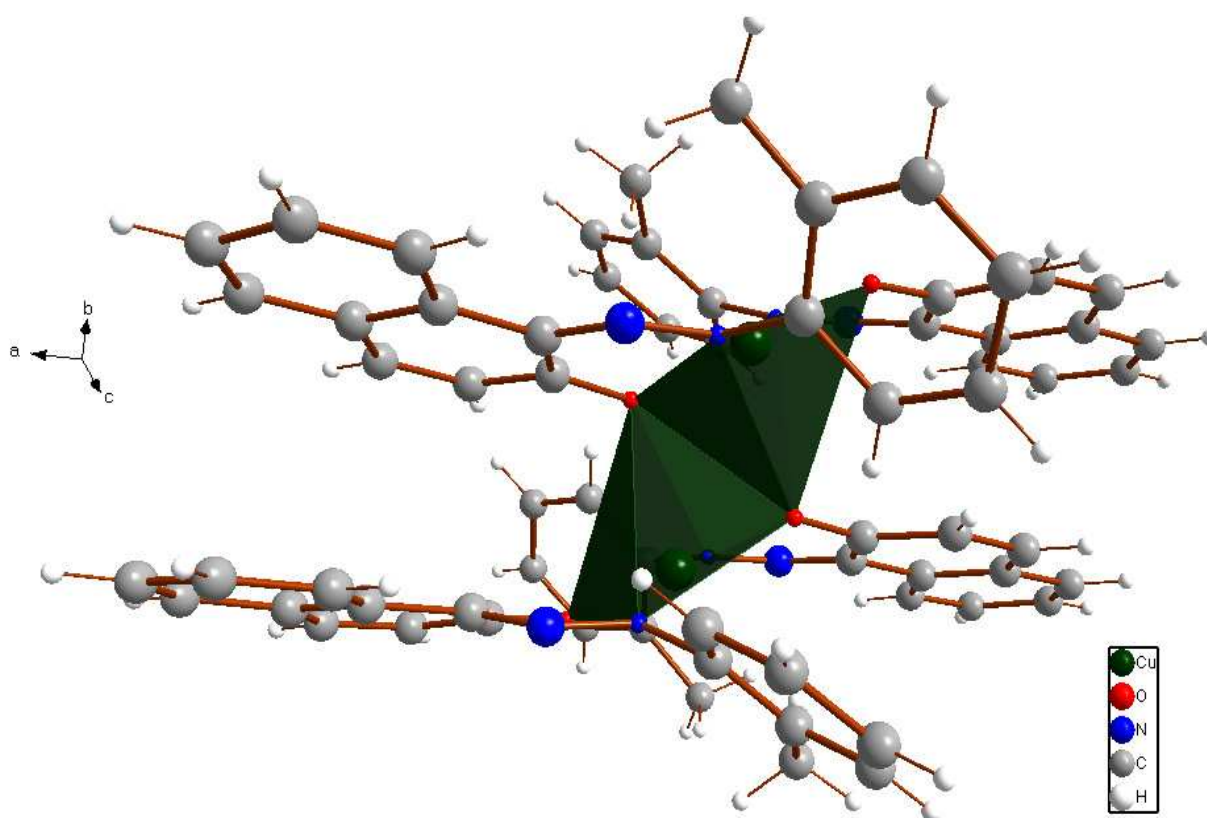
**Tableau I.1.4.** : Principaux liaisons (Å) et angles (°) autour du cuivre dans le complexe.

Liaison (Å)		Angles (°)			
Cu1—O1	1.925 (1)	O1—Cu1—O1i	81.20 (5)	O2—Cu1—N1	88.23 (7)
Cu1—O2	1.894 (1)	O2—Cu1—O1i	100.16 (6)	O2—Cu1—N3	86.67 (7)
Cu1—O1i	2.447 (2)	O1—Cu1—O2	176.65 (6)	O1—Cu1—N3	96.26 (9)
Cu1—N1	1.990 (2)	N1—Cu1—N3	165.80 (7)	O1i—Cu1—N3	95.77 (6)
Cu1—N3	2.002 (2)	O1—Cu1—N1	88.55 (7)	O1i—Cu1—N1	98.17 (6)





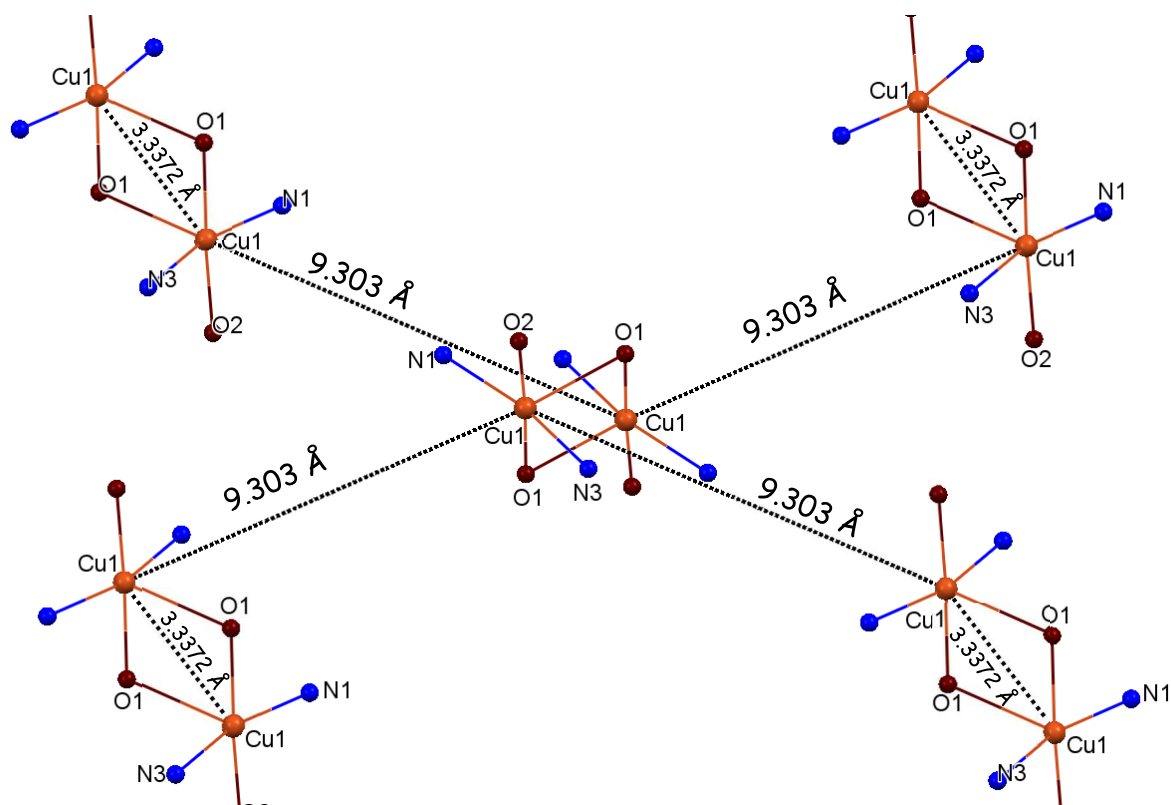
**Figure I.1.3** : Distances et angles dans la sphère de coordination. *i* (1-x, -y, 2-z)



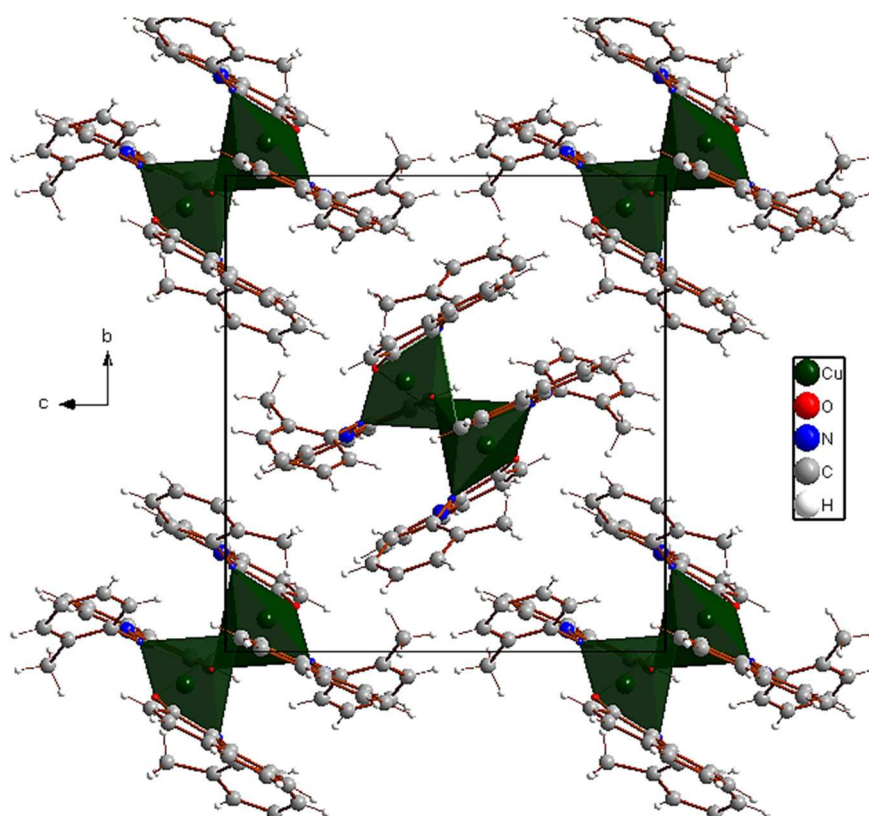
**Figure I.1.4** vue en perspective du polyèdre de coordination

L'étude des distances métal—métal dans la structure du complexe (I) indique que les distances Cu—Cu sont de deux types (figure I.1.5) :

- d'une part celles imposées par le ligand azoïque et dont les distances Cu—Cu sont de 9.303 Å.
- et d'autre part celles faisant intervenir les ponts d'oxygènes existant entre les molécules adjacentes et dont les distances Cu—Cu sont de 3.3372 Å.<sup>[21]</sup>

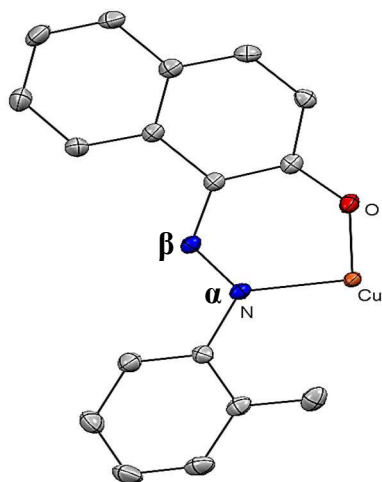


**Figure I.1.5.** Représentation des distances Cu—Cu (Pour des raisons de clarté, les atomes de carbone et d'hydrogène n'ont pas été représentés).

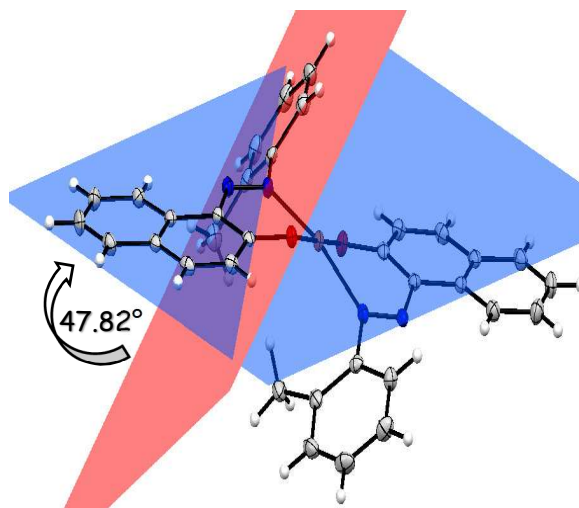


**Figure I.1.6:** Projection de la structure selon le plan (b c)

La représentation en perspective de la molécule montre une déformation par rapport au plan moléculaire du ligand; L'angle dièdre entre le système du naphtol et le noyau benzénique est de  $47.82^\circ$ .<sup>[22]</sup> Cette déviation peut être expliquée par l'encombrement stérique entre ces cycles aromatiques engendré par le métal d'une part et du la chélation entre chaque ligand et l'atome du cuivre, donnant ainsi au ligand le mode de coordination « bidentate chélate » d'autre part ( figures I.1.7 + I.1.8).



**Figure I.1.7:** Mode de coordination « bidentate chélate »



**Figure I.1.8 :** L'écart entre les cycles du ligand

Ces valeurs indiquent que la géométrie du polyèdre adopte ainsi une géométrie pyramide à base carrée.

### I.5.1.5. Etude des interactions intermoléculaires ( $\pi$ - $\pi$ et liaisons hydrogène):

Le réseau tridimensionnel de la structure est assuré par des interactions intermoléculaires, faibles représentées par des interactions  $\pi$ - $\pi$ , et faibles aussi de type liaisons hydrogène.<sup>[23]</sup>

#### 1. Etude des liaisons hydrogène :

Les liaisons hydrogène dans ce complexe ont été analysées à l'aide du programme PLATON.<sup>[24]</sup>

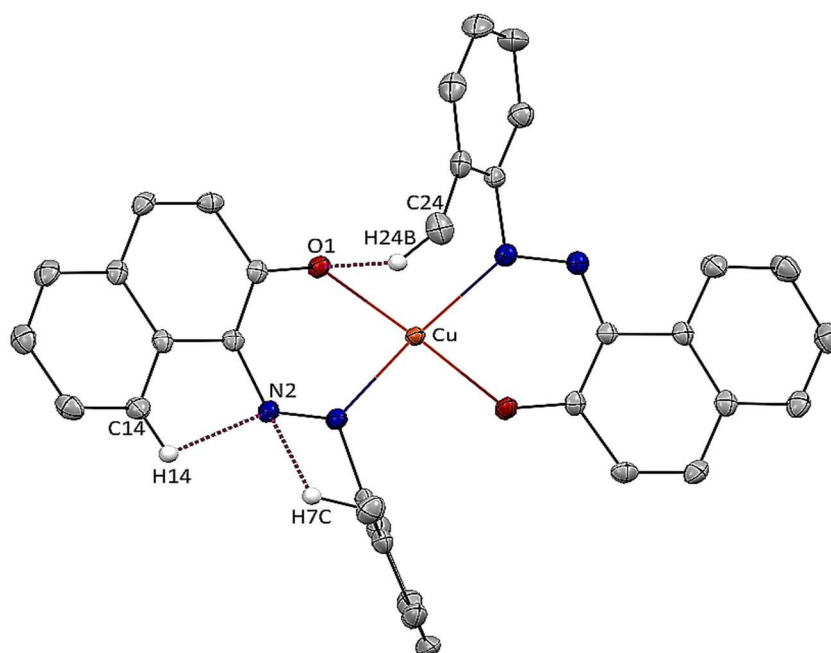
##### ➤ Liaisons hydrogène intramoléculaire.

L'étude détaillée des liaisons hydrogène du composé Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Cuivre(II) a mis en évidence l'existence de deux types d'interactions intramoléculaires via des ponts hydrogène : C—H $\cdots$ O et C—H $\cdots$ N (figure I.1.9) qui assurent les jonction avec les cycles de benzène. Les

valeurs numériques de ces interactions intramoléculaires sont consignées dans le tableau I.1.5.

**Tableau I.1.5 :** Liaisons hydrogène intramoléculaire

D — H...A	D — H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D — H...A (°)
C14 H14 N2	0.930	2.450	2.759(3)	100.00
C7 H7c N2	0.960	2.480	2.921(3)	108.00
C24 H24b O1	0.960	2.490	3.245(2)	135.00



**Figure I.1.9 :** Liaisons hydrogène intramoléculaire dans le composé

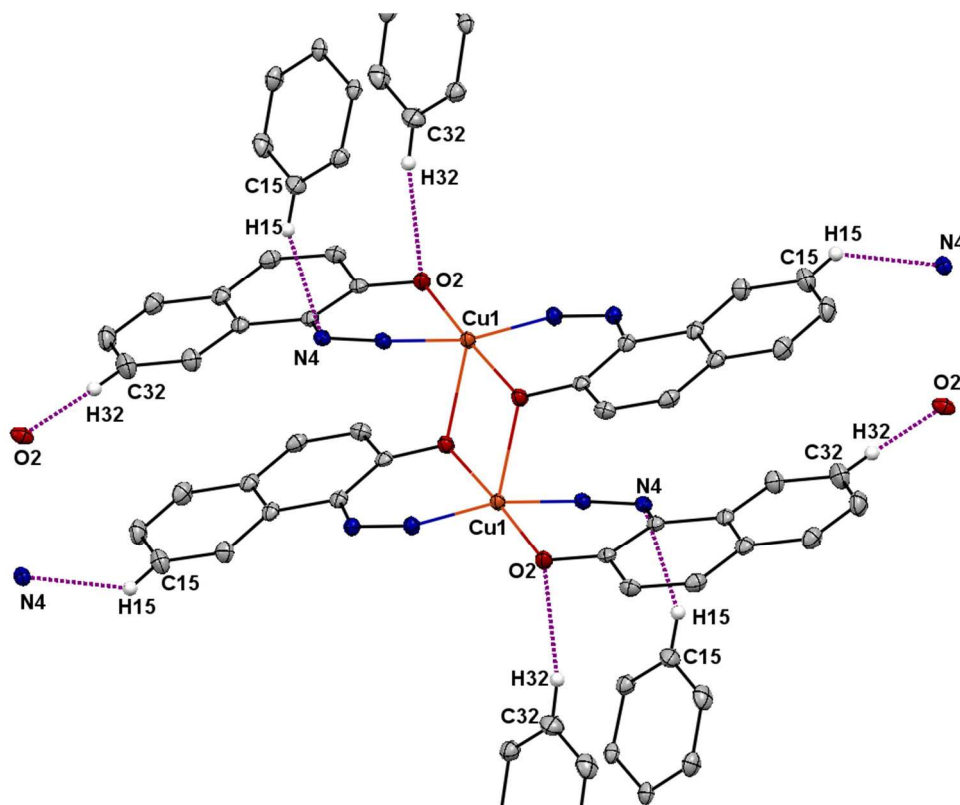
➤ **Liaisons hydrogène intermoléculaire.**

La cohésion de la structure est renforcée par deux liaisons hydrogène intermoléculaire de type C—H...O: et C—H...N (figure I.1.10.) qui assurent les jonction avec les cycles de naphthol. Les valeurs numériques de ces interactions intremoléculaires sont consignées dans le tableau I.1.6.

**Tableau I.1.6 :** Liaisons hydrogène intremoléculaire

D — H...A	D — H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D — H...A (°)
C15 H15 N4 <sup>i</sup>	0.930	2.694	3.452(3)	139.00
C32 H32 O2 <sup>i</sup>	0.930	2.430	3.346(3)	167.00

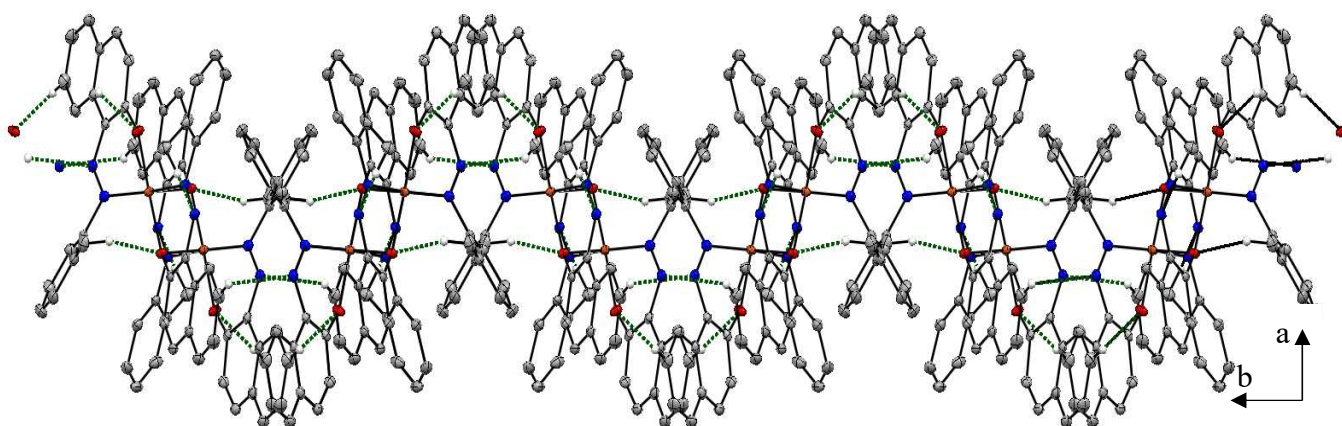
Code de symétrie : (i) : x, 1/2-y, 1/2+z



**Figure I.1.10:** Liaisons hydrogène intermoléculaire dans le composé

La connexion entre les molécules est assurée que par de faibles liaisons hydrogène du type C-H...N et C-H...O quatre liaisons hydrogène sont observées : deux intramoléculaire et deux intermoléculaires.

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (ab), montre que les molécules s'enchainent en hélicoïdal le long de l'axe b formant des vagues qui se développent périodiquement le long de l'axe b.(figure I.1.11).



**Figure I.1.11** Vue de l'enchainement de liaison hydrogène de la complexe  $[C_{34}H_{26}N_4O_2Cu]$  (représentée par un trait vert)

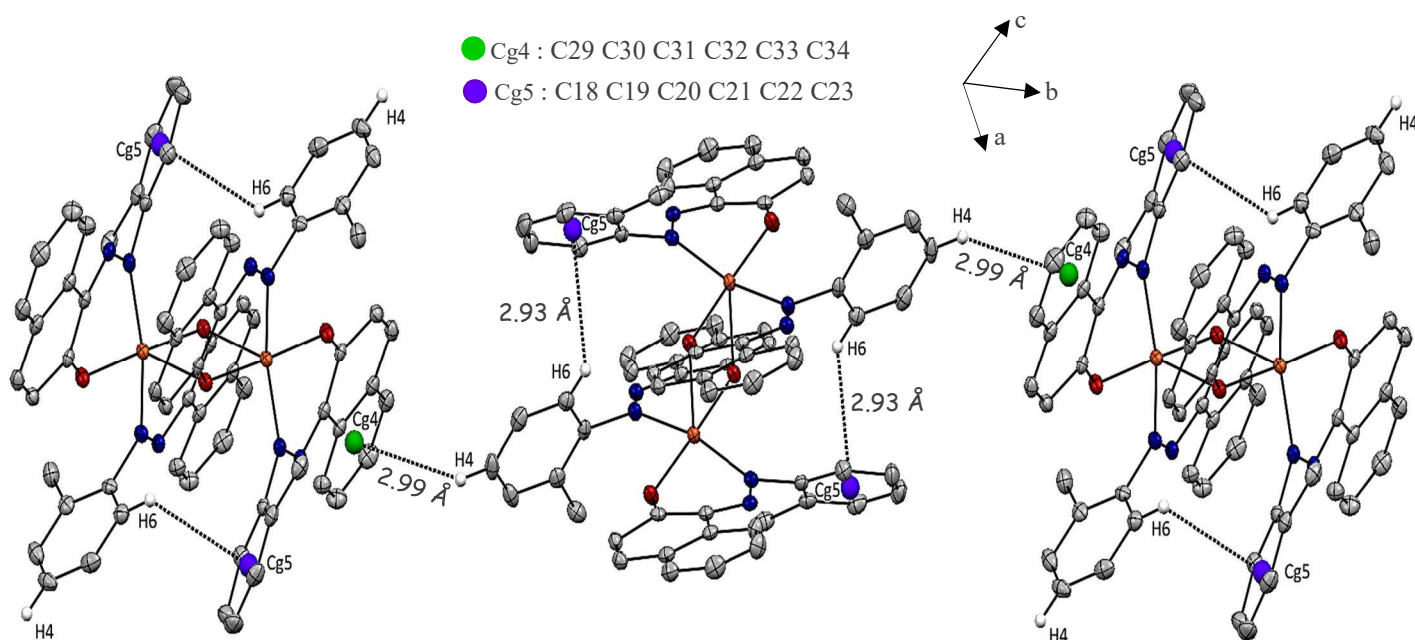


Deux autres liaisons hydrogène de type C-H...Cg sont aussi présentes dans ce composé, le tableau I.1.7 représente ces différentes liaisons qui sont formées par les deux centres de gravité du cycle de naphthol Cg4, et du cycle benzène Cg5. La liaison C6-H6...Cg5 renforce la stabilité de la structure du complexe, tandis que l'autre liaison C4-H4...Cg4 assure la cohésion entre les chaînes le long de l'axe b (Figure I.1.12).

**Tableau I.1.7 :** Liaisons hydrogène intra et intermoléculaire.

D — H...Cg	D — H (Å)	H...Cg (Å)	D...Cg (Å)	D — H...Cg (°)
C4 H4 Cg4 <sup>i</sup>	0.930	2.99	3.676(2)	132.00
C6 H6 Cg5 <sup>ii</sup>	0.930	2.93	3.551(2)	126.00

Code de symétrie : (i) : -x, -1/2+y, 3/2-z ; (ii) : 1-x, -y, 2-z

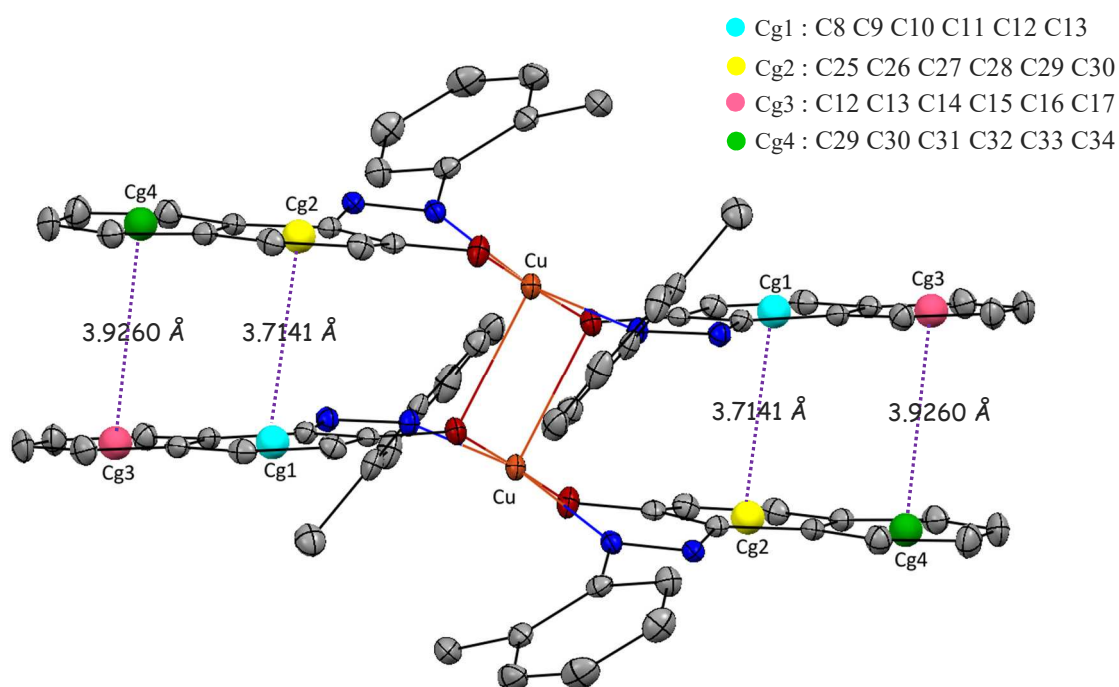


**Figure I.1.12 :** Interaction C-H... $\pi$  intra et intermoléculaire dans le complexe (I)

On constate que chaque entité isolé de complexe (I) est connectée à une autre adjacente via ces interactions C-H... $\pi$  en renforçant ainsi des couches tridimensionnelles de composé.

## 2. Etude des Interactions $\pi$ - $\pi$ :

Dans le complexe (I)  $[(C_{17}H_{13}N_2O)_2Cu]$ , on a noté la présence d'interactions électrostatiques  $\pi$ - $\pi$ , qui sont observées avec les cycles de naphthol dont les centres des gravités Cg1, Cg2, Cg3, Cg4 représentent dans le cycle du naphthol. Cette interaction est du type chevauchement parallèle <sup>[25]</sup> (Figure I.1.13), et les distances Cg1 - Cg2 de 3,7141 (11)Å, et Cg3-Cg4 de 3,9260 (12)Å, contribue beaucoup à la stabilité de la structure bidimensionnelle.



**Figure I.1.13** : Représentation de l'interaction  $\pi$ - $\pi$  dans le complexe (I)

### I.5.2. Etude cristallographique du complexe (II) le Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Nickel(II)

La mesure par diffraction des rayons X de ce complexe (II) a été effectuée à basse température 100 K.

La résolution structurale des cristaux obtenus par évaporation lente à température ambiante de la solution qui contient le mélange réactionnel, montre que le complexe (II) [C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Ni], cristallise dans le système monoclinique dans le groupe d'espace **P 2<sub>1</sub>/c**, avec les paramètres de maille **a=7.2275(15) Å**, **b= 16.707(4) Å**, **c= 23.865(5) Å** et **β=106.299(10)** et un nombre de motif **Z=4**.

#### I.5.2.1. Enregistrement des intensités :

L'enregistrement de données de diffraction a été effectué sur un diffractomètre Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII, on utilisant la radiation monochromatique K $\alpha$  de Mo ( $\lambda_{\text{Mo K}\alpha}$  = 0.71073 Å) dans un domaine angulaire allant de 2.6 à 25.03° en  $\theta$ .

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et d'affinement sont consignées dans le tableau I.2.1

**Tableau I.2.1** : Données cristallographiques.

Formule	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Ni
Poids moléculaire (g/mol)	581.28
Dimension de la maille	<b>a</b> = 7.2275(15) Å <b>b</b> = 16.707(4) Å <b>β</b> = 106.299(10)° <b>c</b> = 23.865(5) Å
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c
Volume (Å <sup>3</sup> )	2765.9(11)
Z : nombre de motif par maille	4
Densité calculée (g/cm <sup>3</sup> )	1.396
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.741
F(000)	1208

Après avoir déterminé les paramètres de la maille, les 4859 réflexions indépendantes parmi les 17265 enregistrées dans le domaine (h : -8→7 / k: -19 →19 / l : -28→28), est un nombre très grand pour résoudre de façon convenable la



structure, ce qui nous a conduit à utiliser les 2729 réflexions les plus intenses, répondant aux conditions décrites dans le Tableau I.2.2 pour la résolution et l'affinement de la structure.

**Tableau I.2.2** Conditions d'enregistrement.

Température	100(2) °K
Anticathode	Molybdène
Rayonnement $\lambda$ -Mo (Å)	0.71073
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	$\omega$ -2 $\theta$
Limite en $\theta$ (°)	2.60 à 25.03
Limite de l'enregistrement H,K,L	-8 ≤ h ≤ +7
	-19 ≤ k ≤ +19
	-28 ≤ l ≤ +28
Réflexions collectées	17265

### I.5.2.2. Résolution et affinement de la structure :

La résolution structurale a été effectuée à l'aide de la chaîne de logiciels, WinGX, les premières solutions ont été proposées par le programme Sir2002. Tous les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone des cycles aromatique ont été placés par calcul géométrique C-H=0.93Å et Uiso(H)=1.2Ueq(C), puis affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHEXL97 en fixant leurs facteurs d'agitation thermique isotrope, la même chose pour les hydrogènes des groupements CH<sub>3</sub>.

L'affinement final de la structure par le programme SHLEXL 97, a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R= 7.51% et pondéré Rw=15.93% avec une estimée de la variance de 1.017. Les détails de la résolution et l'affinement structural sont regroupés dans le Tableau I.2.3.

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3, POV-Ray inclus dans le Platon, Diamand et Mercury.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3, 4 et 5 (Annexe II).

**Tableau I.2.3** Les résultats des Affinements

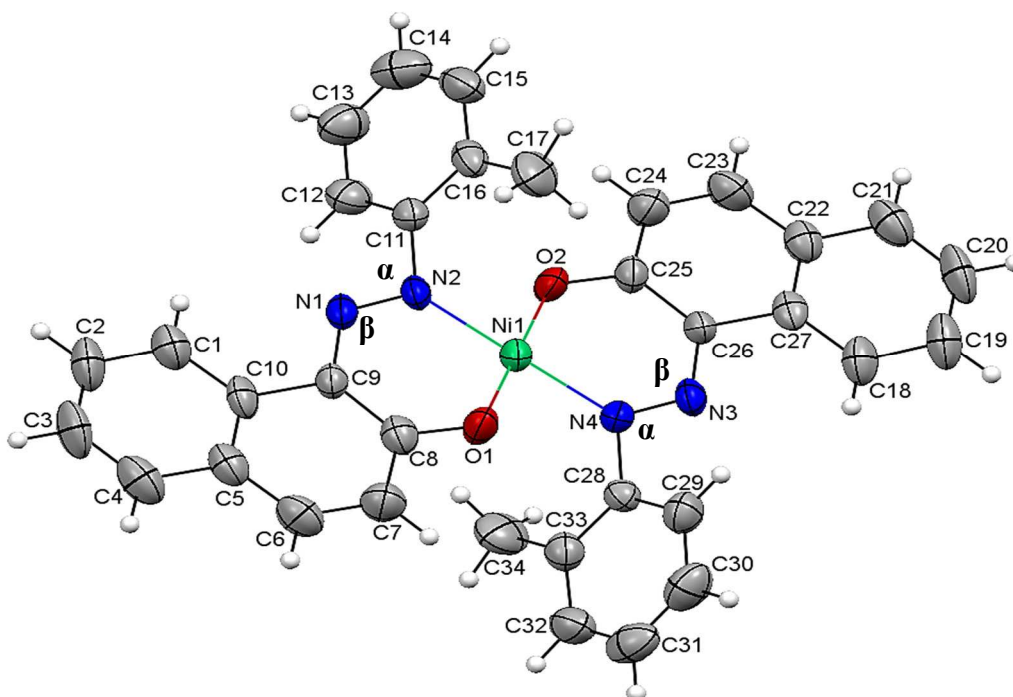
Affinement en $F^2$	372 paramètres
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0751$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0888P)^2]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.1593$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.000$
$S = 1.017$	$\Delta\rho_{\max} = 0.553 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
4682 réflexions indépendantes	$\Delta\rho_{\min} = -0.539 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

**I.5.2.3. Description de la structure :**

Le complexe (II) Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Nickel(II) cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique. Le composé présent en tant que complexe mononucléaire avec des structures moléculaires discrètes, dont l'unité asymétrique est représentée sur la figure I.2.1. Chaque atome de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  est tetracoordiné par quatre atomes (2 atomes d'oxygènes et 2 atomes d'azotes) formant ainsi une géométrie de coordination pseudo plan-carré avec les deux atomes d'oxygène et d'azote en configuration *trans*.

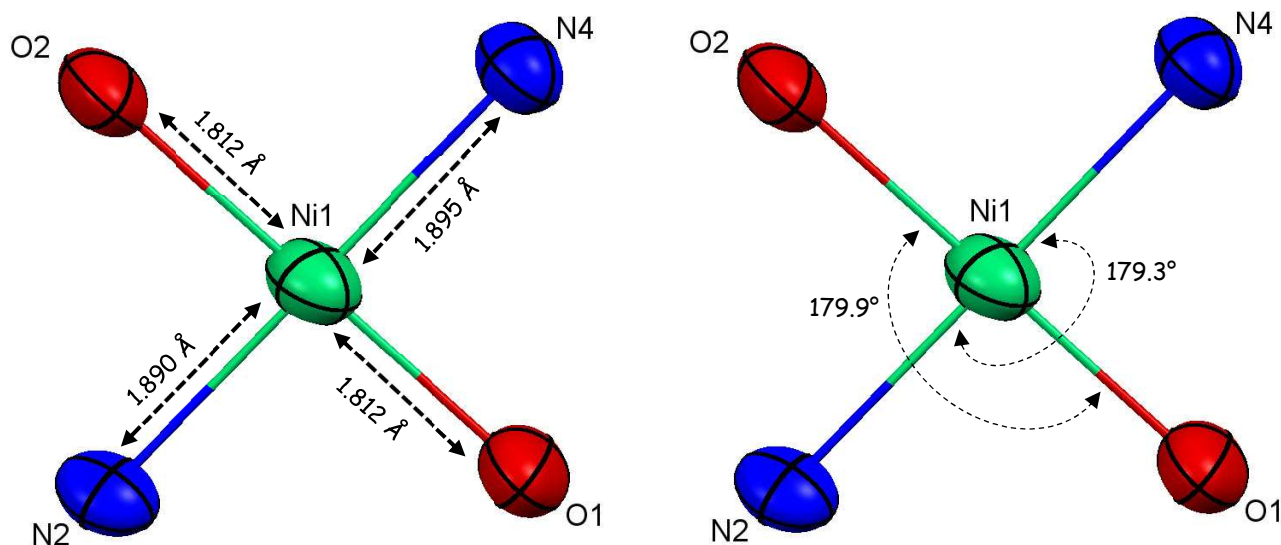
**1. Unité asymétrique :**

L'unité asymétrique est constituée de deux ligands azoïques bidentates liés à l'atome de nickel Ni(II) en configuration *trans*, tous situés sur des positions générales. Chaque ligand se coordine par une liaison dative avec l'atome d'azote (N2, N4) en  $\alpha, \alpha$  du noyaux benzéniques et par une liaison covalente ordinaire avec l'oxygène (O1, O2) du naphtol, présente un environnement plan-carré de type  $[\text{NiN}_2\text{O}_2]$ . (Figure I.2.1)

**figure I.2.1** Diagramme ORTEP de complexe (II) Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol] Nickel(II) les ellipsoïdes d'agitation thermique sont tracés au niveau de probabilité 50

#### I.5.2.4. Environnement de l'atome de Nickel :

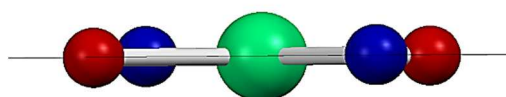
L'atome de Nickel est environné par deux atomes d'oxygène de la fonction C–O avec une distance  $1.812(3)\text{Å}$  et deux atomes d'azote de la fonction N=N avec la même distance presque ;  $1.890(5)\text{Å}$ . La valeur d'angle entre le Nickel et les deux atomes de l'oxygène est (O1– Ni – O2)  $179.90(2)^\circ$  et pour l'angle entre Nickel et les deux atomes d'azote est (N2 – Ni – N4) :  $179.30(2)^\circ$ , on remarque que les angles (O –Ni – N) ont des valeur variant entre  $87.60(2)^\circ$ –  $92.2(2)^\circ$  (figure I.2.2.).



**Figure I.2.2** : Distances et angles dans la sphère de coordination

Les valeurs numériques consignées dans le tableau I.2.4 montrent que les distances et les angles de liaisons dans le plan carré (NiN2O2) sont conformes avec celles relevées dans la littérature pour ce même type de composés [26-28].

L'atome de Nickel et les quatre atomes qui l'entourent formant la sphère de coordination se situent sur le même plan, ce qui implique la planéité parfaite de la sphère de coordination plan carrée (Figure I.2.3).

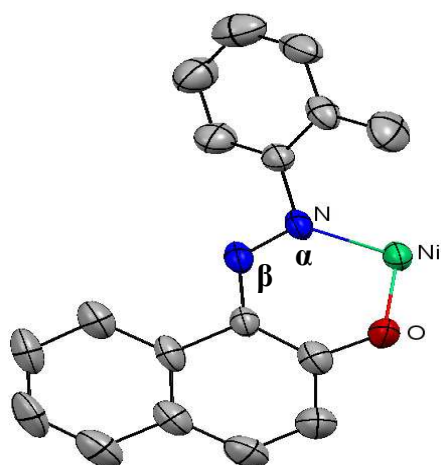
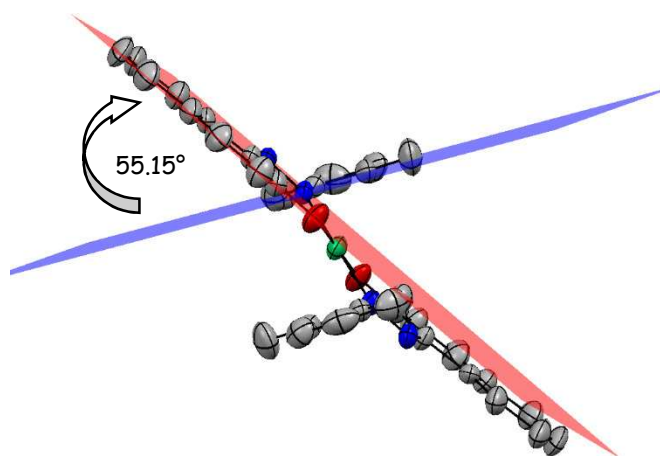


**Figure I.2.3** : Planéité parfaite du plan carré de la sphère de coordination

**Tableau I.2.4.** : Principaux liaisons (Å) et angles (°) autour du Nickel dans le complexe.

Liaison (Å)		Angles (°)			
Ni1—O1	1.812 (3)	O1— Ni 1—O2	179.9 (2)	N2— Ni1—O2	87.60 (2)
Ni 1—O2	1.812 (3)	N2— Ni 1—N4	179.3 (2)	O2— Ni1—N4	92.00 (2)
Ni 1—N2	1.890 (5)	O1— Ni 1—N2	92.20 (2)	N4— Ni1—O1	88.10 (2)
Ni 1—N4	1.895 (5)				

La représentation en perspective de la molécule montre une déformation par rapport au plan moléculaire du ligand; L'angle dièdre entre le système du naphthol et le noyau benzénique est de  $55.15^\circ$ . Cette déviation peut être expliquée par l'encombrement stérique entre ces cycles aromatiques engendré par le métal d'une part et du la chélation entre chaque ligand et l'atome du Nickel, donnant ainsi au ligand le mode de coordination « bidentate chélate » d'autre part ( figures I.2.4+ I.2.5).

**Figure I.2.4.** Mode de coordination « bidentate chélate »**Figure I.2.5.** : L'écart entre les cycles du ligand

### I.5.2.5. Etude des interactions intermoléculaires (C-H... $\pi$ et liaisons hydrogène) :

La cohésion de l'empilement tridimensionnel de la structure est assurée par des interactions intermoléculaires, faibles représentées par des interactions de type C-H... $\pi$ , et faible de type liaisons hydrogène intramoléculaire.

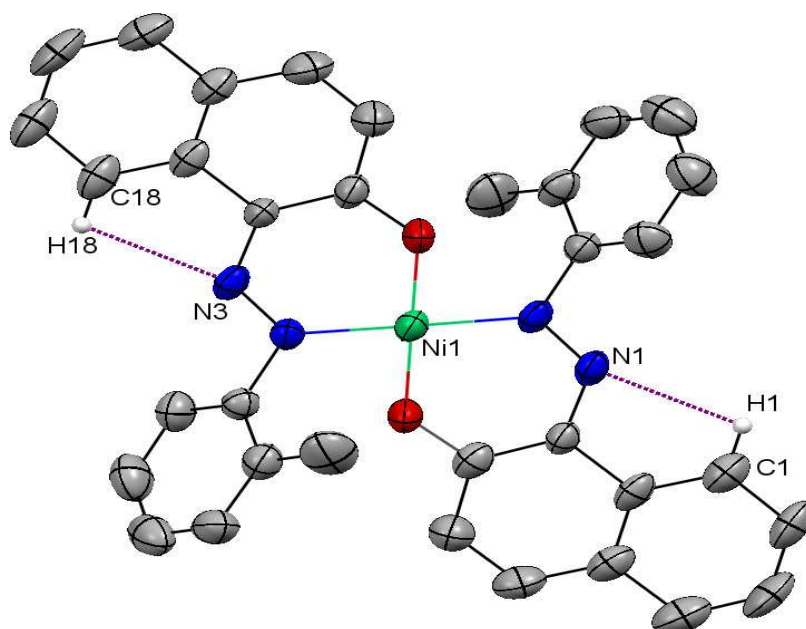
### 1. Etude des liaisons hydrogène :

Les liaisons hydrogène dans ce complexe (II) ont été analysées à l'aide du programme PLATON. La stabilité dans le cristal est assurée que par de faibles liaisons hydrogène du type C-H...N, deux liaisons hydrogène intramoléculaire sont observée

Le Tableau I.2.5 résume les distances et angles des différentes liaisons hydrogène présentes dans ce composé.

**Tableau I.2.5** Liaisons hydrogène intramoléculaire

D — H...A	D — H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D — H...A (°)
C1 H1 N1	0.930	2.470	2.777(8)	100.00
C18 H18 N3	0.930	2.460	2.771(8)	100.00

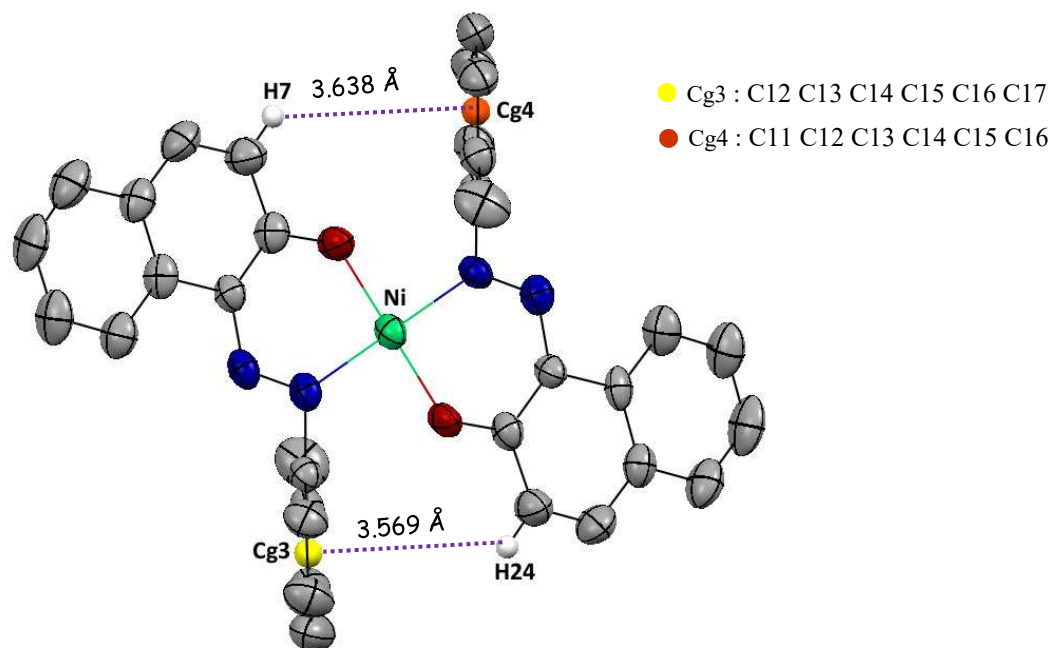


**Figure I.2.6:** Liaisons hydrogène intramoléculaire dans le composé

### 2. Etude des Interactions C-H... $\pi$ :

Le complexe (II), présente plusieurs interactions électrostatiques intramoléculaire et intermoléculaire de type C-H... $\pi$  ont été observés,

➤ Les interactions C-H... $\pi$  intramoléculaires sont observées entre C-H aromatique du cycle de naphthol et les centres de gravité (Cg1 ;Cg2) du cycle de benzène avec une distance [C-H<sub>Aro</sub>...Cg1 = 3.638 Å, et C-H<sub>Aro</sub>...Cg2 = 3.569 Å], elle sont contribué à la stabilité de la structure du complexe en plus des liaisons hydrogène.(Figure. I.2.7)



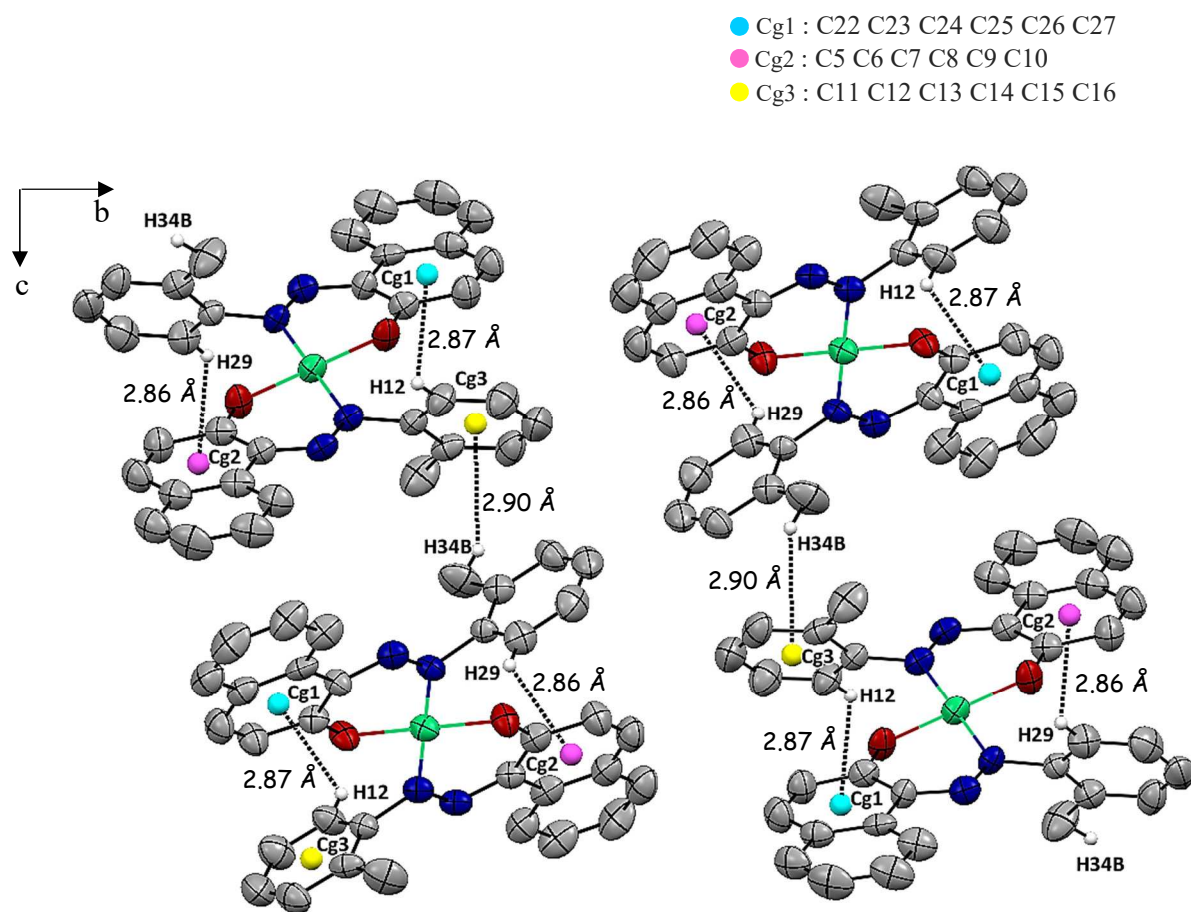
**Figure. I.2.7** Interaction C-H  $\cdots$   $\pi$  intramoléculaire dans le complexe (II)

➤ Les interactions C-H... $\pi$  intermoléculaires sont observées entre C-H du groupement méthyle (-CH<sub>3</sub>) et le centre de gravité (Cg3) du cycle de benzène avec une distance [C34-H<sub>34b</sub>...Cg3 = 2.90 Å], et un angle [C34-H<sub>34b</sub>... Cg3 = 145°] et entre C-H aromatique du cycle de benzène et les centres de gravité (Cg1, Cg2) des cycles de naphthol avec des distances [C29-H<sub>29</sub>...Cg2 = 2.86 Å], et [C12-H<sub>12</sub>...Cg1 = 2.87 Å] et des angle [C29-H<sub>29</sub>...Cg2 = 136°] et [C12-H<sub>12</sub>... Cg1 = 133°]; cette interaction contribue beaucoup à la stabilité de la structure tridimensionnelle du complexe. (Figure. I.2.8)

**Tableau I.2.6** : Liaisons hydrogène intramoléculaire.

D — H...Cg	D — H (Å)	H...Cg (Å)	D...Cg (Å)	D — H...Cg (°)
C12 H12 Cg1 <sup>i</sup>	0.930	2.87	3.571(7)	133.00
C29 H29 Cg2 <sup>ii</sup>	0.930	2.460	3.588(7)	136.00
C34-H34b Cg3 <sup>iii</sup>	0.960	2.90	3.727(9)	145.00

Code de symétrie : (i) : 1+x, y, z ; (ii) : -1+x, y, z ; (iii) : 2-x, 1/2+y, 1/2-z

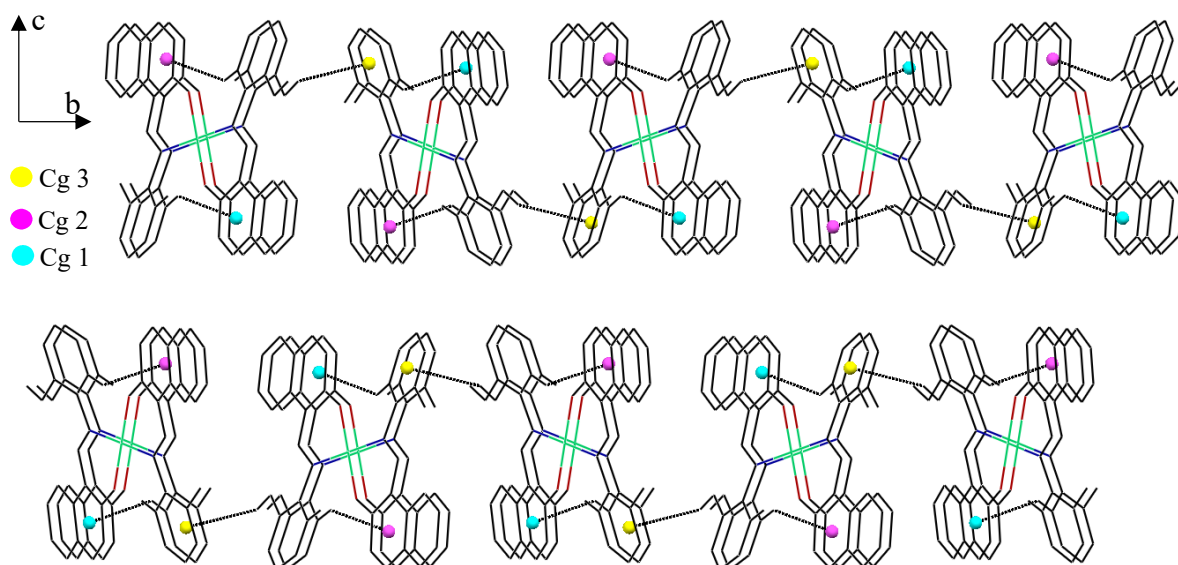


**Figure. I.2.8** Interaction C-H... $\pi$  intermoléculaire dans le complexe (II)

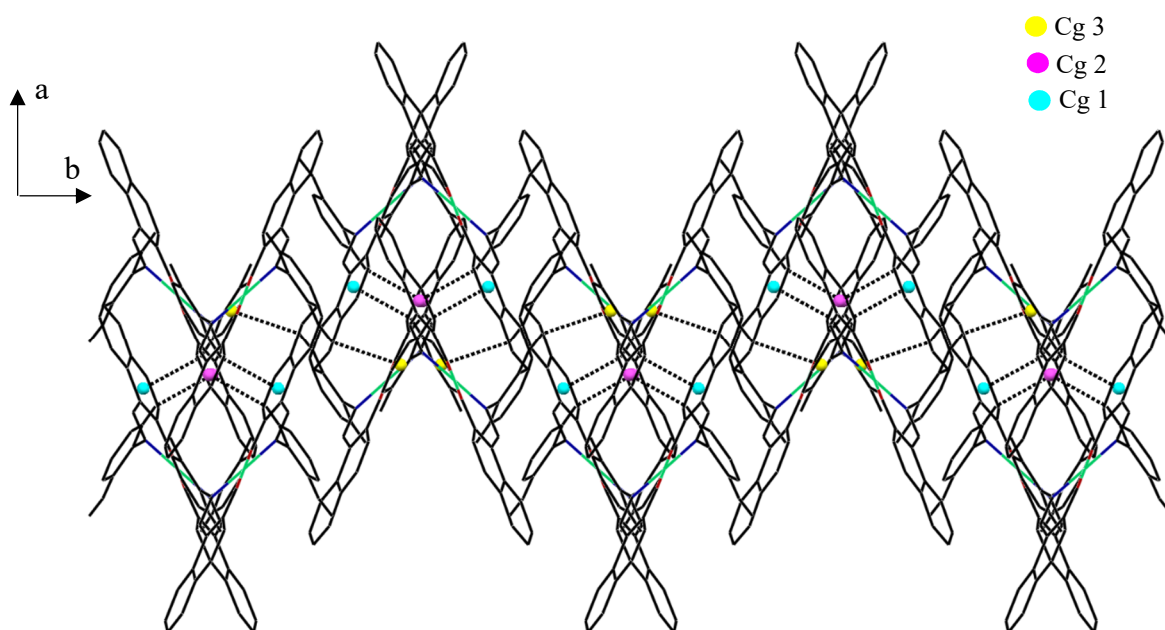
Les figures I.2.8a et I.2.8b illustrent le développe de cette interaction dans le réseau formant des chaines linéaires suivant plan (bc) et des chaines en zigzag selon plan (ab).

Ces chaines se répètent périodiquement le long de l'axe c, formant des couches parallèle on constate que chaque entité isolée de  $[(C_{17} H_{13} O N_2)_2 Ni]$  est connectée à une autre adjacente via ces interactions C-H... $\pi$ , en renforçant ainsi l'enchaînement de couches tridimensionnelles.





**Figure I.2.8a** Vue de l'enchaînement de liaison hydrogène C-H  $\cdots$   $\pi$  dans le composé selon l'axe a (représentée par un trait noir)



**Figure I.2.7b** Vue de l'enchaînement de liaison hydrogène C-H  $\cdots$   $\pi$  dans le composé selon l'axe c (représentée par un trait noir)

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (ab), montre que les molécules s'enchaînent en zigzag le long de plan (ab) formant des vagues qui se développent périodiquement en parallèle le long de l'axe b. (figure I.2.7b).



## I.6. Conclusion :

Dans cette première partie nous avons décrit la synthèse par voie aqueuse de deux nouveaux composés de coordination à base de Cuivre(II) et de Nickel(II) avec le ligand azoïque « 1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol ».

- Complexe (I) le : Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Cuivre(II)
- Complexe (II) le : Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Nickel(II)

Ces composés dont les structures sont détaillées dans cette partie ont été obtenus sous forme des monocristaux noirs avec des formules chimiques (I)  $[C_{34} H_{26} O_2 N_4 Cu]$  et (II)  $[C_{34} H_{26} O_2 N_4 Ni]$ , la diffraction des RX et la spectroscopie IR et Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- $^1H$ ) nous ont donné des informations sur l'architecture fondamentale intime.

La résolution structurale par diffraction des rayons X de deux complexes a montré que le complexe (I) présente une structure dinucléaire à pont d'oxygène alors que complexe (II), présente une structure mononucléaire, cristallisent dans la même groupe d'espace P21/c du système monoclinique mais avec des structures différentes. L'atome de cuivre dans le complexe (I) adopte une géométrie pyramide à base-carrée déformé ( $\tau = 0.13$ ) de type  $[CuN_2O_3]$ , généré à partir d'un plan équatorial comprenant deux ligands azoïques chélates bidentés, la position axiale implique l'atome d'oxygène provenant de ligand voisin. Le complexe (II) est à structures discrète avec le cation métallique présente un environnement plan-carrée de type  $[NiN_2O_2]$  généré à partir de deux ligands azoïques chélates bidentés en configuration trans.

L'édifice cristallin dans les deux complexes est principalement basé sur des faibles liaisons hydrogène du type C—H...O ; C—H...N et C—H... $\pi$  intra et intermoléculaire ; le complexe (I) et renforcé par des interactions  $\pi$ - $\pi$ , la simplification de ces interactions dans le réseau tridimensionnel donne des chaînes infinies se propageant le long de l'axe b.

## Références

- [1]. T.S. Fukuji, M. Castro-Puyana, M.F.M. Tavares, A. Cifuentes, *J. Agric. Food Chem.* 59 11903–11909. (2011)
- [2]. J. Wang, Z. Wang, J. Liu, H. Li, Q.X. Li, J. Li, T. Xu, *Food Chem.* 136. 1478–1483. (2013)
- [3]. R. Salmén, K.E. Malterud, B.F. Pedersen, *Acta Chem. Scand. A* 42 493–499. (1988)
- [4]. H. C. Garcia, G. R. Ferreira, L. Fernando C. de Oliveira. *Journal of Molecular Structure* 1061. 41–46. (2014)
- [5]. Clayden, J. G., N. Warren, S. Wothers, P., *Organic Chemistry* 1st ed.; Oxford University Press: 2001.
- [6]. W.S. Lau, *Infrared characterization for microelectronics*, World Scientific, 1999.
- [7]. Bruker. APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. (2006)
- [8]. Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* 45, 849–854. (2012).
- [9]. A. Altomare, M.C. Burla, *et al. J. Appl. Cryst.* 32, 115. (2002).
- [10]. G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany. (1997).
- [11]. R.H. Blessing, *Acta Crystallogr. A* 51 33–38. (1995)
- [12]. Brandenburg, K. *DIAMOND.Version 2.1C*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. (2006).
- [13]. CCDC. Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England. (2002).
- [14]. R. MILCENT. *Stéréochimie, entités réactives et réactions*. EDP Sciences. (2007).
- [15]. Li, M., Zou, J.-Z., Xu, Z., You, X.-Z. & Huang, X.-Y. *Polyhedron*, 14, 639–644. (1995).
- [16]. Fan, S.-R. & Zhu, L.-G. *Chin. J. Chem.* 23, 1292–1296. (2005).
- [17]. Song, J.-F., Chen, Y., Li, Z.-G., Zhou, R.-S., Xu, X.-Y., Xu, J.-Q. & Wang, T.-G. *Polyhedron*, 26, 4397–4402. (2007).
- [18]. Garland, M. T., Grandjean, D. & Spodine, E. *Acta Cryst.* C43, 1910–1912. (1987).
- [19]. Yang, Q., Zhang, L. & Xu, D.-J. *Acta Cryst.* E62, m2678–m2680. (2006).
- [20]. J.-J. Nie, J.-H. Li and D.-J. Xu. *Acta Cryst.* E66, m387–m388. (2010).
- [21]. S.Chetioui, N.Hamdouni, C.G. Bochet, J-P Djukic and C.Bailly. *Acta Cryst.* E71, m211–m212. (2015).
- [22]. S. Chetioui, D. A. Rouag, J.P. Djukic, C. G. Bochet, R. Touzani, C. Bailly, A. Crochet et K. M. Fromm. *Acta Cryst.* E72, 1093–1098. (2016).
- [23]. A.George,Jeffrey, *An introduction to hydrogen bond*. Oxford University Press,Inc. (1997).

- [24]. A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, 36, 7, (2003).
- [25]. Su, J.-R. & Xu, D.-J. *J. Coord. Chem.* 57, 223–229. (2004).
- [26]. N.W.Alcock, R.C.Spencer, R.H.Prince, O.Kennard. *J.Chem.Soc.A* ,2383.(1968)
- [27]. J. Chatt and L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, 2939. 1953
- [28]. J. A. Wunderlich and D. D. Mellor, *Acta Cryst*, 7, 130 ; 1955, 8, 57. (1954).

## **PARTIE.2**

**Synthèse et caractérisation de complexe à base  
du ligand :**

*« 1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol » (Col 2)*

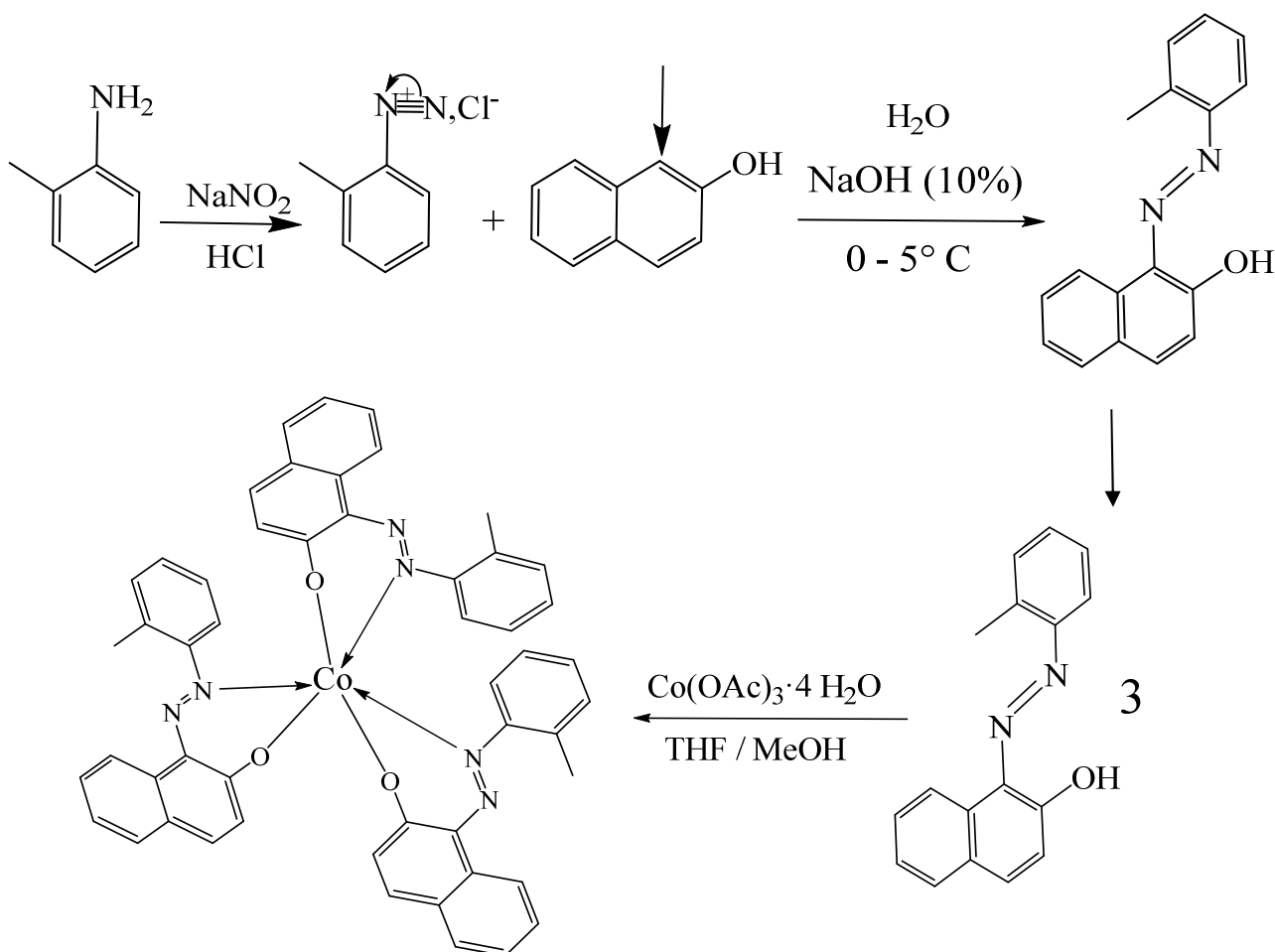
- **III- Tris[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Cobalt(III)**

## Partie II : Complexe (III) « 1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol » (Col 2) à base de cobalt (III)

### II.1. Partie expérimentale :

Les monocristaux du composé (III) Tris[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Cobalt(III) ont été obtenus par évaporation lente de la solution qui contient le mélange réactionnel dissout dans un mélange de solvant (THF/ MeOH) en suivant le mode de préparation précédente ; Il s'agit de préparer d'une part une solution contenant 0.003 mol du ligand azoïque « 1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol », que l'on porte sous agitation. La deuxième solution alcoolique contient 0.001 mol de  $\text{Co}(\text{OAc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans 6 ml Méthanol. Les deux solutions sont mélangées et maintenues sous agitation modérée à température ambiante pendant 1h.

Le schéma réactionnel pour les différentes étapes de la synthèse de notre complexe est représenté ci-après :



**Schéma II.1** : Le mode opératoire de complexe.

La cristallisation du composé (III)  $[(C_{17}H_{13}N_2O)_3Co]$  a été faite par évaporation à l'air libre et à température ambiante. Les piluliers ont été soigneusement couverts par du parafilm afin d'obtenir une bonne qualité des cristaux de couleur noir et sous forme des blocs adéquats pour une analyse structurale par diffraction des rayons X.

## II.2. Propriétés physiques et analyse élémentaire de complexe :

Le complexe formé avec le ligand azoïque 1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol et le cobalt acétate  $Co(OAc)_3 \cdot 4H_2O$  ; présentent aussi une couleur noir foncé.

Ce composé est soluble dans les solvants polaires aprotiques tels que  $(CH_2Cl_2, THF...)$  ; et insoluble dans les solvants polaires protiques  $(H_2O, CH_3-OH...)$  , et les solvants apolaires (Pentane, Cyclohexane...) à l'exception du chloroforme  $(CHCl_3)$ .

Le complexe est un solide très stable, ce qui suggère que leur température de fusion est relativement élevée.

Analyse élémentaire de complexe a été réalisée au *Laboratoire de Chimie et Systémique Organométallique [LCSOM] ; Institut de Chimie. Université de Strasbourg. France. Sous la direction de Mr Jean-Pierre Djukic.*

Les résultats sont regroupés dans le tableau II.1

**Tableau II.1:** Propriétés physiques et analyse élémentaire de complexe III

Complexe	M (g/mol)	Couleur	Point de fusion (°C)	R(%)	Analyse élémentaire C, N, H expérimentale (cal) (%)		
					C	N	H
III . $C_{51}H_{39}N_6O_3Co$	842.81	Noir	256	33	71.89	9.47	4.87
					72.68	9.97	4.66

R : Rendement de la réaction en (%)

## II.3. Caractérisation des complexes :

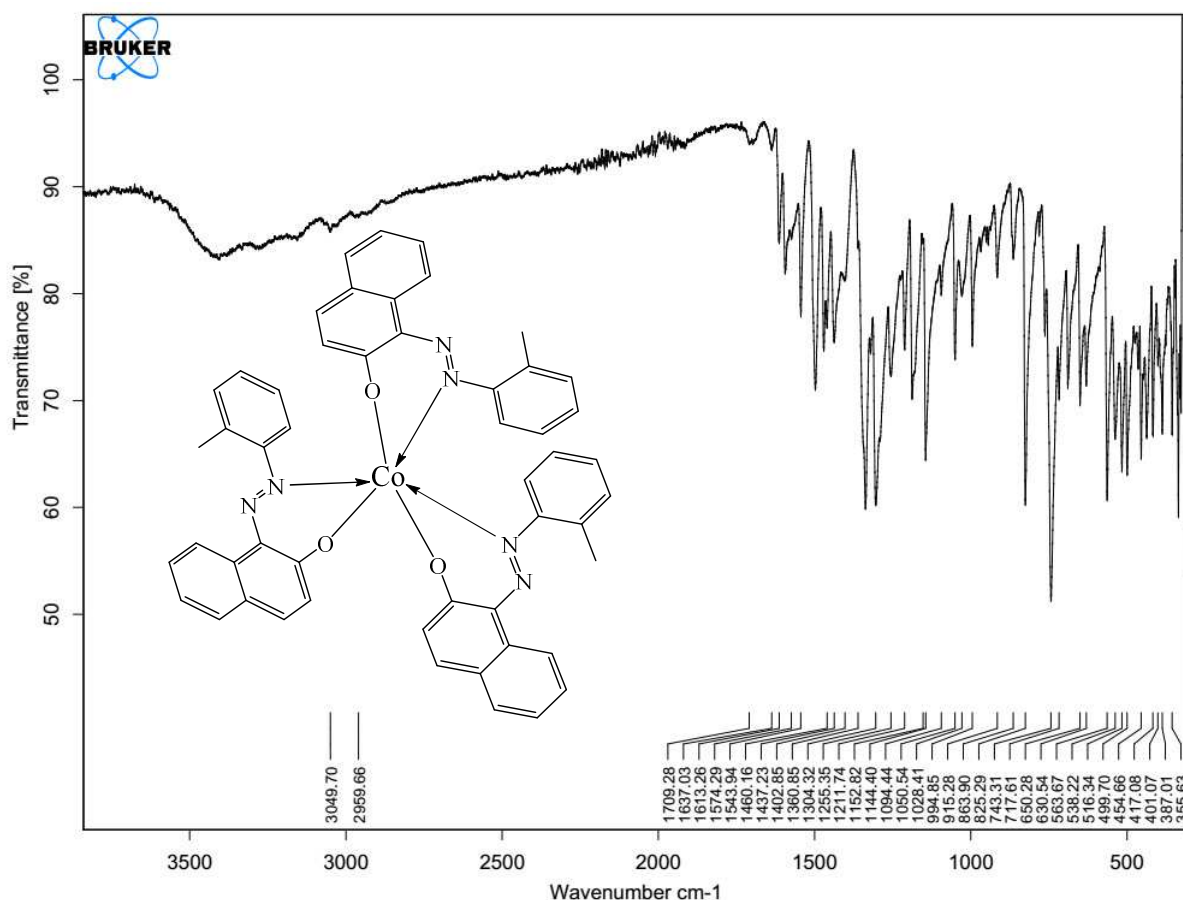
### II.3.1. Spectrophotométrie infrarouge :

La mesure par spectroscopie infrarouge de complexe a été réalisée à l'aide du spectromètre **FT-IR compact Bruker (ATR et transmission)** dans la gamme de fréquences de  $350\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  à température ambiante.

Après l'enregistrement et le traitement des données, le spectre de composé a révélé. Plusieurs bandes dans la région **2850 à 3000  $\text{cm}^{-1}$** , correspondant aux fonctions **C-H** du

groupement  $-\text{CH}_3$ , une bande de vibration située à  $1360 \text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée à la fonction  $\text{N}=\text{N}$ , une absorption autour de  $1144 \text{ cm}^{-1}$  est due au vibration de la liaison  $\text{C}-\text{N}$ , une bande située vers  $1211 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode de vibration de la liaison  $\text{C}-\text{O}$  (aromatique). Les bandes vers  $1460 \text{ cm}^{-1}$  et  $3050 \text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence de la fonction  $\text{C}=\text{C}$  et  $\text{C}-\text{H}$  (aromatique); le spectre présente, à  $630 \text{ cm}^{-1}$  et  $563 \text{ cm}^{-1}$ , de nouvelles bandes par rapport au ligand qu'on les a attribuées aux vibrations  $\text{Co}-\text{O}$  et  $\text{Co}-\text{N}$  respectivement.

L'absence de la bande intense observée vers  $3200 \text{ cm}^{-1}$  dans le ligand caractéristique de la vibration de la fonction alcool ( $\text{O}-\text{H}$ ) nous indique la coordination du ligand par l'atome du cobalt.



**Figure II.1:** Le spectre IR du composé Tris[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphthol] Cobalt(III)

### II.3.2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-1H) :

Afin de déterminer la structure chimique du présent échantillon une étude préliminaire de caractérisation par RMN du proton a été effectuée sur un spectrophotomètre de RMN type Brücker à haut champs 500 MHz. Dans la figure 2., le spectre RMN du proton présente les déplacements chimiques des différents hydrogène appartenant à la partie organique du composé étudié.

L'échantillon étant bien soluble dans le DMSO d'où son pic de référence est à 2.47 ppm.

Les protons C-H aromatique donnent un multiplet apparaît autour de 6 et 8 ppm.

On peut noter surtout la disparition du signal vers 16 ppm appartient au H labile de l'hydroxyle (O-H...N) de ligand confirme la formation de la coordination Co-O.



**Figure II.2** : Spectre RMN 1H de proton du composé Tris[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol] Cobalt(III)

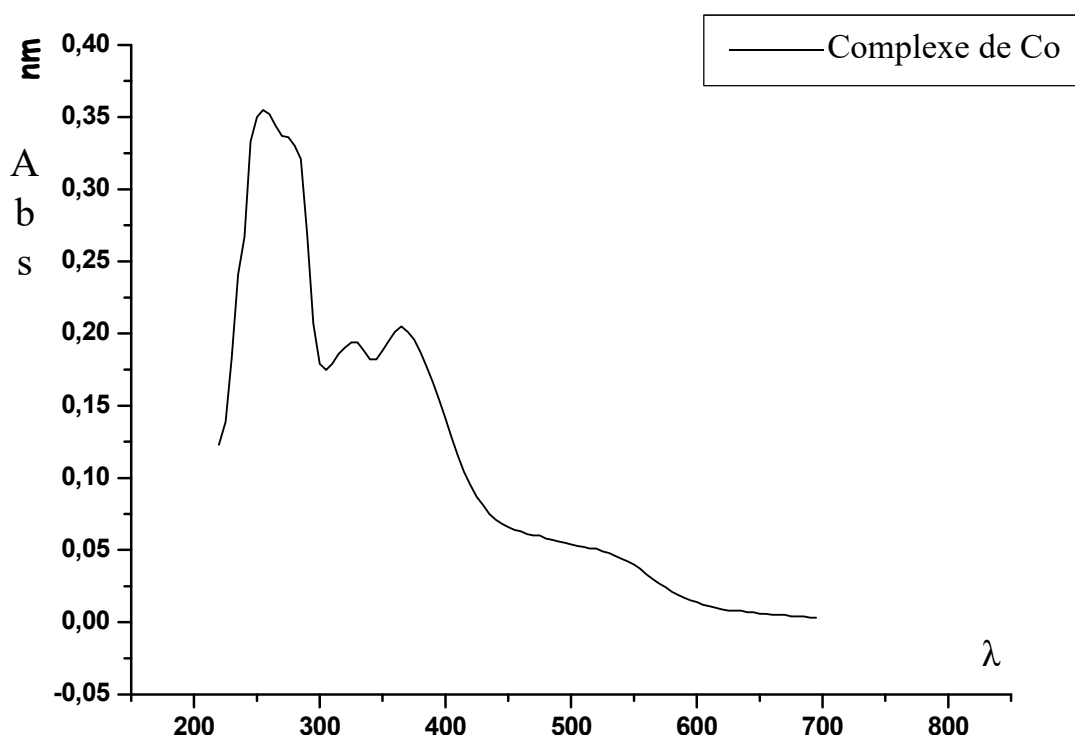
### II.3.3. Spectroscopie UV-Visible :

Le spectre électronique d'absorption de complexe a été enregistré en solution de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La figure II.3, représente le spectre électronique d'absorption de complexe synthétisés dans le domaine de l'ultraviolet entre 200- 400 nm et dans le domaine du visible entre 400-700 nm.

Le spectre UV-Visible (figures II.3), montre que le complexe de Cobalt (III) présente trois bandes d'absorptions, la bande intense observée dans la gamme de 225 nm correspond à des transitions d'électrons  $\pi$  localisées dans les cycles benzéniques, la bande caractéristique



observée vers 326 nm est habituellement associée à la forme azoïque du ligand, une autre bande est observée vers 366 nm attribuée au transfert de charge du complexe métal-ligand.



**Figure II.3 :** Spectre UV-Visible du complexe III  
Tris[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol] Cobalt(III)

#### II.4. Etude cristallographique :

La collection des données a été réalisée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles à détecteur bidimensionnel Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII<sup>111</sup>. On utilise la radiation monochromatique  $K\alpha$  de molybdène ( $MoK\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$ ), à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS) de l'université frères mentouri Constantine, sous la direction de monsieur Hocine MERAZIG.

La mesure par diffraction des rayons X de ce complexe (III) a été effectuée à basse température 100 K.

Cette étude a révélé que notre structure de formule générale  $[C_{51}H_{39}N_6O_3Co]$  cristallise dans une maille monoclinique avec un volume avoisinant les  $3951(2) \text{ \AA}^3$  dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  et les paramètres de maille sont:  $a = 16.986(5) \text{ \AA}$   $b = 10.988(5) \text{ \AA}$   $c = 21.191(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.654(5)^\circ$ .

### II.4.1. Enregistrement des intensités :

On sélectionne un bon cristal sous un microscope optique (plus le cristal est de bonne qualité plus le résultat de l'affinement est meilleur) et on le colle sur une tige en verre. L'ensemble est ensuite monté sur une tête goniométrique qui sera placée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD. Bruker-AXS, APEXII. On utilise la radiation monochromatique  $K\alpha$  de molybdène ( $Mo K\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire en  $\theta$  allant de  $2.89$  à  $25.04^\circ$ . La collection des données a été menée sur un cristal de couleur noir sous forme d'un bloc et de dimension  $(0.3 \times 0.2 \times 0.26) \text{ mm}^3$ .

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et d'affinement sont consignées dans le tableau II.2

**Tableau II.2** : Données cristallographiques.

<b>Formule</b>	$C_{51} H_{39} O_3 N_6 Co$
Poids moléculaire (g/mol)	842.81
Dimension de la maille	$\mathbf{a} = 16.986 (5) \text{ \AA}$ $\mathbf{b} = 10.988 (5) \text{ \AA} \quad \beta = 92.654(5)^\circ$ $\mathbf{c} = 21.191 (5) \text{ \AA}$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Volume ( $\text{\AA}^3$ )	3951(2)
Z : nombre de motif par maille	4
Densité calculée ( $\text{g/cm}^3$ )	1.417
Coefficient d'absorption ( $\text{mm}^{-1}$ )	0.490
F(000)	1752

Après avoir déterminé les paramètres de la maille, les 6936 réflexions indépendantes parmi les 34155 enregistrées dans le domaine ( $h : -20 \rightarrow 20 / k : -13 \rightarrow 13 / l : -25 \rightarrow 25$ ), est un nombre très grand pour résoudre de façon convenable la structure, ce qui nous a conduit à utiliser les 5532 réflexions les plus intenses, répondant aux conditions décrites dans le tableau II.3 pour la résolution et l'affinement de la structure.

**Tableau II.3.** Conditions d'enregistrement.

Température	100(2) °K
Anticathode	Molybdène
Rayonnement $\lambda$ -Mo (Å)	0.71073
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	$\omega$ -2 $\theta$
Limite en $\theta$ (°)	2.89 à 25.04
Limite de l'enregistrement H,K,L	-20 $\leq$ h $\leq$ +20 -13 $\leq$ k $\leq$ +13 -25 $\leq$ l $\leq$ +25
Réflexions collectées	34155

**II.4.2. Résolution et affinement de la structure :**

La structure cristalline de ce composé a été résolue par l'intermédiaire de l'interface WinGX <sup>[2]</sup> à l'aide de programme SIR2002 <sup>[3]</sup> grâce auxquels on a pu positionner tous les atomes de la structure (Co, N, O, C).

Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir de calculs de cartes Fourier différence, au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL97 <sup>[4]</sup>, ensuite ils ont été placés par calcul géométrique (avec C—H=0.93 Å et C—H=0.96 Å) leur facteur d'agitation thermique a été définie comme isotrope tel que  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C_{Aro})$  et  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C_{Me})$ .

En tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène et après plusieurs cycles d'affinement, nous avons obtenu les facteurs de reliabilité. Les détails de la résolution et l'affinement structural sont regroupés dans le tableau II.4.

**Tableau II.4.** Les résultats des Affinements

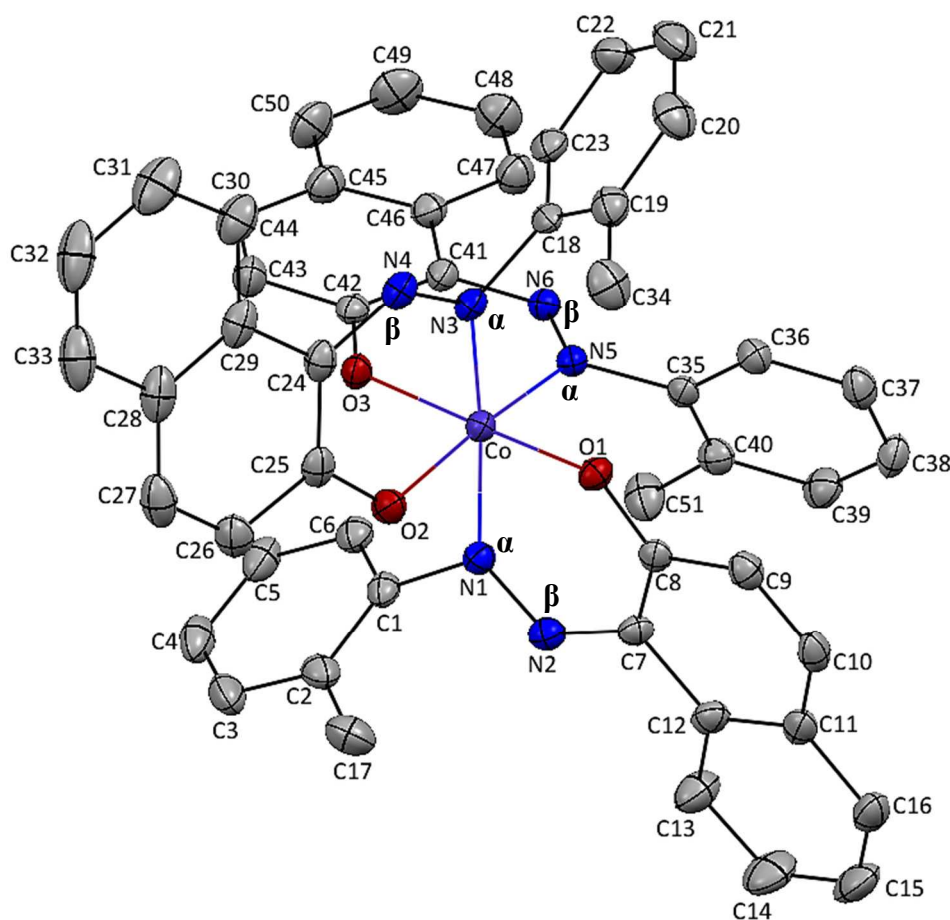
Affinement en $F^2$	550 paramètres
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0364$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0374P)^2 + 3.1754P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.0819$	$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.002$
$S = 1.025$	$\Delta\rho_{max} = 0.446 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
6936 réflexions indépendantes	$\Delta\rho_{min} = -0.397 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3<sup>[5]</sup>, Diamond<sup>[6]</sup>, et Mercury<sup>[7]</sup>. Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique anisotropes, distances inter atomique et angles de liaisons sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 (Annexe II).

### II.4.3. Description de la structure :

Le complexe (III) Tris[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol] Cobalt(III) cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique. Ce composé présent en tant que complexe mononucléaire avec des structures moléculaires discrètes, l'unité asymétrique est constituée de trois ligands azoïques bidentates liés à l'atome de Cobalt Co(III), tous situés sur des positions générales. figure II.3.

Chaque atome de Co(III) adopte une géométrie octaédrique quasi-régulière de type  $[CoO_3N_3]$  où les trois atomes d'azotes (en  $\alpha, \alpha, \alpha$  du noyaux benzéniques) (N1, N3, N5) ; et trois atomes d'oxygènes (O1, O2, O3) ; sont fournis par les trois ligands azoïques, avec des liaisons datives avec l'atome d'azote et par des liaisons covalentes ordinaires avec l'oxygène.

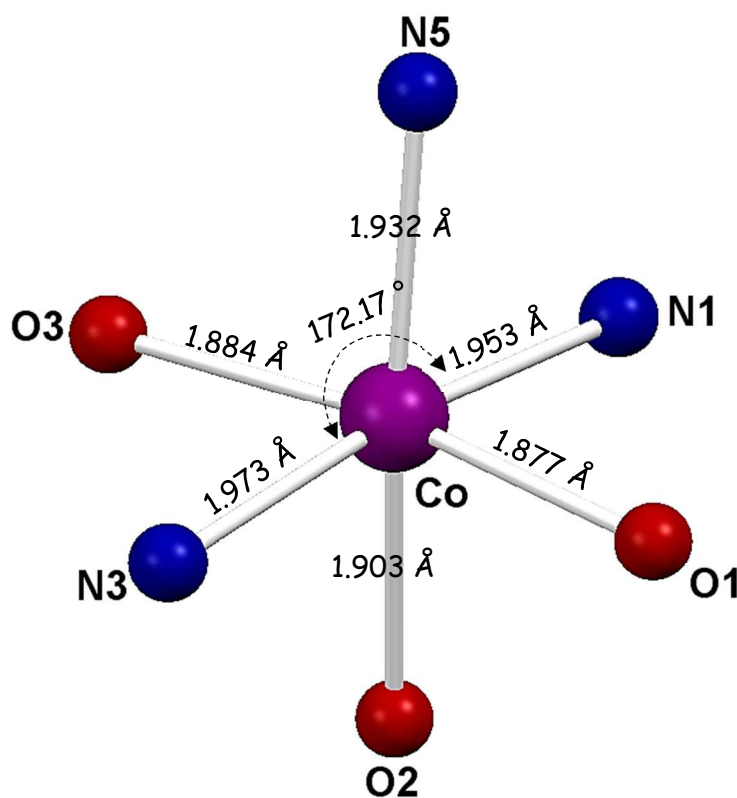


**Figure II.3:** Représentation Mercury du Tris[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol]Cobalt(III)  
Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique.

#### II.4.4. Environnement de l'atome de Cobalt :

Dans le complexe  $[(C_{17}H_{13}N_2O)_3Co]$ , l'ion métallique Co(III) est hexacoordiné par trois ligands azoïques, générant une géométrie octaédrique figure II.4. L'étude des distances inter atomiques Co-X (X = N, O) montre que le polyèdre est légèrement déformé, avec des longueurs variant entre 1.877 (2) et 1.973 (2) Å. avec des angles de liaisons (O – Co – N) allant de 82.27 (7) à 97.86 (7)°. Tableau II.5. Cette déformation peut être expliquée par l'encombrement stérique dû à l'environnement de ce polyèdre.

Pour notre complexe de type  $ML_3X_3$ , il existe sous la forme d'isomère méridional<sup>[8]</sup> (*mer*) dans lequel les deux des trois atomes identiques (O1, O2, O3 ou N1, N3, N5) sont en configuration *trans* et que donc les trois atomes sont sur un même plan passant par le centre métallique.

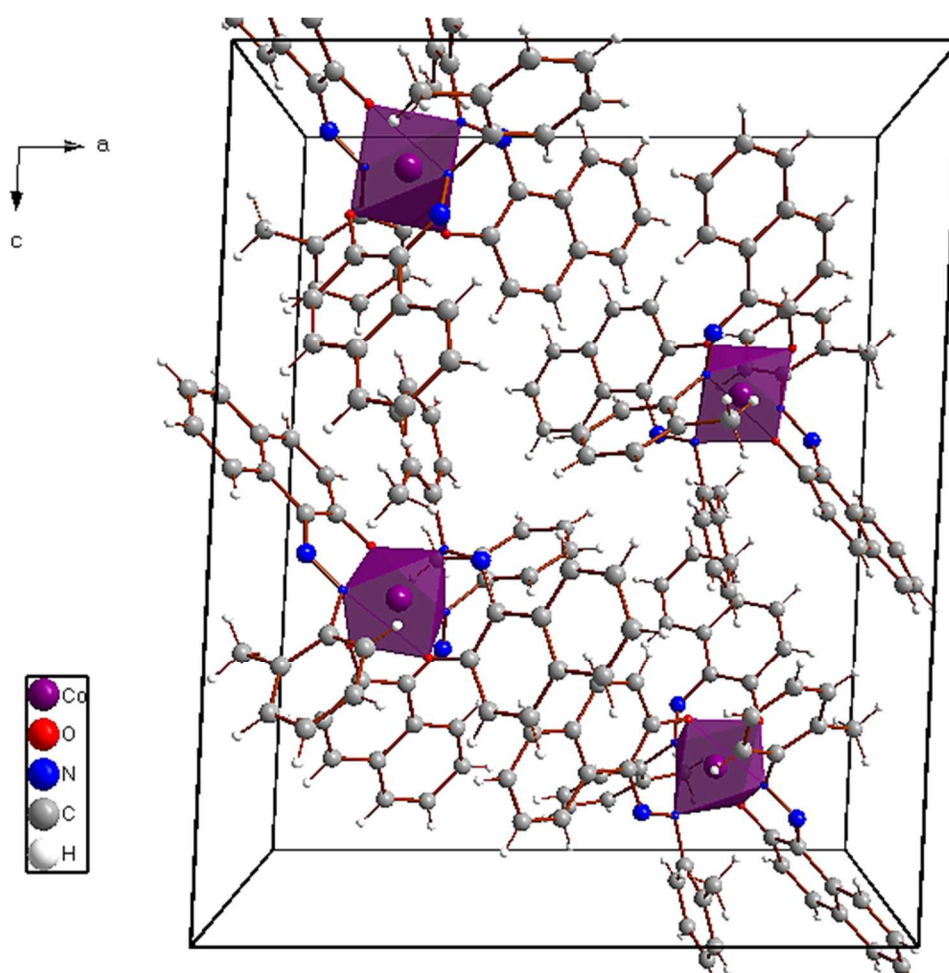


**Figure II.4** : Distances et angles dans la sphère de coordination

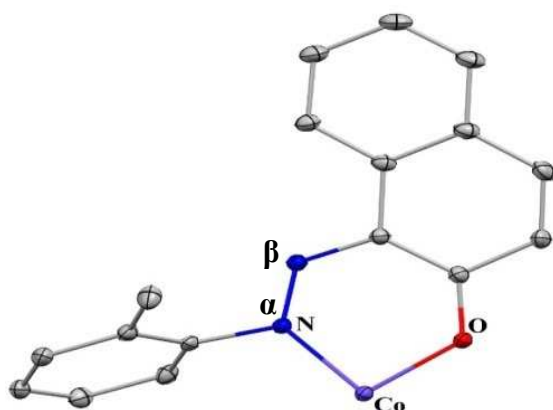
Les valeurs numériques consignées dans le tableau II.5 montrent que les distances et les angles de liaisons dans l'octaèdre  $CoN_3O_3$  sont conformes avec celles relevées dans la littérature pour ce même type de composés <sup>[9-14]</sup>.

**Tableau II.5.** : Principaux liaisons (Å) et angles (°) autour du Nickel dans le complexe.

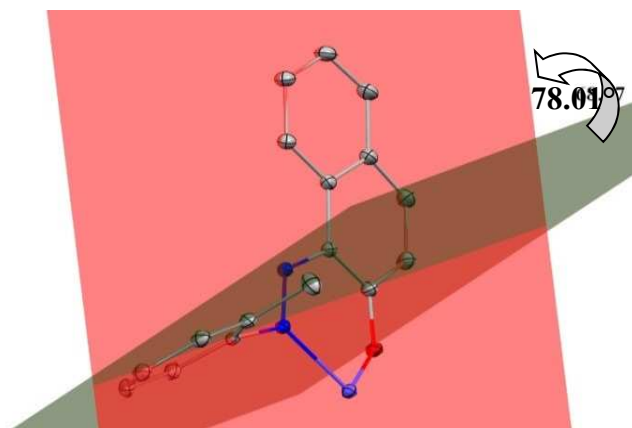
Liaison (Å)		Angles (°)			
Co—O1	1.877 (2)	N1—Co—O2	92.03 (7)	O1—Co—N5	93.16 (7)
Co—O2	1.903 (2)	N1—Co—N5	89.95 (7)	N5—Co—O3	92.65 (7)
Co—O3	1.884 (2)	N1—Co—O3	94.06 (7)	O3—Co—O2	86.72 (7)
Co—N1	1.953 (2)	N1—Co—O2	82.27 (7)	O2—Co—O1	88.34 (6)
Co—N3	1.973 (2)	N3—Co—O2	89.94 (7)	O3—Co—O1	171.58 (7)
Co—N5	1.932 (2)	N3—Co—O3	86.20 (7)	N1—Co—N3	172.17 (8)
		N3—Co—N5	97.86 (7)	N5—Co—O2	172.13 (7)
			N3—Co—O1	86.98 (7)	

**Figure II.5:** Projection de la structure selon le plan (a c)

La représentation en perspective de la molécule montre une déformation par rapport au plan moléculaire du ligand; L'angle dièdre entre le système du naphthol et le noyau benzénique est de  $78.01^\circ$ .<sup>[15-16]</sup> Cette déviation peut être expliquée par l'encombrement stérique entre ces cycles aromatiques engendré par le métal d'une part et du la chélation entre chaque ligand et l'atome du cobalt, donnant ainsi au ligand le mode de coordination « bidentate chélate » d'autre part ( figures II.6 + II.7).



**Figure II.6.:** Mode de coordination « bidentate chélate »



**Figure II.7. :** L'écart entre les cycles du ligand

#### II.4.5. Etude des interactions intermoléculaires (C-H... $\pi$ et liaisons hydrogène) :

La cohésion de l'empilement tridimensionnel de la structure est assurée par des interactions intra et intermoléculaires, faibles représentées par des interactions de type C-H... $\pi$ , et faible de type liaisons hydrogène intramoléculaire <sup>[17]</sup>.

##### II.4.5.1. Etude des liaisons hydrogène :

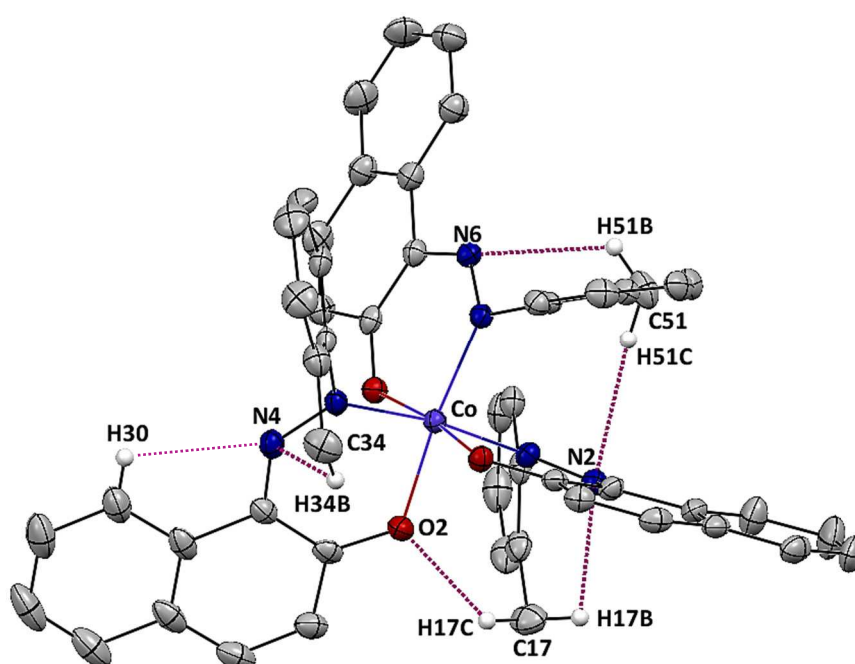
Les liaisons hydrogène dans ce complexe ont été analysées à l'aide du programme PLATON. <sup>[18]</sup>

##### ➤ Liaisons hydrogène intramoléculaire.

L'étude détaillée des liaisons hydrogène du composé Tris[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphthol] Cobalt(III). A mis en évidence l'existence de plusieurs interactions intramoléculaires via des ponts hydrogène de type : C—H... N et C—H... O (figure II.8) qui assurent la jonction avec les cycles aromatiques. Les valeurs numériques de ces interactions intramoléculaires sont consignées dans le tableau II.6.

**Tableau II.6** : Liaisons hydrogène intramoléculaire

D — H...A	D — H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D — H...A (°)
C17 H17b N2	0.960	2.500	2.946(3)	108.00
C17 H17c O2	0.960	2.370	3.149(3)	138.00
C30 H30 N4	0.930	2.470	2.784(3)	100.00
C34 H34b N4	0.960	2.450	2.997(3)	116.00
C51 H51b N6	0.960	2.560	2.999(3)	108.00
C51 H51c N2	0.960	2.560	3.337(3)	108.00

**Figure II.8**: Liaisons hydrogène intramoléculaire dans le composé

#### II.4.5.2. Etude des Interactions C-H... $\pi$ :

Le complexe (III), présente plusieurs interactions électrostatiques intramoléculaire et intermoléculaire de type C-H... $\pi$  ont été observés,

➤ Les interactions C-H... $\pi$  intramoléculaires sont observées entre C-H aromatiques du cycle de benzène et le centre de gravité **Cg1** représente le centre du cycle (**Co O3 C41 C42 N5 N6**) avec des distances [ $C_6-H_6...Cg1 = 2.590 \text{ \AA}$ , et  $C_{23}-H_{23}...Cg1 = 2.600 \text{ \AA}$ ], et un angle de [ $C_6-H_6... Cg1 = 115^\circ$  ;  $C_{23}-H_{23}... Cg1 = 125^\circ$ ], et entre C-H aromatique du cycle de benzène et les centre de gravité **Cg2** du cycle de benzène (**C18 C19 C20 C21 C22 C23**) avec une

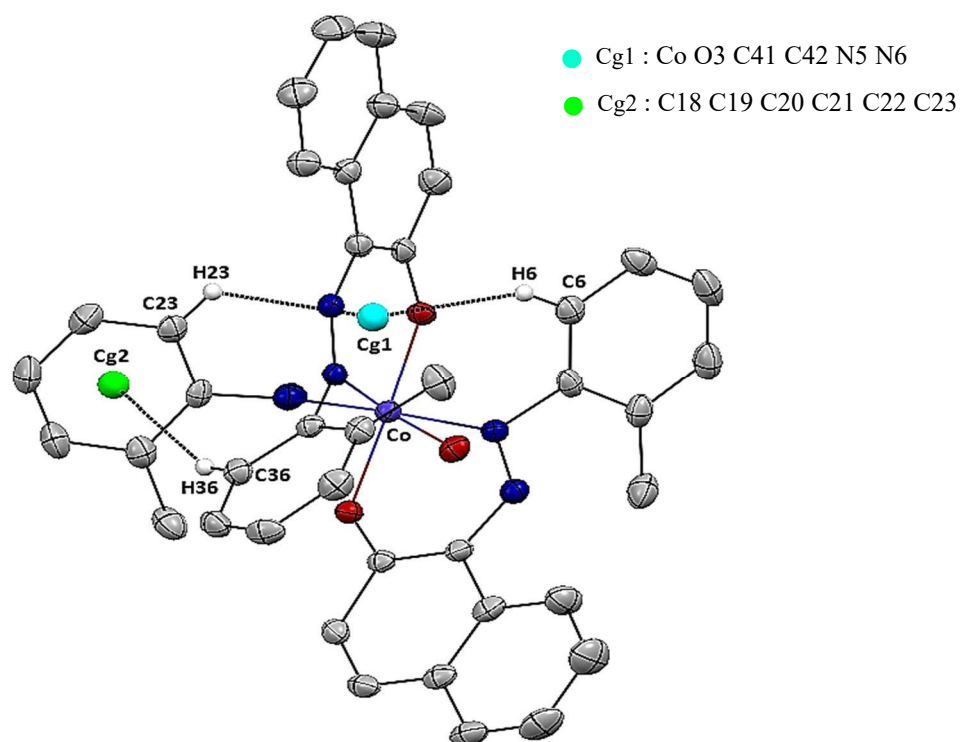


distance [C<sub>36</sub>-H<sub>36</sub>...Cg2 = 2.980 Å], et un angle de [C<sub>36</sub>-H<sub>36</sub>... Cg2 = 156°]; elles sont contribué à la stabilité de la structure du complexe en plus des liaisons hydrogène (Figure II.9). L'ensemble des interactions C-H... $\pi$  intramoléculeaires sont reportés dans le tableau II.7.

**Tableau II.7** interactions C-H... $\pi$  intramoléculeaire de composé

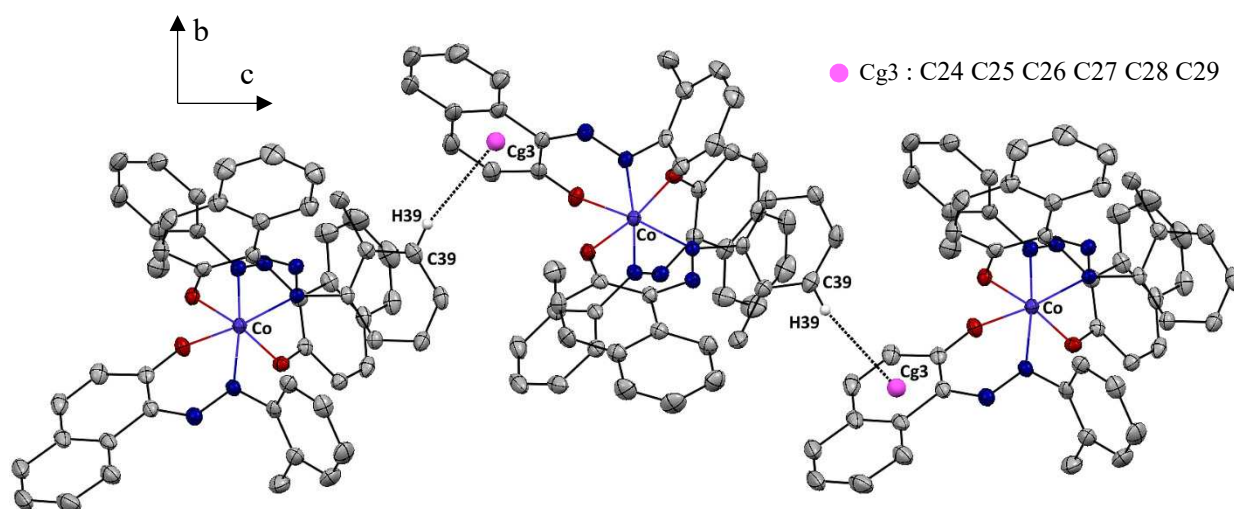
D — H...Cg	D — H (Å)	H...Cg (Å)	D...Cg (Å)	D — H...Cg (°)
C6 H6 Cg1 <sup>i</sup>	0.930	2.590	3.102(3)	115.00
C23 H23 Cg1 <sup>i</sup>	0.930	2.600	3.230(3)	125.00
C36 H36 Cg2 <sup>i</sup>	0.930	2.980	3.853(3)	156.00

Code de symétrie : (i) : x, y, z



**Figure. II.9** Interaction C-H... $\pi$  intramoléculeaire dans le complexe (III)

➤ Les interactions C-H... $\pi$  intermoléculeaires sont observées entre C-H aromatique du cycle de benzène et le centroïde Cg3 du cycle naphthol (C24 C25 C26 C27 C28 C29) avec une distance [C<sub>39</sub>-H<sub>39</sub>...Cg3 = 2.920 Å], et un angle de [C<sub>39</sub>-H<sub>39</sub>... Cg3 = 163] (Figure II.10).

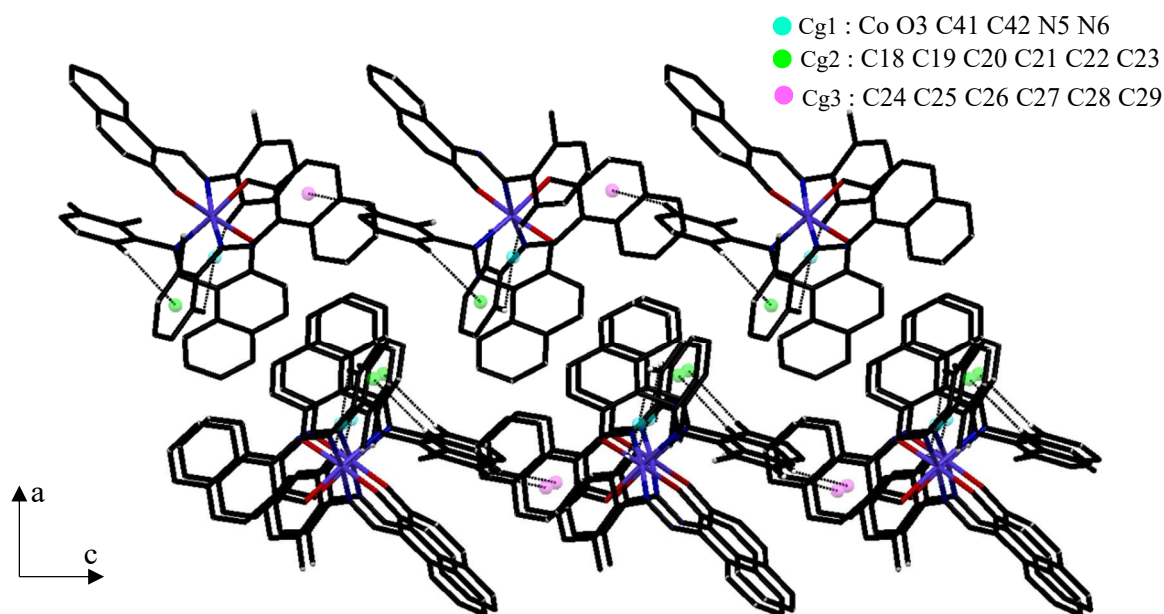


**Figure II.10** Interaction C-H ... $\pi$  intermoléculaire dans le complexe (III)  
(Code de symétrie :  $x, 1/2-y, 1/2+z$ )

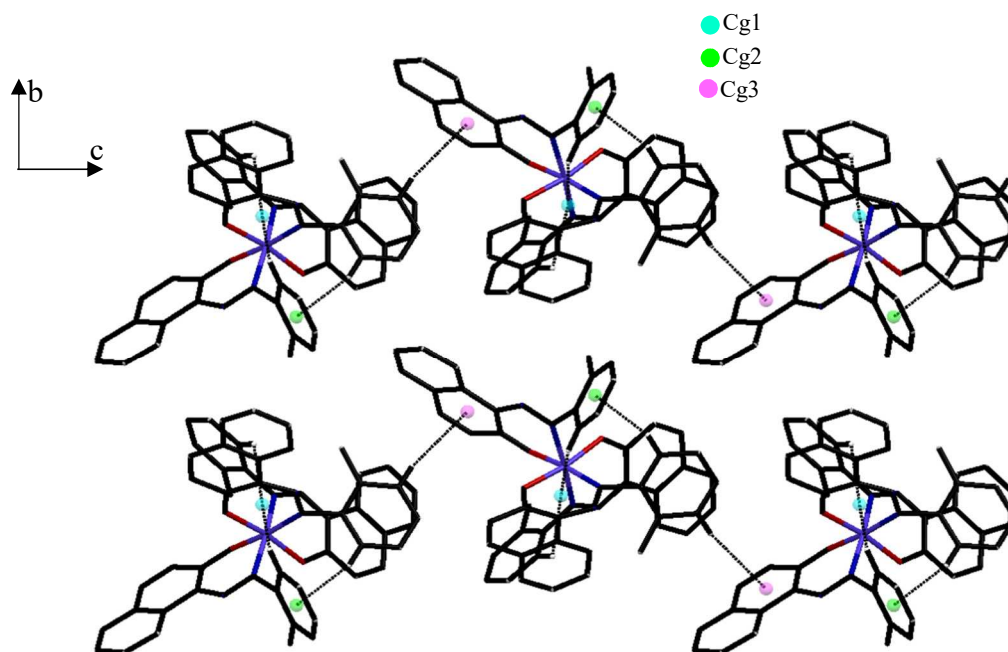
On constate que chaque entité isolée de complexe (III) est connectée à une autre adjacente via ces interactions C-H... $\pi$  en renforçant ainsi de couches tridimensionnelles de composé.

Les figures II.10a et II.10b illustrent le développe de cette interaction dans le réseau formant des chaînes linéaires suivant plan (ac) et en zigzag selon plan (bc) le long de l'axe  $\vec{c}$ .

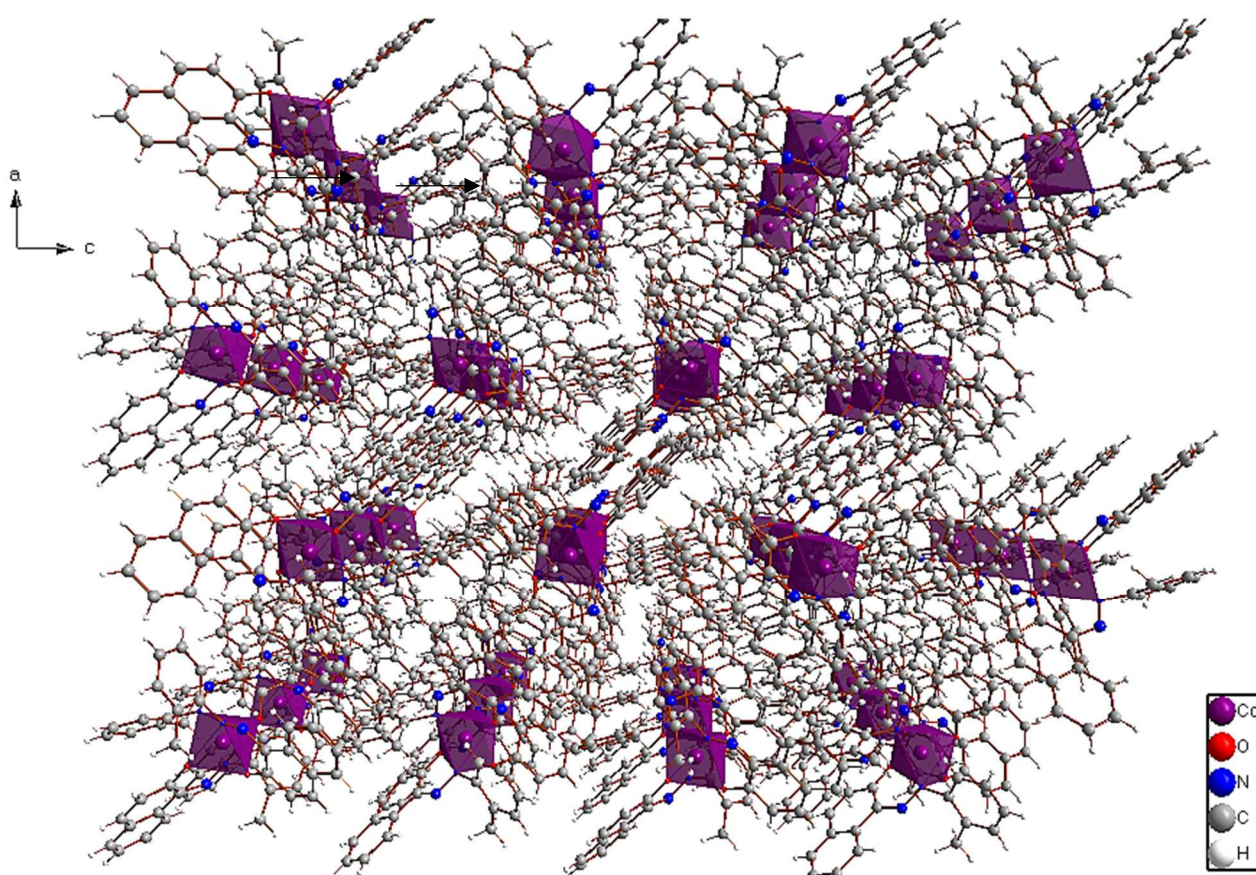
Ces chaînes se répètent périodiquement le long de l'axe  $\vec{b}$ , on constate que chaque entité isolée de  $[(C_{17} H_{13} O N_2)_3 Co]$  est connectée à une autre adjacente via ces interactions C-H... $\pi$ , en renforçant ainsi l'enchaînement de couches bidimensionnelles.



**Figure.10a** Vue de l'enchaînement de liaison hydrogène C-H- $\pi$  dans le composé selon l'axe b



**Figure II.10b** Vue de l'enchaînement de liaison hydrogène C-H... $\pi$  dans le composé selon l'axe a



**Figure II.10 c:** Enchainement de la structure selon le plan (a c).



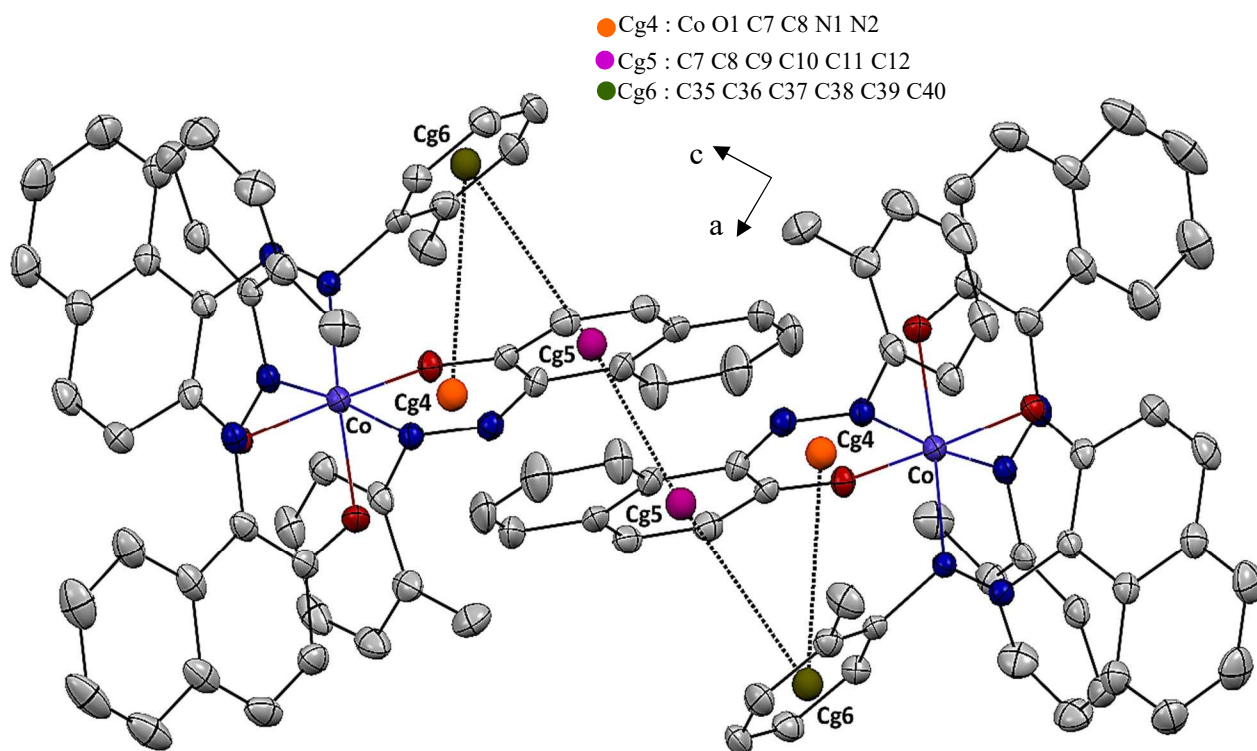
### II.4.5.3. Etude des Interactions $\pi$ - $\pi$ :

Dans le complexe (III)  $[(C_{17}H_{13}N_2O)_3Co]$ , on a noté la présence d'interactions électrostatiques  $\pi$ - $\pi$ , qui sont observées avec les cycles de naphthol dont le centre de gravité, **Cg5** représente le centre du cycle (C7, C8, C9, C10, C11, C12). Cette interaction est du type chevauchement parallèle décalé<sup>[19]</sup> (Figure II.11), avec une distance Cg5 – Cg5 de 3,611 (2)Å, contribue beaucoup à la stabilité de la structure tridimensionnelle.

D'autres interactions entre le centre de gravité **Cg6** du cycle de benzène, avec les centres de gravité **Cg5**, et **Cg4** qui représente le centre du cycle (Co O1 C7 C8 N1 N2), avec des distances 3,538(3) Å et 3,500(3) Å respectivement, elles ont contribué à la stabilité de la structure du complexe en plus des liaisons hydrogène.

**Tableau II.8** Les interactions  $\pi$ - $\pi$  dans le complexe

Centre de gravité	Distance (Å)	Code de symétrie
Cg5 – Cg5	3.610 (2)	2-x, -y, 2-z
Cg4 – Cg6	3.500 (2)	x, y, z
Cg5 – Cg6	3.538 (2)	x, y, z



**Figure II.11** : Représentation de l'interaction  $\pi$ - $\pi$  dans le complexe (III)

## II.5. Etude comparative :

Une étude comparative entre les trois composés étudiés : **(I)**- $[(C_{17}H_{13}N_2O)_2Cu]$  ; **(II)**- $[(C_{17}H_{13}N_2O)_2Ni]$  et **(III)**- $[(C_{17}H_{13}N_2O)_3Co]$ , a été menée et nous avons relevé les points suivants:

### ▪ Spectre UV-Visible

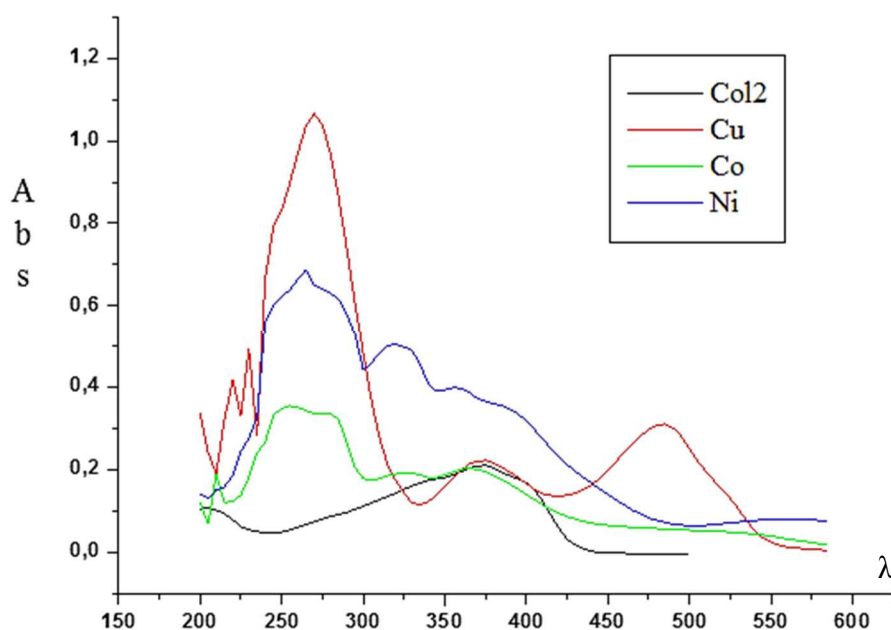
Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 240 à 750 nm).

Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à une levée de dégénérescence des orbitales d. En général, ces complexes sont colorés. Par exemple, en solutions les complexes de cuivre(II)  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  sont bleus.

Les absorptions dans le visible sont le plus souvent dues à une transition d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide, on parle de transition d-d.

Les différences d'énergie entre les orbitales d qui interviennent dans ces transitions d-d, dépendent du métal, de son degré d'oxydation, de la géométrie de coordination et de la nature du ligand. On peut distinguer que les bandes d'absorption dans les spectres des complexes organométalliques sont plus intenses dans la gamme de 220-370 nm due à une transition de transfert de charge intra-ligand que celles du ligand et ça peut confirmer l'intensité de la couleur des complexes par rapport aux ligands.

On peut ainsi conclure que les spectres UV-Vis fournissent peu d'information sur la structure des complexes.



**Figure II.12 :** Spectre UV-Vis du Col 1 et ses trois complexes de : Cu (II), Ni (II), Co (III).

- Les trois composés cristallisent dans le même groupe d'espace P21/c du système monoclinique mais avec des structures différentes. (Voir tableau II.9).

**Tableau II.9 :** Etude comparative

La formule chimique	(I) [C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cu]	(II) [C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Ni]	(III) [C <sub>51</sub> H <sub>39</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> Co]
Données cristallographiques	a = 12.9153(5) Å b = 14.8982(6) Å c = 15.1096(6) Å β = 114.412(2)° V = 2647.39(18) Å <sup>3</sup> P 2 <sub>1</sub> /c Monoclinique Z = 4 R = 0.029 R <sub>w</sub> = 0.083 GOF=1.01	a = 7.2275(15) Å b = 16.707(4) Å c = 23.865(5) Å β = 106.299(10)° V = 2765.9(11) Å <sup>3</sup> P 2 <sub>1</sub> /c Monoclinique Z = 4 R = 0.075 R <sub>w</sub> = 0.159 GOF=1.01	a = 16.986 (5) Å b = 10.988 (5) Å c = 21.191 (5) Å β = 92.654(5)° V = 3951(2) Å <sup>3</sup> P 2 <sub>1</sub> /c Monoclinique Z = 4 R = 0.036 R <sub>w</sub> = 0.081 GOF=1.02
Nombre de coordinence	NC = 5	NC = 4	NC = 6
La géométrie	Pyramide à base carrée	Plan carrée	Octaèdre quasi-régulier
Mode de coordination	Bidentate chélate ML <sub>3</sub> X <sub>2</sub>	Bidentate chélate ML <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	Bidentate chélate ML <sub>3</sub> X <sub>3</sub>
α° (angle entre plan)	47.82	55.15	78.01

- Le composé (I) présent en tant que complexe dinucléaire à pont d'oxygène alors que les composés (II), et (III) présente des complexes mononucléaire, avec des structures moléculaires discrètes.

- On peut constater que la valeur de l'angle α° entre les deux systèmes conjugués

celui de naphthol et le cycle benzoïque différent dans les trois complexes du : Cu(II), Ni(II), Co(III), ceci est dû à l'encombrement stérique entre ces deux cycles aromatiques engendré par l'introduction du métal.

➤ La valeur de  $\alpha^\circ$  (angle entre plan) varie selon l'influence stérique du métal utilisé pour la complexation, elle est plus élevée dans le complexe du Cobalt par rapport aux complexes du Cuivre et Nickel.

➤ L'étude des liaisons hydrogène a montré que les deux structures : (I) et (III) présentent le même type de liaisons hydrogène moyennes et faibles à savoir : C-H...O, et C-H...N, intra et intermoléculaire pour le complexe (I) et intramoléculaire pour le complexe (III). On note également que le complexe (II) présente une interaction intramoléculaire de type C-H...N.

➤ La cohésion de l'édifice cristallin dans les trois composés est assurée par un réseau tridimensionnel de liaison hydrogène faibles de type C-H... $\pi$ , le complexe (I) et renforcé par des faibles liaisons hydrogènes type C-H...O et C-H...N.

➤ les deux structures : (I) et (III) présentent des interactions électrostatiques  $\pi$ - $\pi$  déférentes. On note également l'absence de cette interaction dans le complexe (II).

## II.6. Conclusion :

Dans cette deuxième partie nous avons décrit la synthèse par voie aqueuse de nouveau composé de coordination à base de Cobalt(III) avec le ligand azoïque « 1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol ». Tris[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol] Cobalt(III).

Le composé Tris[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol] Cobalt(III) dont la structure est détaillée dans cette partie a été obtenu sous forme de monocristaux noir avec comme formule chimique  $(C_{17}H_{13}N_2O)_3 Co(III)$ , présente une structure mononucléaire discrète, cristallise aussi dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique mais avec une structure différente.

L'atome Co(III) est situé sur une position générale et possède la géométrie d'un octaèdre quasi-régulier de type  $[CoO_3N_3]$ , avec une sphère de coordination formée par trois atomes d'azote et trois atomes d'oxygène de trois ligands azoïques chélates bidentés, sous forme d'isomère méridional (*mer*) dans lequel les deux des trois atomes identiques (O1, O2, O3 ou N1, N3, N5) sont en configuration *trans*. Les distances Co-X (X = N, O) varient entre 1.877 (2) et 1.973 (2) Å.

La structure du complexe est maintenue par des faibles liaisons hydrogène de type C-H...N et C-H...O renforcée par des liaisons C-H... $\pi$ , formant des chaînes le long de l'axe  $\vec{c}$ , qui se développe périodiquement le long de l'axe  $\vec{b}$ , l'ensemble est maintenu par des interactions  $\pi$ - $\pi$ .

## Références

- [1]. Bruker APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. (2006).
- [2]. Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* 45, 849–854. (2012).
- [3]. A. Altomare, M.C. Burla, *et al. J. Appl. Cryst.* 32, 115. (1999).
- [4]. G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany. (1997).
- [5]. R.H. Blessing, *Acta Crystallogr. A* 51 33–38. (1995).
- [6]. Brandenburg, K.. *DIAMOND. Version 2.1C*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. (2006)
- [7]. CCDC. Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England. (2002).
- [8]. R. MILCENT. *Stéréochimie, entités réactives et réactions*. EDP Sciences. (2007).
- [9]. Park, J., Lang, K., Abboud, K. A. & Hong, S. J. *Am. Chem. Soc.* 130, 16484–16485. (2008).
- [10]. Huang, Q. P., Zhang, S. H., Guo, J. J., Feng, C. & Tang, F. S. *Acta Cryst.* E67, m1611. (2011).
- [11]. Huang, Q. P., Guo, J. J., Zhang, Y. D. & Zhang, S. H. *Acta Cryst.* E68, m1047. (2012).
- [12]. Q-P. Huang, C-L. Zhang, R-X. Zhao, L. Yang and X-F. Jiang. *Acta Cryst.* E69, m601. (2013).
- [13]. Q. P. Huang, J. J. Guo, Y. D. Zhang and S. H. Zhang. *Acta Cryst.* E68, m1047. (2012).
- [14]. Galezowski, W., Kuta, J. & Kozłowski, P. M. *J. Phys. Chem. B*, 112, 3177–3183. (2008).
- [15]. C.T. Grainger And J.F. McConnel. *Acta Cryst.* B25. (1969).
- [16] Greig Chisholm, Alan R. Kennedy, Sharon Wilson and Simon J. Teat, *Acta Cryst.* B56, 1046–1053. (2000).
- [17]. A. George, Jeffrey, *An introduction to hydrogen bond*. Oxford University Press, Inc. (1997).
- [18]. A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* 36, 7, (2003).
- [19]. Hunter, C. A., Sanders J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 5525. 1990



# **CHAPITRE IV**

## **Synthèse et caractérisation de deux complexes azoïques à base du Cuivre (II)**

- **IV- Bis[(E)-1-(2-chlorophénylazo) -2-naphtolate] cuivre(II)**
- **V- Bis[(E)-1-(2.4-diméthylphénylazo)-2-naphtolate]  
cuivre(II)**

# **PARTIE.1**

## **Synthèse et caractérisation du complexe azoïque Col3 à base du Cuivre (II)**

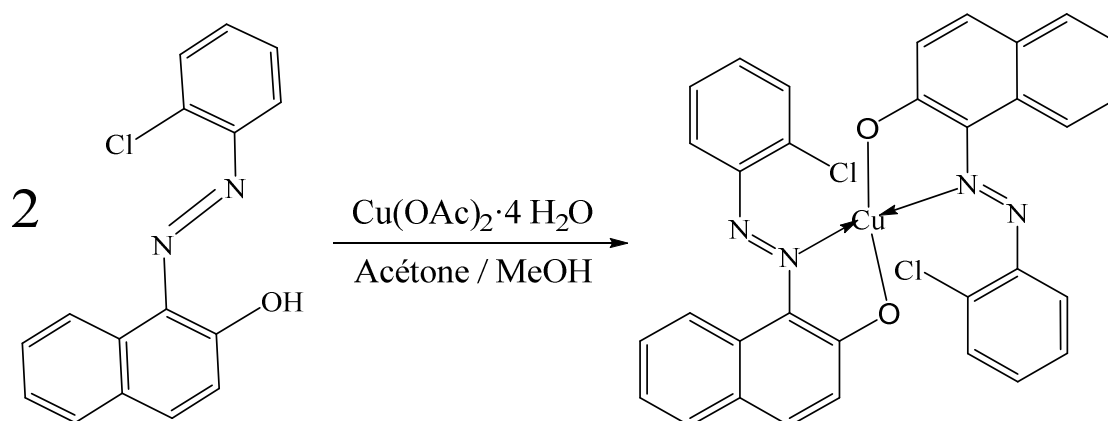
- **IV- Bis[(E)-1-(2-chlorophénylazo) -2-naphtolate] cuivre(II)**

## Partie I : Complexe (IV) de Col3 « 1-(2-chlorophénylazo)-2-naphtol » à base de Cuivre (II)

### I.1. Partie expérimentale :

Les monocristaux du composé (IV) Bis[(E)-1-(2-chlorophénylazo) -2-naphtolate] cuivre(II) ont été obtenus par évaporation lente de la solution qui contient le mélange réactionnel dissout dans un mélange de solvant (Acétone/ MeOH) en suivant le mode de préparation précédente ; Il s'agit de préparer d'une part une solution contenant 0.002 mol du ligand azoïque « 1-(2-chlorophénylazo)-2-naphtol », que l'on porte sous agitation. La deuxième solution alcoolique contient 0.001 mol de  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans 6 ml Méthanol. Les deux solutions sont mélangées est maitre sous agitation modérée à température ambiante pendant 1h.

Le schéma réactionnel pour les différentes étapes de la synthèse du notre complexe est représenté ci-après :



**Schéma 1** : Le mode opératoire de complexe IV.

La cristallisation du composé (IV)  $[(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OCl})_2\text{Cu}]$  a été faite par évaporation à l'air libre et à température ambiante. Le bucher a été soigneusement couverts par du *parafilm* afin d'obtenir une bonne qualité de cristaux de couleur noir et sous forme des blocs adéquats pour une analyse structurale par diffraction des rayon X.

### I.2. Propriétés physiques et analyse élémentaire de complexe :

Le complexe formé à partir de ligand azoïque Col3 et le cuivre acétate  $\text{Cu}(\text{OAc})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ; présentent toujours une couleur noir foncé.

Ce composé est insolubles dans l'eau et les solvants apolaires (Pentane, Cyclohexane...) à l'exception du chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ). Et solubles dans les solvants polaires aprotiques tels que

(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF...). Le complexe est un solide très stable, ce qui suggère que leur température de fusion est relativement élevée.

Analyse élémentaire de complexe a été réaliser au *Laboratoire de Chimie et Systémique Organométallique [LCSOM] ; Institut de Chimie. Université de Strasbourg. France. Sous la direction de Mr Jean-Pierre Djukic.*

Les résultats sont regroupés dans le tableau I.1

**Tableau I.1:** Propriétés physiques et analyse élémentaire de complexe IV

Complexe	M (g/mol)	Couleur	Point de fusion (°C)	R(%)	Analyse élémentaire C, N, H expérimentale (cal) (%)		
					C	N	H
IV .C <sub>32</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cu	626.97	Noir	245	46	61.43	8.75	3.26
					61.30	8.94	3.22

R : Rendement de la réaction en (%)

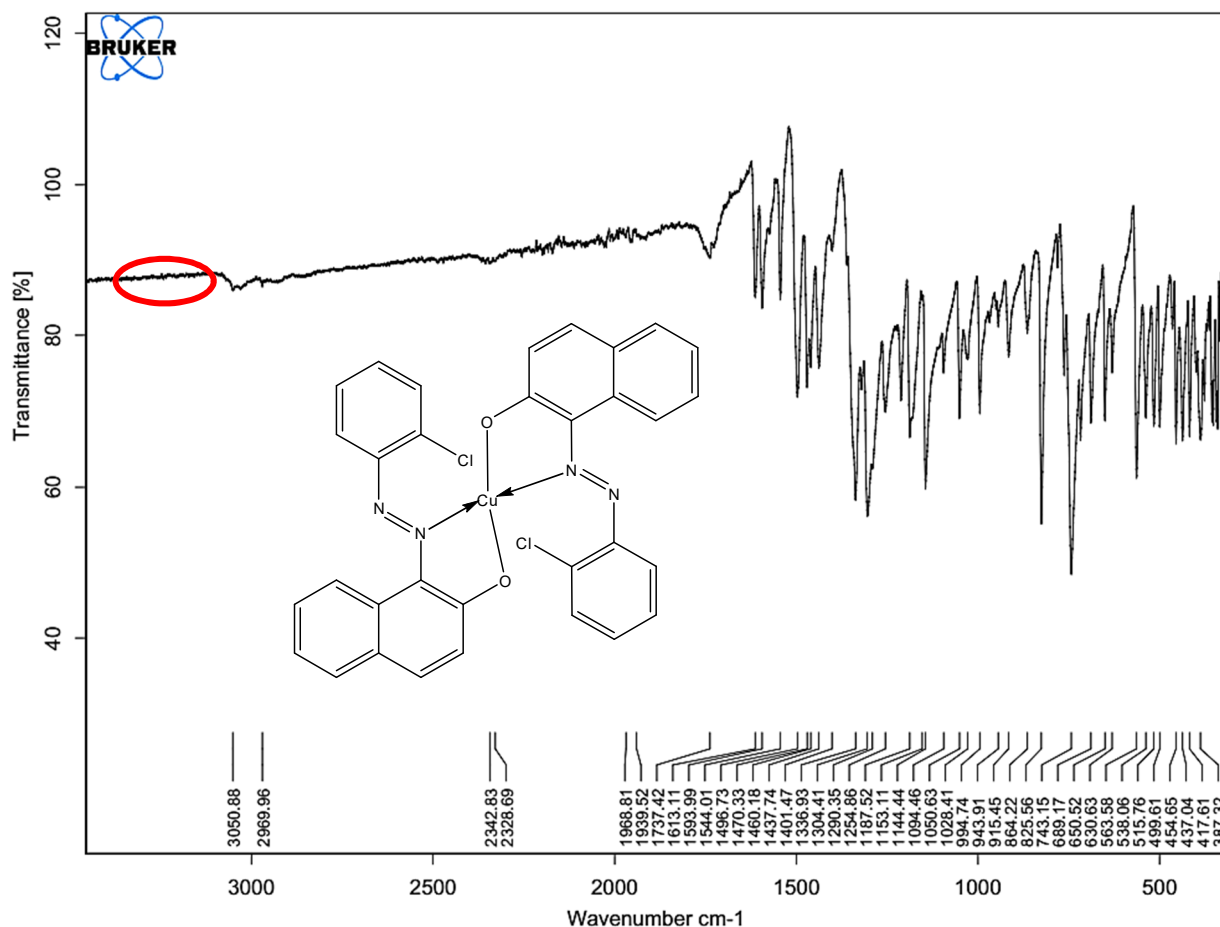
### I.3. Caractérisation des complexes :

#### I.3.1. Spectrophotométrie infrarouge :

La mesure par spectroscopie infrarouge de complexe a été réalisée à l'aide du spectromètre **FT-IR compact Bruker (ATR et transmission)** dans la gamme de fréquences de 350 cm<sup>-1</sup> à 4000 cm<sup>-1</sup> à température ambiante.

Après l'enregistrement et le traitement des données, le spectre de composé a révélé Une bande de vibration autour de **743.15** cm<sup>-1</sup> de groupe (C-Cl) , une bande de vibration située à **1336** cm<sup>-1</sup> qui est attribuée à la fonction N=N , une absorption autour de **1144** cm<sup>-1</sup> est due au vibration de la liaison C-N, une bande située vers **1187** cm<sup>-1</sup> est attribuée au mode de vibration de la liaison C-O (aromatique). Les bandes vers **1460** cm<sup>-1</sup> et **3050** cm<sup>-1</sup> indiquent la présence de la fonction C=C et C-H (aromatique); le spectre présente, à **563** cm<sup>-1</sup> et **454** cm<sup>-1</sup>, des nouvelles bandes par rapport au ligand qu'on les a attribuées aux vibrations **Cu-O** et **Cu-N** respectivement.

L'absence de la bande intense observée vers **3200** cm<sup>-1</sup> dans le ligand caractéristique de la vibration de la fonction alcool (O-H) nous indique la coordination du ligand par l'atome du cuivre.



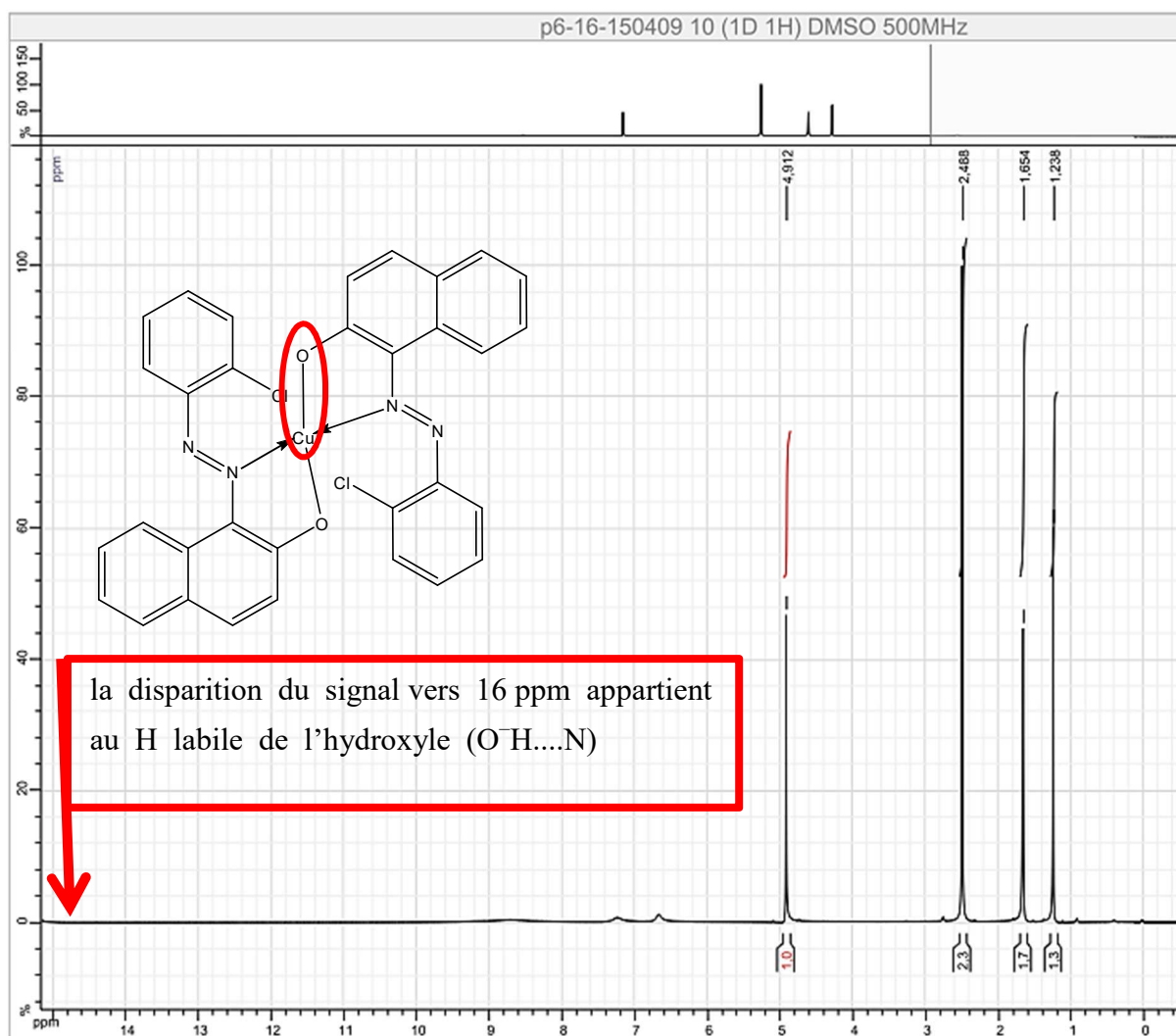
**Figure I.1:** Le spectre IR du composé Bis[(E)-1-(2-chlorophénylazo) -2-naphtolate] cuivre(II)

### I.3.2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-1H) :

Afin de déterminer la structure chimique du présent échantillon une étude préliminaire de caractérisation par RMN du proton a été effectuée sur un spectrophotomètre de RMN type Brücker à haut champs 500 MHz. Dans la (figure 2), le spectre RMN du proton présente les déplacements chimiques des différents hydrogène appartenant à la partie organique du composé étudié.

L'échantillon étant bien soluble dans le DMSO d'où son pic de référence est à **2.48** ppm.

Les protons C-H aromatique donnent un multiplet apparaît autour de **6** et **8** ppm. On peut noter surtout la disparition du signal vers **16** ppm appartient au H labile de l'hydroxyle (O-H...N) de ligand confirme la formation de la coordination Cu-O.



**Figure I.2** : Spectre RMN 1H de proton du composé Bis[(E)-1-(2-chlorophénylazo)-2-naphtolate] cuivre(II)

## I.4. Etude cristallographique :

### I.4.1. Enregistrement des intensités :

Les intensités des réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles à détecteur bidimensionnel CCD Bruker Kappa APEXII<sup>III</sup>.

On utilise la radiation monochromatique  $K\alpha$  de molybdène ( $\text{MoK}\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$ ), à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS) de l'université frères Mentouri Constantine, sous la direction de monsieur Hocine MERAZIG.

La mesure par diffraction des rayons X de ce complexe (I) a été effectuée à basse température 273 K.

La collection des données a été menée sur un cristal de couleur noir et de dimension  $(0.01 \times 0.01 \times 0.01)$  mm<sup>3</sup>. Seules les réflexions où la relation  $I/\sigma(I) \geq 2$  est vérifiée ont été retenues pour le calcul de structure.

#### I.4.2. Résolution de la structure :

La structure de complexe (IV) cristallise dans le système monoclinique. La structure a été résolue initialement dans le groupe d'espace P21/n, puis dans le groupe d'espace P21/c (N° 14). Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblés dans le tableau I.2. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropiques et anisotropiques, les distances et les angles de liaisons sont consignés en (Annexe II).

Les méthodes directes au moyen du programme SIR 97<sup>[2]</sup> et les cartes de Fourier Différence ont permis de localiser l'unité asymétrique qui correspond à la moitié du complexe métallique final,  $[(C_{16}H_{10}N_2OCl)_2Cu]$ . Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique ont été placés par calcul géométrique en imposant la distance et l'agitation thermique isotrope en fonction de l'atome de carbone : C-H = 0.93 Å, tel que  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ . L'affinement final de la structure par le programme SHLEXL 97<sup>[3]</sup>, a conduit aux facteurs de fiabilité non pondéré R= 3.29% et pondéré  $R_w=7.47\%$  avec une estimée de la variance de 1.05. A ce stade de l'affinement, une Fourier différence révèle un pic de  $\Delta\rho_{max}=0.457e\text{\AA}^{-3}$ .

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3<sup>[4]</sup>, Diamond<sup>[5]</sup>, et Mercury<sup>[6]</sup>.

Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement du composé  $[(C_{16}H_{10}N_2OCl)_2Cu]$

**Tableau I.2 :** Données Cristallographiques du composé  $(C_{32}H_{20}N_4O_2Cl_2)Cu^{II}$

Données cristallographiques	
Formule chimique	C <sub>32</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cu
Masse molaire (g/mole)	626.97
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace, N°	P 2 <sub>1</sub> /c, 14
a (Å)	10.2218(4)
b (Å)	7.8348(3)
c (Å)	17.5678(6)

$\beta$ (°)	111.941(2)
$V(\text{\AA}^3)$	1305.03(9)
$Z$	2
dcal (g/cm <sup>3</sup> )	1.595
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	1.082
F(000)	638
<b>Conditions d'enregistrement</b>	
Radiation	MoK $\alpha$
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Température (K)	273
Dimensions du monocristal (mm <sup>3</sup> )	0.05 x 0.1 x 0.2
Forme	bloc
Couleur	Noir
Diffractomètre	Bruker APEXII CCD
Mode de balayage	$\omega$ -2 $\theta$
Limites de $\theta$ (°)	2.62--25.1
Limites h, k, l	-11 $\rightarrow$ 12 , -9 $\rightarrow$ 9 , -20 $\rightarrow$ 20
réflexions mesurées	7327
réflexions indépendantes	2299
réflexions $I > 2\sigma(I)$	1979
$R_{\text{int}}$	0.030
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.966 ; 0.990
<b>Affinement: Affinement en F<sup>2</sup></b>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ (%)	3.4
$wR(F^2)$ (%)	8.2
GOF	1.04
Nombre de paramètre	187
$(\Delta/\sigma)$ max	0.001
$\Delta\rho_{\text{max}}$	0.457
$\Delta\rho_{\text{min}}$	-0.255

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0406P)^2 + 0.9147P]$$

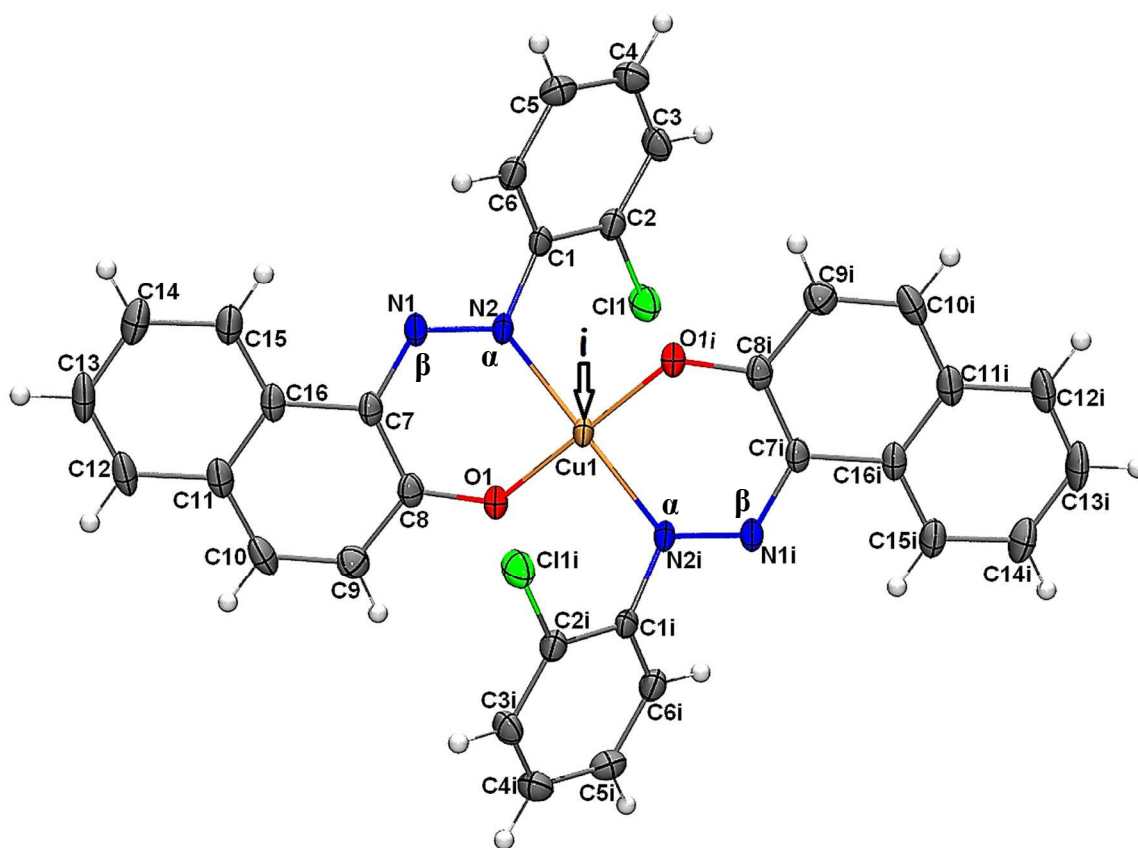
$$\text{avec } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$



### I.4.3. Description de la structure :

Le complexe (IV) Bis[(E)-1-(2-chlorophénylazo) -2-naphtolate] cuivre(II) cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique. Ce composé présent en tant que complexe mononucléaire avec des structures moléculaires discrètes, dont l'unité asymétrique est représentée sur la figure I.3. Chaque atome de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  est tétracoordiné : deux atomes d'azotes en  $\alpha, \alpha$  du noyaux benzéniques et deux atomes d'oxygène, on constate le maintien de la configuration E des ligands par rapport au pont  $-\text{N}=\text{N}-$ , formant ainsi une géométrie plan carrée.

Le cuivre est localisé sur un centre d'inversion, il est coordonné à deux ligands azoïques bidentates en configuration *trans*<sup>17</sup> par les atomes (O1, N2) et (O1*i*, N2*i*).

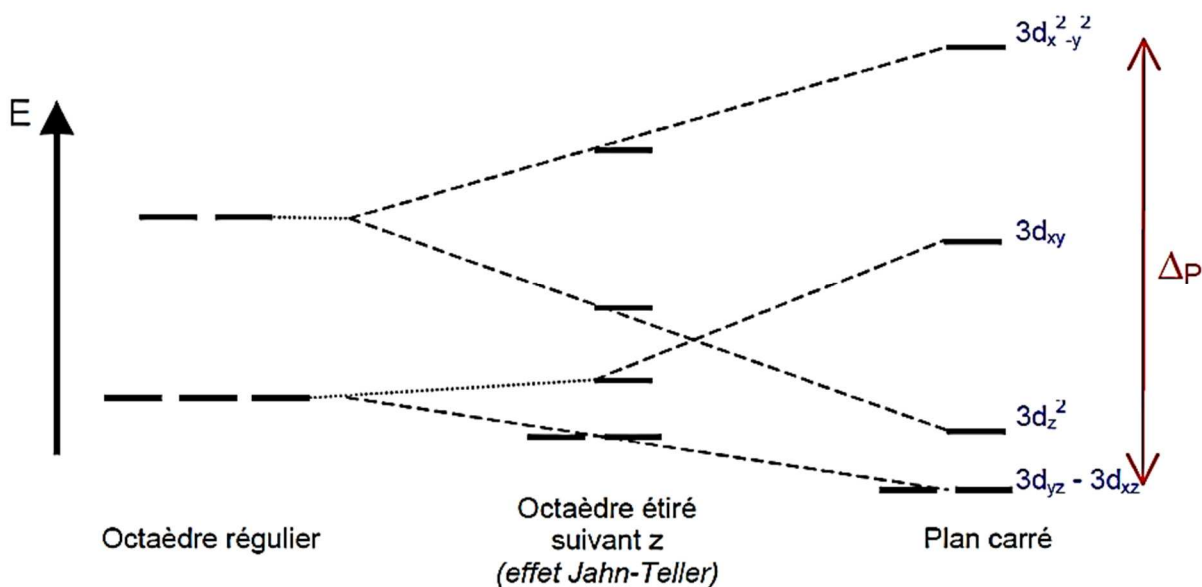


**Figure I.3.** Représentation Ortep du  $(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OCl})_2\text{Cu}^{\text{II}}$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique.

Code de symétrie : *i* (-x, -y, 1-z)

La configuration plan-carré est rencontrée essentiellement pour les éléments d8 ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ). Elle est obtenue à partir d'un complexe octaédrique en éloignant à l'infini les ligands placés selon l'axe Oz. Dans ces conditions, les orbitales dirigées suivant x et y se trouvent déstabilisées alors que les orbitales présentant une orientation selon z se trouvent stabilisées.

Le passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré passe par la déformation de l'octaèdre (**effet Jahn-Teller** : rencontré pour les ions  $d^9$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et  $d^4$  ( $\text{Cr}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{3+}$ )) et provoque une nouvelle levée de dégénérescence des orbitales d, conduisant à quatre niveaux d'énergie, comme le montre le schéma ci-dessous<sup>[8]</sup>.



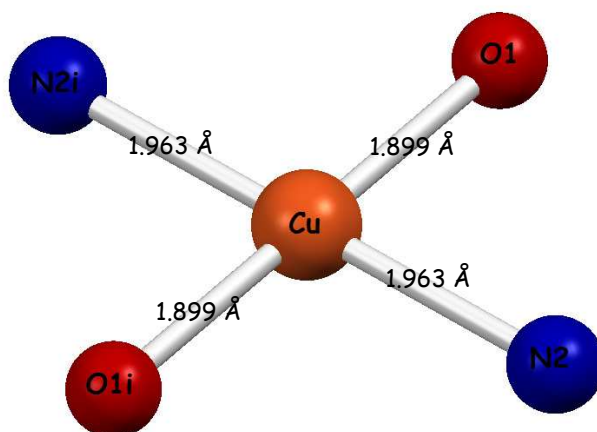
**Schéma I.2 :** Le passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré

#### I.4.4. Environnement de l'atome de Cuivre :

L'atome de cuivre se trouve sur le centre d'inversion du groupe d'espace  $P 2_1/c$  entouré par un atome d'azote et un atome d'oxygène en position générale et deux autres engendrés par la symétrie formant un plan carré, avec des distances et angles de liaisons (tableau I.3) comparables à ceux de quelques composés relevés dans la littérature<sup>[9-13]</sup>.

**Tableau I.3 :** Principaux liaisons (Å) et angles (°) autour du Cuivre dans le complexe IV.

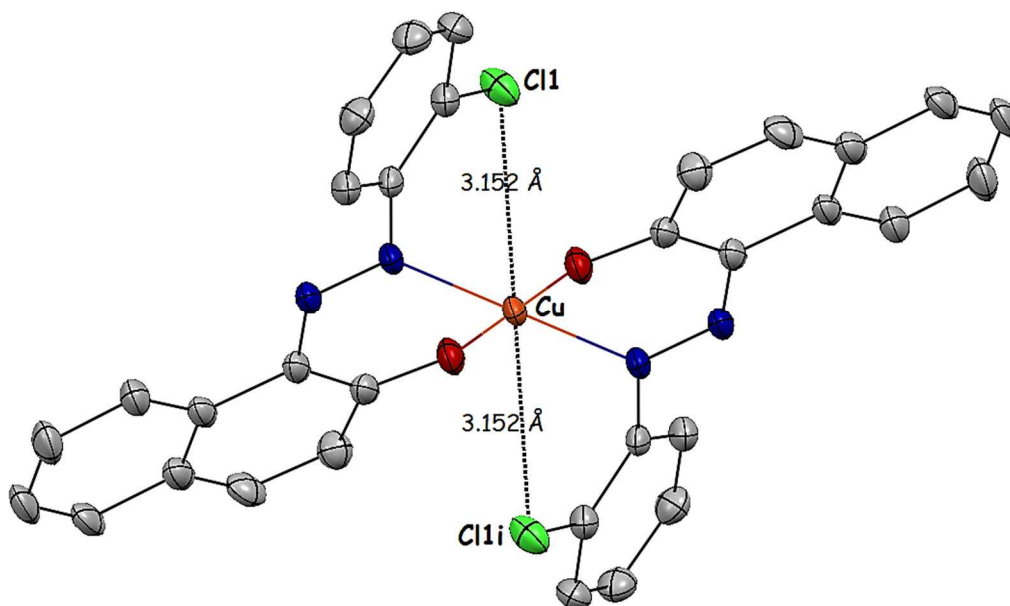
Liaison (Å)		Angles (°)	
Cu — O1	1.8990(17)	O1 — Cu — O1i	180
Cu — N2	1.9634(19)	N2 — Cu — N2i	180
		O1 — Cu — N2	87.42(8)
		N2 — Cu — O1i	92.58(8)



**Figure I.4.** Géométrie plan carré

(i) :  $-x, -y, 1-z$

Un examen plus fin de l'environnement des cations métalliques révèle une interaction intramoléculaire à travers les atomes de chlore. Ainsi, les cations Cu(II) de chaque monomère se trouvent liés à des atomes de chlore appartenant aux ligands azoïques (Cu--Cl1: 3,152(7)Å) ; ceci confère au cation métallique une géométrie octaédrique déformée, Cette distorsion est due à l'effet Jahn-Teller souvent observée dans des complexes à base de cuivre(II) (figure I.5).

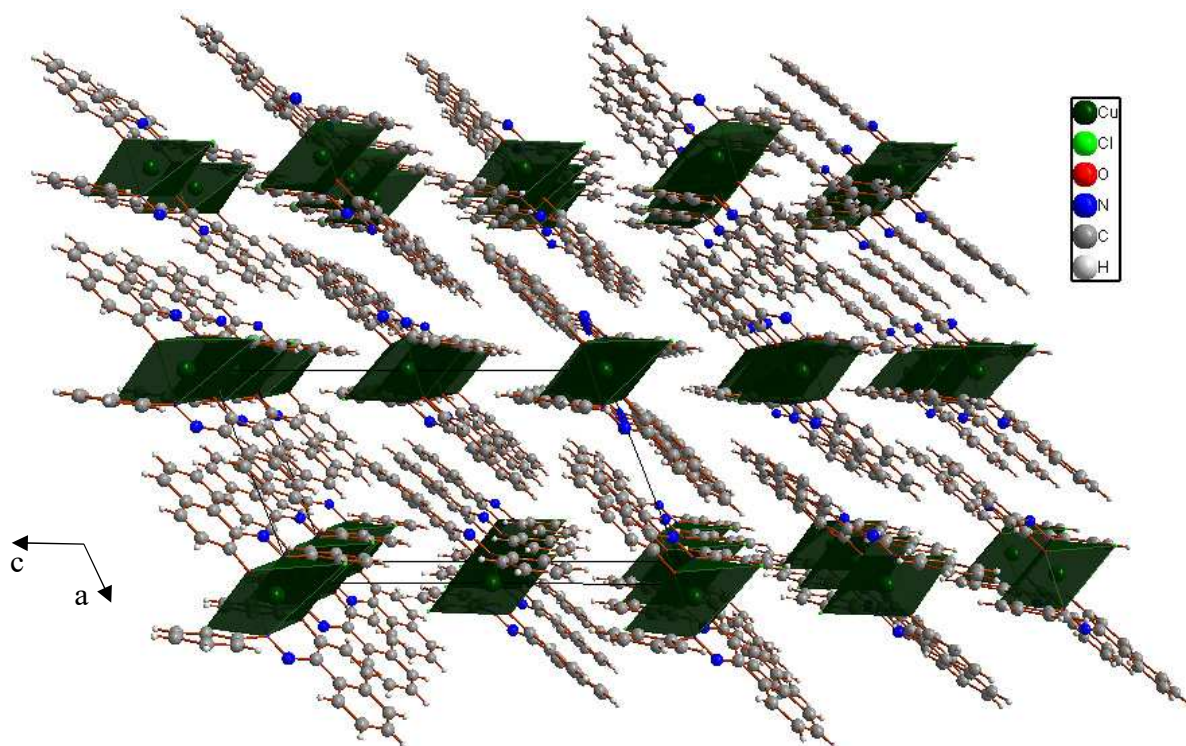


**Figure I.5 :** L'environnement octaédrique de Cuivre

(i) :  $-x, -y, 1-z$

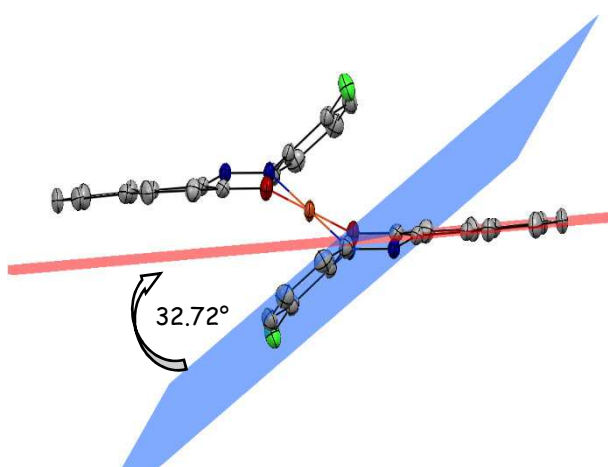
Les octaèdres  $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$  occupent les milieux des arêtes de la maille, ils se développent sous forme de couches parallèlement au plan (ac) le long de l'axe  $\vec{b}$  (figure I.6).

La distance entre ces couches est de l'ordre du paramètre de la maille b.

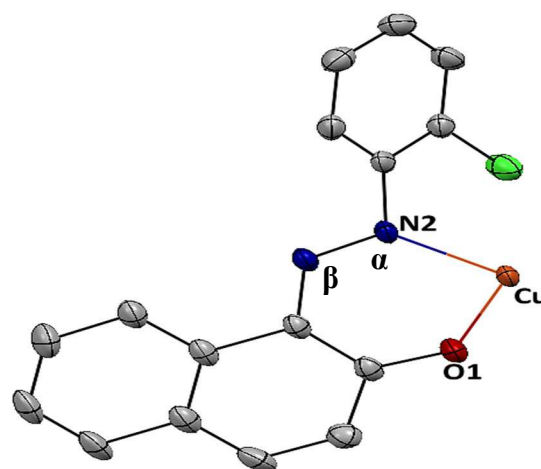


**Figure I.6** : Vue en perspective des couches des octaédres

La représentation en perspective de la molécule montre une déformation par rapport au plan moléculaire du ligand; L'angle dièdre entre le système du naphthol et le noyau benzénique est de  $32.72^\circ$ <sup>[14-15]</sup>. Cette déviation peut être expliquée par l'encombrement stérique entre ces cycles aromatiques engendré par le métal d'une part et de la chélation entre chaque ligand et l'atome du Cuivre, donnant ainsi au ligand le mode de coordination « bidentate chélate » d'autre part ( figures I.6 + I.7).



**Figure I.6** : L'écart entre les cycles du ligand



**Figure I.7** : Mode de coordination « bidentate chélate »

### I.4.5. Etude des interactions intermoléculaires ( $\pi$ - $\pi$ et liaisons hydrogène) :

Le réseau tridimensionnel de la structure est assuré par des interactions intermoléculaires, faibles représentées par des interactions  $\pi$ - $\pi$ , et faibles aussi de type liaisons hydrogène.

#### I.4.5.1. Etude des liaisons hydrogène :

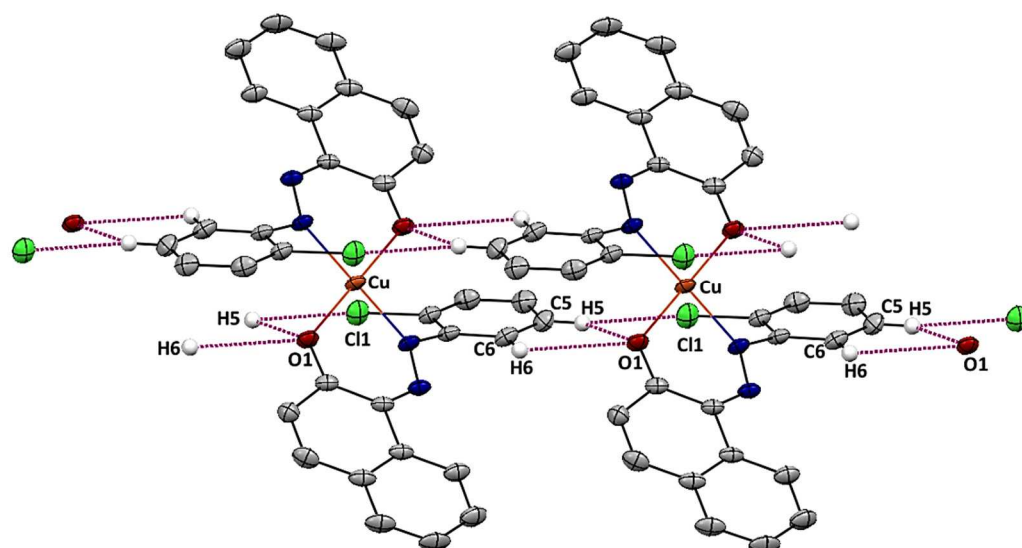
Les liaisons hydrogène dans ce complexe ont été analysées à l'aide du programme PLATON.<sup>[16]</sup>

La connexion entre les molécules dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaire faible<sup>[17]</sup> de type C-H...Cl et C-H...O. L'ensemble des liaisons est reporté dans le tableau I.4.

**Tableau I.4** : Les liaisons hydrogène dans le complexe (IV)

D — H...A	D — H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D — H...A (°)
C5 H5 Cl1 <sup>(i)</sup>	0.930	2.942	3.682(4)	137.51
C5 H5 O1 <sup>(i)</sup>	0.930	2.625	3.303(3)	130.10
C6 H6 O1 <sup>(ii)</sup>	0.930	2.860	3.418(3)	119.75

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

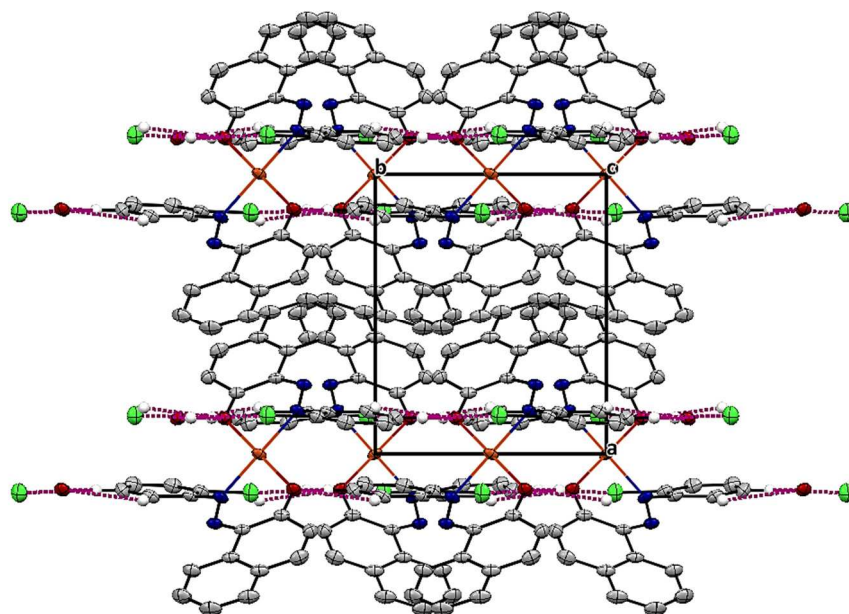


**Figure I.8** : Liaisons hydrogène du composé [(C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OCl)<sub>2</sub>Cu<sup>II</sup>]

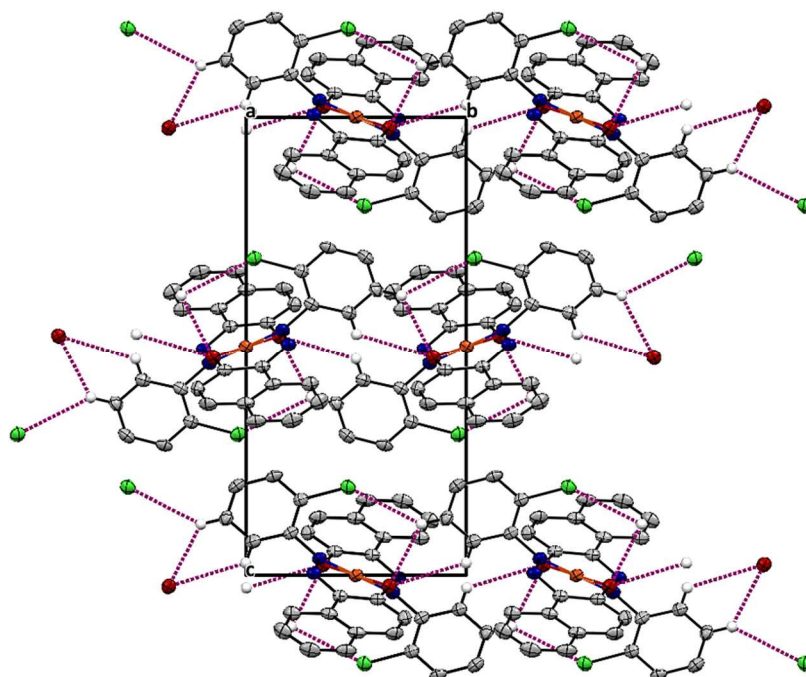
Les figures I.8a et I.8b illustrent le développement des liaisons hydrogène dans le réseau formant des chaînes linéaires suivant les plans (ab) et (bc) le long de l'axe  $\vec{b}$ .



Ces chaînes se répètent périodiquement le long de l'axe  $\vec{a}$ , forment de couches parallèles. On constate que chaque entité isolée de  $[(C_{16}H_{10}OClN_2)_2Cu]$  est connectée à une autre adjacente via ces liaisons hydrogènes, en renforçant ainsi l'enchaînement des couches bidimensionnelles.



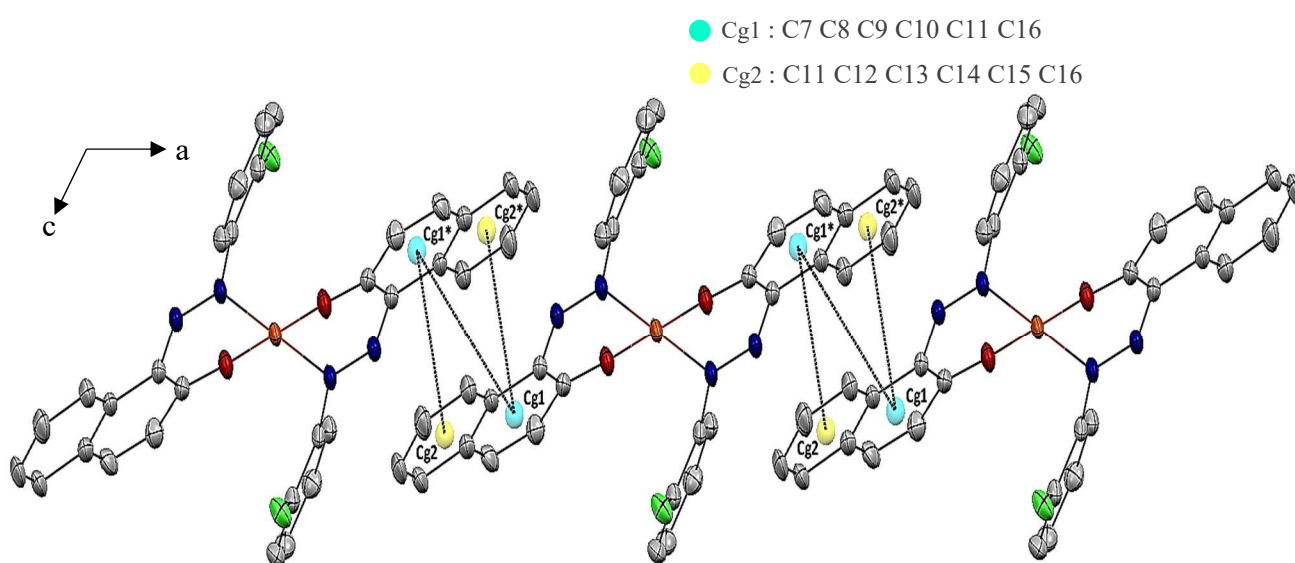
**Figure I.8a** Vue de l'enchaînement de liaison hydrogène dans le composé selon l'axe  $c$  (représentée par un trait mauve)



**Figure I.8b** Vue de l'enchaînement de liaison hydrogène dans le composé selon l'axe  $a$  (représentée par un trait mauve)

### I.4.5.2. Etude des Interactions $\pi$ - $\pi$ :

Dans le complexe (IV)  $[(C_{16}H_{10}N_2OCl)_2Cu]$ , on a noté la présence des interactions électrostatiques  $\pi$ - $\pi$ , qui sont observées avec les cycles de naphthol dont les centres de gravité, Cg1, Cg2 représentant les centres des cycles (C7, C8, C9, C10, C11, C16) et (C11, C12, C13, C14, C15, C16) respectivement ; Cette interaction est du type chevauchement parallèle décalé<sup>[18]</sup> (Figure I.9), avec des distances Cg1 – Cg1\* de 3.906 (15) Å, et Cg1 – Cg2\* de 3.654 (14) Å.



**Figure I.9 :** Représentation de l'interaction  $\pi$ - $\pi$  dans le complexe (IV)

(\*) :  $-1-x, -y, 1-z$

Ces interactions assurent la cohésion entre les chaînes le long de l'axe  $\vec{a}$  formant des couches qui se développent périodiquement le long de l'axe  $b$ , en renforçant la stabilité de réseau tridimensionnel de la structure.

## I.5. Conclusion :

Dans cette partie nous avons décrit la synthèse par voie aqueuse de nouveau composé de coordination à base de Cuivre(II) avec le ligand azoïque « 1-(2-chlorophénylazo)-2-naphtol ». Bis[(E)-1-(2-chlorophénylazo) -2-naphtolate] cuivre(II).

Le composé Bis[(E)-1-(2-chlorophénylazo) -2-naphtolate] cuivre(II) dont la structure est détaillée dans cette partie a été obtenu sous forme de monocristaux noir avec comme formule

chimique  $[(C_{16}H_{10}N_2OCl)_2Cu^{(II)}]$ , présente une structure mononucléaire discrète, cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique.

L'atome Cu(II) est situé sur un centre d'inversion et possède une géométrie pseudo-plane carrée de type  $[CuO_2N_2]$  due à l'effet Jahn-Teller, généré à partir de deux ligands azoïques chélates bidentés, en configuration *trans*.

L'édifice cristallin dans le complexe est principalement basé sur des faibles liaisons hydrogène du type C—H...O ; et C—H...Cl intermoléculaire ; le complexe est renforcé par des interactions  $\pi$ - $\pi$ , la simplification de ces interactions dans le réseau tridimensionnel donne des couches infinies se propageant le long de l'axe b.



## Références

- [1]. Bruker APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. (2006).
- [2]. A. Altomare, M.C. Burla, *et al.* *J. Appl. Cryst.* 32, 115. (1999).
- [3]. G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany. (1997).
- [4]. Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* 45, 849–854. (2012).
- [5]. Brandenburg, K. *DIAMOND, Version 2.1C*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. (2006).
- [6]. CCDC. Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England. (2002).
- [7]. R. MILCENT. *Stéréochimie, entités réactives et réactions*. EDP Sciences. (2007).
- [8]. Albright, Burdett & Whangbo, Éd Wiley. *Orbital interaction in chemistry*. (541.2 ALBR). (2011).
- [9]. M. A. Benaouida, A. Benosmane, H. Bouguerria, S. E. Bouaoud and H. Merazig. *Acta Cryst.* E69, m405. (2013).
- [10]. J.-J. Nie, J.-H. Li et D.-J. Xu. *Acta Cryst.* E66, m387–m388. (2010).
- [11]. W.-J. Tai, C.-H. Li, C.-Y. Li et B.-T. Ko. *Acta Cryst.* E66, m1315. (2010).
- [12]. J.A.J.Jarvis. *Acta Crystallogr.*, 14,961. (1961).
- [13]. S. Chetioui, D. A. Rouag, J.P. Djukic, C. G. Bochet, R. Touzani, C. Bailly, A. Crochet et K. M. Fromm. *Acta Cryst.* E72, 1093-1098. (2016).
- [14]. C.T.Grainger And J.F.Mcconnel. *Acta Cryst.* B25. (1969).
- [15] G. Chisholm, A. R.Kennedy, S. Wilson and S. J. Teat, *Acta Cryst.* B56, 1046±1053. (2000).
- [16]. A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* 36, 7, (2003).
- [17]. A.George,Jeffrey, *An introduction to hydrogen bond*. Oxford University Press,Inc. (1997).
- [18]. Hunter, C. A., Sanders J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 5525. 1990

## **PARTIE.2**

### **Synthèse et caractérisation de complexe azoïques Col4 à base du Cuivre (II)**

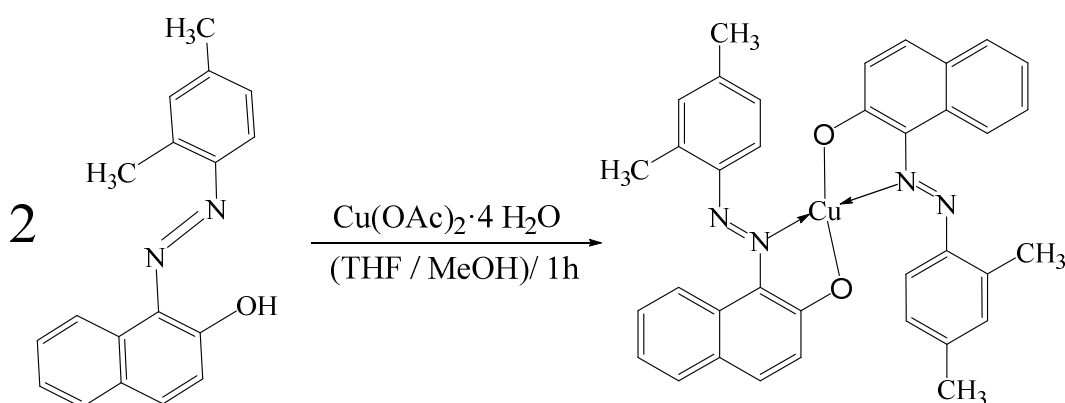
- **V- Bis[(E)-1-(2.4-diméthylphénylazo)-2-naphtolate] cuivre(II)**

## Partie II : Complexe (V) « (E)-1-(2.4-diméthylphénylazo)-2-naphtol » Col4 à base de Cuivre (II)

### II.1 Partie expérimentale :

Les monocristaux du composé (V) Bis[(E)-1-(2.4-diméthylphénylazo)-2-naphtolate] cuivre(II) ont été obtenus par évaporation lente de la solution qui contient le mélange réactionnel dissout dans un mélange de solvant (THF/ MeOH) en suivant le mode de préparation précédente ; Il s'agit de préparer d'une part une solution contenant 0.002 mol du ligand azoïque « 1-(2.4-diméthylphénylazo)-2-naphtol », que l'on porte sous agitation. La deuxième solution alcoolique contient 0.001 mol de  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans 6 ml Méthanol. Les deux solutions sont mélangées et maintenues sous agitation modérée à température ambiante pendant 1h.

Le schéma réactionnel pour les différentes étapes de la synthèse de notre complexe est représenté ci-après :



**Schéma II.1** : Le mode opératoire de complexe V.

La cristallisation du composé (V)  $[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O})_2\text{Cu}]$  a été faite par évaporation à l'air libre et à température ambiante. Le bucher a été soigneusement couverts par du *parafilm* afin d'obtenir une bonne qualité de cristaux de couleur noir et sous forme des blocs adéquats pour une analyse structurale par diffraction des rayons X.

### II.2. Propriétés physiques et analyse élémentaire de complexe :

Le complexe formé à partir de ligand azoïque Col4 et le cuivre acétate  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ; présentent toujours une couleur noir foncé.

Ce composé est insoluble dans l'eau et les solvants apolaires (Pentane, Cyclohexane...) à l'exception du chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ). Et soluble dans les solvants polaires aprotiques tels que ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF...). Le complexe est un solide très stable, ce qui suggère que leur température de fusion est relativement élevée.

Analyse élémentaire de complexe a été réalisée au *Laboratoire de Chimie et Systémique Organométallique [LCSOM] ; Institut de Chimie. Université de Strasbourg. France. Sous la direction de Mr Jean-Pierre Djukic.*

Les résultats sont regroupés dans le tableau II.1

**Tableau II.1:** Propriétés physiques et analyse élémentaire de complexe V

Complexe	M (g/mol)	Couleur	Point de fusion (°C)	R(%)	Analyse élémentaire C, N, H expérimentale (cal) (%)		
					C	N	H
V . $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cu}$	614.19	Noir	216	51	69.80	8.99	4.96
					70.40	9.12	4.92

R : Rendement de la réaction en (%)

## II.3. Caractérisation des complexes :

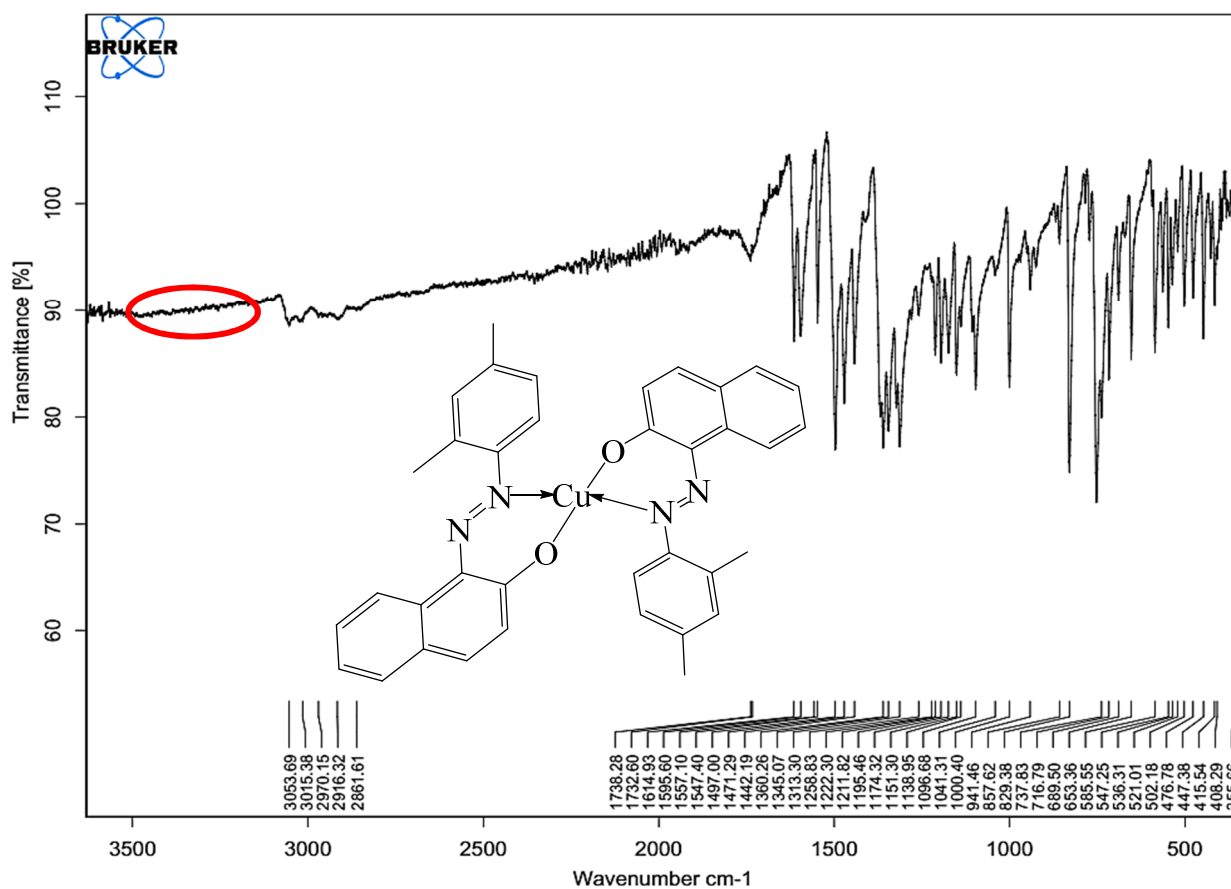
### II.3.1. Spectrophotométrie infrarouge :

La mesure par spectroscopie infrarouge de complexe a été réalisée à l'aide du spectromètre **FT-IR compact Bruker (ATR et transmission)** dans la gamme de fréquences de  $350\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  à température ambiante.

Après l'enregistrement et le traitement des données, les spectres des composés a révélé. Plusieurs bandes dans la région **2850 à 3000  $\text{cm}^{-1}$** , correspondant aux fonctions **C-H** du groupement **-CH<sub>3</sub>**, une bande de vibration située à **1360  $\text{cm}^{-1}$**  qui est attribuée à la fonction **N=N**, une absorption autour de **1144  $\text{cm}^{-1}$**  est due au vibration de la liaison **C-N**, une bande située vers **1211  $\text{cm}^{-1}$**  est attribuée au mode de vibration de la liaison **C-O** (aromatique). Les bandes vers **1460  $\text{cm}^{-1}$**  et **3050  $\text{cm}^{-1}$**  indiquent la présence de la fonction **C=C** et **C-H** (aromatique).

Le spectre présente, à **547  $\text{cm}^{-1}$**  et **447  $\text{cm}^{-1}$** , des nouvelles bandes par rapport au ligand qu'on les a attribuées aux vibrations **Cu-O** et **Cu-N** respectivement.

L'absence de la bande intense observée vers  $3200\text{ cm}^{-1}$  dans le ligand caractéristique de la vibration de la fonction alcool (O-H) nous indique la coordination du ligand par l'atome du cuivre.



**Figure II.1:** Le spectre IR du composé Bis[(E)-1-(2,4-diméthylphénylazo)-2-naphtolate] cuivre(II)

### II.3.2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN-1H)

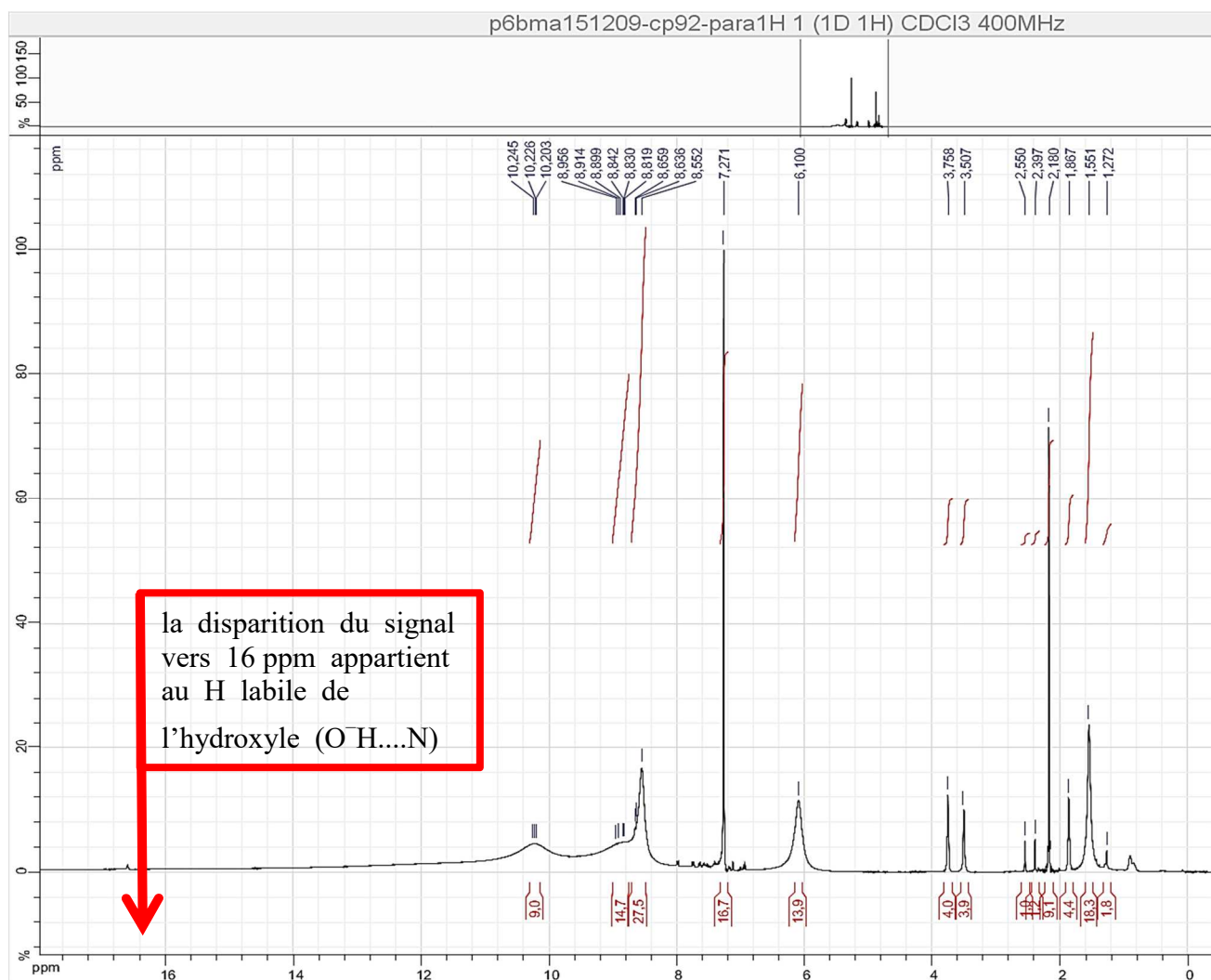
Afin de déterminer la structure chimique du présent échantillon une étude préliminaire de caractérisation par RMN du proton a été effectuée sur un spectrophotomètre de RMN type Brücker à haut champs 500 MHz. Dans la (figure II.2), le spectre RMN du proton présente les déplacements chimiques des différents hydrogène appartenant à la partie organique du composé étudié.

L'échantillon étant bien soluble dans le  $\text{CDCl}_3$  d'où son pic de référence est à  $7.27\text{ ppm}$ .

Les protons C-H aromatique donnent un multiplet apparaît autour de  $6.1$  et  $8.90\text{ ppm}$ .

Deux triplé à  $1.55$  et  $2.39\text{ ppm}$  correspond les protons dans le groupement ( $-\text{CH}_3$ ).

On peut noter surtout la disparition du signal vers 16 ppm appartient au H labile de l'hydroxyle (O-H...N) de ligand confirme la formation de la coordination Cu-O.



**Figure II.2** : Spectre RMN 1H du composé Bis[(E)-1-(2,4-diméthylphénylazo)-2-naphtolate] cuivre(II)

#### II.4. Etude cristallographique :

Le composé Bis[(E)-1-(2,4-diméthylphénylazo)-2-naphtolate] cuivre(II), a été synthétisé au laboratoire URCHEMS-Algérie, et caractérisé par diffraction des rayons X au laboratoire de Chimie et Systématique Organométallique [LCSOM] ; Institut de Chimie. Université de Strasbourg. France. Les monocristaux du complexe (V) ont été obtenus par évaporation lente de la solution qui contient le mélange réactionnel ; ils sont de couleur noir et se présentent sous forme de bloc, adéquats pour une analyse structurale par diffraction des rayons X.

### II.4.1. Enregistrement des intensités :

La mesure par diffraction des rayons X de ce complexe a été effectuée à 100 K sur un diffractomètre 4-cercles à détecteur bidimensionnel CCD Bruker Kappa APEX II<sup>[1]</sup>. On utilise la radiation monochromatique  $K\alpha$  de molybdène ( $MoK\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire en  $\theta$  allant de 2.29 à 25.02°. Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et d'affinement sont consignées dans le tableau II.2.

**Tableau II.2 :** Données Cristallographiques du composé  $(C_{36}H_{30}N_4O_2)Cu^{II}$

Données cristallographiques	
Formule chimique	$C_{36} H_{30} N_4 O_2 Cu$
Masse molaire (g/mole)	614.19
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace, N°	P 2 <sub>1</sub> /c, 14
a (Å)	10.7358(12)
b (Å)	11.9499(13)
c (Å)	13.6386(11)
$\beta$ (°)	123.918(6)
V(Å <sup>3</sup> )	1452.0(3)
Z	2
dcal (g/cm <sup>3</sup> )	1.405
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.793
F(000)	638
Conditions d'enregistrement	
Radiation	MoK $\alpha$
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Température (K)	100
Dimensions du monocristal ( mm <sup>3</sup> )	0.1 x 0.07 x 0.15
Forme	bloc
Couleur	Noir
Diffractomètre	Bruker APEXII CCD
Mode de balayage	$\omega$ -2 $\theta$
Limites de $\theta$ (°)	2.29--25.02
Limites h, k, l	-12→6, -14→14, -15→16

réflexions mesurées	14370
réflexions indépendantes	2493
réflexions $I > 2\sigma(I)$	1875
$R_{int}$	0.048
$T_{min}, T_{max}$	0.972 ; 0.950
<b>Affinement: Affinement en <math>F^2</math></b>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ (%)	4.97
$wR(F^2)$ (%)	11.05
GOF	1.052
Nombre de paramètre	196
$(\Delta/\sigma)$ max	0.001
$\Delta\rho_{max}$	0.665
$\Delta\rho_{min}$	-0.647

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0356P)^2 + 4.5354P]$$

$$\text{avec } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

#### II.4.2. Résolution de la structure :

La résolution structurale a été effectuée à l'aide de la chaîne de logiciels, WinGX [2]. La structure de complexe (V) cristallise dans le système monoclinique. La structure a été résolue initialement dans le groupe d'espace P21/n, puis dans le groupe d'espace P21/c (N° 14). Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblés dans le tableau II.2. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques isotropiques et anisotropiques, les distances et les angles de liaisons sont consignés en annexe (Annexe II).

Les méthodes directes au moyen du programme SIR 97[3], et les cartes de Fourier Différence ont permis de localiser l'unité asymétrique qui correspond à la moitié du complexe métallique final,  $[(C_{18}H_{15}N_2O)_2Cu]$ . Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique et du groupement méthyl ont été placés par calcul géométrique en imposant la distance et l'agitation thermique isotrope en fonction de l'atome de carbone :  $C-H_{Aro} = 0.93 \text{ \AA}$ , et  $C-H_{Me} = 0.96 \text{ \AA}$ , tel que  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C_{Aro})$ , et  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C_{Me})$



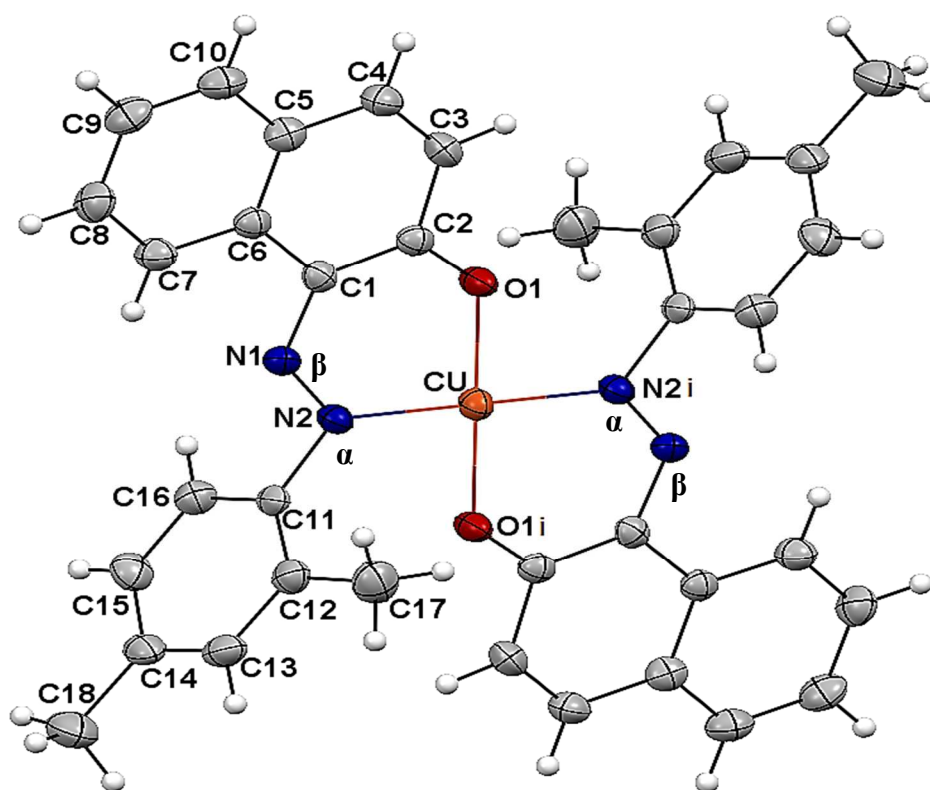
L'affinement final de la structure par le programme SHLEXL 97<sup>[4]</sup>, a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré  $R = 4.97\%$  et pondéré  $R_w = 11.05\%$  avec une estimée de la variance de 1.052. A ce stade de l'affinement, une Fourier différence révèle un pic de  $\Delta\rho_{\max} = 0.665 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Ortep3<sup>[5]</sup>, Diamond<sup>[6]</sup>, et Mercury<sup>[7]</sup>.

### II.4.3. Description de la structure :

Le complexe (V) Bis[(E)-1-(2.4-diméthylphénylazo)-2-naphtolate] cuivre(II) cristallise aussi dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique. Ce composé présente en tant que complexe mononucléaire avec des structures moléculaires discrètes, dont l'unité asymétrique est représentée sur la figure II.3. Chaque atome de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  est tétracoordiné : deux atomes d'azotes en  $\alpha, \alpha$  du noyaux benzéniques et deux atomes d'oxygène, on constate le maintien de la configuration E des ligands par rapport au pont -N=N-, formant ainsi une géométrie plan carrée.

Le cuivre est localisé sur un centre d'inversion, il est coordonné à deux ligands azoïques bidentates en configuration *trans*<sup>[8]</sup> par les atomes (O1, N2) et (O1*i*, N2*i*).

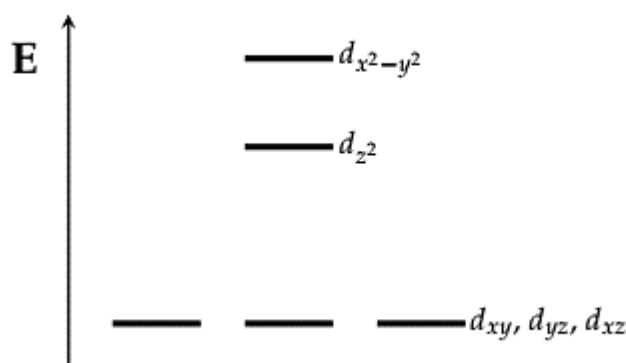


**Figure II.3.** Représentation Ortep du  $(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O})_2\text{Cu}^{\text{II}}$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique. Code de symétrie : *i* (1-x, -y, -z)

Cette géométrie est l'une des plus rencontrées après la géométrie octaédrique. On passe de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré en allongeant ou en comprimant la liaison métal-ligand sur l'axe  $z$ . Comme pour le cyclobutadiène, l'effet **Jahn-Teller** permet d'abaisser l'énergie du système avec un abaissement de symétrie.

La levée de dégénérescence permet non seulement de diminuer l'énergie mais aussi d'augmenter le nombre de transitions possibles. On voit donc un épaulement dans le spectre de  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  et dans de nombreux complexes de cuivre qui ont la géométrie plan-carré.

La théorie du champ cristallin permet de comprendre simplement l'effet de cette distorsion. En partant de la situation octaédrique et en éloignant les ligands sur l'axe  $z$  on va stabiliser l'orbitale  $dz^2$ . On obtiendra donc le diagramme suivant<sup>[9]</sup> :



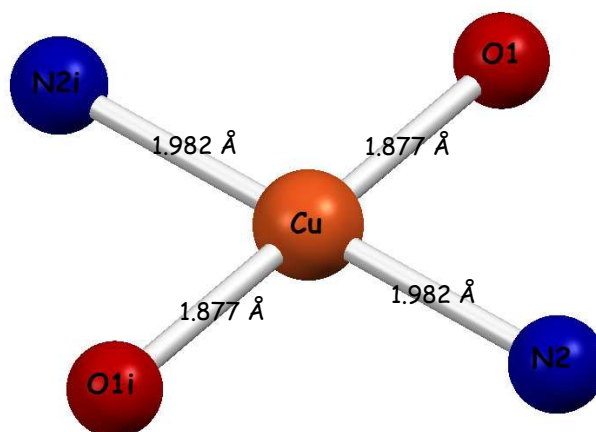
**Figure II.4.** Levée de dégénérescence en géométrie plan carré.

#### II.4.4. Environnement de l'atome de Cuivre :

L'atome de cuivre se trouve sur le centre d'inversion du groupe d'espace  $P 2_1/c$  entouré par un atome d'azote et un atome d'oxygène en position générale et deux autres engendrés par la symétrie formant un plan carré (Figure II.5), avec des distances et angles de liaisons (tableau II.3) comparables à ceux de quelques composés relevés dans la littérature<sup>[10-14]</sup>.

**Tableau II.3 :** Principaux liaisons (Å) et angles (°) autour du Cuivre dans le complexe I.

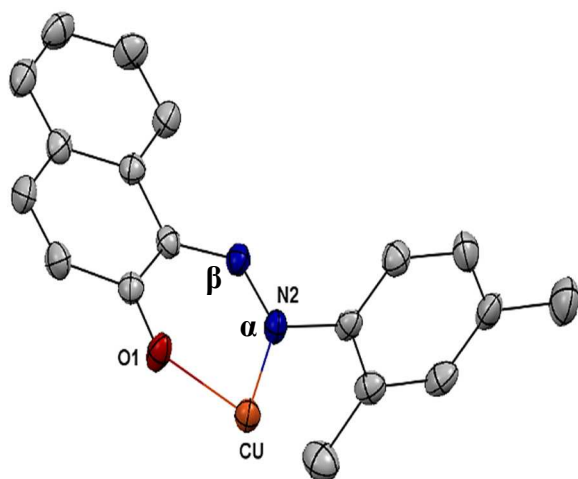
Liaison (Å)		Angles (°)	
Cu — O1	1.877(3)	O1 — Cu — O1i 180	O1 — Cu — N2 90.43(14)
Cu — N2	1.982(3)	N2 — Cu — N2i 180	N2 — Cu — O1i 89.57(14)



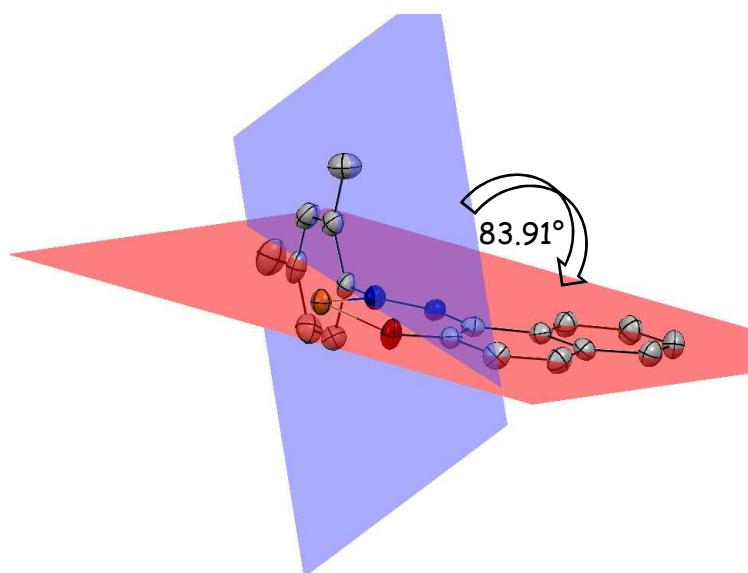
**Figure II.5.** Géométrie plan carré

(i) :  $1-x, -y, -z$

La représentation en perspective de la molécule montre une déformation par rapport au plan moléculaire du ligand; L'angle dièdre entre le système du naphthol et le noyau benzénique est de  $83.91^\circ$ .<sup>[15-16]</sup> Cette déviation peut être expliquée par l'encombrement stérique entre ces cycles aromatiques engendré par le métal d'une part et du la chélation entre chaque ligand et l'atome du Cuivre, donnant ainsi au ligand le mode de coordination « bidentate chélate » d'autre part (figures II.6 + II.7).



**Figure II.6.** : Mode de coordination  
« bidentate chélate »



**Figure II.7** : L'écart entre les cycles  
du ligand

### II.4.5. Etude des interactions intermoléculaires (C-H... $\pi$ et liaisons hydrogène) :

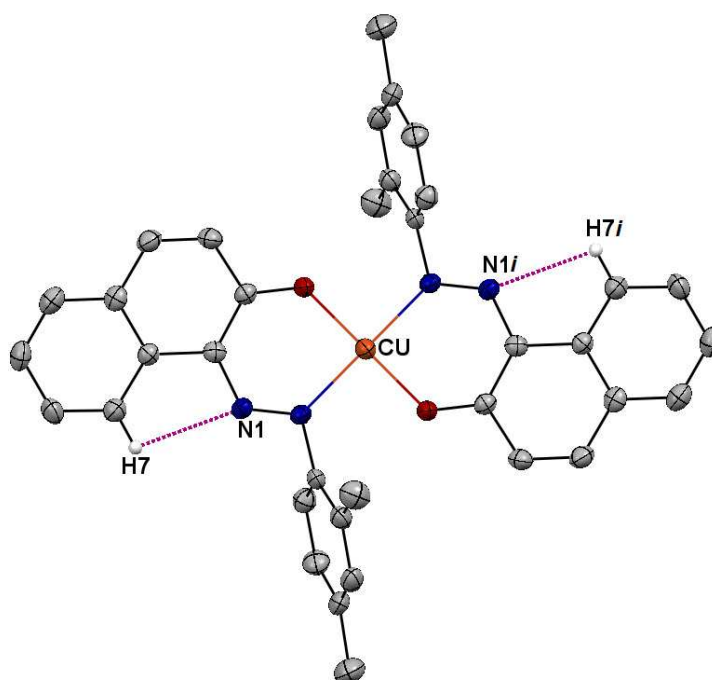
Le réseau tridimensionnel de la structure est assuré par des interactions intermoléculaires, faibles représentées par liaison hydrogène C-H... $\pi$ , et modéré de type C-H...N.

#### II.4.5.1. Etude des liaisons hydrogène :

Les liaisons hydrogène dans ce complexe (V) ont été analysées à l'aide du programme PLATON.<sup>[17]</sup> Les liaisons hydrogène générées par le composé (V) sont essentiellement à deux centres de type C-H...N, et C-H... $\pi$ . La premier types sont des liaisons intramoléculaires modérées tandis que la liaison C-H... $\pi$  est une liaison intermoléculaire faible <sup>[17]</sup>, la plus forte liaison hydrogène est C7-H7...N1 . Elle est générée par un carbone de cycle naphthalène comme groupement donneur et l'atome d'azote N1 de la fonction azo comme accepteur (figure II.8) Qui assure la stabilité dans la structure. Le tableau II.4 résume les distances et angles des différentes liaisons hydrogène présentes dans ce composé

**Tableau II.4** Liaisons hydrogène intramoléculaire

D — H...A	D — H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D — H...A (°)
C7 H7 N1	0.930	2.470	2.781(5)	100.00
C7 <i>i</i> H7 <i>i</i> N1 <i>i</i>	0.930	2.470	2.781(5)	100.00



**Figure II.8:** Liaisons hydrogène intramoléculaire dans le composé (V)

Les interactions C-H... $\pi$  intermoléculaires sont observées entre C-H aromatique et le centre de gravité (Cg3) du cycle de benzène (C11 C12 C13 C14 C15 C16) avec une distance [C4-H4...Cg3 = 2.65 Å], et un angle [C4-H4... Cg3 = 132°] et entre C-H aromatique du cycle de naphthalène et C-H du groupe méthyl, avec les centres de gravité (Cg1, Cg2) représentent les centres des cycles [(Cu O1 C1 C2 N1 N2) ; (Cu O1i C1i C2i N1i N2i)] respectivement, avec des distances [C9-H9...Cg1 = 2.99 Å], et [C18-H18c...Cg1 = 2.53 Å] et des angles [C9-H9...Cg1 = 128°] et [C18-H18c... Cg1 = 173°]; cette interaction contribue beaucoup à la stabilité de la structure tridimensionnelle du complexe. (Figure II.9)

**Tableau II.7** interactions C-H... $\pi$  intermoléculaire de composé

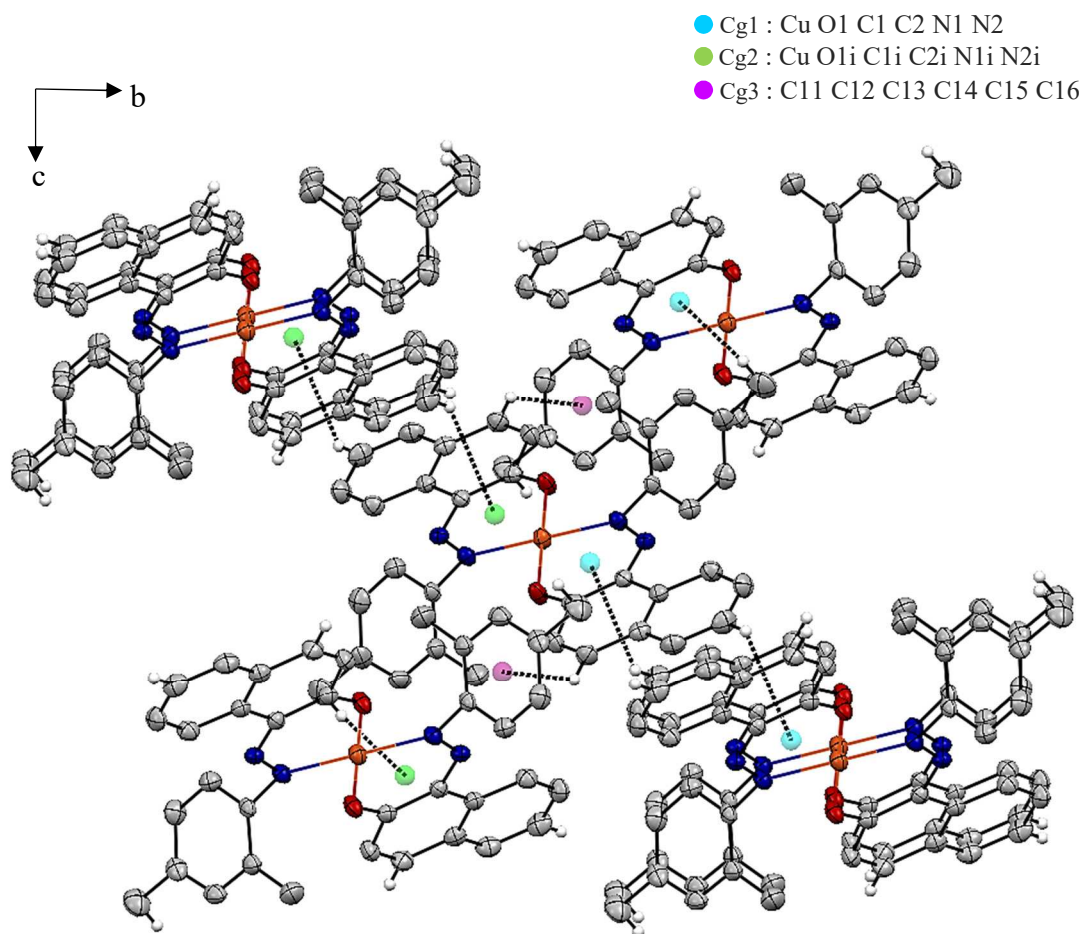
D — H...Cg			D — H (Å)	H...Cg (Å)	D...Cg (Å)	D — H...Cg (°)
C4	H4	Cg3 <sup>i</sup>	0.93	2.65	3.354(4)	132
C9	H9	Cg1 <sup>ii</sup>	0.93	2.99	3.637(6)	128
C9	H9	Cg2 <sup>iii</sup>	0.93	2.99	3.637(6)	128
C18	H18c	Cg1 <sup>iv</sup>	0.96	2.53	3.482(6)	173
C18	H18c	Cg2 <sup>v</sup>	0.96	2.53	3.482(6)	173

Code de symétrie : i (x, -1/2-y, -1/2+z) ; ii (2-x, -1/2+y, 1/2-z) ; iii (1+x, -1/2-y, 1/2+z)

iv (1-x, 1/2+y, 1/2-z) ; v (x, 1/2-y, 1/2+z)

La figures II.9 illustrent le développe de cette interaction dans le réseau formant des couches le long de l'axe a.

On constate que chaque entité isolée de [(C<sub>18</sub> H<sub>15</sub> O N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu] est connectée à une autre adjacente via ces interactions C-H... $\pi$ , en renforçant ainsi l'enchainement de couches tridimensionnelles.



**Figure. II.9** Interaction C-H  $\cdots$   $\pi$  intermoléculaire dans le complexe (V)

## II.5. Etude comparative :

Une étude comparative entre les deux complexes à base de cuivre étudié : (IV)- $[(C_{16}H_{10}N_2OCl)_2Cu]$  ; et (V)- $[(C_{18}H_{15}N_2O)_2Cu]$ , a été menée et nous avons relevé les points suivants:

- Les deux composés cristallisent dans le même groupe d'espace P21/c du système monoclinique mais avec des structures différentes. (Voir tableau II.8).

**tableau II.8** : Etude comparative

La formule chimique	(IV) [C <sub>32</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cu]	(V) [C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cu]
Données cristallographiques	a = 10.2218(4) Å b = 7.8348(3) Å c = 17.5678(6) Å β = 111.941(2)° V = 1305.03(9) Å <sup>3</sup> P 2 <sub>1</sub> /c Monoclinique Z = 2 R = 0.0329 R <sub>w</sub> = 0.0747 GOF=1.05	a = 10.7358(12) Å b = 11.9499(13) Å c = 13.6386(11) Å β = 123.918(6)° V = 1452.0(3) Å <sup>3</sup> P 2 <sub>1</sub> /c Monoclinique Z = 2 R = 0.0497 R <sub>w</sub> = 0.1105 GOF=1.05
Nombre de coordinence	NC = 4	NC = 4
La géométrie	Plan carrée	Plan carrée
Mode de coordination	Bidentate chélate ML <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	Bidentate chélate ML <sub>2</sub> X <sub>2</sub>
α° (angle entre plan)	32.72	83.91

➤ Les deux composés (IV) et (V) présentent en tant que des complexes mononucléaires, avec des structures moléculaires discrètes.

➤ On peut constater que la valeur de l'angle α° entre les deux systèmes conjugués celui de naphthol et le cycle benzoïque augmente dans les deux complexes du : Cuivre(II), ceci est dû à l'encombrement stérique entre ces deux cycles aromatiques engendré par l'introduction du métal.

➤ La valeur de α° (angle entre plan) varie selon l'influence stérique du ligand utilisé pour la complexation, elle est plus élevée dans le complexe (V) par rapport au complexe (IV).

## II.6. Conclusion :

Dans cette partie nous avons décrit la synthèse par voie aqueuse de nouveau composé de coordination à base de Cuivre(II) avec le ligand azoïque « 1-(2-4-diméthylphénylazo)-2-naphtol ». Bis[(E)-1-(2-4-diméthylphénylazo) -2-naphtolate] cuivre(II).

Le composé Bis[(E)-1-(2-4-diméthylphénylazo) -2-naphtolate] cuivre(II). dont la structure est détaillée dans cette partie a été obtenu sous forme de monocristaux noir avec comme formule chimique  $[(C_{18}H_{15}N_2O)_2Cu^{(II)}]$ , présente une structure mononucléaire discrète, cristallise aussi dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique mais avec une structure différente.

L'atome Cu(II) est situé sur un centre d'inversion et possède une géométrie pseudo-plane carrée de type  $[CuO_2N_2]$  due à l'effet Jahn-Teller, généré à partir de deux ligands azoïques chélates bidentés, en configuration *trans*.

La structure du complexe est maintenue par des fortes liaisons hydrogène de type C-H...N. L'édifice cristallin dans le complexe est principalement basé sur des faibles liaisons hydrogène du type C—H... $\pi$  intermoléculaire ; la simplification de ces interactions dans le réseau tridimensionnel donne des couches infinies se propageant le long de l'axe a.



## Références :

- [1]. Bruker (2006). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [2]. Farrugia, L. J. J. Appl. Cryst. 45, 849–854. (2012).
- [3]. Kappa CCD Operation Manual, Nonius B.V., Delft, The Netherlands, (1997).
- [4]. G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, (1997).
- [5]. Farrugia, L. J. J. Appl. Cryst. 45, 849–854. (2012).
- [6]. Brandenburg, K. *DIAMOND.Version 2.1C*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. (2006).
- [7]. Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. J. Appl. Cryst. 39, 453. 2013
- [8]. R. MILCENT. *Stéréochimie, entités réactives et réactions*. EDP Sciences. (2007).
- [9]. Albright, Burdett & Whangbo, Éd Wiley. *Orbital interaction in chemistry*. (541.2 ALBR). (2011).
- [10]. M. A. Benaouida, A. Benosmane, H. Bouguerria, S. E. Bouaoud and H. Merazig. Acta Cryst. E69, m405. (2013).
- [11]. J.-J. Nie, J.-H. Li et D.-J. Xu. E66, m387–m388. (2010).
- [12]. W.-J. Tai, C.-H. Li, C.-Y. Li et B.-T. Ko. Acta Cryst. E66, m1315. (2010).
- [13]. J.A.J.Jarvis. Acta Crystallogr., 14,961. (1961).
- [14]. S. Chetioui, D. A. Rouag, J.P. Djukic, C. G. Bochet, R. Touzani, C. Bailly, A. Crochet et K. M. Fromm. Acta Cryst. E72, 1093-1098. (2016).
- [15]. C.T.Grainger And J.F.Mcconnel. Acta Cryst. B25. (1969).
- [16] G. Chisholm, A. R.Kennedy, S. Wilson and S. J. Teat, Acta Cryst. B56, 1046±1053. (2000).
- [17]. A. L. Spek, J. Appl, Crystallogr, 36, 7, (2003).
- [18]. A.George, Jeffrey An introduction to hydrogen bond. Oxford University Press,Inc. ,(1997).

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Les études réalisées lors de ce travail de thèse ont eu pour objectif principal l'étude structurale, pour de nouveaux composés azoïques et leurs complexes organométalliques. Plusieurs méthodes d'analyses physico-chimiques ont été utilisées à savoir infra Rouge pour identifier les groupements fonctionnels majeurs ainsi que certaines bandes caractéristiques. Afin de mieux élucider la structure chimique nous avons effectué la RMN-1H, 13C et analyse élémentaire et enfin une étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal pour déterminer leurs structures.

La préparation de ces composés a été réalisée par la méthode la plus courante qui comporte la diazotation de l'amine aromatique primaire suivie d'une copulation sur le  $\beta$ -naphthol.

Les techniques de cristallisation utilisées pour les différents composés moléculaires obtenus durant ce travail de thèse sont :

- l'évaporation lente d'une solution du colorant azoïque dans un solvant organique.
- la technique de 'solvant/non-solvant' par l'ajout d'un non-solvant à une solution du produit dissout dans 'son' solvant puis diffusion lente du non-solvant dans le milieu solvate.

Le premier nouveau composé est le (E)-1-(4-aminophénolazo)-2-naphthol dont la formule générale est  $C_{16}H_{12}N_2O_2 \cdot 0.5CH_4O$ , l'unité asymétrique du composé est formé d'un cycle benzénique est d'un cycle  $\beta$ -naphthol liés entre-eux à l'aide d'un pont formé par deux atomes d'azote, et une molécule de solvant. Le groupe azo adopte une configuration E.

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence une nouvelle série de complexes de métaux de transition M(II), qui ont été synthétisés et caractérisés structuralement, leur synthèse et structures ont été décrites.

A partir du ligand azoïque (E) 1-(2-méthylphénylazo)-2-naphthol ; nous avons pu synthétiser les complexes de Cu(II), Ni(II) et Co(III) :

- I- Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Cuivre(II)
- II- Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Nickel(II)
- III- Tris[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Cobalt(II)

Les complexes (I) et (II) sont constitués de deux ligands bidentates coordonnés au métal et se mettent sous la forme :  $ML_3X_2$  pour le complexe (I) di-copper est un dimer. Chaque atome de Cu(II) est cinq coordonné dans une géométrie pyramide à base carrée déformée ( $\tau = 0.13$ ) générée à partir d'un plan équatorial comprenant deux ligands azoïques chélates bidentés, la position axiale implique l'atome d'oxygène provenant de ligand voisin. engendrée par l'hybridation  $sp^3d$ . Et de type  $ML_2X_2$  pour le complexe (II), conduisant à l'hybridation  $dsp^2$  qui appartient à la géométrie plan carré qui confirme la géométrie du polyèdre de coordination de ce complexe.

L'édifice cristallin dans les deux complexes est principalement basé sur des faibles liaisons hydrogène du type C—H...O ; C—H...N et C—H... $\pi$  intra et intermoléculaire ; le complexe (I) et renforcé par des interactions  $\pi$ - $\pi$

Le complexe (III) est de type  $ML_3X_3$ , il est formé par un atome central de cobalt lié à trois ligands azoïques bidentates de type LX. Chaque ligand se coordine par une liaison dative de l'atome d'azote du noyau benzénique et par une liaison covalente de l'oxygène du naphthol.

L'atome Co(III) possède la géométrie d'un octaèdre quasi-régulier de type  $[CoO_3N_3]$ , avec une sphère de coordination formée par trois atomes d'azote et trois atomes d'oxygène de trois ligands azoïques chélates bidentés, sous forme d'isomère méridional (*mer*) dans lequel les deux des trois atomes identiques (O1, O2, O3 ou N1, N3, N5) sont en configuration *trans*.

La structure du complexe est maintenue par des faibles liaisons hydrogène de type C-H...N et C-H...O renforcée par des liaisons C-H... $\pi$ , formant des chaînes le long de l'axe  $\vec{c}$ , qui se développe périodiquement le long de l'axe  $\vec{b}$ , l'ensemble est maintenu par des interactions  $\pi$ - $\pi$ .

A partir des ligands azoïques Col3 (E)1-(2-chlorophénylazo)-2-naphtol et Col4 (E) 1-(2.4-diméthylphénylazo)-2-naphtol, nous avons pu synthétiser les complexes de Cu(II)

- IV- Bis[(E)-1-(2-chlorophénylazo) -2-naphtolate] cuivre(II)
- V- Bis[(E)-1-(2.4-diméthylphénylazo)-2-naphtolate] cuivre(II)

Ces complexes sont constitués de deux ligands chélates bidentates, en configuration *trans*, coordonnés au Cu(II) et se mettent sous la même forme  $ML_2X_2$ , conduisant à l'hybridation  $dsp^2$  qui appartient à la géométrie plane carrée, due à l'effet Jahn-Teller.

Les matériaux hybrides présentent l'avantage de pouvoir combiner les propriétés provenant du composé organique et du composé inorganique. Une étude de propriétés magnétiques est envisagée afin d'étudier les différents comportements magnétiques des complexes synthétisés selon le métal utilisé ainsi qu'une étude de propriétés optiques et luminescence.

Enfin, la préparation des composés organométalliques et l'étude de l'amélioration de leurs propriétés et de leur qualité demeure toujours un vaste domaine d'investigation qui ne cesse de se développer et les résultats obtenus à l'issue de ce travail offrent des perspectives prometteuses pour la réalisation de nouveaux travaux dans le cadre des recherches effectuées en cours.

# **Publications**

Acta Crystallographica Section E

**Structure Reports****Online**

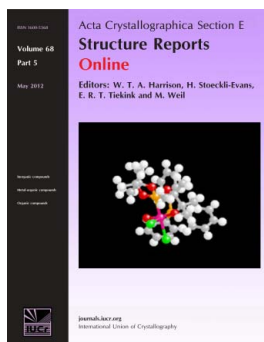
ISSN 1600-5368

# 1-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2-oxidonaphthalen-1-yl)diazen-1-ium methanol hemisolvate

Mohamed Amine Benaouida, Souheyla Chetioui and Salah Eddine Bouaoud

*Acta Cryst.* (2013). **E69**, o867–o868

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](http://journals.iucr.org)

# 1-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2-oxido-naphthalen-1-yl)diazen-1-ium methanol hemisolvate

Mohamed Amine Benaouida,\* Souheyla Chetioui and Salah Eddine Bouaoud

Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, (CHEMS), Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, Université Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria

Correspondence e-mail: mbenauouida@yahoo.fr

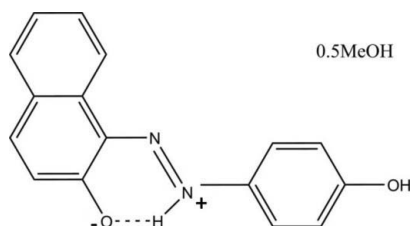
Received 26 April 2013; accepted 5 May 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 293$  K; mean  $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.002$  Å; disorder in solvent or counterion;  $R$  factor = 0.052;  $wR$  factor = 0.154; data-to-parameter ratio = 20.9.

In the title compound,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ , the H atom of the  $-\text{OH}$  group has been transferred to the N atom in the azo group, forming a zwitterion. Hence, there is an intramolecular  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ , rather than an  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ , hydrogen bond in the molecule. The molecule is almost planar, the dihedral angle between the benzene ring and the mean plane of the naphthalene ring system being  $4.51(6)^\circ$ . In the crystal, molecules are linked to and bridged by  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  hydrogen bonds involving the methanol molecule, which is located about a twofold rotation axis, and hence half-occupied, forming zigzag chains along  $[001]$ . Molecules are also linked *via*  $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$  and  $\pi-\pi$  interactions, the latter involving adjacent benzene and naphthalene rings and having a centroid-centroid distance of  $3.6616(13)$  Å, forming a three-dimensional network.

## Related literature

For azo compounds in the fields of dyes, pigments and advanced materials, see: Lee *et al.* (2004); Oueslati *et al.* (2004). For the synthesis of azo compounds, see: Wang *et al.* (2003). For the structures of related compounds, see: Jin *et al.* (2008); Xu *et al.* (2010).



## Experimental

### Crystal data

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 0.5\text{CH}_4\text{O}$   
 $M_r = 280.30$   
 Monoclinic,  $C2/c$   
 $a = 26.942(7)$  Å  
 $b = 6.3479(17)$  Å  
 $c = 17.579(5)$  Å  
 $\beta = 113.985(4)^\circ$

$V = 2746.8(13)$  Å<sup>3</sup>  
 $Z = 8$   
 Mo  $K\alpha$  radiation  
 $\mu = 0.09$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 293$  K  
 $0.26 \times 0.06 \times 0.05$  mm

### Data collection

Bruker APEXII CCD  
 diffractometer  
 12992 measured reflections

4212 independent reflections  
 2286 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.032$

### Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.052$   
 $wR(F^2) = 0.154$   
 $S = 1.03$   
 4212 reflections  
 202 parameters

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement  
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.18$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.18$  e Å<sup>-3</sup>

**Table 1**

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

Cg2 and Cg3 are the centroids of the C5–C10 and C11–C16 rings, respectively.

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$\text{O1S}-\text{H1O} \cdots \text{O1}^{\text{i}}$	0.92	1.92	2.832 (3)	171
$\text{N2}-\text{H2A} \cdots \text{O1}$	0.86	1.84	2.540 (2)	137
$\text{O2}-\text{H2B} \cdots \text{O1S}$	0.82	2.03	2.841 (3)	172
$\text{O2}-\text{H2B} \cdots \text{O1S}^{\text{ii}}$	0.82	1.97	2.690 (3)	146
$\text{C1S}-\text{H1SA} \cdots \text{Cg3}^{\text{iii}}$	1.11 (6)	2.58 (5)	3.555 (2)	147 (4)
$\text{C7}-\text{H7A} \cdots \text{Cg2}^{\text{iv}}$	0.93	2.73	3.521 (2)	144

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

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *SAINTE* (Bruker, 2006); data reduction: *SAINTE*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *PLATON* (Spek, 2009); software used to prepare material for publication: *WinGX* publication routines (Farrugia, 2012).

The authors, particularly MB (PNR project), thank the MESRS (Algeria) for financial support. Thanks are also due to Professor Ouahab, Director of Research at the Laboratory UMR LCSIM 6511, CNRS, Rennes I (France) for recording the diffraction data and help with the structure determination.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: SU2594).

## References

- Bruker (2006). *APEX2* and *SAINTE*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.  
 Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.  
 Jin, C.-M., Li, H., Zhong, Z.-X. & Wu, L.-Y. (2008). *Acta Cryst.* **E64**, o218.  
 Lee, S. H., Kim, J. Y., Ko, J., Lee, J. Y. & Kim, J. S. (2004). *J. Org. Chem.* **69**, 2902–2905.



Oueslati, F., Dumazet-Bonnamour, I. & Lamartine, R. (2004). *New J. Chem.* **28**, 1575–1578.  
Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.

Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.  
Wang, M., Funabiki, K. & Matsui, M. (2003). *Dyes Pigm.* **57**, 77–86.  
Xu, J.-J., Li, J., Pi, M. & Jin, C.-M. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, o1752.

## supplementary materials

*Acta Cryst.* (2013). E69, o867–o868 [doi:10.1107/S1600536813012245]

## 1-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2-oxidonaphthalen-1-yl)diazen-1-ium methanol hemisolvate

Mohamed Amine Benaouida, Souheyla Chetoui and Salah Eddine Bouaoud

### Comment

Azo compounds are very important in the fields of dyes, pigments and advanced materials (Lee *et al.*, 2004; Oueslati *et al.*, 2004). Characterized by the azo linkage ( $-N=N-$ ). Many azo compounds have been synthesized by the diazotization and a diazo coupling reaction (Wang *et al.*, 2003), followed by a coupling reaction with 2-naphthol. This entails an electrophilic substitution reaction where an aryl diazonium cation attacks another aryl ring. Since diazonium salts are often unstable near room temperature, the azo coupling reactions are typically conducted near ice temperatures. The pH of the solution is quite important; it must be mildly acidic or neutral, since no reaction takes place if the pH is too low. We report herein on the crystal structure of the title compound, obtained through the diazotization of 4-hydroxyaniline followed by a coupling reaction with 2-naphthol. The synthesis and structure of a 4-methylaniline (Wang *et al.*, 2003) and an aniline (Jin *et al.*, 2008; Xu *et al.*, 2010) analogue of the title compound have been described.

In the title molecule, Fig. 1, the bond lengths and angles are within normal ranges. Interestingly, the hydrogen atom of the OH group has been transferred to the N2 atom in the azo group to form a dipolar ion; the difference Fourier map indicated that the hydrogen atom site location is closer to the N atom of the azo group. Hence, there is an intramolecular  $N-H\cdots O$ , rather than an  $O-H\cdots N$ , hydrogen bond in the molecule (Fig. 1 and Table 1). The molecule is relatively plane, with mean plane of the naphthalene ring system (C1-C10) oriented at a dihedral angle of  $4.51(6)^\circ$  with respect to the benzene ring (C11-C16).

In the crystal, molecules are bridged by  $O-H\cdots O$  hydrogen bonds, involving the methanol molecule which is located about a twofold rotation axis, forming chains along [001]; see Table 1 and Fig. 2. Molecules are also linked via  $C-H\cdots\pi$  (Table 1) and  $\pi-\pi$  interactions interactions, forming a three-dimensional structure. The latter interactions involve adjacent benzene and naphthalene rings [ $Cg1\cdots Cg3^i = 3.6616(13) \text{ \AA}$ ; Cg1 is the centroid of ring C1-C6; Cg3 is the centroid of ring C11-C16; symmetry code: (i)  $x, y-1, z$ ].

### Experimental

The title compound was prepared by the method of (Wang *et al.*, 2003) for similar aromatic azo-compounds. Red prismatic crystals of the title compound were obtained by slow evaporation of a solution in methanol.

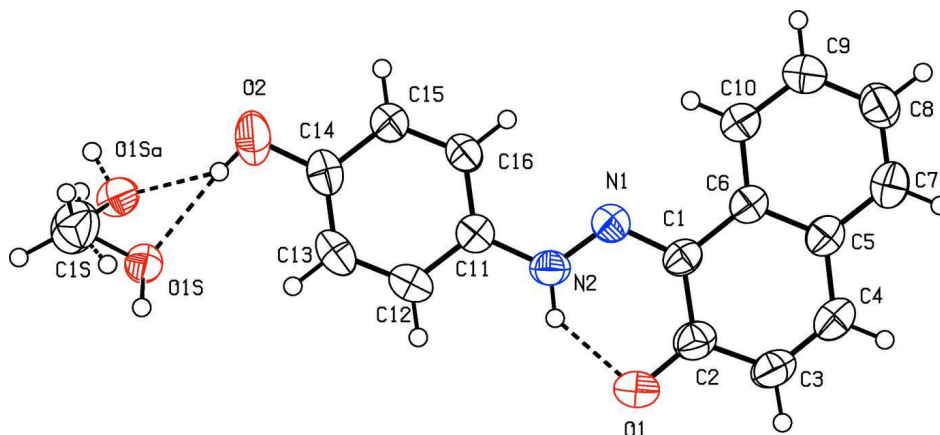
### Refinement

The hydrogen atom of the OH group was located in a difference Fourier map and found to be near to the N atom, N2, of the azo group. In the final cycles of refinement it was included in a calculated position and treated as a riding atom:  $N-H = 0.86 \text{ \AA}$  with  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(N)$ . The C-bound H atoms were positioned geometrically and refined as riding:  $C-H = 0.93 \text{ \AA}$  with  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ . The disordered methanol solvent OH and  $CH_3$  H atoms were located in a difference Fourier map and refined as riding atoms with  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O,C)$ . Two reflections (2 0 0 and 1 1 3) likely affected by

the beamstop were omitted in the final cycles of refinement.

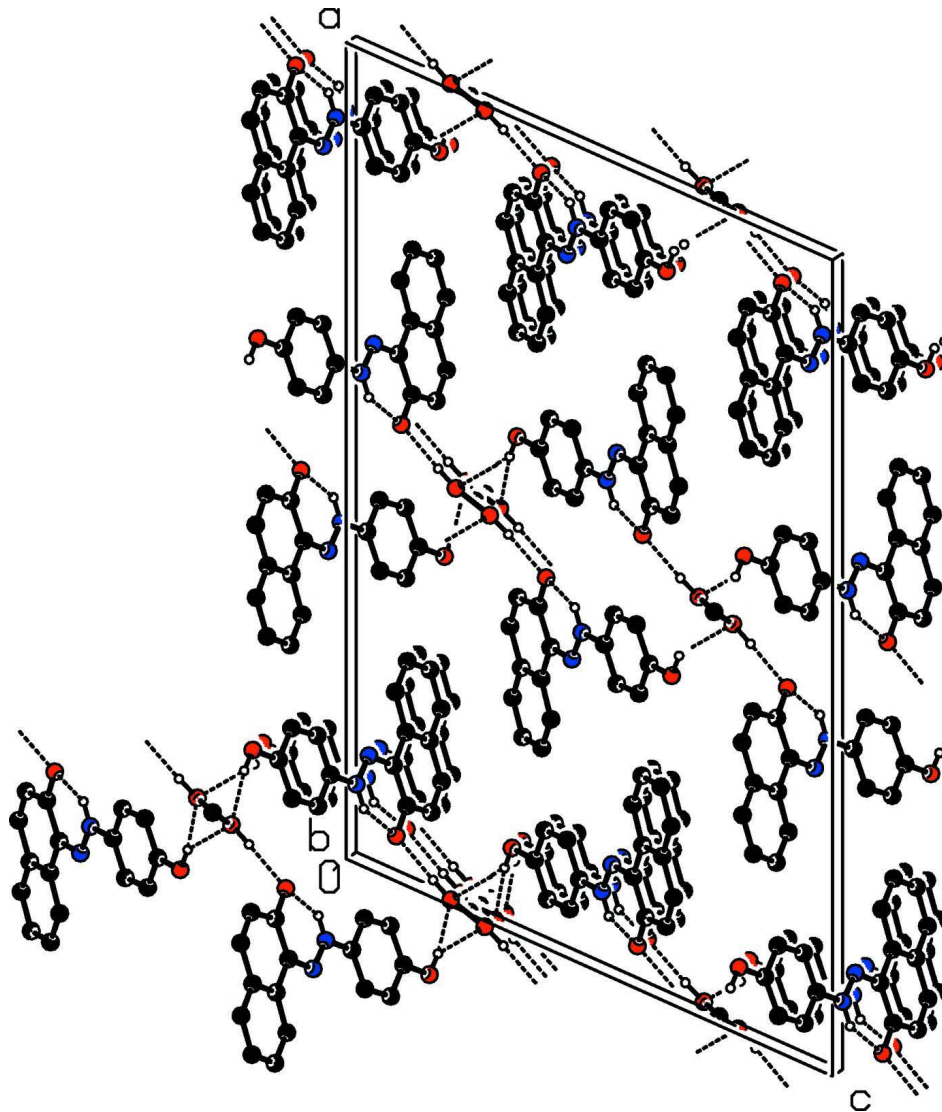
### Computing details

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2006); data reduction: *SAINT* (Bruker, 2006); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *PLATON* (Spek, 2009); software used to prepare material for publication: *WinGX* publication routines (Farrugia, 2012).



**Figure 1**

View of the molecular structure of the title compound, with atom labelling. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.



**Figure 2**

A view along the axis of the crystal packing of the title compound. The various hydrogen bonds are shown as dashed lines (see Table 1 for details).

**1-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2-oxidonaphthalen-1-yl)diazen-1-ium methanol hemisolvate**

*Crystal data*

$C_{16}H_{12}N_2O_2 \cdot 0.5CH_4O$

$M_r = 280.30$

Monoclinic,  $C2/c$

Hall symbol:  $-C\ 2yc$

$a = 26.942\ (7)\ \text{\AA}$

$b = 6.3479\ (17)\ \text{\AA}$

$c = 17.579\ (5)\ \text{\AA}$

$\beta = 113.985\ (4)^\circ$

$V = 2746.8\ (13)\ \text{\AA}^3$

$Z = 8$

$F(000) = 1176$

Least-squares treatment of 25 SET4 setting angles.

$D_x = 1.356\ \text{Mg m}^{-3}$

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073\ \text{\AA}$

Cell parameters from 1832 reflections

$\theta = 2.4\text{--}25.7^\circ$

$\mu = 0.09\ \text{mm}^{-1}$

$T = 293\ \text{K}$

Prismatic, red

$0.26 \times 0.06 \times 0.05\ \text{mm}$

*Data collection*

Bruker APEXII CCD diffractometer	2286 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: fine-focus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.032$
Graphite monochromator	$\theta_{\text{max}} = 30.7^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 2.4^\circ$
phi and $\omega$ scans	$h = -38 \rightarrow 37$
12992 measured reflections	$k = -8 \rightarrow 9$
4212 independent reflections	$l = -24 \rightarrow 24$

*Refinement*

Refinement on $F^2$	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.052$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.154$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0652P)^2 + 0.3604P]$
$S = 1.03$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
4212 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
202 parameters	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.18 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.18 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	

*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 esds 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  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  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 ( $\text{\AA}^2$ )*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
O1	0.05411 (5)	0.9010 (2)	0.10115 (8)	0.0693 (5)	
O2	0.09325 (5)	1.7942 (2)	-0.17549 (9)	0.0775 (5)	
N1	0.13875 (5)	0.98315 (19)	0.04654 (7)	0.0426 (4)	
N2	0.09869 (5)	1.1128 (2)	0.02339 (7)	0.0454 (4)	
C1	0.13793 (5)	0.8158 (2)	0.09375 (8)	0.0408 (4)	
C2	0.09520 (6)	0.7749 (3)	0.12016 (10)	0.0516 (5)	
C3	0.09810 (7)	0.5873 (3)	0.16635 (10)	0.0563 (6)	
C4	0.13956 (6)	0.4517 (3)	0.18484 (9)	0.0510 (5)	
C5	0.18354 (6)	0.4878 (2)	0.16088 (8)	0.0439 (5)	
C6	0.18351 (5)	0.6722 (2)	0.11622 (8)	0.0402 (4)	
C7	0.22698 (6)	0.3453 (3)	0.18175 (9)	0.0529 (5)	
C8	0.26920 (7)	0.3855 (3)	0.16014 (10)	0.0590 (6)	
C9	0.26971 (6)	0.5681 (3)	0.11681 (10)	0.0565 (6)	
C10	0.22765 (6)	0.7090 (3)	0.09506 (9)	0.0482 (5)	
C11	0.09846 (5)	1.2857 (2)	-0.02644 (8)	0.0421 (4)	
C12	0.05513 (6)	1.4243 (3)	-0.04920 (10)	0.0505 (5)	
C13	0.05257 (6)	1.5962 (3)	-0.09868 (10)	0.0555 (5)	
C14	0.09319 (6)	1.6298 (2)	-0.12578 (9)	0.0507 (5)	

Acta Crystallographica Section E

**Structure Reports****Online**

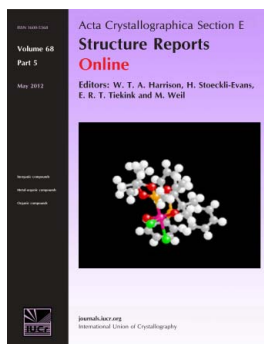
ISSN 1600-5368

# Bis{ 1-[(*E*)-(2-chlorophenyl)diazenyl]naphthalen-2-olato }copper(II)

Mohamed Amine Benaouida, Ali Benosmane, Hassiba Bouguerria, Salah Eddine Bouaoud and Hocine Merazig

*Acta Cryst.* (2013). **E69**, m405

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](http://journals.iucr.org)

Acta Crystallographica Section E

## Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Bis{1-[(*E*)-(2-chlorophenyl)diazenyl]-naphthalen-2-olato}copper(II)

Mohamed Amine Benaouida,\* Ali Benosmane, Hassiba Bouguerria, Salah Eddine Bouaoud and Hocine Merazig

Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, (CHEMS), Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, Université Constantine 1, Algeria

Correspondence e-mail: mbenauouida@yahoo.fr

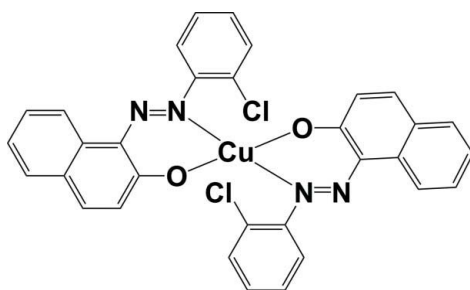
Received 13 June 2013; accepted 15 June 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 273$  K; mean  $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.004$  Å;  $R$  factor = 0.034;  $wR$  factor = 0.082; data-to-parameter ratio = 12.3.

The Cu<sup>II</sup> atom in the title compound, [Cu(C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], is located on an inversion center and is tetracoordinated by two N and two O atoms from two bidentate 1-[(*E*)-(2-chlorophenyl)diazenyl]naphthalen-2-olate ligands, forming a square-planar complex. In the crystal, molecules are linked *via* weak C—H...O and C—H...Cl hydrogen bonds, forming chains propagating along [010]. There are also  $\pi$ - $\pi$  interactions present involving adjacent naphthalene rings [centroid-centroid distance = 3.661 (13) Å].

## Related literature

For general background to azo compounds and their use in dyes, pigments and advanced materials, see: Lee *et al.* (2004); Oueslati *et al.* (2004). For related structures, see: Tai *et al.* (2010); Lin *et al.* (2010).



## Experimental

## Crystal data

[Cu(C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $M_r = 626.99$ 

Monoclinic,  $P2_1/c$   
 $a = 10.2218$  (4) Å  
 $b = 7.8348$  (3) Å  
 $c = 17.5678$  (6) Å  
 $\beta = 111.941$  (2)°  
 $V = 1305.03$  (9) Å<sup>3</sup>

$Z = 2$   
 Mo  $K\alpha$  radiation  
 $\mu = 1.08$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 273$  K  
 $0.01 \times 0.01 \times 0.01$  mm

## Data collection

Bruker APEXII CCD  
 diffractometer  
 7327 measured reflections

2299 independent reflections  
 1979 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.030$

## Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.034$   
 $wR(F^2) = 0.082$   
 $S = 1.04$   
 2299 reflections

187 parameters  
 H-atom parameters constrained  
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.48$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.28$  e Å<sup>-3</sup>

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$C5-H5\cdots O1^i$	0.93	2.62	3.300 (3)	130
$C5-H5\cdots Cl1^i$	0.93	2.94	3.682 (3)	138

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

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2006); data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012) and *Mercury* (Macrae *et al.*, 2008); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).

The authors thank the MESRS (Algeria) for financial support. MB especially thanks the Algerian MESRS for the financial support of a PNR project.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: SU2613).

## References

- Bruker (2006). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.  
 Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.  
 Lee, S. H., Kim, J. Y., Ko, J., Lee, J. Y. & Kim, J. S. (2004). *J. Org. Chem.* **69**, 2902–2905.  
 Lin, M.-L., Tsai, C.-Y., Li, C.-Y., Huang, B.-H. & Ko, B.-T. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, m1022.  
 Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J. & Wood, P. A. (2008). *J. Appl. Cryst.* **41**, 466–470.  
 Oueslati, F., Dumazet-Bonnamour, I. & Lamartine, R. (2004). *New J. Chem.* **28**, 1575–1578.  
 Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.  
 Tai, W.-J., Li, C.-H., Li, C.-Y. & Ko, B.-T. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, m1315.

## supplementary materials

*Acta Cryst.* (2013). E69, m405 [doi:10.1107/S1600536813016681]

**Bis{1-[(*E*)-(2-chlorophenyl)diazenyl]naphthalen-2-olato}copper(II)**

**Mohamed Amine Benaouida, Ali Benosmane, Hassiba Bouguerria, Salah Eddine Bouaoud and Hocine Merazig**

**Comment**

Metal-complex dno's are coordination compounds in which a metal ion is linked to one or more ligands containing one or more electron-pair donors. Ligands with one and more donor groups are called mono-, di-, trifunctional ligands, *etc.* Coordination of two or more of the donor groups of such ligands to the same metal atom leads to di-, tri-, or tetradentate chelation, *etc.*; other names for these ligands are thus chelating agents or chelators. The metal complexes of these ligands are called chelates. The metals in metal-complex dno's are predominantly chromium and copper, and to a lesser extent cobalt, iron, and nickel. The ligand (*E*)-1-(*o*-tolyl diazenyl)naphthalen-2-ol, has been used previously to form complexes with Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (Tai *et al.*, 2010) and Pd(OAc)<sub>2</sub> (Lin *et al.*, 2010). Herein, we report of the crystal structure of a new copper complex of a similar ligand.

The title Cu<sup>II</sup> complex (Fig. 1) contains two six-membered rings coordinated from two N,O-bidentate phenylazo-naphtholate ligands. It was found that the asymmetric unit contains one half molecule, the Cu atom lying on a centre of inversion. The Cu atom is tetra-coordinated with a normal square planar environment in which two N atoms and two O atoms are coplanar. The two N atoms and two O atoms around Cu atom are *trans* to each other with an O1—Cu1—N2 bond angle of 87.48 (8)° and O1—Cu1—N2<sup>i</sup> angle of 92.52 (8)°; symmetry code: (i) (i) -x+2, -y, -z+1. The Cu1—O1 and Cu1—N2 bond distances are 1.8975 (17) Å and 1.961 (2) Å, respectively. The Cu1···Cl1 distances are 3.1525 (7) Å.

In the crystal, molecules are linked via weak C—H···O and C—H···Cl hydrogen bonds (Table 1) which form a one-dimensional chain running parallel to [010], as shown in Fig. 2. There are also  $\pi$ - $\pi$  interactions present involving adjacent naphthalene rings with  $Cg1 \cdots Cg1^i = 3.661$  (13) Å [Cg1 is the centroid of ring C7—C16; symmetry code: (i) x, y + 1, z].

**Experimental**

A mixture of (*E*)-1-((2-chlorophenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol (0.14 g, 0.5 mmol) and Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0.025 g, 0.25 mmol) was stirred at 293 K in methanol (10 ml) for 12 h. The mixture was filtered and set aside to crystallize at ambient temperature for three days, giving small block-like black crystals.

**Refinement**

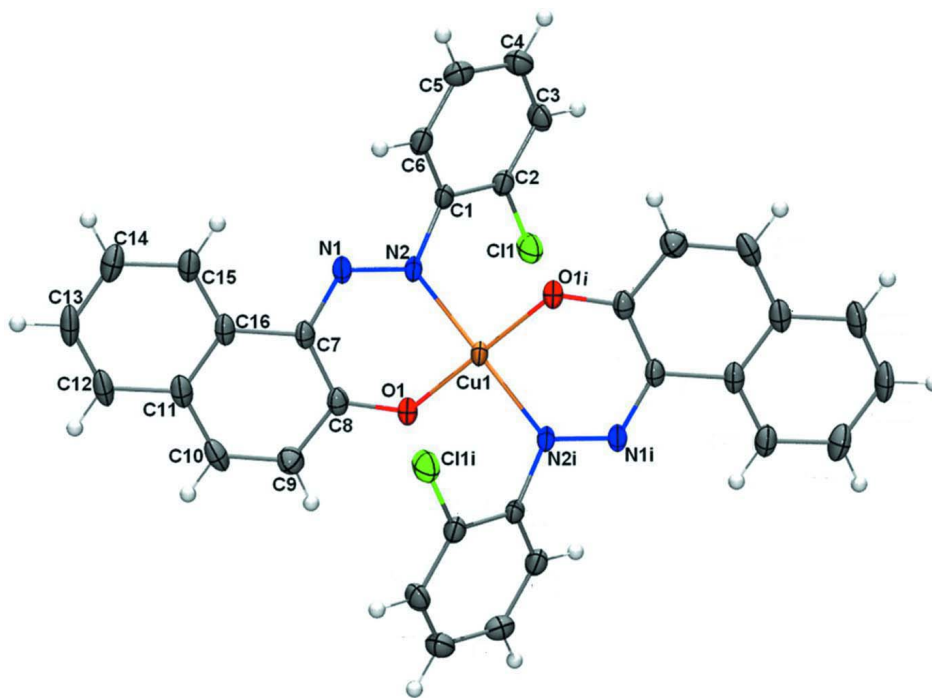
The C-bound H atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms: C—H = 0.93 Å with  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ . Despite a  $\mu$  value = 1.08 mm<sup>-1</sup> an absorption correction was not applied in view of the very small size of the crystal [0.01 × 0.01 × 0.01 mm].

**Computing details**

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *SAINTE* (Bruker, 2006); data reduction: *SAINTE* (Bruker, 2006); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012) and *Mercury* (Macrae *et al.*, 2008);

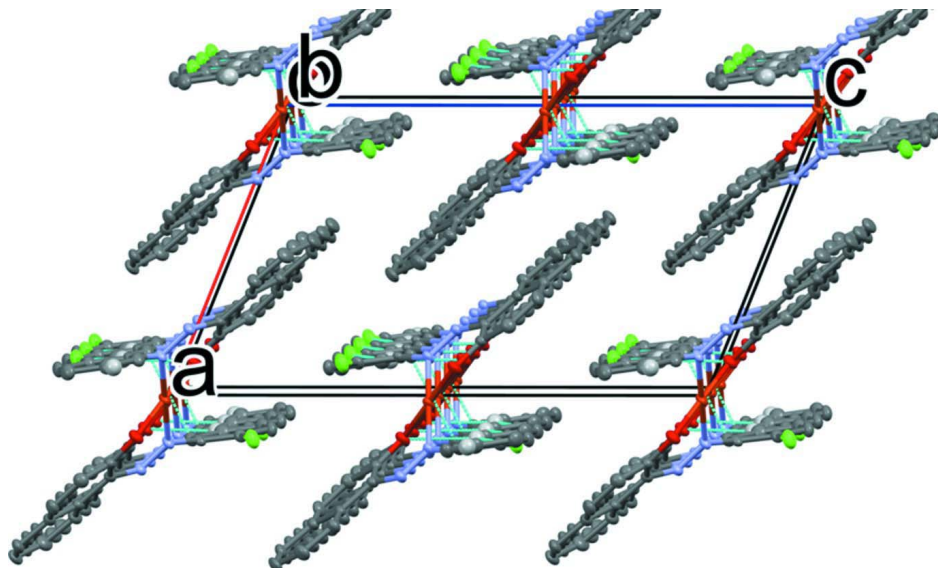


software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).



**Figure 1**

View of the molecular structure of the title compound, with atom labelling. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level [symmetry code: (i)  $-x+2, -y, -z+1$ ]



**Figure 2**

Partial view along the b axis of the crystal packing of the title compound, showing the hydrogen bonds as dashed lines (see Table 1 for details).

**Bis{1-[(E)-(2-chlorophenyl)diazenyl]naphthalen-2-olato}copper(II)**

*Crystal data*

[Cu(C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]  
*M<sub>r</sub>* = 626.99  
 Monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*c*  
 Hall symbol: -*P* 2ybc  
*a* = 10.2218 (4) Å  
*b* = 7.8348 (3) Å  
*c* = 17.5678 (6) Å  
 $\beta$  = 111.941 (2)°  
*V* = 1305.03 (9) Å<sup>3</sup>  
*Z* = 2

*F*(000) = 638  
 Least Squares Treatment of 25 SET4 setting angles.  
*D<sub>x</sub>* = 1.595 Mg m<sup>-3</sup>  
 Mo *K*α radiation,  $\lambda$  = 0.71073 Å  
 $\mu$  = 1.08 mm<sup>-1</sup>  
*T* = 273 K  
 Block, black  
 0.01 × 0.01 × 0.01 mm

*Data collection*

Bruker APEXII CCD diffractometer  
 Radiation source: sealed tube  
 Graphite monochromator  
 phi and  $\omega$  scans  
 7327 measured reflections  
 2299 independent reflections

1979 reflections with *I* > 2σ(*I*)  
*R<sub>int</sub>* = 0.030  
 $\theta_{\max}$  = 25.1°,  $\theta_{\min}$  = 2.6°  
*h* = -11→12  
*k* = -9→9  
*l* = -20→20

*Refinement*

Refinement on *F*<sup>2</sup>  
 Least-squares matrix: full  
*R*[*F*<sup>2</sup> > 2σ(*F*<sup>2</sup>)] = 0.034  
*wR*(*F*<sup>2</sup>) = 0.082  
*S* = 1.04  
 2299 reflections  
 187 parameters  
 0 restraints  
 Primary atom site location: structure-invariant direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier map  
 Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites  
 H-atom parameters constrained  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0406P)^2 + 0.9147P]$   
 where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$   
 $\Delta\rho_{\max} = 0.48 \text{ e } \text{Å}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\min} = -0.28 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

*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 on *F*<sup>2</sup> for ALL reflections except those flagged by the user for potential systematic errors. Weighted *R*-factors *wR* and all goodnesses of fit *S* are based on *F*<sup>2</sup>, conventional *R*-factors *R* are based on *F*, with *F* set to zero for negative *F*<sup>2</sup>. The observed criterion of *F*<sup>2</sup> > σ(*F*<sup>2</sup>) is used only for calculating -*R*-factor-obs *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement. *R*-factors based on *F*<sup>2</sup> 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 (Å<sup>2</sup>)*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>iso</sub></i> */ <i>U<sub>eq</sub></i>
Cu1	1.00000	0.00000	0.50000	0.0201 (1)
Cl1	0.86221 (8)	0.03646 (8)	0.30754 (4)	0.0321 (2)
O1	0.87383 (17)	-0.1495 (2)	0.52340 (10)	0.0247 (6)
N1	0.7529 (2)	0.1928 (3)	0.49516 (12)	0.0215 (6)
N2	0.8458 (2)	0.1667 (3)	0.46293 (12)	0.0211 (6)

# **ANNEXES**

# Annexe I Spectre

Figure I.2 : Le spectre IR du composé 1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol

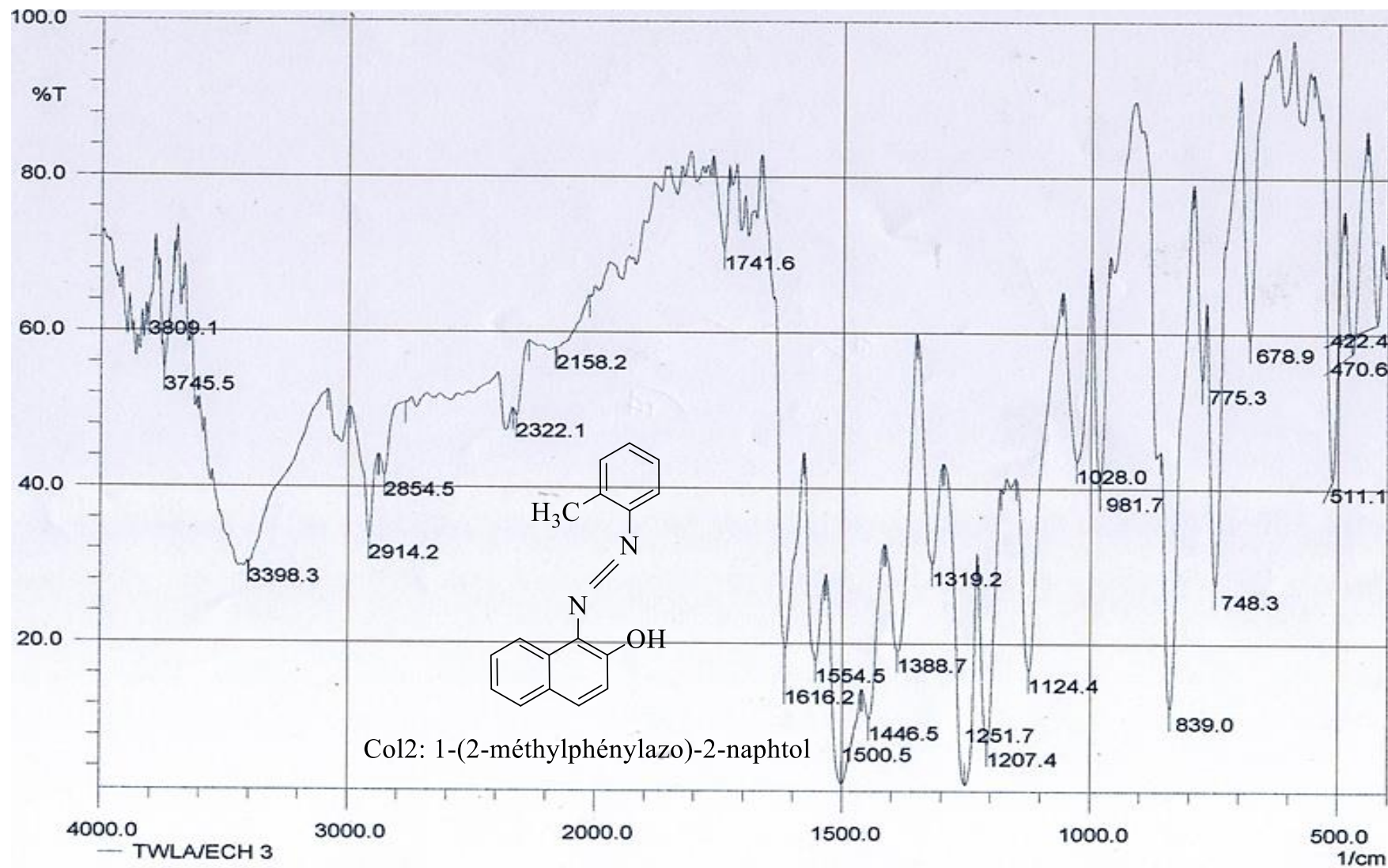


Figure I.3 : Le spectre IR du composé 1-(2-chlorophénylazo)-2-naphtol

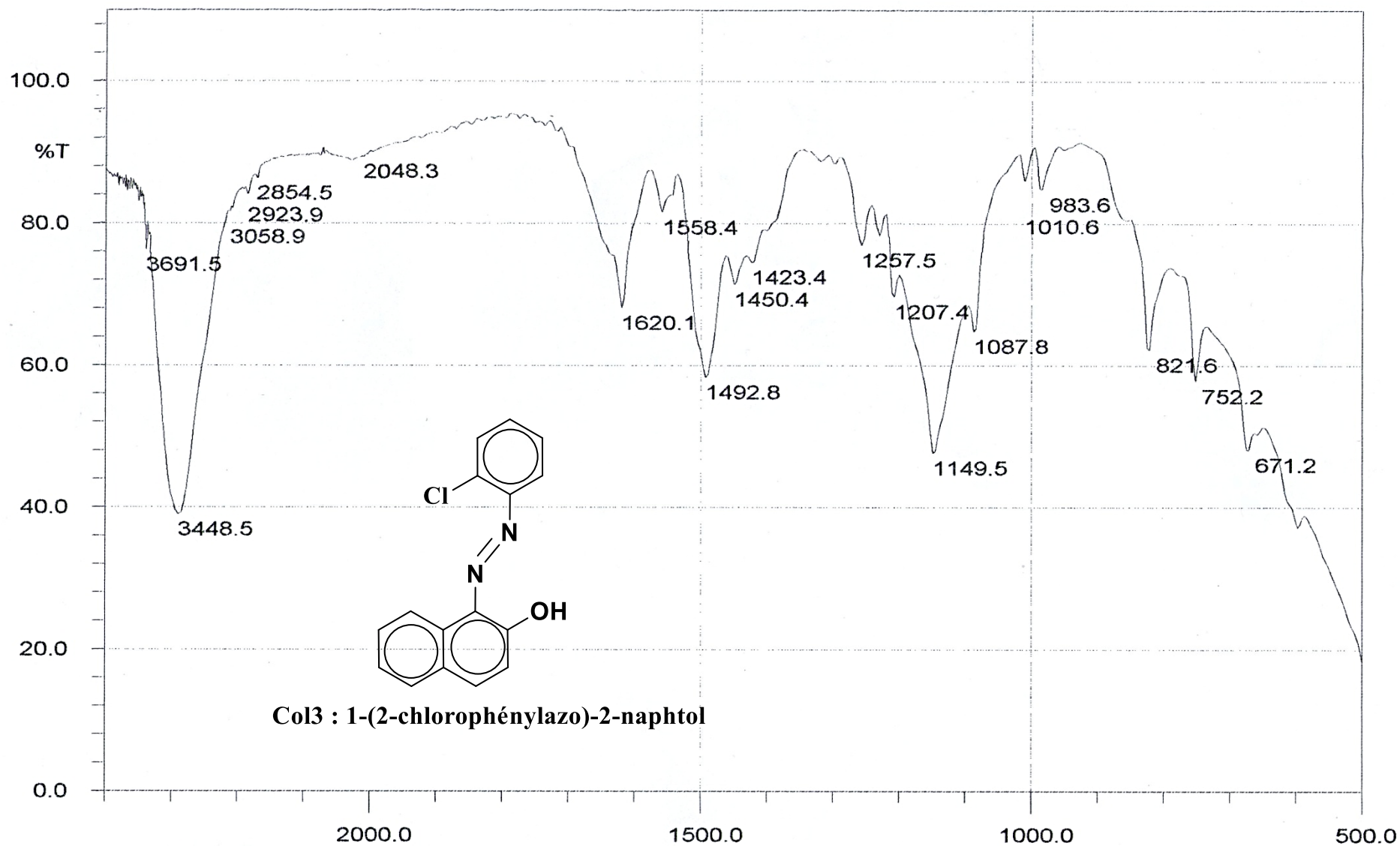


Figure I.4 : Le spectre IR du composé 1-(2.4-diméthylphénylazo)-2-naphtol

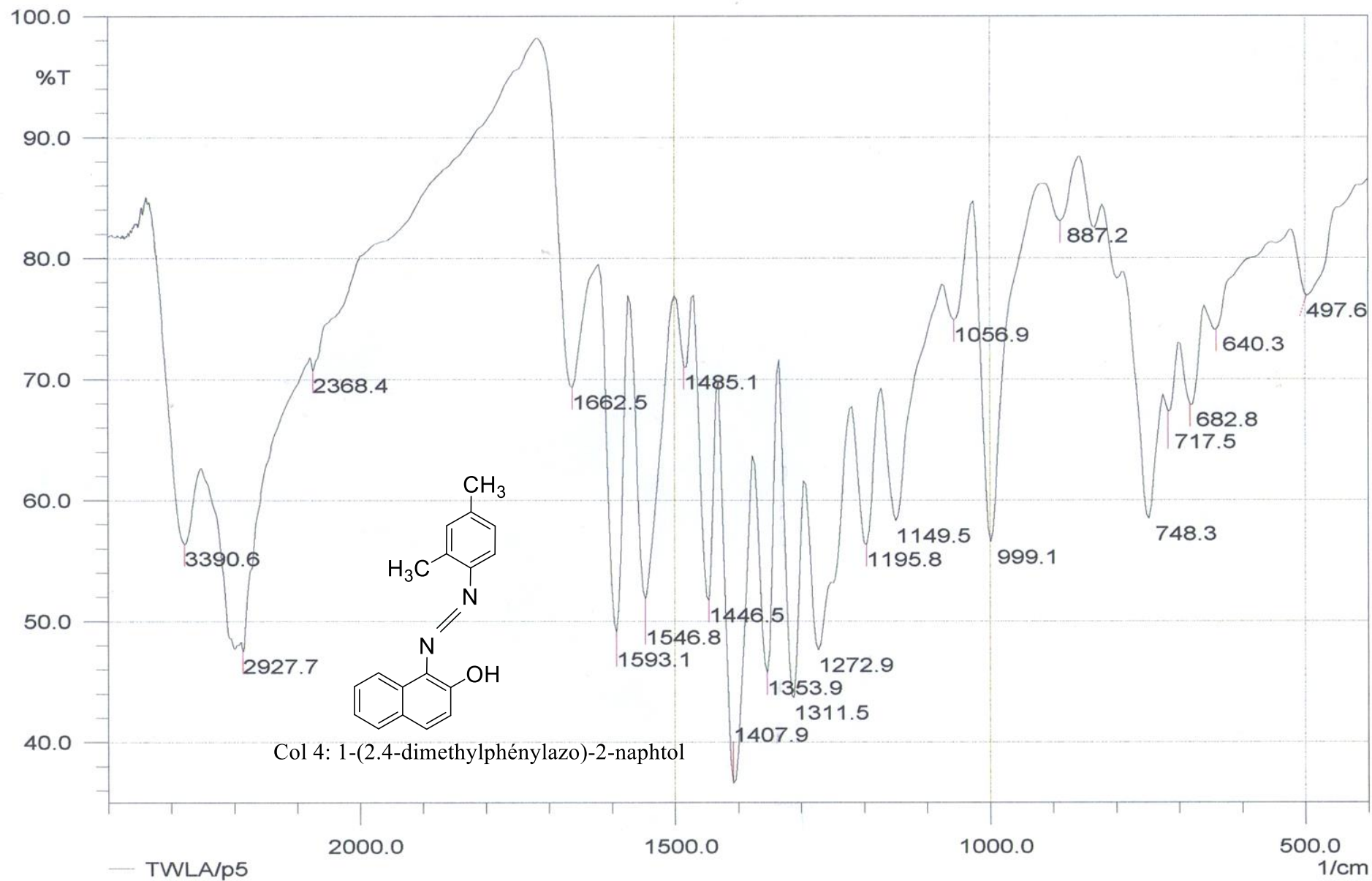


Figure I.6 : Spectre RMN de proton de composé 1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtol

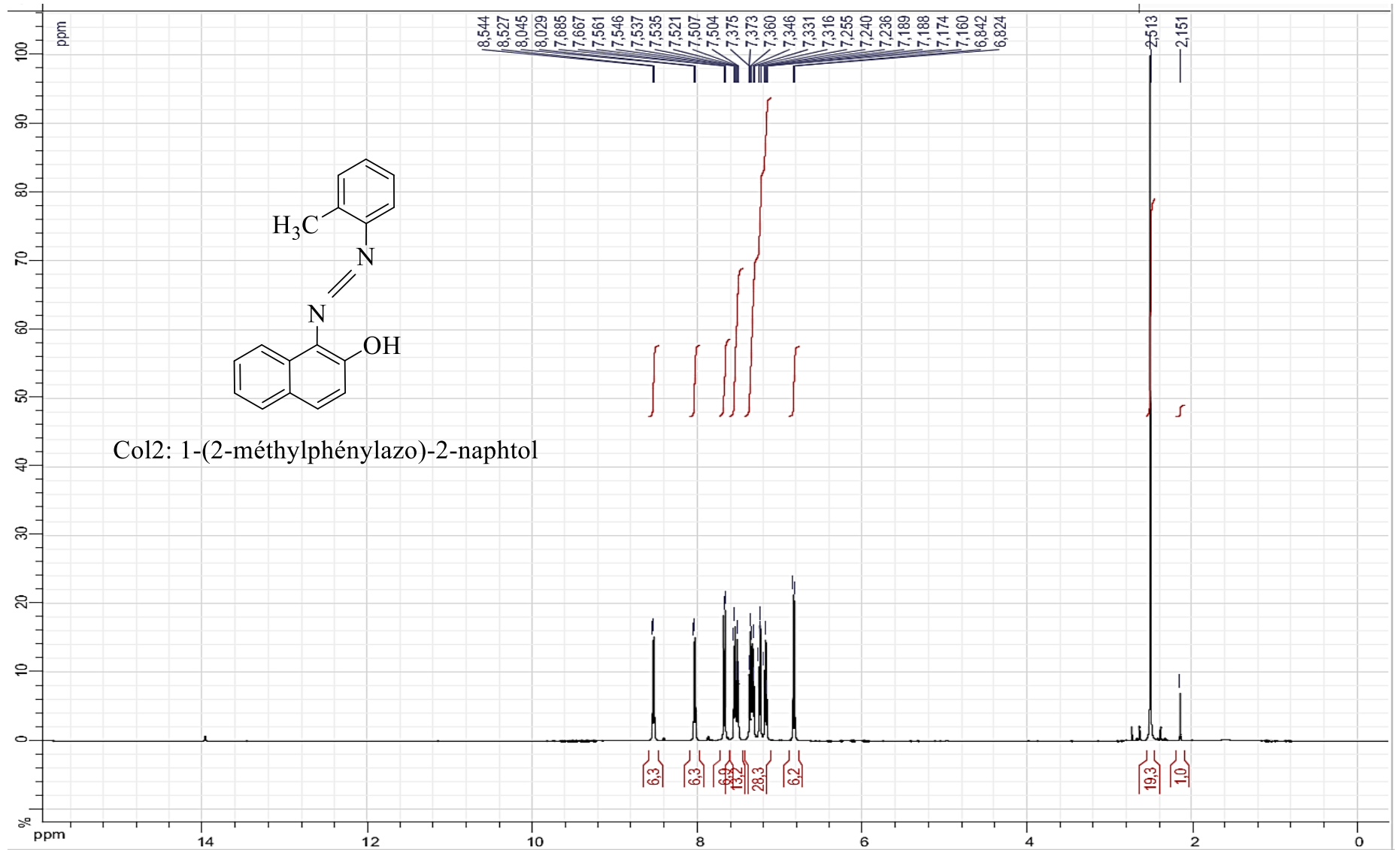


Figure I.7 : Spectre RMN de proton de composé 1-(2-chlorophénylazo)-2-naphtol

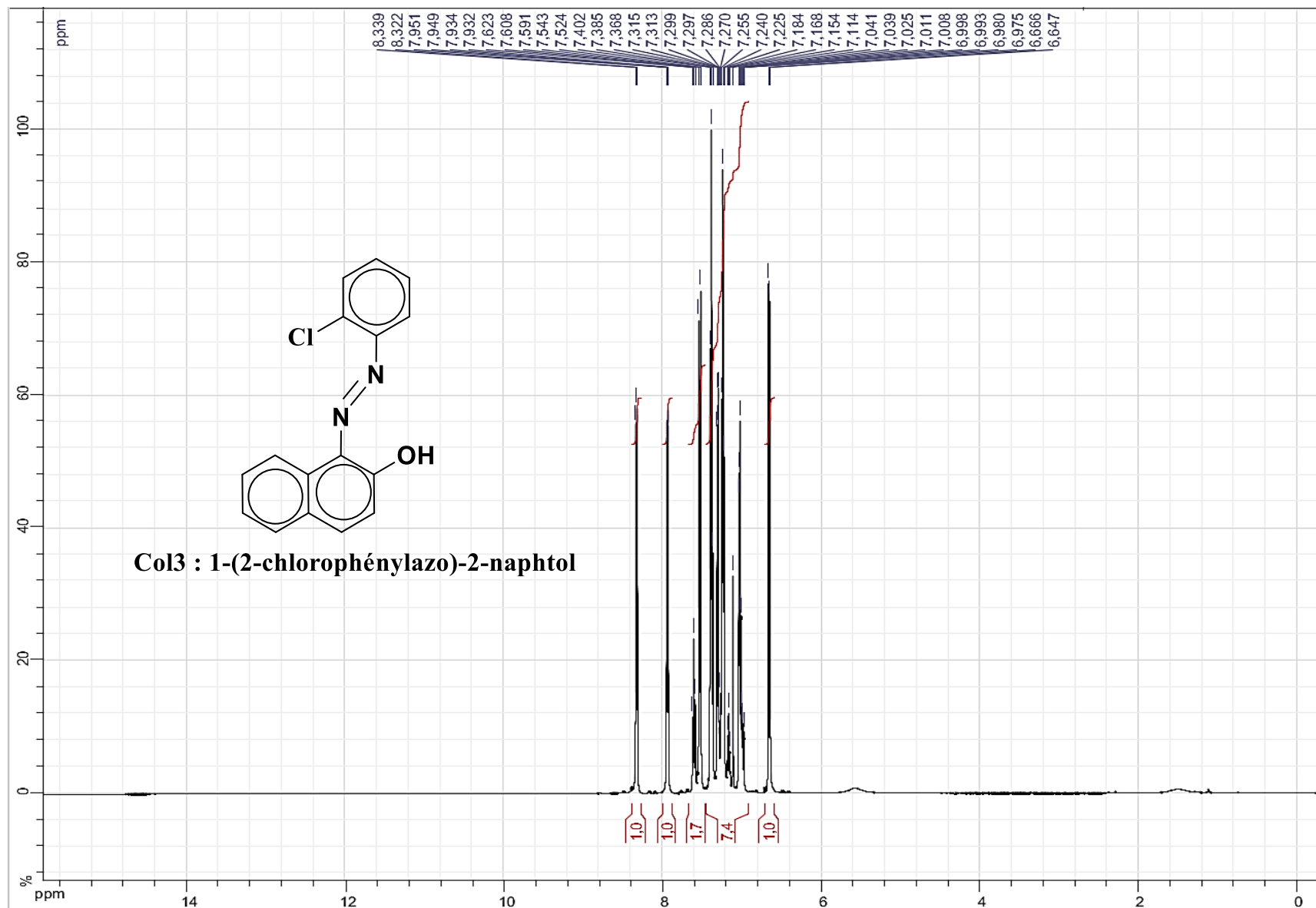




Figure I.8 : Spectre RMN de proton de composé 1-(2.4-diméthylphénylazo)-2-naphtol

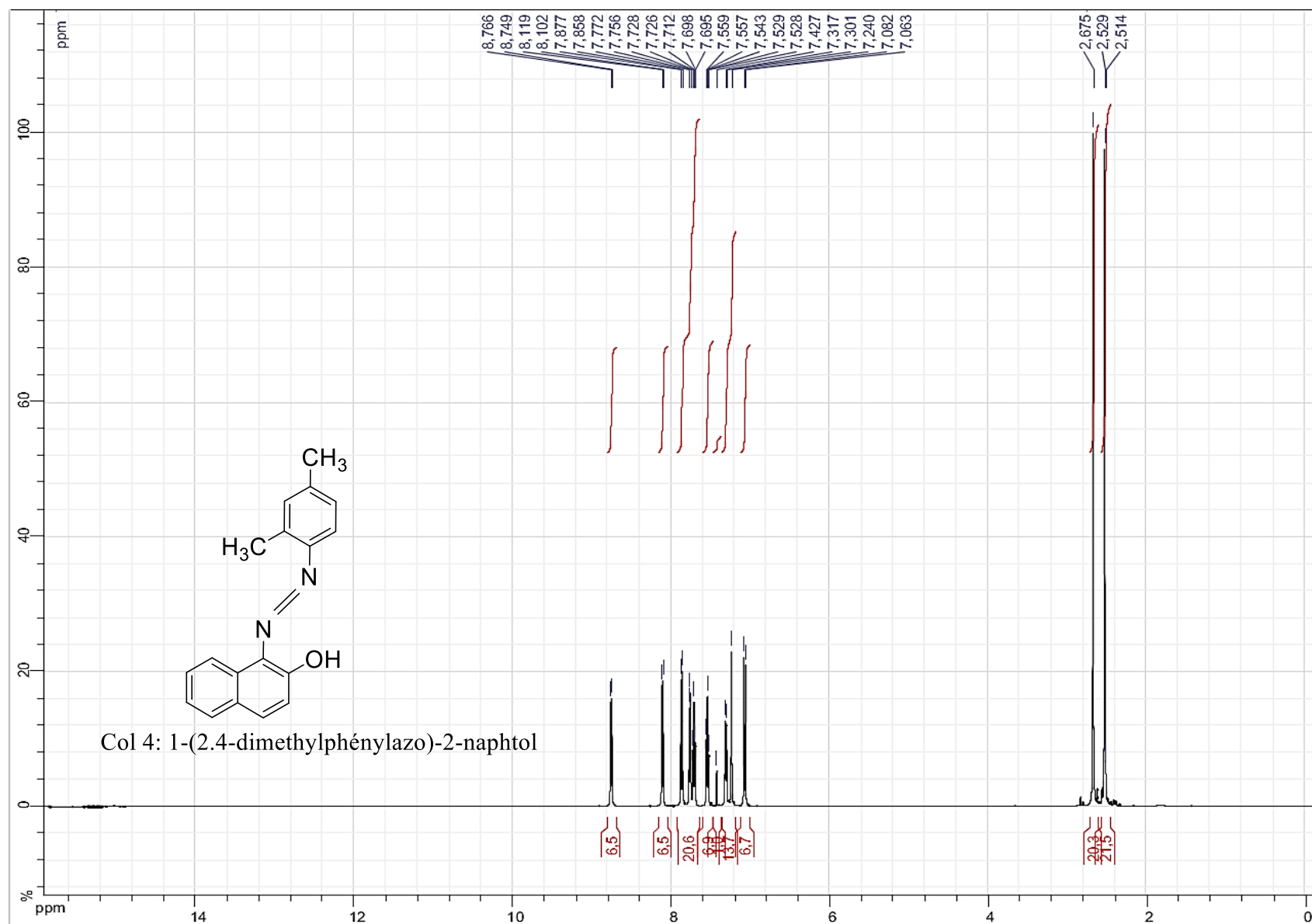
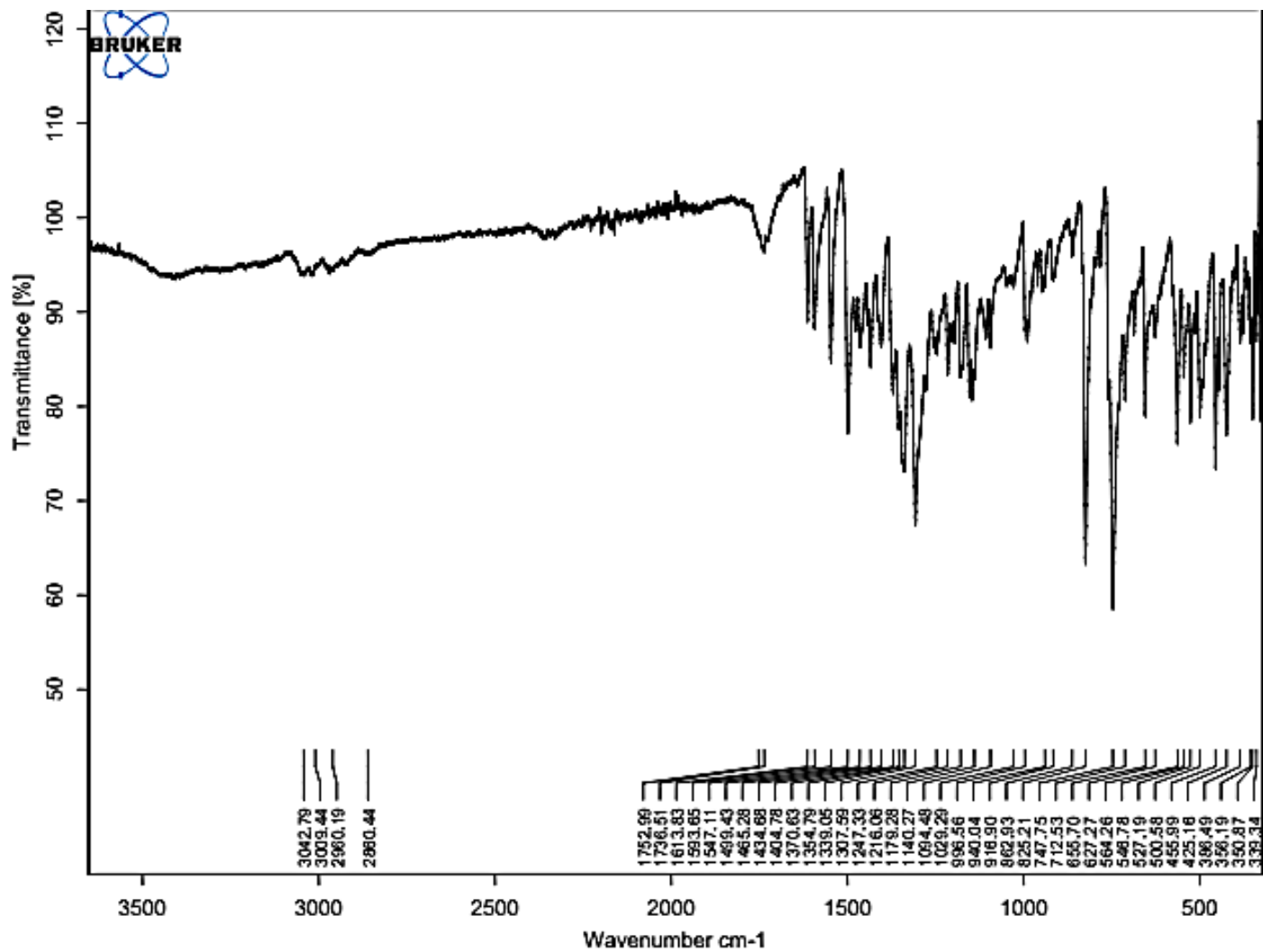
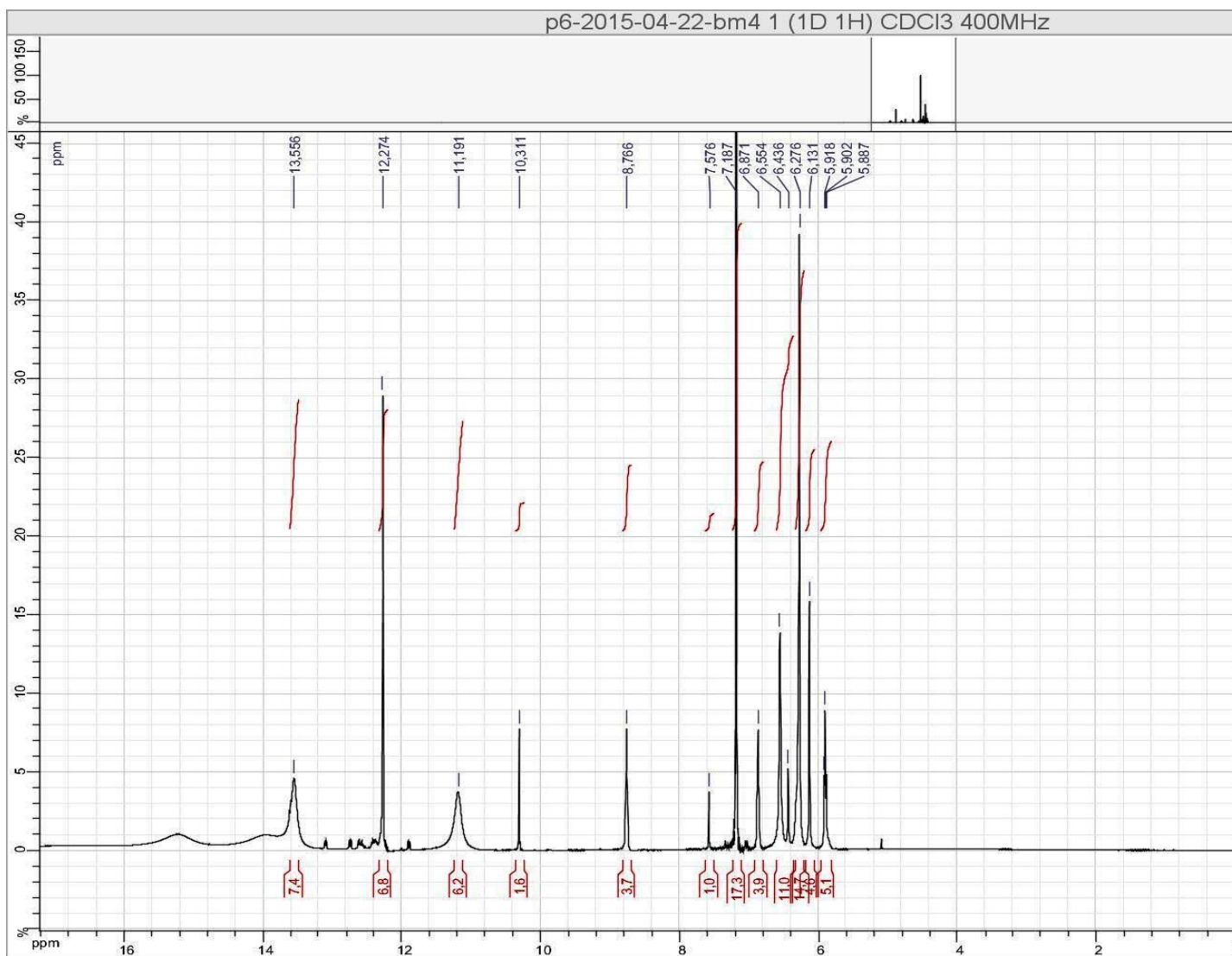


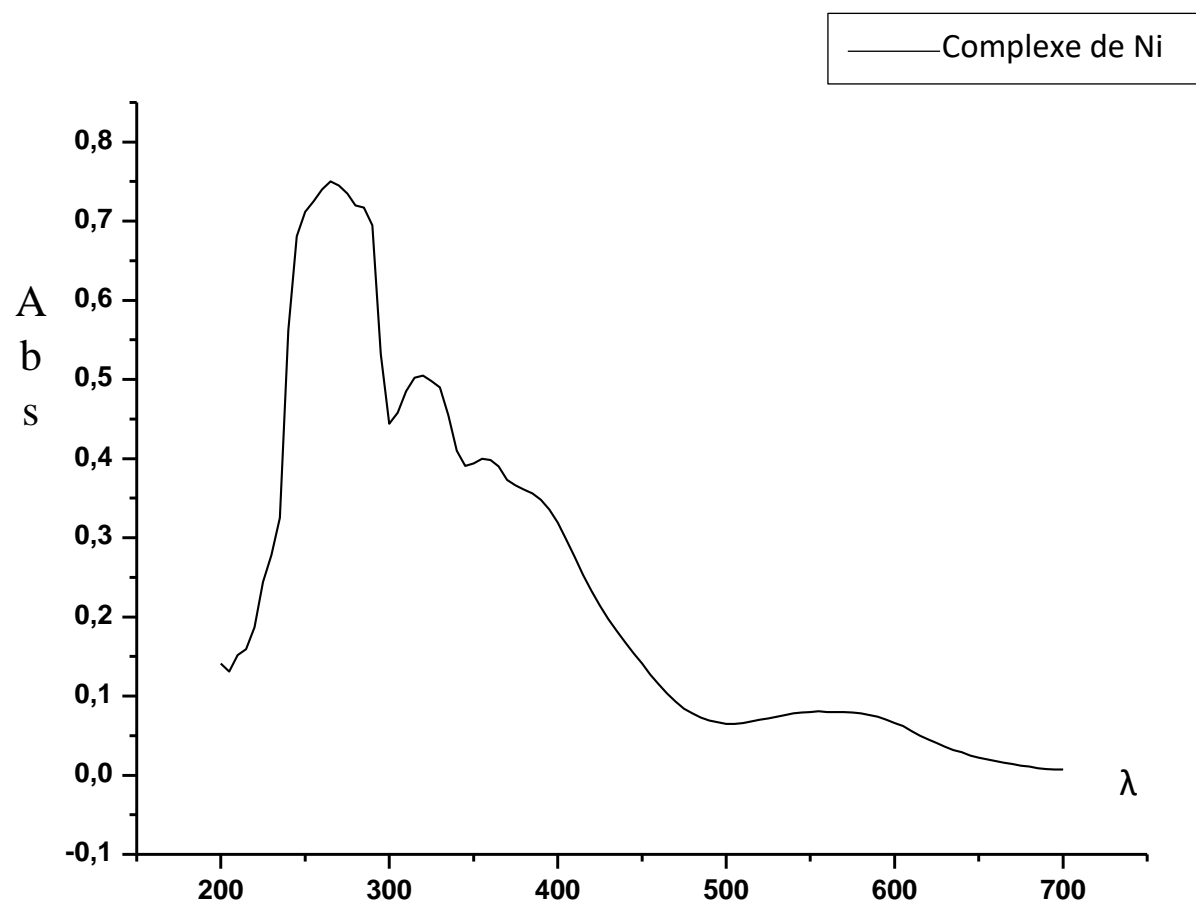
Figure III.1 Spectre IR du composé (I)  $[(C_{17}H_{13}N_2O)_2Cu]$



**Figure III.2** Spectre RMN1H de proton du composé **(I)** Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Cuivre(II)

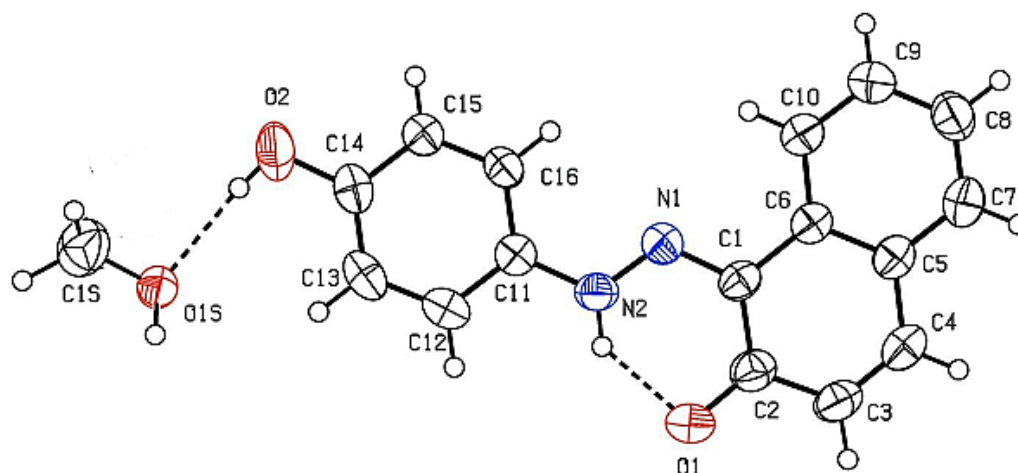


**Figure III.3** Spectre UV-Visible du complexe (II) Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Nickel(II)



## ANNEXE II

Nom du composé **(E)** - 1-(4-aminophénolazo)-2-naphtol



**Tableau 1** : Les coordonnées atomiques.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>Uiso*/Ueq</b>	<b>Occ. (&lt;1)</b>
O1	0.05411 (5)	0.9010 (2)	0.10115 (8)	0.0693 (5)	
O2	0.09325 (5)	1.7942 (2)	-0.17549 (9)	0.0775 (5)	
N1	0.13875 (5)	0.98315 (19)	0.04654 (7)	0.0426 (4)	
N2	0.09869 (5)	1.1128 (2)	0.02339 (7)	0.0454 (4)	
C1	0.13793 (5)	0.8158 (2)	0.09375 (8)	0.0408 (4)	
C2	0.09520 (6)	0.7749 (3)	0.12016 (10)	0.0516 (5)	
C3	0.09810 (7)	0.5873 (3)	0.16635 (10)	0.0563 (6)	
C4	0.13956 (6)	0.4517 (3)	0.18484 (9)	0.0510 (5)	
C5	0.18354 (6)	0.4878 (2)	0.16088 (8)	0.0439 (5)	
C6	0.18351 (5)	0.6722 (2)	0.11622 (8)	0.0402 (4)	
C7	0.22698 (6)	0.3453 (3)	0.18175 (9)	0.0529 (5)	
C8	0.26920 (7)	0.3855 (3)	0.16014 (10)	0.0590 (6)	
C9	0.26971 (6)	0.5681 (3)	0.11681 (10)	0.0565 (6)	
C10	0.22765 (6)	0.7090 (3)	0.09506 (9)	0.0482 (5)	
C11	0.09846 (5)	1.2857 (2)	-0.02644 (8)	0.0421 (4)	
C12	0.05513 (6)	1.4243 (3)	-0.04920 (10)	0.0505 (5)	
C13	0.05257 (6)	1.5962 (3)	-0.09868 (10)	0.0555 (5)	
C14	0.09319 (6)	1.6298 (2)	-0.12578 (9)	0.0507 (5)	
C15	0.13698 (6)	1.4922 (2)	-0.10218 (9)	0.0497 (5)	

C16	0.13961 (6)	1.3214 (2)	-0.05285 (9)	0.0467 (5)	
O1S	-0.00722 (9)	2.0049 (3)	-0.21505 (14)	0.0490 (7)	0.500
C1S	0.00000	2.1846 (5)	-0.25000	0.0803 (14)	
H2A	0.07230	1.09380	0.03830	0.0540*	
H2B	0.06390	1.85490	-0.19190	0.1160*	
H3A	0.07060	0.55830	0.18400	0.0680*	
H4A	0.13970	0.32990	0.21430	0.0610*	
H7A	0.22690	0.22250	0.21060	0.0630*	
H8A	0.29780	0.29040	0.17440	0.0710*	
H9A	0.29880	0.59470	0.10250	0.0680*	
H10A	0.22840	0.83040	0.06590	0.0580*	
H12A	0.02760	1.40130	-0.03110	0.0610*	
H13A	0.02350	1.68920	-0.11370	0.0670*	
H15A	0.16470	1.51600	-0.11990	0.0600*	
H16A	0.16900	1.22980	-0.03720	0.0560*	
H1SA	-0.035 (2)	2.289 (9)	-0.284 (3)	0.1210*	0.500
H1O	-0.02100	2.04990	-0.17790	0.0740*	0.500
H1SB	0.0081 (13)	2.124 (4)	-0.2876 (18)	0.1210*	

**Tableau 2 :** Paramètres d'agitation thermique des atomes ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
O1	0.0529 (7)	0.0772 (9)	0.0909 (9)	0.0092 (6)	0.0428 (6)	0.0195 (7)
O2	0.0765 (9)	0.0569 (8)	0.0916 (9)	0.0183 (7)	0.0265 (8)	0.0293 (7)
N1	0.0401 (6)	0.0436 (7)	0.0416 (6)	-0.0025 (5)	0.0140 (5)	-0.0025 (5)
N2	0.0390 (6)	0.0523 (8)	0.0480 (7)	-0.0009 (6)	0.0209 (5)	0.0012 (6)
C1	0.0407 (7)	0.0440 (8)	0.0368 (7)	-0.0082 (6)	0.0148 (6)	-0.0020 (6)
C2	0.0462 (8)	0.0579 (10)	0.0513 (8)	-0.0068 (7)	0.0206 (7)	0.0019 (8)
C3	0.0542 (9)	0.0640 (11)	0.0575 (9)	-0.0095 (8)	0.0298 (8)	0.0059 (8)
C4	0.0584 (9)	0.0525 (10)	0.0423 (8)	-0.0109 (8)	0.0207 (7)	0.0026 (7)
C5	0.0480 (8)	0.0463 (9)	0.0346 (7)	-0.0061 (7)	0.0139 (6)	-0.0019 (6)
C6	0.0420 (7)	0.0431 (8)	0.0339 (7)	-0.0057 (6)	0.0137 (5)	-0.0033 (6)
C7	0.0627 (10)	0.0472 (9)	0.0451 (8)	-0.0005 (8)	0.0181 (7)	0.0033 (7)
C8	0.0598 (10)	0.0561 (11)	0.0604 (10)	0.0137 (8)	0.0238 (8)	0.0054 (8)
C9	0.0508 (9)	0.0624 (11)	0.0618 (10)	0.0030 (8)	0.0284 (8)	0.0031 (8)

C10	0.0495 (8)	0.0500 (9)	0.0486 (8)	-0.0012 (7)	0.0235 (7)	0.0034 (7)
C11	0.0420 (7)	0.0430 (8)	0.0392 (7)	-0.0017 (6)	0.0144 (6)	-0.0034 (6)
C12	0.0401 (7)	0.0571 (10)	0.0548 (9)	0.0040 (7)	0.0197 (7)	-0.0062 (8)
C13	0.0443 (8)	0.0492 (10)	0.0638 (10)	0.0121 (7)	0.0124 (7)	-0.0031 (8)
C14	0.0518 (9)	0.0412 (9)	0.0516 (8)	0.0063 (7)	0.0134 (7)	0.0015 (7)
C15	0.0509 (8)	0.0481 (9)	0.0544 (9)	0.0072 (7)	0.0259 (7)	0.0060 (7)
C16	0.0436 (7)	0.0472 (9)	0.0506 (8)	0.0105 (7)	0.0205 (6)	0.0050 (7)
O1S	0.0556 (12)	0.0450 (13)	0.0529 (12)	0.0055 (11)	0.0286 (10)	0.0051 (10)
C1S	0.105 (3)	0.058 (2)	0.090 (2)	0.0000	0.052 (2)	0.0000

**Tableau 3** : Distances (Å) interatomique

O1-C2	1.295 (2)	C11-C16	1.384 (2)
O2-C14	1.362 (2)	C11-C12	1.385 (2)
O2-H2B	0.8200	C12-C13	1.380 (3)
O1S-C1S	1.347 (3)	C13-C14	1.376 (2)
O1S-H1S <sub>Bi</sub>	0.76 (3)	C14-C15	1.389 (2)
O1S-H1O	0.9200	C15-C16	1.372 (2)
N1-N2	1.2848 (19)	C3-H3A	0.9300
N1-C1	1.3538 (18)	C4-H4A	0.9300
N2-C11	1.4027 (18)	C7-H7A	0.9300
N2-H2A	0.8600	C8-H8A	0.9300
C1-C6	1.449 (2)	C9-H9A	0.9300
C1-C2	1.429 (2)	C10-H10A	0.9300
C2-C3	1.426 (3)	C12-H12A	0.9300
C3-C4	1.341 (3)	C13-H13A	0.9300
C4-C5	1.428 (2)	C15-H15A	0.9300
C5-C7	1.405 (2)	C16-H16A	0.9300
C5-C6	1.4093 (19)	C1S-H1SA	1.11 (6)
C6-C10	1.402 (2)	C1S-H1SB	0.87 (3)
C7-C8	1.362 (3)	C1S-H1SA <sub>i</sub>	1.11 (6)
C8-C9	1.390 (3)	C1S-H1S <sub>Bi</sub>	0.87 (3)
C9-C10	1.370 (3)		

Code Symétrie : (i) -x, y, -z-1/2

**Tableau 4 : Angle de liaison(°)**

C14-O2-H2B	109.00	C4-C3-H3A	119.00
C1S-O1S-H1O	104.00	C2-C3-H3A	119.00
C1S-O1S-H1SBi	37 (2)	C3-C4-H4A	119.00
H1O-O1S-H1SBi	67.00	C5-C4-H4A	119.00
N2-N1-C1	118.42 (14)	C5-C7-H7A	120.00
N1-N2-C11	119.27 (13)	C8-C7-H7A	120.00
N1-N2-H2A	120.00	C9-C8-H8A	120.00
C11-N2-H2A	120.00	C7-C8-H8A	120.00
C2-C1-C6	120.15 (13)	C8-C9-H9A	120.00
N1-C1-C2	123.90 (14)	C10-C9-H9A	120.00
N1-C1-C6	115.94 (13)	C6-C10-H10A	120.00
O1-C2-C1	121.39 (16)	C9-C10-H10A	120.00
O1-C2-C3	120.43 (16)	C11-C12-H12A	120.00
C1-C2-C3	118.16 (16)	C13-C12-H12A	120.00
C2-C3-C4	121.44 (18)	C12-C13-H13A	120.00
C3-C4-C5	122.32 (16)	C14-C13-H13A	120.00
C4-C5-C7	121.51 (14)	C16-C15-H15A	120.00
C6-C5-C7	119.48 (15)	C14-C15-H15A	120.00
C4-C5-C6	119.01 (14)	C11-C16-H16A	120.00
C1-C6-C5	118.87 (13)	C15-C16-H16A	120.00
C1-C6-C10	122.60 (13)	O1S-C1S-O1Si	64.2 (2)
C5-C6-C10	118.53 (14)	O1S-C1S-H1SA	120 (3)
C5-C7-C8	120.54 (16)	O1S-C1S-H1SB	95.7 (18)
C7-C8-C9	120.30 (18)	O1S-C1S-H1SAi	121 (3)
C8-C9-C10	120.39 (17)	O1S-C1S-H1SBi	31.5 (18)
C6-C10-C9	120.76 (16)	H1SA-C1S-H1SB	106 (3)
N2-C11-C12	117.83 (14)	O1Si-C1S-H1SA	121 (3)
N2-C11-C16	122.48 (13)	H1SA-C1S-H1SAi	107 (4)
C12-C11-C16	119.70 (13)	H1SA-C1S-H1SBi	105 (4)
C11-C12-C13	120.33 (16)	O1Si-C1S-H1SB	31.5 (18)
C12-C13-C14	119.86 (16)	H1SAi-C1S-H1SB	105 (4)
O2-C14-C13	123.34 (15)	H1SB-C1S-H1SBi	127 (3)
C13-C14-C15	119.84 (14)	O1Si-C1S-H1SAi	120 (3)



O2-C14-C15	116.82 (15)	O1Si-C1S-H1Sbi	95.7 (18)
C14-C15-C16	120.34 (16)	H1SAi-C1S-H1Sbi	106 (3)
C11-C16-C15	119.93 (14)		

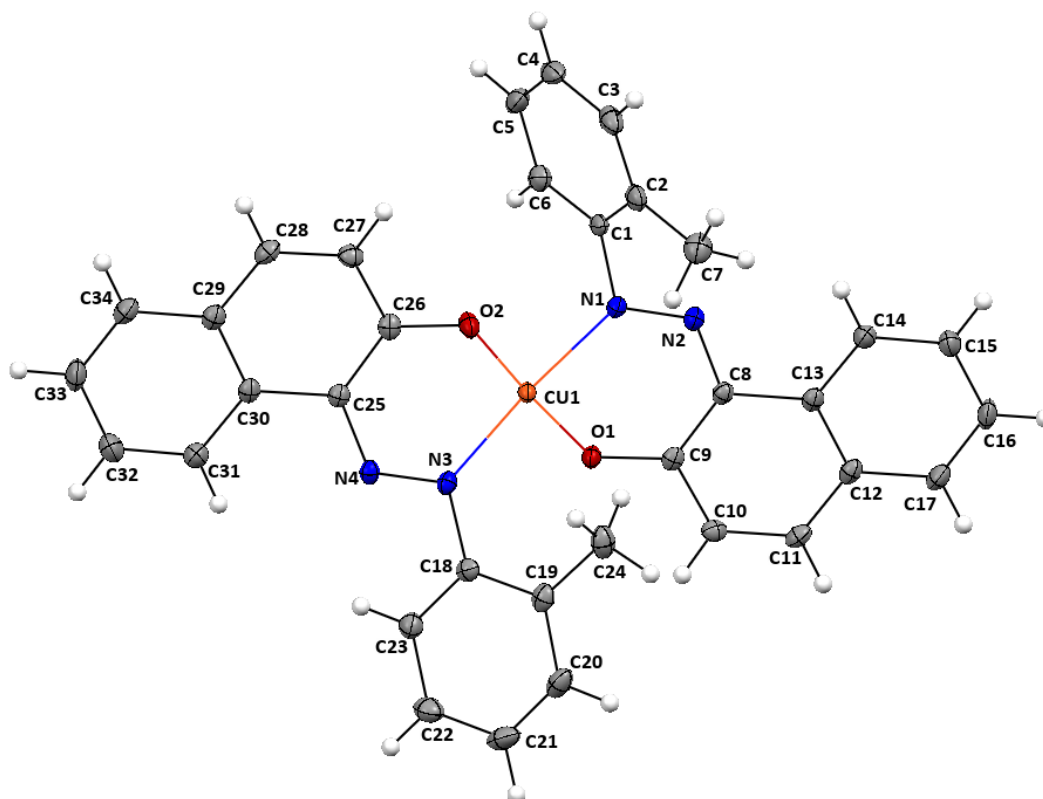
Code Symétrie : (i)  $-x, y, -z-1/2$

**Tableau 5 :** Les angles de torsion (°)

C1-N1-N2-C11	-179.19 (12)	C7-C5-C6-C1	178.85 (13)
N2-N1-C1-C2	-0.5 (2)	C7-C5-C6-C10	-1.0 (2)
N2-N1-C1-C6	178.51 (12)	C4-C5-C7-C8	-178.29 (15)
N1-N2-C11-C12	-178.98 (13)	C6-C5-C7-C8	0.9 (2)
N1-N2-C11-C16	0.9 (2)	C1-C6-C10-C9	-179.35 (14)
N1-C1-C2-O1	-1.3 (2)	C5-C6-C10-C9	0.5 (2)
N1-C1-C2-C3	177.00 (14)	C5-C7-C8-C9	-0.2 (2)
C6-C1-C2-O1	179.78 (14)	C7-C8-C9-C10	-0.3 (3)
C6-C1-C2-C3	-2.0 (2)	C8-C9-C10-C6	0.2 (2)
N1-C1-C6-C5	-176.08 (12)	N2-C11-C12-C13	-179.50 (14)
N1-C1-C6-C10	3.72 (19)	C16-C11-C12-C13	0.7 (2)
C2-C1-C6-C5	2.97 (19)	N2-C11-C16-C15	179.40 (13)
C2-C1-C6-C10	-177.23 (14)	C12-C11-C16-C15	-0.8 (2)
O1-C2-C3-C4	178.23 (16)	C11-C12-C13-C14	0.2 (2)
C1-C2-C3-C4	0.0 (2)	C12-C13-C14-O2	179.21 (15)
C2-C3-C4-C5	1.1 (3)	C12-C13-C14-C15	-0.9 (2)
C3-C4-C5-C6	0.0 (2)	O2-C14-C15-C16	-179.31 (13)
C3-C4-C5-C7	179.16 (15)	C13-C14-C15-C16	0.8 (2)
C4-C5-C6-C1	-1.97 (19)	C14-C15-C16-C11	0.0 (2)
C4-C5-C6-C10	178.22 (13)		

Code Symétrie : (i)  $-x, y, -z-1/2$ .

Nom du composé (I) **Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate]**  
**Cuivre (II)**



**Tableau 1** : Les coordonnées atomiques.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U<sub>iso</sub><sup>*</sup>/U<sub>eq</sub></b>
Cu1	0.42498 (2)	0.06781 (2)	0.90782 (2)	0.01151 (9)
O1	0.58355 (11)	0.03634 (9)	0.97012 (9)	0.0134 (3)
O2	0.26853 (11)	0.09542 (9)	0.83981 (9)	0.0161 (3)
N2	0.48293 (13)	-0.04586 (11)	0.77545 (12)	0.0134 (3)
N3	0.43648 (13)	0.17923 (11)	0.98530 (11)	0.0128 (3)
N4	0.35859 (13)	0.20836 (10)	1.01063 (11)	0.0131 (3)
C29	0.05709 (17)	0.19063 (13)	0.96249 (15)	0.0157 (4)
C19	0.59894 (17)	0.25427 (13)	0.97297 (15)	0.0171 (4)
C14	0.62201 (17)	-0.08292 (13)	0.68216 (15)	0.0167 (4)
H14	0.5440	-0.0911	0.6489	0.020*
N1	0.40740 (13)	-0.02132 (11)	0.80443 (11)	0.0132 (3)
C13	0.66663 (16)	-0.04669 (12)	0.77700 (14)	0.0139 (4)
C30	0.17476 (16)	0.20734 (12)	1.01145 (14)	0.0139 (4)

C8	0.59487 (16)	-0.02337 (12)	0.82634 (14)	0.0134 (4)
C34	-0.01668 (17)	0.21725 (14)	1.00568 (15)	0.0188 (4)
H34	-0.0942	0.2056	0.9739	0.023*
C23	0.57409 (17)	0.26267 (14)	1.12367 (15)	0.0187 (4)
H23	0.5327	0.2476	1.1594	0.022*
C11	0.82955 (16)	0.00729 (13)	0.91876 (15)	0.0159 (4)
H11	0.9074	0.0176	0.9501	0.019*
C17	0.85557 (17)	-0.05625 (14)	0.77754 (16)	0.0194 (4)
H17	0.9336	-0.0470	0.8090	0.023*
C25	0.25045 (16)	0.17701 (12)	0.96845 (14)	0.0127 (4)
C31	0.21489 (17)	0.25159 (13)	1.10162 (15)	0.0183 (4)
H31	0.2922	0.2632	1.1348	0.022*
C12	0.78500 (16)	-0.03182 (13)	0.82428 (14)	0.0149 (4)
C2	0.24801 (17)	-0.02564 (14)	0.64211 (15)	0.0179 (4)
C20	0.69651 (18)	0.30644 (14)	1.01772 (17)	0.0223 (5)
H20	0.7390	0.3213	0.9829	0.027*
C9	0.64251 (16)	0.01493 (12)	0.92050 (14)	0.0125 (4)
C32	0.14143 (19)	0.27784 (15)	1.14122 (16)	0.0233 (5)
H32	0.1694	0.3080	1.2004	0.028*
C28	0.01503 (16)	0.14783 (13)	0.86967 (14)	0.0168 (4)
H28	-0.0630	0.1403	0.8354	0.020*
C4	0.07357 (17)	-0.09881 (15)	0.62635 (16)	0.0228 (5)
H4	-0.0011	-0.1149	0.5875	0.027*
C27	0.08549 (16)	0.11790 (13)	0.83021 (14)	0.0157 (4)
H27	0.0549	0.0903	0.7696	0.019*
C26	0.20659 (16)	0.12794 (13)	0.88008 (14)	0.0136 (4)
C5	0.12169 (17)	-0.12256 (14)	0.72342 (16)	0.0217 (5)
H5	0.0801	-0.1553	0.7499	0.026*
C22	0.67037 (18)	0.31545 (15)	1.16542 (16)	0.0233 (5)
H22	0.6934	0.3364	1.2287	0.028*
C3	0.13585 (18)	-0.05119 (15)	0.58659 (16)	0.0219 (5)
H3	0.1021	-0.0358	0.5211	0.026*
C6	0.23262 (17)	-0.09707 (14)	0.78102 (15)	0.0180 (4)

H6	0.2653	-0.1113	0.8468	0.022*
C1	0.29454 (16)	-0.05012 (13)	0.73975 (14)	0.0147 (4)
C10	0.76224 (16)	0.03002 (13)	0.96462 (14)	0.0151 (4)
H10	0.7950	0.0559	1.0260	0.018*
C7	0.31095 (18)	0.02842 (15)	0.59603 (16)	0.0227 (5)
H7A	0.2630	0.0376	0.5285	0.034*
H7C	0.3783	-0.0033	0.6021	0.034*
H7B	0.3318	0.0855	0.6280	0.034*
C21	0.73208 (18)	0.33681 (15)	1.11210 (17)	0.0259 (5)
H21	0.7975	0.3716	1.1398	0.031*
C15	0.69262 (18)	-0.10615 (14)	0.63846 (15)	0.0202 (4)
H15	0.6620	-0.1307	0.5763	0.024*
C18	0.53866 (16)	0.23192 (13)	1.02849 (14)	0.0146 (4)
C24	0.55867 (19)	0.23091 (14)	0.86673 (15)	0.0216 (4)
H24A	0.6127	0.2524	0.8432	0.032*
H24C	0.4862	0.2585	0.8305	0.032*
H24B	0.5515	0.1669	0.8589	0.032*
C16	0.81049 (18)	-0.09335 (14)	0.68653 (16)	0.0217 (4)
H16	0.8578	-0.1100	0.6567	0.026*
C33	0.02517 (19)	0.25992 (15)	1.09379 (16)	0.0230 (5)
H33	-0.0237	0.2769	1.1220	0.028*

**Tableau 2** : Paramètres d'agitation thermique des atomes ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu1	0.01006(13)	0.01420(14)	0.01075(13)	0.00104(8)	0.00480(10)	-0.00129(9)
O1	0.0117(6)	0.0176(7)	0.0122(7)	0.0010(5)	0.0061(5)	-0.0002(5)
O2	0.0133(7)	0.0216(7)	0.0126(7)	0.0039(6)	0.0045(6)	-0.0022(6)
N2	0.0123(8)	0.0147(8)	0.0142(8)	0.0011(6)	0.0066(7)	0.0005(6)
N3	0.0130(8)	0.0149(8)	0.0119(8)	0.0012(6)	0.0065(6)	0.0018(6)
N4	0.0149(8)	0.0129(8)	0.0133(8)	0.0014(6)	0.0078(7)	0.0018(6)
C29	0.0174(10)	0.0124(9)	0.0196(10)	0.0016(7)	0.0100(8)	0.0033(8)
C19	0.0169(10)	0.0150(10)	0.0216(11)	0.0047(8)	0.0103(8)	0.0035(8)
C14	0.0157(10)	0.0165(10)	0.0198(10)	-0.0017(8)	0.0092(8)	-0.0017(8)
N1	0.0113(8)	0.0155(8)	0.0138(8)	0.0001(6)	0.0063(7)	-0.0011(6)

C13	0.0155 (10)	0.0101 (9)	0.0190 (10)	0.0008 (7)	0.0101 (8)	0.0018 (8)
C30	0.0167 (10)	0.0113 (9)	0.0162 (10)	0.0016 (7)	0.0093 (8)	0.0026 (7)
C8	0.0138 (9)	0.0114 (9)	0.0167 (10)	0.0001 (7)	0.0080 (8)	0.0010 (7)
C34	0.0152 (10)	0.0185 (10)	0.0253 (11)	0.0011 (8)	0.0109 (9)	0.0023 (8)
C23	0.0178 (10)	0.0205 (10)	0.0192 (10)	0.0006 (8)	0.0090 (8)	-0.0003 (8)
C11	0.0110 (9)	0.0157 (10)	0.0204 (10)	0.0004 (7)	0.0057 (8)	0.0035 (8)
C17	0.0138 (10)	0.0210 (10)	0.0265 (11)	-0.0003 (8)	0.0114 (9)	0.0016 (9)
C25	0.0143 (9)	0.0111 (9)	0.0134 (9)	0.0015 (7)	0.0065 (8)	0.0024 (7)
C31	0.0177 (10)	0.0186 (10)	0.0206 (11)	-0.0023 (8)	0.0098 (9)	-0.0023 (8)
C12	0.0150 (10)	0.0122 (9)	0.0198 (10)	0.0015 (7)	0.0095 (8)	0.0037 (8)
C2	0.0171 (10)	0.0185 (10)	0.0195 (10)	0.0037 (8)	0.0090 (9)	-0.0040 (8)
C20	0.0203 (11)	0.0180 (10)	0.0334 (12)	0.0000 (8)	0.0160 (10)	0.0043 (9)
C9	0.0140 (9)	0.0100 (9)	0.0148 (9)	0.0018 (7)	0.0072 (8)	0.0041 (7)
C32	0.0273 (11)	0.0238 (11)	0.0227 (11)	-0.0012 (9)	0.0142 (10)	-0.0059 (9)
C28	0.0126 (9)	0.0181 (10)	0.0191 (10)	0.0001 (8)	0.0060 (8)	0.0032 (8)
C4	0.0120 (10)	0.0260 (11)	0.0277 (11)	-0.0011 (8)	0.0057 (9)	-0.0115 (9)
C27	0.0158 (10)	0.0168 (10)	0.0130 (9)	-0.0009 (8)	0.0044 (8)	0.0002 (8)
C26	0.0159 (10)	0.0123 (9)	0.0134 (9)	0.0032 (7)	0.0067 (8)	0.0039 (7)
C5	0.0174 (10)	0.0197 (11)	0.0327 (12)	-0.0029 (8)	0.0153 (9)	-0.0042 (9)
C22	0.0202 (11)	0.0233 (11)	0.0219 (11)	-0.0022 (9)	0.0043 (9)	-0.0053 (9)
C3	0.0167 (10)	0.0289 (12)	0.0183 (11)	0.0056 (9)	0.0054 (9)	-0.0047 (9)
C6	0.0165 (10)	0.0176 (10)	0.0206 (10)	0.0019 (8)	0.0084 (8)	-0.0010 (8)
C1	0.0115 (9)	0.0146 (9)	0.0189 (10)	0.0002 (7)	0.0073 (8)	-0.0059 (8)
C10	0.0155 (10)	0.0157 (10)	0.0131 (9)	-0.0016 (8)	0.0048 (8)	0.0008 (8)
C7	0.0205 (11)	0.0275 (12)	0.0197 (11)	0.0033 (9)	0.0079 (9)	0.0031 (9)
C21	0.0174 (10)	0.0204 (11)	0.0371 (13)	-0.0060 (9)	0.0085 (10)	-0.0030 (10)
C15	0.0243 (11)	0.0203 (11)	0.0209 (11)	-0.0032 (8)	0.0142 (9)	-0.0048 (9)
C18	0.0129 (9)	0.0115 (9)	0.0183 (10)	0.0017 (7)	0.0055 (8)	0.0004 (8)
C24	0.0291 (11)	0.0187 (10)	0.0227 (11)	0.0033 (9)	0.0164 (9)	0.0042 (9)
C16	0.0226 (11)	0.0233 (11)	0.0279 (11)	0.0012 (9)	0.0190 (9)	-0.0013 (9)
C33	0.0243 (11)	0.0243 (11)	0.0281 (12)	0.0027 (9)	0.0187 (10)	-0.0009 (9)

**Tableau 3** : Distances (Å) interatomique

Cu1-O2	1.8952 (13)	C8-C9	1.416 (3)
Cu1-O1	1.9253 (13)	C34-C33	1.369 (3)
Cu1-O1i	2.4473 (14)	C23-C22	1.384 (3)
Cu1-N1	1.9905 (16)	C23-C18	1.394 (3)
Cu1-N3	2.0011 (16)	C11-C10	1.360 (3)
O1-C9	1.310 (2)	C11-C12	1.425 (3)
O2-C26	1.284 (2)	C17-C16	1.369 (3)
N2-N1	1.277 (2)	C17-C12	1.412 (3)
N2-C8	1.369 (2)	C25-C26	1.419 (3)
N3-N4	1.290 (2)	C31-C32	1.371 (3)
N3-C18	1.439 (2)	C2-C1	1.392 (3)
N4-C25	1.356 (2)	C2-C3	1.394 (3)
C29-C30	1.410 (3)	C2-C7	1.504 (3)
C29-C34	1.416 (3)	C20-C21	1.381 (3)
C29-C28	1.428 (3)	C9-C10	1.426 (3)
C19-C20	1.395 (3)	C32-C33	1.396 (3)
C19-C18	1.400 (3)	C28-C27	1.353 (3)
C19-C24	1.509 (3)	C4-C5	1.382 (3)
C14-C15	1.373 (3)	C4-C3	1.382 (3)
C14-C13	1.412 (3)	C27-C26	1.436 (3)
N1-C1	1.444 (2)	C5-C6	1.387 (3)
C13-C12	1.412 (3)	C22-C21	1.384 (3)
C13-C8	1.451 (3)	C6-C1	1.389 (3)
C30-C31	1.405 (3)	C15-C16	1.403 (3)
C30-C25	1.452 (3)		

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

**Tableau 4** : Angle de liaison(°)

O2-Cu1-O1	176.64 (6)	N4-C25-C26	123.55 (17)
O2-Cu1-N1	88.23 (6)	N4-C25-C30	115.83 (17)

O1-Cu1-N1	88.54 (6)	C26-C25-C30	120.06 (17)
O2-Cu1-N3	86.67 (6)	C32-C31-C30	120.81 (19)
O1-Cu1-N3	96.27 (6)	C17-C12-C13	119.62 (18)
O1-Cu1-O1i	81.20 (5)	C17-C12-C11	121.98 (18)
O2-Cu1-O1i	100.16 (6)	C13-C12-C11	118.39 (17)
O1i-Co1-N3	95.77 (6)	C1-C2-C3	116.90 (19)
O1i-Co1-N1	98.17 (6)	C1-C2-C7	123.48 (18)
N1-Cu1-N3	165.77 (7)	C3-C2-C7	119.58 (19)
C9-O1-Cu1	122.14 (12)	C21-C20-C19	122.1 (2)
C26-O2-Cu1	123.96 (12)	O1-C9-C8	124.01 (17)
N1-N2-C8	121.08 (16)	C10-C11-C12	122.28 (18)
N4-N3-C18	111.30 (15)	C16-C17-C12	120.80 (19)
N4-N3-Cu1	125.03 (12)	C17-C16-C15	119.67 (19)
C18-N3-Cu1	123.37 (12)	C34-C33-C32	119.77 (19)
N3-N4-C25	121.50 (16)	O1-C9-C10	117.95 (17)
C30-C29-C34	119.55 (18)	C8-C9-C10	118.04 (17)
C30-C29-C28	118.95 (17)	C31-C32-C33	120.8 (2)
C34-C29-C28	121.50 (18)	C27-C28-C29	121.86 (18)
C20-C19-C18	117.18 (19)	C5-C4-C3	120.36 (19)
C20-C19-C24	119.30 (18)	C28-C27-C26	121.30 (18)
C18-C19-C24	123.35 (18)	O2-C26-C25	123.78 (17)
C15-C14-C13	120.71 (19)	O2-C26-C27	117.97 (17)
N2-N1-C1	112.54 (15)	C25-C26-C27	118.17 (17)
N2-N1-Cu1	127.21 (13)	C4-C5-C6	119.4 (2)
C1-N1-Cu1	119.01 (12)	C23-C22-C21	119.4 (2)
C14-C13-C12	118.40 (18)	C4-C3-C2	121.7 (2)
C14-C13-C8	122.23 (18)	C5-C6-C1	119.55 (19)
C12-C13-C8	119.36 (18)	C6-C1-C2	122.08 (18)
C31-C30-C29	118.49 (17)	C6-C1-N1	116.94 (17)
C31-C30-C25	122.21 (18)	C2-C1-N1	120.81 (18)
C29-C30-C25	119.29 (17)	C11-C10-C9	121.38 (18)
N2-C8-C9	125.62 (17)	C20-C21-C22	120.0 (2)
N2-C8-C13	113.77 (17)	C14-C15-C16	120.74 (19)

C9–C8–C13	120.53 (17)	C23–C18–C19	120.88 (18)
C33–C34–C29	120.53 (19)	C23–C18–N3	119.70 (17)
C22–C23–C18	120.47 (19)	C19–C18–N3	119.38 (17)

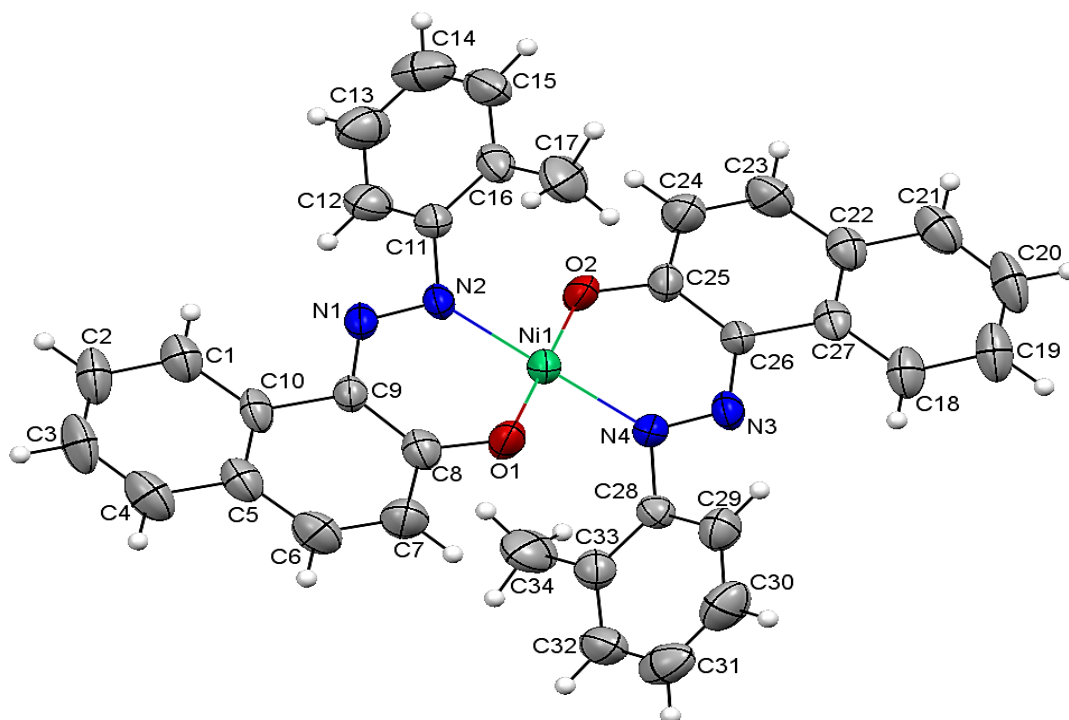
**Table 5 :** Les angles de torsion (°)

N1 Cu1 O1 C9	35.00(14)	O1 Cu1 N3 C18	108.76(14)
N1 Cu1 O1 Cu1	-98.52(6)	O1 Cu1 O1 Cu1	-0.03(10)
N3 Cu1 O1 C9	-131.59(14)	O1 Cu1 O1 C9	135.04(14)
N3 Cu1 O1 Cu1	94.90(6)	O2 Cu1 O1 Cu1	176.89(6)
O1 Cu1 O1 C9	133.51(14)	O2 Cu1 O1 C9	-48.08(14)
O1 Cu1 O1 Cu1	0.03(11)	N1 Cu1 O1 Cu1	87.23(7)
N1 Cu1 O2 C26	154.77(15)	N1 Cu1 O1 C9	-137.73(14)
N3 Cu1 O2 C26	-38.51(15)	N3 Cu1 O1 Cu1	-95.48(7)
O1 Cu1 O2 C26	56.77(15)	N3 Cu1 O1 C9	39.56(14)
O1 Cu1 N1 N2	-29.09(16)	Cu1 O1 C9 C8	-27.4(2)
O1 Cu1 N1 C1	164.63(14)	Cu1 O1 C9 C10	153.53(14)
O2 Cu1 N1 N2	150.00(16)	Cu1 O1 C9 C8	97.08(19)
O2 Cu1 N1 C1	-16.28(14)	Cu1 O1 C9 C10	-82.03(18)
O1 Cu1 N1 N2	-109.99(16)	Cu1 O2 C26 C25	23.8(3)
O1 Cu1 N1 C1	83.72(14)	Cu1 O2 C26 C27	-159.43(14)
O1 Cu1 N3 N4	-146.20(14)	Cu1 N1 N2 C8	11.8(3)
O1 Cu1 N3 C18	27.00(15)	C1 N1 N2 C8	178.78(16)
O2 Cu1 N3 N4	35.44(15)	Cu1 N1 C1 C2	110.89(19)
O2 Cu1 N3 C18	-151.37(15)	Cu1 N1 C1 C6	-64.5(2)
O1 Cu1 N3 N4	-64.44(15)	N2 N1 C1 C2	-57.3(2)
N2 N1 C1 C6	127.3(2)	N2 C8 C9 C10	176.97(18)
N1 N2 C8 C9	10.5(3)	C13 C8 C9 O1	-178.85(17)
N1 N2 C8 C13	-172.59(16)	C13 C8 C9 C10	0.3(3)
Cu1 N3 N4 C25	-15.3(2)	N2 C8 C13 C12	-176.33(17)
C18 N3 N4 C25	170.84(16)	N2 C8 C13 C14	4.5(3)
Cu1 N3 C18 C19	46.8(2)	C9 C8 C13 C12	0.8(3)
Cu1 N3 C18 C23	-135.45(17)	C9 C8 C13 C14	-178.39(18)
N4 N3 C18 C19	-139.16(18)	O1 C9 C10 C11	178.21(18)
N4 N3 C18 C23	38.6(2)	C8 C9 C10 C11	-1.0(3)



N3 N4 C25 C26	-15.6(3)	C9 C10 C11 C12	0.6(3)
N3 N4 C25 C30	172.93(16)	C10 C11 C12 C13	0.4(3)
N1 C1 C2 C3	-175.72(19)	C10 C11 C12 C17	-179.23(19)
N1 C1 C2 C7	2.3(3)	C11 C12 C13 C8	-1.1(3)
C6 C1 C2 C3	-0.6(3)	C11 C12 C13 C14	178.10(18)
C6 C1 C2 C7	177.4(2)	C17 C12 C13 C8	178.57(18)
N1 C1 C6 C5	176.81(19)	C17 C12 C13 C14	-2.3(3)
C2 C1 C6 C5	1.5(3)	C11 C12 C17 C16	-179.7(2)
C1 C2 C3 C4	-0.2(3)	C13 C12 C17 C16	0.7(3)
C7 C2 C3 C4	-178.2(2)	C8 C13 C14 C15	-178.50(18)
C2 C3 C4 C5	0.0(4)	C12 C13 C14 C15	2.3(3)
C3 C4 C5 C6	0.9(3)	C13 C14 C15 C16	-0.8(3)
C4 C5 C6 C1	-1.6(3)	C14 C15 C16 C17	-0.8(3)
N2 C8 C9 O1	-2.1(3)	C15 C16 C17 C12	0.9(3)
N3 C18 C19 C20	179.15(18)	C18 C19 C20 C21	-1.3(3)
N3 C18 C19 C24	4.0(3)	C24 C19 C20 C21	174.1(2)
C23 C18 C19 C20	1.4(3)	C19 C20 C21 C22	0.1(3)
C23 C18 C19 C24	-173.7(2)	C20 C21 C22 C23	0.8(3)
N3 C18 C23 C22	-178.22(19)	C21 C22 C23 C18	-0.6(3)
C19 C18 C23 C22	-0.5(3)	N4 C25 C26 O2	12.1(3)
N4 C25 C26 C27	-164.61(18)	C26 C25 C30 C29	-2.5(3)
C30 C25 C26 O2	-176.78(17)	C26 C25 C30 C31	176.24(18)
C30 C25 C26 C27	6.5(3)	O2 C26 C27 C28	177.80(18)
N4 C25 C30 C29	169.23(17)	C25 C26 C27 C28	-5.3(3)
N4 C25 C30 C31	-12.0(3)	C26 C27 C28 C29	-0.1(3)
C27 C28 C29 C30	4.2(3)	C34 C29 C30 C31	-1.0(3)
C27 C28 C29 C34	-176.42(19)	C28 C29 C34 C33	-178.6(2)
C28 C29 C30 C25	-2.8(3)	C25 C30 C31 C32	-178.69(19)
C28 C29 C30 C31	178.38(18)	C30 C29 C34 C33	0.8(3)
C34 C29 C30 C25	177.80(18)	C29 C30 C31 C32	0.1(3)
C30 C31 C32 C33	1.1(3)	C32 C33 C34 C29	0.4(3)
C31 C32 C33 C34	-1.4(3)		

Nom du composé (II) **Bis[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate] Nickel(II)**



**Tableau 1** : Les coordonnées atomiques.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>Uiso*/Ueq</b>
Ni1	0.75422 (9)	0.32975 (5)	0.25738 (3)	0.0366 (3)
O1	0.8633 (5)	0.3120 (2)	0.33450 (14)	0.0468 (11)
O2	0.6454 (5)	0.3473 (2)	0.18022 (15)	0.0445 (11)
N1	1.0757 (6)	0.2239 (3)	0.26796 (19)	0.0383 (12)
N2	0.9148 (6)	0.2533 (3)	0.23595 (18)	0.0355 (11)
N3	0.4304 (6)	0.4348 (3)	0.24626 (18)	0.0388 (12)
N4	0.5904 (6)	0.4056 (3)	0.27834 (17)	0.0353 (11)
C1	1.4457 (8)	0.1718 (4)	0.3247 (3)	0.0536 (17)
H1	1.4023	0.1680	0.2842	0.064*
C2	1.6248 (8)	0.1422 (4)	0.3544 (3)	0.062 (2)
H2	1.7015	0.1181	0.3337	0.075*
C3	1.6905 (9)	0.1479 (5)	0.4140 (3)	0.069 (2)
H3	1.8116	0.1276	0.4331	0.083*
C4	1.5839 (9)	0.1823 (4)	0.4456 (3)	0.065 (2)
H4	1.6316	0.1854	0.4860	0.077*
C5	1.3965 (8)	0.2140 (4)	0.4168 (3)	0.0483 (16)

C6	1.2813 (9)	0.2514 (4)	0.4479 (3)	0.0553 (18)
H6	1.3267	0.2548	0.4883	0.066*
C7	1.1044 (8)	0.2830 (4)	0.4203 (2)	0.0544 (18)
H7	1.0309	0.3069	0.4420	0.065*
C8	1.0332 (8)	0.2793 (4)	0.3586 (2)	0.0433 (15)
C9	1.1387 (7)	0.2404 (3)	0.3260 (2)	0.0360 (14)
C10	1.3294 (7)	0.2078 (4)	0.3561 (2)	0.0430 (15)
C11	0.8779 (7)	0.2253 (3)	0.1764 (2)	0.0367 (14)
C12	1.0041 (9)	0.2448 (4)	0.1451 (2)	0.0525 (17)
H12	1.1142	0.2742	0.1631	0.063*
C13	0.9718 (10)	0.2221 (4)	0.0882 (3)	0.065 (2)
H13	1.0599	0.2351	0.0677	0.078*
C14	0.8090 (12)	0.1803 (5)	0.0617 (3)	0.071 (2)
H14	0.7833	0.1664	0.0225	0.085*
C15	0.6825 (9)	0.1583 (4)	0.0924 (3)	0.059 (2)
H15	0.5751	0.1277	0.0741	0.071*
C16	0.7114 (8)	0.1809 (4)	0.1507 (2)	0.0443 (15)
C17	0.5756 (9)	0.1540 (4)	0.1839 (3)	0.072 (2)
H17A	0.4804	0.1191	0.1599	0.108*
H17B	0.5132	0.1998	0.1948	0.108*
H17C	0.6459	0.1259	0.2184	0.108*
C18	0.0628 (8)	0.4872 (4)	0.1883 (3)	0.0555 (18)
H18	0.1080	0.4943	0.2285	0.067*
C19	-0.1195 (8)	0.5147 (4)	0.1576 (3)	0.063 (2)
H19	-0.1962	0.5398	0.1777	0.076*
C20	-0.1882 (9)	0.5055 (5)	0.0981 (3)	0.072 (2)
H20	-0.3093	0.5255	0.0786	0.086*
C21	-0.0816 (9)	0.4678 (4)	0.0674 (3)	0.060 (2)
H21	-0.1314	0.4600	0.0274	0.072*
C22	0.1085 (8)	0.4399 (4)	0.0972 (2)	0.0459 (16)
C23	0.2276 (8)	0.4025 (4)	0.0663 (2)	0.0564 (19)
H23	0.1829	0.3973	0.0260	0.068*
C24	0.4039 (8)	0.3745 (4)	0.0947 (2)	0.0517 (17)

H24	0.4798	0.3518	0.0733	0.062*
C25	0.4768 (7)	0.3788 (4)	0.1561 (2)	0.0395 (15)
C26	0.3691 (7)	0.4182 (4)	0.1880 (2)	0.0362 (14)
C27	0.1756 (7)	0.4491 (3)	0.1580 (2)	0.0398 (15)
C28	0.6290 (7)	0.4349 (3)	0.3378 (2)	0.0344 (14)
C29	0.5029 (8)	0.4133 (4)	0.3694 (2)	0.0507 (17)
H29	0.3956	0.3819	0.3525	0.061*
C30	0.5386 (10)	0.4392 (5)	0.4264 (3)	0.064 (2)
H30	0.4556	0.4249	0.4483	0.076*
C31	0.6980 (11)	0.4863 (4)	0.4509 (3)	0.064 (2)
H31	0.7216	0.5039	0.4893	0.077*
C32	0.8214 (9)	0.5074 (4)	0.4191 (3)	0.0571 (19)
H32	0.9274	0.5394	0.4363	0.068*
C33	0.7927 (8)	0.4823 (4)	0.3618 (2)	0.0452 (16)
C34	0.9236 (9)	0.5068 (5)	0.3276 (3)	0.073 (2)
H34A	0.9781	0.4601	0.3150	0.109*
H34B	1.0250	0.5394	0.3514	0.109*
H34C	0.8530	0.5369	0.2942	0.109*

**Tableau 2 :** Paramètres d'agitation thermique des atomes ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Ni1	0.0253 (4)	0.0396 (5)	0.0431 (4)	0.0044 (4)	0.0068 (3)	-0.0052 (3)
O1	0.038 (2)	0.064 (3)	0.039 (2)	0.016 (2)	0.0125 (17)	-0.0026 (19)
O2	0.037 (2)	0.053 (3)	0.043 (2)	0.016 (2)	0.0112 (16)	-0.0085 (19)
N1	0.024 (2)	0.035 (3)	0.055 (3)	0.001 (2)	0.010 (2)	-0.006 (2)
N2	0.020 (2)	0.037 (3)	0.048 (3)	-0.001 (2)	0.0070 (19)	-0.004 (2)
N3	0.022 (2)	0.042 (3)	0.051 (3)	-0.001 (2)	0.009 (2)	-0.001 (2)
N4	0.028 (2)	0.039 (3)	0.040 (3)	0.002 (2)	0.0097 (19)	-0.008 (2)
C1	0.035 (3)	0.059 (5)	0.063 (4)	0.004 (3)	0.007 (3)	0.007 (3)
C2	0.028 (3)	0.067 (5)	0.091 (5)	0.009 (3)	0.015 (3)	0.015 (4)
C3	0.031 (4)	0.079 (6)	0.087 (5)	0.017 (4)	0.001 (4)	0.024 (4)
C4	0.046 (4)	0.072 (6)	0.063 (4)	-0.002 (4)	-0.005 (3)	0.013 (4)
C5	0.033 (3)	0.049 (5)	0.056 (4)	-0.003 (3)	0.002 (3)	0.006 (3)
C6	0.050 (4)	0.064 (5)	0.044 (3)	0.001 (4)	-0.001 (3)	0.006 (3)

C7	0.050 (4)	0.067 (5)	0.045 (4)	0.005 (4)	0.011 (3)	-0.004 (3)
C8	0.032 (3)	0.044 (4)	0.052 (4)	-0.001 (3)	0.008 (3)	0.002 (3)
C9	0.025 (3)	0.038 (4)	0.044 (3)	0.002 (3)	0.009 (2)	-0.001 (3)
C10	0.022 (3)	0.043 (4)	0.061 (4)	-0.003 (3)	0.008 (3)	0.005 (3)
C11	0.031 (3)	0.037 (4)	0.041 (3)	0.002 (3)	0.007 (2)	-0.004 (3)
C12	0.050 (4)	0.052 (5)	0.055 (4)	-0.011 (3)	0.014 (3)	-0.013 (3)
C13	0.068 (5)	0.069 (6)	0.064 (4)	-0.010 (4)	0.031 (4)	-0.012 (4)
C14	0.094 (6)	0.062 (6)	0.054 (4)	0.004 (5)	0.018 (4)	-0.009 (4)
C15	0.049 (4)	0.059 (5)	0.057 (4)	0.005 (4)	-0.006 (3)	-0.015 (4)
C16	0.030 (3)	0.034 (4)	0.064 (4)	-0.002 (3)	0.005 (3)	-0.005 (3)
C17	0.045 (4)	0.078 (6)	0.094 (5)	-0.021 (4)	0.022 (4)	-0.019 (4)
C18	0.032 (3)	0.060 (5)	0.075 (4)	0.002 (3)	0.018 (3)	0.010 (4)
C19	0.031 (3)	0.071 (6)	0.089 (5)	0.009 (4)	0.018 (3)	0.022 (4)
C20	0.028 (3)	0.076 (6)	0.099 (6)	0.011 (4)	-0.001 (4)	0.025 (5)
C21	0.041 (4)	0.062 (5)	0.065 (4)	0.002 (4)	-0.006 (3)	0.010 (4)
C22	0.035 (3)	0.042 (4)	0.057 (4)	0.003 (3)	0.007 (3)	0.007 (3)
C23	0.049 (4)	0.067 (5)	0.044 (3)	0.004 (4)	-0.002 (3)	0.000 (3)
C24	0.048 (4)	0.061 (5)	0.045 (4)	0.011 (3)	0.011 (3)	-0.004 (3)
C25	0.028 (3)	0.041 (4)	0.048 (3)	0.005 (3)	0.010 (2)	-0.001 (3)
C26	0.026 (3)	0.042 (4)	0.037 (3)	0.005 (3)	0.004 (2)	-0.006 (3)
C27	0.030 (3)	0.025 (4)	0.061 (4)	0.000 (3)	0.008 (3)	0.004 (3)
C28	0.031 (3)	0.034 (4)	0.038 (3)	-0.002 (3)	0.008 (2)	-0.002 (2)
C29	0.042 (4)	0.059 (5)	0.055 (4)	0.002 (3)	0.020 (3)	-0.001 (3)
C30	0.069 (5)	0.072 (6)	0.062 (4)	0.011 (4)	0.037 (4)	0.004 (4)
C31	0.081 (5)	0.058 (5)	0.050 (4)	0.026 (4)	0.014 (4)	-0.002 (3)
C32	0.052 (4)	0.061 (5)	0.050 (4)	0.006 (4)	0.001 (3)	-0.012 (3)
C33	0.038 (3)	0.045 (4)	0.052 (4)	0.002 (3)	0.012 (3)	-0.001 (3)
C34	0.061 (4)	0.073 (6)	0.087 (5)	-0.030 (4)	0.023 (4)	-0.024 (4)

**Tableau 3** : Distances (Å) interatomique

Ni1-O1	1.812 (3)	C15-C16	1.399 (8)
Ni1-O2	1.812 (3)	C15-H15	0.9300
Ni1-N2	1.890 (5)	C16-C17	1.492 (8)
Ni1-N4	1.895 (4)	C17-H17A	0.9600

O1-C8	1.320 (6)	C17-H17B	0.9600
O2-C25	1.304 (6)	C17-H17C	0.9600
N1-N2	1.296 (5)	C18-C27	1.385 (8)
N1-C9	1.359 (6)	C18-C19	1.393 (8)
N2-C11	1.449 (6)	C18-H18	0.9300
N3-N4	1.290 (5)	C19-C20	1.374 (9)
N3-C26	1.365 (6)	C19-H19	0.9300
N4-C28	1.452 (6)	C20-C21	1.357 (9)
C1-C2	1.381 (8)	C20-H20	0.9300
C1-C10	1.409 (8)	C21-C22	1.436 (8)
C1-H1	0.9300	C21-H21	0.9300
C2-C3	1.371 (8)	C22-C27	1.404 (7)
C2-H2	0.9300	C22-C23	1.424 (8)
C3-C4	1.348 (9)	C23-C24	1.348 (7)
C3-H3	0.9300	C23-H23	0.9300
C4-C5	1.437 (8)	C24-C25	1.411 (7)
C4-H4	0.9300	C24-H24	0.9300
C5-C10	1.397 (8)	C25-C26	1.397 (7)
C5-C6	1.407 (9)	C26-C27	1.474 (7)
C6-C7	1.369 (8)	C28-C29	1.385 (7)
C6-H6	0.9300	C28-C33	1.406 (7)
C7-C8	1.418 (7)	C29-C30	1.380 (8)
C7-H7	0.9300	C29-H29	0.9300
C8-C9	1.394 (8)	C30-C31	1.383 (9)
C9-C10	1.469 (7)	C30-H30	0.9300
C11-C12	1.370 (8)	C31-C32	1.370 (9)
C11-C16	1.401 (7)	C31-H31	0.9300
C12-C13	1.368 (8)	C32-C33	1.388 (7)
C12-H12	0.9300	C32-H32	0.9300
C13-C14	1.362 (9)	C33-C34	1.471 (8)
C13-H13	0.9300	C34-H34A	0.9600
C14-C15	1.373 (10)	C34-H34B	0.9600
C14-H14	0.9300	C34-H34C	0.9600

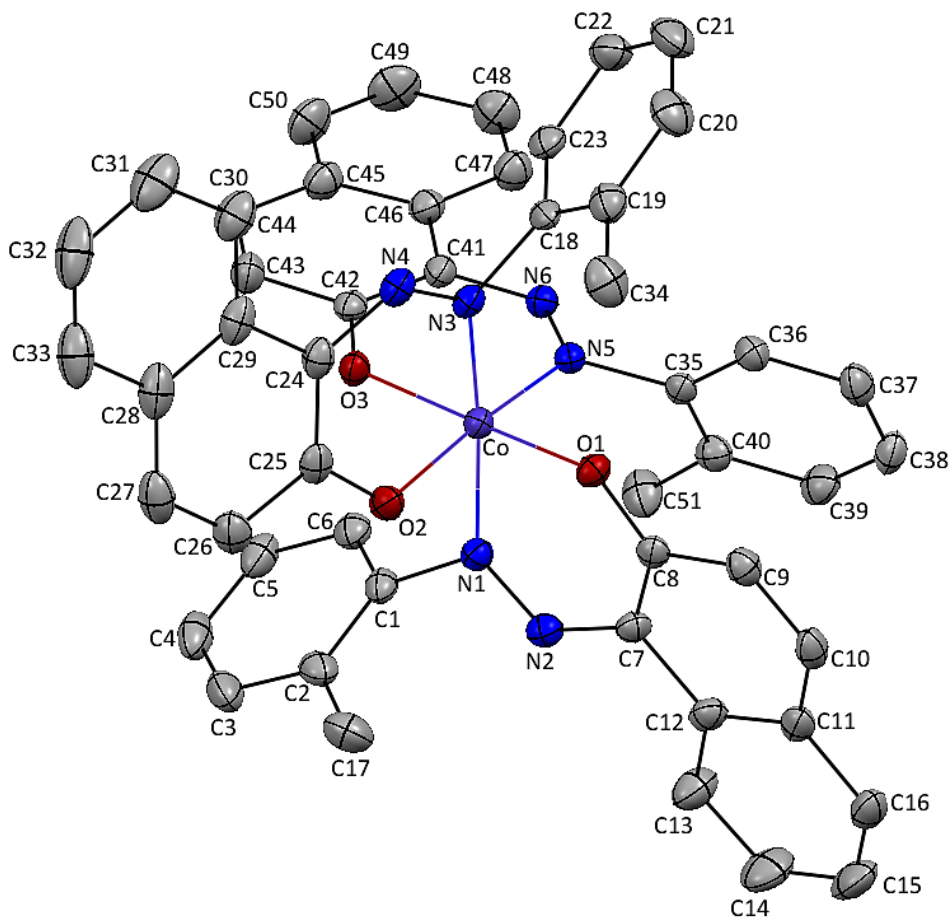
**Tableau 4** : Angle de liaison(°)

O1—Ni1—O2	179.9 (2)	C15—C16—C17	120.6 (5)
O1—Ni1—N2	92.26 (17)	C11—C16—C17	122.6 (5)
O2—Ni1—N2	87.66 (17)	C16—C17—H17A	109.5
O1—Ni1—N4	88.10 (17)	C16—C17—H17B	109.5
O2—Ni1—N4	91.98 (17)	H17A—C17—H17B	109.5
N2—Ni1—N4	179.25 (18)	C16—C17—H17C	109.5
C8—O1—Ni1	126.6 (4)	H17A—C17—H17C	109.5
C25—O2—Ni1	126.9 (4)	H17B—C17—H17C	109.5
N2—N1—C9	120.8 (4)	C27—C18—C19	119.0 (6)
N1—N2—C11	110.0 (4)	C27—C18—H18	120.5
N1—N2—Ni1	127.9 (3)	C19—C18—H18	120.5
C11—N2—Ni1	121.8 (3)	C20—C19—C18	121.4 (7)
N4—N3—C26	120.6 (5)	C20—C19—H19	119.3
N3—N4—C28	110.3 (4)	C18—C19—H19	119.3
N3—N4—Ni1	128.2 (3)	C21—C20—C19	120.9 (6)
C28—N4—Ni1	121.4 (3)	C21—C20—H20	119.6
C2—C1—C10	119.5 (6)	C19—C20—H20	119.6
C2—C1—H1	120.2	C20—C21—C22	119.6 (6)
C10—C1—H1	120.2	C20—C21—H21	120.2
C3—C2—C1	120.7 (7)	C22—C21—H21	120.2
C3—C2—H2	119.7	C27—C22—C23	120.0 (5)
C1—C2—H2	119.7	C27—C22—C21	118.7 (6)
C4—C3—C2	121.6 (6)	C23—C22—C21	121.3 (6)
C4—C3—H3	119.2	C24—C23—C22	121.0 (5)
C2—C3—H3	119.2	C24—C23—H23	119.5
C3—C4—C5	120.0 (6)	C22—C23—H23	119.5
C3—C4—H4	120.0	C23—C24—C25	121.9 (6)
C5—C4—H4	120.0	C23—C24—H24	119.0
C10—C5—C6	119.7 (5)	C25—C24—H24	119.0
C10—C5—C4	118.3 (6)	O2—C25—C26	122.9 (5)
C6—C5—C4	122.0 (6)	O2—C25—C24	118.0 (5)
C7—C6—C5	121.9 (5)	C26—C25—C24	119.1 (5)
C7—C6—H6	119.1	N3—C26—C25	125.5 (4)

C5—C6—H6	119.1	N3—C26—C27	114.5 (5)
C6—C7—C8	120.0 (6)	C25—C26—C27	119.9 (5)
C6—C7—H7	120.0	C18—C27—C22	120.4 (5)
C8—C7—H7	120.0	C18—C27—C26	121.7 (5)
O1—C8—C9	122.5 (5)	C22—C27—C26	117.9 (5)
O1—C8—C7	117.2 (5)	C29—C28—C33	122.1 (5)
C9—C8—C7	120.3 (5)	C29—C28—N4	118.0 (5)
N1—C9—C8	125.8 (5)	C33—C28—N4	119.9 (5)
N1—C9—C10	115.0 (5)	C30—C29—C28	119.1 (6)
C8—C9—C10	119.0 (5)	C30—C29—H29	120.4
C5—C10—C1	119.9 (5)	C28—C29—H29	120.4
C5—C10—C9	119.0 (5)	C29—C30—C31	119.9 (6)
C1—C10—C9	121.1 (5)	C29—C30—H30	120.1
C12—C11—C16	120.7 (5)	C31—C30—H30	120.1
C12—C11—N2	119.3 (5)	C32—C31—C30	120.4 (6)
C16—C11—N2	120.0 (5)	C32—C31—H31	119.8
C13—C12—C11	121.4 (6)	C30—C31—H31	119.8
C13—C12—H12	119.3	C31—C32—C33	121.9 (6)
C11—C12—H12	119.3	C31—C32—H32	119.1
C14—C13—C12	119.2 (7)	C33—C32—H32	119.1
C14—C13—H13	120.4	C32—C33—C28	116.6 (6)
C12—C13—H13	120.4	C32—C33—C34	121.4 (6)
C13—C14—C15	120.5 (6)	C28—C33—C34	121.9 (5)
C13—C14—H14	119.8	C33—C34—H34A	109.5
C15—C14—H14	119.8	C33—C34—H34B	109.5
C14—C15—C16	121.6 (6)	H34A—C34—H34B	109.5
C14—C15—H15	119.2	C33—C34—H34C	109.5
C16—C15—H15	119.2	H34A—C34—H34C	109.5
C15—C16—C11	116.6 (6)	H34B—C34—H34C	109.5



Nom du composé (III) **Tris[(E)-1-(2-méthylphénylazo)-2-naphtolate]Cobalt(III)**



**Tableau 1** : Les coordonnées atomiques.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>Uiso*/Ueq</b>
Co	0.75922 (2)	0.13295 (3)	0.87268 (2)	0.01612 (9)
O2	0.83467 (9)	0.08209 (14)	0.81449 (7)	0.0222 (4)
O3	0.70552 (8)	0.20897 (14)	0.80357 (7)	0.0194 (3)
O1	0.81189 (8)	0.03637 (13)	0.93429 (7)	0.0192 (3)
N6	0.63311 (10)	0.27745 (16)	0.92127 (8)	0.0182 (4)
N5	0.69088 (10)	0.20504 (16)	0.93274 (8)	0.0168 (4)
N1	0.83390 (10)	0.26654 (17)	0.88648 (8)	0.0187 (4)
N2	0.88893 (10)	0.27437 (17)	0.92968 (8)	0.0207 (4)
N3	0.69452 (10)	-0.01167 (17)	0.85124 (8)	0.0188 (4)
N4	0.69962 (11)	-0.07788 (18)	0.80207 (8)	0.0222 (4)
C11	0.98145 (13)	0.1346 (2)	1.07167 (10)	0.0236 (5)
C46	0.53992 (13)	0.3921 (2)	0.86000 (10)	0.0214 (5)

C29	0.74249 (14)	-0.1348 (2)	0.70120 (10)	0.0257 (5)
C41	0.60660 (13)	0.3090 (2)	0.86195 (10)	0.0193 (5)
C37	0.72626 (14)	0.0870 (2)	1.09602 (11)	0.0264 (5)
H37	0.7205	0.0144	1.1179	0.032*
C40	0.73910 (13)	0.3071 (2)	1.03077 (10)	0.0226 (5)
C6	0.78376 (14)	0.4432 (2)	0.82675 (10)	0.0237 (5)
H6	0.7405	0.4440	0.8520	0.028*
C39	0.76222 (14)	0.2961 (2)	1.09470 (11)	0.0276 (6)
H39	0.7818	0.3642	1.1162	0.033*
C2	0.90954 (14)	0.3562 (2)	0.80143 (11)	0.0263 (5)
C45	0.51312 (14)	0.4410 (2)	0.80125 (11)	0.0258 (5)
C42	0.64329 (13)	0.2755 (2)	0.80569 (10)	0.0191 (5)
C10	0.94650 (13)	0.0174 (2)	1.06814 (11)	0.0247 (5)
H10	0.9619	-0.0406	1.0982	0.030*
C24	0.75333 (13)	-0.0598 (2)	0.75750 (10)	0.0216 (5)
C12	0.95936 (13)	0.2222 (2)	1.02534 (10)	0.0230 (5)
C36	0.70398 (13)	0.0938 (2)	1.03260 (10)	0.0217 (5)
H36	0.6839	0.0253	1.0117	0.026*
C28	0.79880 (15)	-0.1287 (2)	0.65442 (11)	0.0302 (6)
C38	0.75703 (14)	0.1881 (2)	1.12678 (11)	0.0276 (6)
H38	0.7742	0.1832	1.1690	0.033*
C8	0.86558 (12)	0.0728 (2)	0.97530 (10)	0.0182 (5)
C35	0.71148 (12)	0.2020 (2)	1.00013 (10)	0.0178 (5)
C25	0.81966 (13)	0.0173 (2)	0.76523 (10)	0.0211 (5)
C16	1.03905 (14)	0.1654 (2)	1.11914 (11)	0.0295 (6)
H16	1.0552	0.1073	1.1489	0.035*
C7	0.90081 (12)	0.1890 (2)	0.97555 (10)	0.0193 (5)
C13	0.99389 (15)	0.3376 (2)	1.02912 (12)	0.0338 (6)
H13	0.9798	0.3963	0.9991	0.041*
C43	0.61135 (14)	0.3244 (2)	0.74739 (11)	0.0273 (5)
H43	0.6332	0.3017	0.7097	0.033*
C26	0.87546 (14)	0.0194 (2)	0.71629 (11)	0.0274 (5)
H26	0.9196	0.0692	0.7208	0.033*

C15	1.07130 (15)	0.2784 (3)	1.12203 (12)	0.0384 (7)
H15	1.1084	0.2978	1.1541	0.046*
C9	0.89165 (13)	-0.0128 (2)	1.02269 (10)	0.0224 (5)
H9	0.8704	-0.0908	1.0222	0.027*
C19	0.64716 (14)	-0.1766 (2)	0.91841 (11)	0.0264 (5)
C3	0.91258 (16)	0.4424 (2)	0.75326 (11)	0.0336 (6)
H3	0.9561	0.4432	0.7281	0.040*
C50	0.45061 (15)	0.5250 (2)	0.79922 (12)	0.0346 (6)
H50	0.4334	0.5581	0.7606	0.042*
C22	0.50464 (14)	-0.0508 (2)	0.92797 (11)	0.0298 (6)
H22	0.4573	-0.0092	0.9311	0.036*
C5	0.78877 (15)	0.5273 (2)	0.77862 (11)	0.0296 (6)
H5	0.7488	0.5842	0.7713	0.035*
C18	0.63534 (13)	-0.0626 (2)	0.89081 (10)	0.0197 (5)
C1	0.84280 (13)	0.3577 (2)	0.83759 (10)	0.0213 (5)
C14	1.04871 (16)	0.3651 (3)	1.07701 (13)	0.0419 (7)
H14	1.0708	0.4425	1.0792	0.050*
C23	0.56569 (13)	0.0011 (2)	0.89626 (10)	0.0233 (5)
H23	0.5599	0.0783	0.8787	0.028*
C4	0.85331 (16)	0.5264 (2)	0.74157 (12)	0.0351 (6)
H4	0.8569	0.5822	0.7088	0.042*
C21	0.51440 (16)	-0.1642 (2)	0.95477 (12)	0.0356 (6)
H21	0.4734	-0.1998	0.9757	0.043*
C44	0.55040 (15)	0.4026 (2)	0.74589 (11)	0.0302 (6)
H44	0.5318	0.4329	0.7070	0.036*
C27	0.86484 (15)	-0.0497 (2)	0.66396 (11)	0.0321 (6)
H27	0.9019	-0.0456	0.6330	0.038*
C20	0.58502 (15)	-0.2250 (2)	0.95061 (12)	0.0338 (6)
H20	0.5912	-0.3006	0.9699	0.041*
C47	0.50181 (14)	0.4276 (2)	0.91435 (11)	0.0270 (5)
H47	0.5182	0.3957	0.9534	0.032*
C31	0.66699 (18)	-0.2762 (3)	0.63569 (13)	0.0420 (7)
H31	0.6229	-0.3254	0.6291	0.050*

C51	0.74773 (16)	0.4287 (2)	0.99938 (12)	0.0320 (6)
H51A	0.7678	0.4869	1.0298	0.048*
H51B	0.6973	0.4553	0.9824	0.048*
H51C	0.7836	0.4216	0.9659	0.048*
C34	0.72251 (15)	-0.2458 (2)	0.91282 (12)	0.0344 (6)
H34B	0.7585	-0.1985	0.8893	0.052*
H34A	0.7118	-0.3214	0.8914	0.052*
H34C	0.7455	-0.2619	0.9542	0.052*
C49	0.41485 (15)	0.5587 (2)	0.85265 (13)	0.0363 (6)
H49	0.3736	0.6144	0.8505	0.044*
C48	0.44028 (15)	0.5092 (2)	0.91029 (12)	0.0331 (6)
H48	0.4154	0.5316	0.9467	0.040*
C33	0.78772 (19)	-0.1977 (2)	0.59887 (12)	0.0393 (7)
H33	0.8252	-0.1946	0.5683	0.047*
C17	0.97604 (14)	0.2672 (2)	0.81270 (13)	0.0350 (6)
H17A	1.0158	0.2817	0.7829	0.053*
H17C	0.9563	0.1858	0.8076	0.053*
H17B	0.9984	0.2774	0.8548	0.053*
C30	0.67691 (16)	-0.2108 (2)	0.69090 (12)	0.0327 (6)
H30	0.6398	-0.2172	0.7216	0.039*
C32	0.7228 (2)	-0.2688 (3)	0.58948 (12)	0.0456 (8)
H32	0.7156	-0.3128	0.5522	0.055*

**Tableau 2 :** Paramètres d'agitation thermique des atomes ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Co	0.01602 (15)	0.01761 (16)	0.01468 (15)	-0.00047 (13)	0.00014 (11)	-0.00050 (13)
O2	0.0197 (8)	0.0276 (9)	0.0196 (8)	0.0015 (7)	0.0026 (6)	-0.0038 (7)
O3	0.0200 (8)	0.0225 (9)	0.0158 (7)	0.0022 (7)	0.0000 (6)	0.0017 (6)
O1	0.0197 (8)	0.0174 (8)	0.0203 (8)	0.0008 (6)	-0.0020 (6)	-0.0001 (6)
N6	0.0175 (9)	0.0189 (10)	0.0184 (9)	-0.0002 (8)	0.0008 (7)	0.0007 (8)
N5	0.0168 (9)	0.0181 (10)	0.0154 (9)	-0.0015 (8)	0.0007 (7)	0.0003 (8)
N1	0.0178 (9)	0.0195 (10)	0.0186 (9)	-0.0003 (8)	-0.0006 (8)	0.0012 (8)
N2	0.0195 (10)	0.0205 (10)	0.0219 (10)	-0.0001 (8)	0.0002 (8)	-0.0015 (8)
N3	0.0200 (10)	0.0205 (10)	0.0158 (9)	0.0002 (8)	-0.0020 (7)	-0.0018 (8)

N4	0.0240 (10)	0.0233 (10)	0.0189 (10)	0.0009 (8)	-0.0034 (8)	-0.0013 (8)
C11	0.0171 (11)	0.0345 (14)	0.0192 (11)	0.0054 (10)	0.0028 (9)	-0.0014 (11)
C46	0.0203 (11)	0.0213 (13)	0.0226 (12)	-0.0013 (9)	-0.0013 (9)	0.0006 (9)
C29	0.0364 (13)	0.0206 (12)	0.0196 (11)	0.0099 (11)	-0.0040 (10)	-0.0020 (10)
C41	0.0200 (11)	0.0208 (12)	0.0169 (11)	-0.0021 (9)	-0.0013 (9)	0.0006 (9)
C37	0.0285 (13)	0.0290 (14)	0.0222 (12)	0.0037 (11)	0.0041 (10)	0.0071 (11)
C40	0.0218 (12)	0.0238 (13)	0.0224 (12)	0.0002 (10)	0.0029 (9)	-0.0030 (10)
C6	0.0262 (12)	0.0231 (13)	0.0216 (12)	-0.0050 (10)	-0.0019 (10)	-0.0013 (10)
C39	0.0282 (13)	0.0313 (14)	0.0231 (12)	-0.0015 (11)	-0.0004 (10)	-0.0079 (11)
C2	0.0259 (12)	0.0282 (14)	0.0248 (12)	-0.0098 (11)	0.0021 (10)	-0.0022 (11)
C45	0.0252 (13)	0.0257 (13)	0.0262 (12)	0.0011 (10)	-0.0034 (10)	0.0028 (10)
C42	0.0191 (11)	0.0180 (11)	0.0198 (11)	-0.0049 (9)	-0.0019 (9)	0.0016 (9)
C10	0.0228 (12)	0.0313 (14)	0.0203 (12)	0.0083 (10)	0.0033 (9)	0.0072 (10)
C24	0.0254 (12)	0.0221 (12)	0.0174 (11)	0.0060 (10)	0.0003 (9)	-0.0008 (10)
C12	0.0159 (11)	0.0303 (13)	0.0228 (12)	0.0019 (10)	0.0000 (9)	-0.0045 (10)
C36	0.0212 (12)	0.0244 (13)	0.0198 (11)	0.0000 (9)	0.0026 (9)	0.0001 (10)
C28	0.0454 (15)	0.0252 (13)	0.0201 (12)	0.0152 (12)	0.0017 (11)	0.0001 (10)
C38	0.0274 (13)	0.0396 (15)	0.0156 (11)	0.0072 (11)	-0.0015 (10)	-0.0009 (11)
C8	0.0153 (11)	0.0217 (12)	0.0179 (11)	0.0036 (9)	0.0022 (9)	-0.0001 (9)
C35	0.0146 (11)	0.0229 (12)	0.0161 (10)	0.0030 (9)	0.0021 (8)	-0.0011 (9)
C25	0.0220 (12)	0.0228 (12)	0.0185 (11)	0.0099 (10)	0.0006 (9)	0.0019 (10)
C16	0.0213 (12)	0.0450 (16)	0.0218 (12)	0.0064 (11)	-0.0020 (10)	0.0005 (11)
C7	0.0149 (11)	0.0222 (12)	0.0205 (11)	0.0015 (9)	-0.0011 (9)	0.0005 (10)
C13	0.0337 (14)	0.0303 (15)	0.0363 (14)	-0.0042 (11)	-0.0118 (12)	0.0013 (11)
C43	0.0285 (13)	0.0346 (14)	0.0186 (12)	0.0008 (11)	-0.0003 (10)	0.0015 (10)
C26	0.0243 (13)	0.0325 (14)	0.0258 (13)	0.0076 (11)	0.0039 (10)	0.0021 (11)
C15	0.0280 (14)	0.0546 (19)	0.0315 (14)	-0.0025 (13)	-0.0104 (11)	-0.0115 (13)
C9	0.0227 (12)	0.0214 (12)	0.0232 (12)	0.0019 (10)	0.0033 (9)	0.0027 (10)
C19	0.0315 (13)	0.0244 (13)	0.0233 (12)	-0.0044 (10)	0.0009 (10)	-0.0020 (10)
C3	0.0376 (15)	0.0403 (16)	0.0233 (13)	-0.0140 (13)	0.0053 (11)	0.0024 (12)
C50	0.0339 (14)	0.0357 (15)	0.0333 (14)	0.0077 (12)	-0.0083 (11)	0.0056 (12)
C22	0.0215 (12)	0.0380 (15)	0.0300 (13)	-0.0023 (11)	0.0026 (10)	-0.0040 (11)
C5	0.0388 (15)	0.0231 (13)	0.0259 (13)	-0.0041 (11)	-0.0097 (11)	0.0021 (10)

C18	0.0200 (12)	0.0239 (13)	0.0151 (11)	-0.0071 (10)	-0.0003 (9)	-0.0041 (9)
C1	0.0268 (12)	0.0193 (12)	0.0174 (11)	-0.0074 (10)	-0.0025 (9)	0.0006 (9)
C14	0.0409 (16)	0.0381 (16)	0.0453 (16)	-0.0116 (14)	-0.0130 (13)	-0.0074 (14)
C23	0.0234 (12)	0.0250 (13)	0.0210 (12)	-0.0054 (10)	-0.0036 (9)	-0.0023 (10)
C4	0.0518 (17)	0.0300 (15)	0.0229 (13)	-0.0166 (13)	-0.0051 (12)	0.0068 (11)
C21	0.0342 (15)	0.0386 (16)	0.0349 (14)	-0.0122 (12)	0.0097 (12)	0.0029 (12)
C44	0.0354 (14)	0.0331 (15)	0.0213 (12)	0.0053 (11)	-0.0063 (10)	0.0070 (11)
C27	0.0372 (15)	0.0359 (15)	0.0238 (13)	0.0157 (12)	0.0086 (11)	0.0041 (11)
C20	0.0406 (16)	0.0256 (14)	0.0357 (14)	-0.0067 (12)	0.0072 (12)	0.0068 (11)
C47	0.0261 (13)	0.0297 (14)	0.0250 (12)	0.0034 (11)	-0.0008 (10)	0.0014 (11)
C31	0.0592 (19)	0.0278 (15)	0.0377 (15)	0.0028 (13)	-0.0117 (14)	-0.0090 (12)
C51	0.0456 (16)	0.0242 (14)	0.0264 (13)	-0.0062 (12)	0.0034 (11)	-0.0039 (11)
C34	0.0421 (16)	0.0248 (14)	0.0367 (15)	0.0045 (12)	0.0066 (12)	0.0059 (11)
C49	0.0291 (14)	0.0339 (15)	0.0457 (16)	0.0136 (12)	-0.0024 (12)	0.0003 (13)
C48	0.0301 (14)	0.0342 (15)	0.0352 (14)	0.0075 (12)	0.0045 (11)	-0.0043 (12)
C33	0.066 (2)	0.0296 (15)	0.0229 (13)	0.0145 (14)	0.0080 (13)	0.0000 (12)
C17	0.0270 (13)	0.0370 (16)	0.0419 (15)	-0.0043 (12)	0.0094 (11)	0.0004 (13)
C30	0.0416 (15)	0.0286 (14)	0.0273 (13)	0.0045 (12)	-0.0052 (11)	-0.0066 (11)
C32	0.084 (2)	0.0300 (16)	0.0221 (14)	0.0117 (16)	-0.0011 (14)	-0.0069 (12)

**Tableau 3** : Distances (Å) interatomique

Co—O1	1.8770 (15)	C2—C3	1.395 (3)
Co—O3	1.8842 (15)	C2—C1	1.397 (3)
Co—O2	1.9031 (15)	C2—C17	1.505 (4)
Co—N5	1.9317 (18)	C45—C50	1.406 (3)
Co—N1	1.9532 (19)	C45—C44	1.423 (3)
Co—N3	1.9731 (19)	C42—C43	1.431 (3)
O2—C25	1.280 (3)	C10—C9	1.350 (3)
O3—C42	1.288 (3)	C24—C25	1.413 (3)
O1—C8	1.294 (3)	C12—C13	1.398 (4)
N6—N5	1.278 (3)	C12—C7	1.462 (3)
N6—C41	1.360 (3)	C36—C35	1.383 (3)
N5—C35	1.455 (3)	C28—C33	1.405 (4)
N1—N2	1.281 (2)	C28—C27	1.426 (4)

N1—C1	1.454 (3)	C8—C7	1.410 (3)
N2—C7	1.359 (3)	C8—C9	1.431 (3)
N3—N4	1.277 (3)	C25—C26	1.437 (3)
N3—C18	1.451 (3)	C16—C15	1.358 (4)
N4—C24	1.358 (3)	C13—C14	1.379 (3)
C11—C16	1.412 (3)	C43—C44	1.344 (3)
C11—C12	1.413 (3)	C26—C27	1.349 (3)
C11—C10	1.418 (3)	C15—C14	1.390 (4)
C46—C47	1.402 (3)	C19—C20	1.389 (3)
C46—C45	1.412 (3)	C19—C18	1.393 (3)
C46—C41	1.454 (3)	C19—C34	1.498 (3)
C29—C30	1.401 (4)	C3—C4	1.380 (4)
C29—C28	1.411 (3)	C50—C49	1.361 (4)
C29—C24	1.454 (3)	C22—C21	1.376 (4)
C41—C42	1.419 (3)	C22—C23	1.384 (3)
C37—C38	1.379 (4)	C5—C4	1.377 (4)
C37—C36	1.381 (3)	C18—C23	1.384 (3)
C40—C35	1.396 (3)	C21—C20	1.380 (4)
C40—C39	1.398 (3)	C47—C48	1.377 (3)
C40—C51	1.502 (3)	C31—C30	1.376 (4)
C6—C5	1.382 (3)	C31—C32	1.397 (4)
C6—C1	1.386 (3)	C49—C48	1.387 (4)
C39—C38	1.372 (4)	C33—C32	1.358 (4)

**Tableau 4 :** Angle de liaison(°)

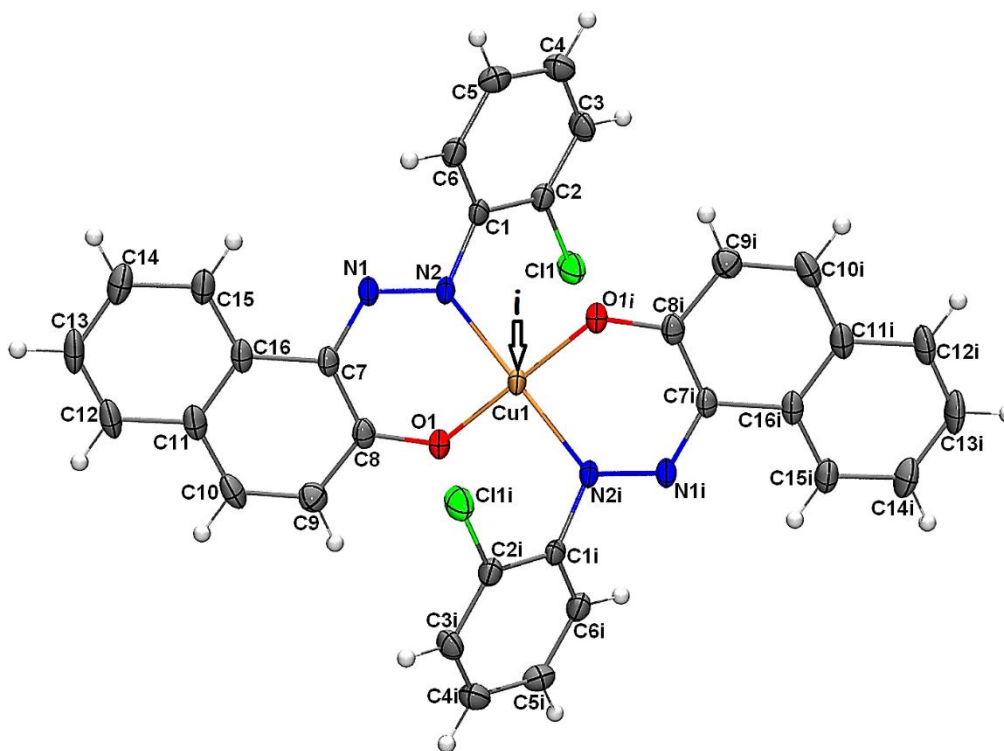
O1—Co—O3	171.58 (7)	C9—C10—C11	122.3 (2)
O1—Co—O2	88.34 (7)	N4—C24—C25	124.4 (2)
O3—Co—O2	86.73 (7)	N4—C24—C29	115.1 (2)
O1—Co—N5	93.16 (7)	C25—C24—C29	120.3 (2)
O3—Co—N5	92.65 (7)	C13—C12—C11	118.7 (2)
O2—Co—N5	172.12 (7)	C13—C12—C7	122.5 (2)
O1—Co—N1	92.03 (7)	C11—C12—C7	118.8 (2)
O3—Co—N1	94.06 (7)	C37—C36—C35	120.2 (2)
O2—Co—N1	82.27 (7)	C33—C28—C29	119.6 (3)

N5-Co-N1	89.95 (8)	C33-C28-C27	121.4 (2)
O1-Co-N3	86.98 (7)	C29-C28-C27	118.9 (2)
O3-Co-N3	86.20 (7)	C39-C38-C37	119.6 (2)
O2-Co-N3	89.94 (7)	O1-C8-C7	124.6 (2)
N5-Co-N3	97.86 (8)	O1-C8-C9	117.0 (2)
N1-Co-N3	172.17 (7)	C7-C8-C9	118.3 (2)
C25-O2-Co	125.26 (14)	C36-C35-C40	121.1 (2)
C42-O3-Co	126.39 (13)	C36-C35-N5	118.97 (19)
C8-O1-Co	126.23 (14)	C40-C35-N5	119.89 (19)
N5-N6-C41	123.56 (18)	O2-C25-C24	123.8 (2)
N6-N5-C35	110.40 (17)	O2-C25-C26	117.8 (2)
N6-N5-Co	127.56 (14)	C24-C25-C26	118.4 (2)
C35-N5-Co	120.85 (13)	C15-C16-C11	121.1 (2)
N2-N1-C1	111.50 (17)	N2-C7-C8	125.00 (19)
N2-N1-Co	127.23 (15)	N2-C7-C12	114.7 (2)
C1-N1-Co	119.96 (14)	C8-C7-C12	120.2 (2)
N1-N2-C7	122.97 (19)	C14-C13-C12	120.6 (2)
N4-N3-C18	109.07 (17)	C44-C43-C42	121.4 (2)
N4-N3-Co	126.05 (15)	C27-C26-C25	121.1 (2)
C18-N3-Co	124.83 (14)	C16-C15-C14	119.9 (2)
N3-N4-C24	123.9 (2)	C10-C9-C8	121.4 (2)
C16-C11-C12	119.0 (2)	C20-C19-C18	116.9 (2)
C16-C11-C10	122.0 (2)	C20-C19-C34	121.0 (2)
C12-C11-C10	119.0 (2)	C18-C19-C34	122.0 (2)
C47-C46-C45	118.5 (2)	C4-C3-C2	122.3 (2)
C47-C46-C41	122.7 (2)	C49-C50-C45	121.2 (2)
C45-C46-C41	118.9 (2)	C21-C22-C23	119.6 (2)
C30-C29-C28	118.6 (2)	C4-C5-C6	119.6 (2)
C30-C29-C24	122.3 (2)	C23-C18-C19	121.8 (2)
C28-C29-C24	119.1 (2)	C23-C18-N3	118.1 (2)
N6-C41-C42	124.8 (2)	C19-C18-N3	120.0 (2)
N6-C41-C46	114.23 (19)	C6-C1-C2	121.1 (2)
C42-C41-C46	120.71 (19)	C6-C1-N1	119.1 (2)



C38-C37-C36	119.8 (2)	C2-C1-N1	119.8 (2)
C35-C40-C39	116.9 (2)	C13-C14-C15	120.7 (3)
C35-C40-C51	124.6 (2)	C18-C23-C22	119.7 (2)
C39-C40-C51	118.5 (2)	C5-C4-C3	119.7 (2)
C5-C6-C1	120.5 (2)	C22-C21-C20	120.1 (2)
C38-C39-C40	122.3 (2)	C43-C44-C45	122.8 (2)
C3-C2-C1	116.9 (2)	C26-C27-C28	122.3 (2)
C3-C2-C17	120.3 (2)	C21-C20-C19	121.9 (2)
C1-C2-C17	122.8 (2)	C48-C47-C46	120.5 (2)
C50-C45-C46	119.3 (2)	C30-C31-C32	120.4 (3)
C50-C45-C44	122.3 (2)	C50-C49-C48	119.6 (2)
C46-C45-C44	118.5 (2)	C47-C48-C49	121.0 (2)
O3-C42-C41	124.72 (19)	C32-C33-C28	120.6 (3)
O3-C42-C43	117.5 (2)	C31-C30-C29	120.6 (3)
C41-C42-C43	117.7 (2)	C33-C32-C31	120.2 (3)

Nom du composé (IV) **Bis[(E)-1-(2-chlorophénylazo) -2-naphtolate] cuivre(II)**



**Tableau 1** : Les coordonnées atomiques.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>Uiso*/Ueq</b>
Cu	0.0000	0.0000	0.5000	0.02014 (13)
C11	-0.13779 (7)	0.03649 (8)	0.30754 (4)	0.03213 (18)
O1	-0.12635 (17)	-0.1494 (2)	0.52347 (10)	0.0249 (4)
N1	-0.2470 (2)	0.1927 (3)	0.49517 (11)	0.0215 (4)
N2	-0.1544 (2)	0.1668 (2)	0.46285 (12)	0.0213 (4)
C2	-0.1324 (2)	0.2512 (3)	0.33485 (15)	0.0234 (5)
C3	-0.1127 (3)	0.3726 (3)	0.28376 (15)	0.0281 (6)
H3	-0.1021	0.3404	0.2354	0.034*
C4	-0.1088 (3)	0.5424 (3)	0.30479 (16)	0.0312 (6)
H4	-0.0922	0.6251	0.2715	0.037*
C5	-0.1293 (3)	0.5902 (3)	0.37500 (16)	0.0291 (6)
H5	-0.1291	0.7052	0.3882	0.035*
C6	-0.1503 (3)	0.4679 (3)	0.42573 (15)	0.0260 (6)
H6	-0.1649	0.5012	0.4728	0.031*
C1	-0.1499 (2)	0.2971 (3)	0.40749 (14)	0.0215 (5)
C8	-0.2178 (2)	-0.0969 (3)	0.55234 (14)	0.0219 (5)
C9	-0.2740 (3)	-0.2198 (3)	0.59274 (15)	0.0273 (6)
H9	-0.2453	-0.3331	0.5957	0.033*
C10	-0.3681 (3)	-0.1735 (3)	0.62655 (15)	0.0307 (6)
H10	-0.4030	-0.2564	0.6518	0.037*
C11	-0.4152 (3)	-0.0025 (3)	0.62461 (15)	0.0271 (6)
C16	-0.3677 (2)	0.1229 (3)	0.58333 (14)	0.0231 (5)
C7	-0.2694 (2)	0.0732 (3)	0.54488 (14)	0.0210 (5)
C15	-0.4145 (3)	0.2909 (3)	0.58230 (15)	0.0286 (6)
H15	-0.3840	0.3748	0.5553	0.034*
C14	-0.5051 (3)	0.3337 (4)	0.62083 (16)	0.0347 (7)
H14	-0.5358	0.4458	0.6193	0.042*
C13	-0.5508 (3)	0.2096 (4)	0.66202 (16)	0.0358 (7)
H13	-0.6110	0.2396	0.6885	0.043*
C12	-0.5080 (3)	0.0454 (4)	0.66386 (16)	0.0321 (6)
H12	-0.5400	-0.0365	0.6911	0.039*

**Tableau 2 :** Paramètres d'agitation thermique des atomes ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu	0.0173 (2)	0.0261 (2)	0.0215 (2)	0.00542 (17)	0.01239 (17)	0.00314 (18)
C11	0.0428 (4)	0.0305 (3)	0.0314 (4)	0.0009 (3)	0.0235 (3)	-0.0027 (3)
O1	0.0225 (9)	0.0282 (9)	0.0303 (9)	0.0036 (7)	0.0172 (8)	0.0026 (8)
N1	0.0166 (10)	0.0305 (11)	0.0204 (10)	0.0023 (9)	0.0102 (9)	0.0006 (9)
N2	0.0180 (10)	0.0279 (11)	0.0222 (10)	0.0059 (8)	0.0125 (9)	0.0026 (9)
C2	0.0196 (12)	0.0286 (13)	0.0238 (13)	0.0052 (10)	0.0101 (11)	0.0020 (10)
C3	0.0281 (14)	0.0388 (15)	0.0209 (12)	0.0035 (12)	0.0131 (11)	0.0055 (12)
C4	0.0308 (14)	0.0350 (15)	0.0282 (14)	0.0044 (12)	0.0116 (12)	0.0115 (12)
C5	0.0289 (14)	0.0259 (13)	0.0306 (14)	0.0062 (11)	0.0091 (12)	0.0045 (12)
C6	0.0234 (13)	0.0324 (15)	0.0244 (13)	0.0088 (11)	0.0113 (11)	0.0029 (11)
C1	0.0152 (12)	0.0292 (13)	0.0224 (12)	0.0059 (10)	0.0096 (10)	0.0058 (11)
C8	0.0158 (12)	0.0317 (14)	0.0183 (12)	0.0003 (10)	0.0064 (10)	-0.0003 (11)
C9	0.0265 (14)	0.0270 (13)	0.0297 (14)	-0.0014 (11)	0.0119 (12)	0.0000 (11)
C10	0.0302 (15)	0.0425 (16)	0.0249 (13)	-0.0072 (12)	0.0167 (12)	0.0022 (12)
C11	0.0184 (12)	0.0438 (15)	0.0202 (12)	-0.0010 (12)	0.0084 (10)	-0.0019 (12)
C16	0.0155 (12)	0.0372 (14)	0.0177 (12)	-0.0011 (10)	0.0074 (10)	-0.0041 (11)
C7	0.0141 (11)	0.0305 (13)	0.0192 (12)	-0.0001 (10)	0.0071 (10)	-0.0011 (10)
C15	0.0230 (13)	0.0394 (15)	0.0271 (13)	0.0038 (12)	0.0135 (11)	-0.0018 (12)
C14	0.0282 (15)	0.0440 (16)	0.0369 (15)	0.0056 (13)	0.0179 (13)	-0.0089 (13)
C13	0.0255 (14)	0.0594 (19)	0.0301 (14)	0.0019 (14)	0.0191 (13)	-0.0078 (14)
C12	0.0237 (13)	0.0557 (18)	0.0224 (13)	-0.0026 (13)	0.0150 (11)	-0.0020 (12)

**Tableau 3 :** Distances ( $\text{\AA}$ ) interatomique

Cu-C11	3.1526 (7)	C11-C2	1.745 (2)
Cu-O1	1.8990 (17)	O1-C8	1.286 (3)
Cu-N2	1.9634 (19)	N1-N2	1.289 (3)
Cu-C11i	3.1526 (7)	N1-C7	1.357 (3)
Cu-O1i	1.8990 (17)	N2-C1	1.423 (3)
Cu-N2i	1.9634 (19)		

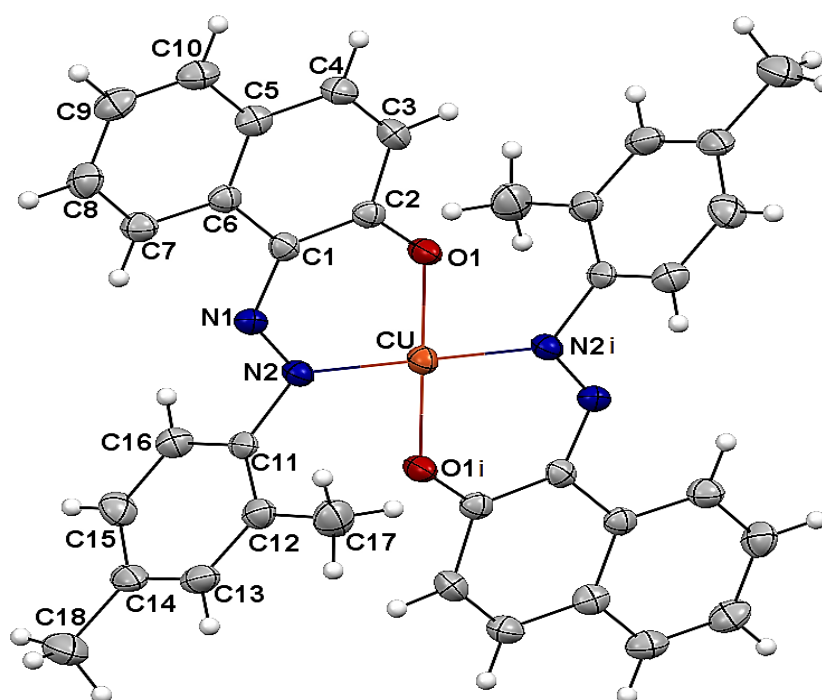
Symétrie code : (i) -x, -y, -z+1.

**Tableau 4 :** Angle de liaison(°)

C11-Cu-O1	102.78 (5)	Cu-C11-C2	80.62 (8)
C11-Cu-N2	66.52 (6)	Cu-O1-C8	122.82 (15)
C11-Cu-C11i	180.00	N2-N1-C7	120.2 (2)
C11-Cu-O1i	77.22 (5)	Cu-N2-N1	126.14 (15)
C11-Cu-N2i	113.48 (6)	Cu-N2-C1	118.53 (16)
O1-Cu-N2	87.42 (8)	N1-N2-C1	113.88 (19)
C11i-Cu-O1	77.22 (5)	N2-C1-C2	119.1 (2)
O1-Cu-O1i	180.00	N2-C1-C6	122.3 (2)
O1-Cu-N2i	92.58 (8)	C11-C2-C1	119.78 (18)
C11i-Cu-N2	113.48 (6)	C11-C2-C3	119.04 (19)
O1i-Cu-N2	92.58 (8)	N1-C7-C8	124.1 (2)
N2-Cu-N2i	180.00	N1-C7-C16	115.2 (2)
C11i-Cu-O1i	102.78 (5)	O1-C8-C7	124.3 (2)
C11i-Cu-N2i	66.52 (6)	O1-C8-C9	117.6 (2)
O1i-Cu-N2i	87.42 (8)		

Symétrie code : (i) -x, -y, -z+1.

Nom du composé (V) **Bis[(E)-1-(2-4-diméthylphénylazo) -2-naphtolate] cuivre (II)**



**Tableau 1** : Les coordonnées atomiques.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>Uiso*/Ueq</b>
Cu	0.5000	0.0000	0.0000	0.0239 (2)
O1	0.5873 (3)	-0.1131 (2)	-0.0383 (2)	0.0279 (7)
N2	0.6224 (4)	-0.0466 (3)	0.1680 (3)	0.0225 (7)
N1	0.7132 (4)	-0.1291 (3)	0.2146 (3)	0.0219 (7)
C6	0.8310 (4)	-0.2974 (3)	0.2154 (3)	0.0230 (9)
C13	0.5387 (5)	0.0816 (4)	0.3737 (3)	0.0321 (10)
H13	0.4658	0.0789	0.3904	0.038*
C11	0.6297 (4)	0.0220 (3)	0.2588 (3)	0.0231 (9)
C1	0.7341 (4)	-0.2039 (3)	0.1494 (3)	0.0220 (8)
C7	0.8989 (5)	-0.3102 (3)	0.3373 (3)	0.0286 (9)
H7	0.8830	-0.2564	0.3784	0.034*
C2	0.6719 (4)	-0.1941 (3)	0.0270 (3)	0.0227 (9)
C5	0.8582 (4)	-0.3807 (3)	0.1556 (3)	0.0253 (9)
C10	0.9478 (5)	-0.4738 (3)	0.2187 (4)	0.0325 (10)
H10	0.9632	-0.5294	0.1788	0.039*
C12	0.5189 (4)	0.0155 (3)	0.2810 (3)	0.0277 (9)
C16	0.7513 (5)	0.0929 (3)	0.3225 (3)	0.0283 (9)
H16	0.8228	0.0978	0.3044	0.034*
C3	0.7063 (5)	-0.2787 (3)	-0.0288 (3)	0.0285 (10)
H3	0.6679	-0.2724	-0.1088	0.034*
C14	0.6608 (5)	0.1504 (3)	0.4412 (4)	0.0322 (10)
C9	1.0125 (5)	-0.4841 (3)	0.3372 (4)	0.0345 (10)
H9	1.0719	-0.5459	0.3780	0.041*
C15	0.7665 (5)	0.1567 (3)	0.4134 (4)	0.0339 (10)
H15	0.8485	0.2042	0.4562	0.041*
C4	0.7929 (5)	-0.3670 (3)	0.0322 (3)	0.0302 (10)
H4	0.8109	-0.4211	-0.0075	0.036*
C17	0.3860 (5)	-0.0584 (4)	0.2122 (4)	0.0404 (11)
H17C	0.3229	-0.0509	0.2412	0.061*
H17A	0.4185	-0.1347	0.2205	0.061*
H17B	0.3307	-0.0375	0.1303	0.061*

C8	0.9883 (5)	-0.4006 (4)	0.3969 (4)	0.0334 (10)
H8	1.0336	-0.4065	0.4780	0.040*
C18	0.6806 (6)	0.2174 (4)	0.5427 (4)	0.0476 (13)
H18A	0.7717	0.2600	0.5789	0.071*
H18B	0.6856	0.1675	0.6000	0.071*
H18C	0.5970	0.2673	0.5140	0.071*

**Tableau 2** : Paramètres d'agitation thermique des atomes ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu	0.0268 (4)	0.0229 (4)	0.0200 (3)	0.0034 (3)	0.0118 (3)	0.0015 (3)
O1	0.0363 (17)	0.0273 (15)	0.0210 (13)	0.0115 (13)	0.0165 (13)	0.0037 (12)
N2	0.0267 (18)	0.0207 (16)	0.0217 (16)	0.0011 (15)	0.0145 (15)	-0.0019 (13)
N1	0.0226 (18)	0.0221 (17)	0.0238 (16)	0.0004 (15)	0.0147 (14)	-0.0008 (14)
C6	0.021 (2)	0.024 (2)	0.025 (2)	-0.0008 (17)	0.0134 (17)	-0.0002 (16)
C13	0.031 (2)	0.038 (2)	0.033 (2)	0.010 (2)	0.022 (2)	0.0070 (19)
C11	0.024 (2)	0.026 (2)	0.0173 (17)	0.0085 (18)	0.0109 (16)	0.0053 (15)
C1	0.022 (2)	0.023 (2)	0.0221 (19)	-0.0029 (17)	0.0123 (17)	-0.0019 (15)
C7	0.031 (2)	0.028 (2)	0.030 (2)	0.0034 (19)	0.0185 (19)	0.0006 (17)
C2	0.022 (2)	0.023 (2)	0.025 (2)	-0.0014 (18)	0.0143 (18)	-0.0011 (16)
C5	0.026 (2)	0.020 (2)	0.031 (2)	-0.0029 (18)	0.0169 (18)	-0.0004 (17)
C10	0.033 (2)	0.027 (2)	0.042 (2)	0.0026 (19)	0.024 (2)	-0.0019 (18)
C12	0.027 (2)	0.033 (2)	0.024 (2)	0.0050 (19)	0.0145 (18)	0.0056 (17)
C16	0.028 (2)	0.028 (2)	0.031 (2)	0.0006 (19)	0.0172 (19)	0.0007 (17)
C3	0.031 (2)	0.033 (2)	0.021 (2)	0.000 (2)	0.0145 (19)	-0.0034 (17)
C14	0.036 (3)	0.031 (2)	0.029 (2)	0.014 (2)	0.018 (2)	0.0024 (18)
C9	0.033 (2)	0.027 (2)	0.043 (2)	0.009 (2)	0.021 (2)	0.0086 (19)
C15	0.036 (3)	0.028 (2)	0.032 (2)	-0.003 (2)	0.016 (2)	-0.0070 (18)
C4	0.031 (2)	0.031 (2)	0.031 (2)	0.002 (2)	0.019 (2)	-0.0056 (18)
C17	0.034 (3)	0.050 (3)	0.039 (3)	-0.007 (2)	0.021 (2)	-0.002 (2)
C8	0.034 (3)	0.036 (2)	0.027 (2)	0.008 (2)	0.0153 (19)	0.0103 (19)
C18	0.055 (3)	0.049 (3)	0.043 (3)	0.009 (3)	0.029 (3)	-0.008 (2)

**Tableau 3** : Distances(Å) interatomique

Cu-O1i	1.878 (3)	C5-C4	1.426 (5)
Cu-O1	1.878 (3)	C10-C9	1.363 (6)
Cu-N2i	1.982 (3)	C10-H10	0.9300
Cu-N2	1.982 (3)	C12-C17	1.484 (6)
O1-C2	1.285 (4)	C16-C15	1.385 (5)
N2-N1	1.279 (4)	C16-H16	0.9300
N2-C11	1.450 (5)	C3-C4	1.344 (6)
N1-C1	1.365 (5)	C3-H3	0.9300
C6-C7	1.402 (5)	C14-C15	1.385 (6)
C6-C5	1.416 (5)	C14-C18	1.508 (6)
C6-C1	1.448 (5)	C9-C8	1.400 (6)
C13-C14	1.376 (6)	C9-H9	0.9300
C13-C12	1.403 (5)	C15-H15	0.9300
C13-H13	0.9300	C4-H4	0.9300
C11-C12	1.385 (5)	C17-H17C	0.9600
C11-C16	1.382 (6)	C17-H17A	0.9600
C1-C2	1.414 (5)	C17-H17B	0.9600
C7-C8	1.370 (6)	C8-H8	0.9300
C7-H7	0.9300	C18-H18A	0.9600
C2-C3	1.432 (5)	C18-H18B	0.9600
C5-C10	1.408 (5)	C18-H18C	0.9600

**Tableau 4** : Angle de liaison(°)

O1i-Cu-O1	180.00 (15)	C11-C12-C17	122.3 (4)
O1i-Cu-N2i	90.42 (12)	C13-C12-C17	121.0 (4)
O1-Cu-N2i	89.58 (12)	C11-C16-C15	119.9 (4)
O1i-Cu-N2	89.58 (12)	C11-C16-H16	120.1
O1-Cu-N2	90.42 (12)	C15-C16-H16	120.1
N2i-Cu-N2	180.0	C4-C3-C2	121.3 (4)
C2-O1-Cu	128.2 (2)	C4-C3-H3	119.3
N1-N2-C11	110.4 (3)	C2-C3-H3	119.3
N1-N2-Cu	128.4 (2)	C13-C14-C15	118.0 (4)
C11-N2-Cu	120.9 (2)	C13-C14-C18	121.6 (4)
N2-N1-C1	122.5 (3)	C15-C14-C18	120.4 (4)

C7-C6-C5	117.9 (3)	C10-C9-C8	119.2 (4)
C7-C6-C1	122.6 (3)	C10-C9-H9	120.4
C5-C6-C1	119.4 (3)	C8-C9-H9	120.4
C14-C13-C12	123.3 (4)	C14-C15-C16	120.7 (4)
C14-C13-H13	118.4	C14-C15-H15	119.7
C12-C13-H13	118.4	C16-C15-H15	119.7
C12-C11-C16	121.5 (4)	C3-C4-C5	122.3 (4)
C12-C11-N2	120.8 (3)	C3-C4-H4	118.9
C16-C11-N2	117.7 (3)	C5-C4-H4	118.9
N1-C1-C2	125.0 (3)	C12-C17-H17C	109.5
N1-C1-C6	115.0 (3)	C12-C17-H17A	109.5
C2-C1-C6	120.0 (3)	H17C-C17-H17A	109.5
C8-C7-C6	121.2 (4)	C12-C17-H17B	109.5
C8-C7-H7	119.4	H17C-C17-H17B	109.5
C6-C7-H7	119.4	H17A-C17-H17B	109.5
O1-C2-C1	124.4 (3)	C7-C8-C9	120.8 (4)
O1-C2-C3	117.1 (3)	C7-C8-H8	119.6
C1-C2-C3	118.5 (3)	C9-C8-H8	119.6
C10-C5-C6	119.6 (4)	C14-C18-H18A	109.5
C10-C5-C4	122.0 (4)	C14-C18-H18B	109.5
C6-C5-C4	118.4 (3)	H18A-C18-H18B	109.5
C9-C10-C5	121.2 (4)	C14-C18-H18C	109.5
C9-C10-H10	119.4	H18A-C18-H18C	109.5
C5-C10-H10	119.4	H18B-C18-H18C	109.5
C11-C12-C13	116.6 (4)		

**Table 5** : Les angles de torsion (°)

N2i-Cu-O1-C2	-170.0 (3)	C1-C6-C5-C4	2.3 (5)
N2-Cu-O1-C2	10.0 (3)	C6-C5-C10-C9	-1.8 (6)
C11-N2-N1-C1	-176.7 (3)	C4-C5-C10-C9	178.3 (4)
Cu-N2-N1-C1	-3.1 (5)	C16-C11-C12-C13	-1.9 (6)
N1-N2-C11-C12	-102.8 (4)	N2-C11-C12-C13	177.5 (3)
Cu-N2-C11-C12	83.0 (4)	C16-C11-C12-C17	178.8 (4)
N1-N2-C11-C16	76.6 (4)	N2-C11-C12-C17	-1.8 (6)



Cu-N2-C11-C16	-97.6 (4)	C14-C13-C12-C11	-0.1 (6)
N2-N1-C1-C2	6.6 (6)	C14-C13-C12-C17	179.2 (4)
N2-N1-C1-C6	-174.8 (3)	C12-C11-C16-C15	2.1 (6)
C7-C6-C1-N1	-0.3 (5)	N2-C11-C16-C15	-177.3 (3)
C5-C6-C1-N1	179.0 (3)	O1-C2-C3-C4	-179.5 (4)
C7-C6-C1-C2	178.4 (4)	C1-C2-C3-C4	1.4 (6)
C5-C6-C1-C2	-2.2 (5)	C12-C13-C14-C15	2.0 (6)
C5-C6-C7-C8	-0.3 (6)	C12-C13-C14-C18	-177.9 (4)
C1-C6-C7-C8	179.1 (4)	C5-C10-C9-C8	0.3 (6)
Cu-O1-C2-C1	-9.9 (6)	C13-C14-C15-C16	-1.8 (6)
Cu-O1-C2-C3	171.2 (3)	C18-C14-C15-C16	178.1 (4)
N1-C1-C2-O1	0.0 (6)	C11-C16-C15-C14	-0.1 (6)
C6-C1-C2-O1	-178.6 (4)	C2-C3-C4-C5	-1.4 (6)
N1-C1-C2-C3	179.0 (4)	C10-C5-C4-C3	179.5 (4)
C6-C1-C2-C3	0.4 (5)	C6-C5-C4-C3	-0.5 (6)
C7-C6-C5-C10	1.7 (6)	C6-C7-C8-C9	-1.1 (7)
C1-C6-C5-C10	-177.7 (4)	C10-C9-C8-C7	1.1 (7)
C7-C6-C5-C4	-178.4 (4)		

Symétrie code : (i) -x+1, -y, -z.

## Résumé

Cette Thèse de doctorat est consacrée à l'étude des colorants azoïques et leurs complexes organométalliques, qui constituent une classe particulière de la chimie dont l'importance et l'intérêt restent encore de nos jours considérables. Le contenu de cette thèse présente une contribution à l'étude de quelques substances colorantes renfermant le chromophore azoïque (-N=N-) et leurs complexes organométalliques subdivisée comme suit :

Une introduction générale, permettant de positionner l'intérêt du sujet, suivie d'un premier chapitre consacré à un aperçu bibliographique sur les colorants, les azo composés tinctoriaux et leurs complexes métalliques : historique, généralités, applications.

Le deuxième chapitre porte sur la synthèse d'une série des colorants azoïques suivie d'une étude analytique caractéristique des structures obtenues par les méthodes spectroscopiques usuelles : IR, RMN  $^{13}\text{C}$ , RMN  $^1\text{H}$ , UV-Visible, microanalyse élémentaire ainsi qu'une résolution structurale et étude cristallographique par diffraction RX de nouveau composé synthétisé.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse d'une série des nouveaux complexes organométalliques en utilisant les nouveaux composés azoïques chromogènes synthétisés comme ligands avec différents métaux : Cu(II), Ni(II), et Co(III) ; suivie d'une étude analytique caractéristique des structures obtenues par les méthodes spectroscopiques usuelles : IR, RMN  $^1\text{H}$ , UV-Visible, microanalyse élémentaire ainsi qu'une résolution structurale et étude cristallographique par diffraction RX des nouveaux composés synthétisés.

Les ligands synthétisés reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, ils sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupes azo -N=N- . Ils sont obtenus en traitant des amines aromatiques primaires par l'acide nitreux, selon une réaction appelée diazotation, suivie d'une copulation diazoïque, ces azo-composés obtenus ont subi une complexation avec différents métaux : Cu(II), Ni(II), et Co(III) pour conduire à des complexes organométalliques tinctoriaux ou colorants métallifères ;

**Mots clés :** complexes organométalliques, ligands azoïques, DRX, RMN, IR

## Abstract

This doctoral thesis is devoted to the study of azo dyes and their organometallic complexes, which are a particular class of chemistry whose importance and interest to remain our considerable days. The dye industry is nowadays a permanent investigative sector that continues to grow.

The content of this thesis presents a contribution to the study of some coloring substances containing the chromophore azo  $-N = N-$  and their organometallic complexes subdivided as follows:

A general introduction, to position the interest of the subject, followed by a first chapter a bibliographic overview of dyes, azo dye compounds and their metal complexes history, generalities, application then we presented the various techniques experimental used.

The second chapter deals with the synthesis of a series of azo dyes followed by an analytical study of characteristic structures obtained by conventional spectroscopic methods: IR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR, UV-Visible, elemental microanalysis and a structural resolution and crystal X-ray diffraction study of new synthesized compounds.

The third chapter is devoted to the synthesis of a series of new organometallic complexes using the new chromogenic azo compounds synthesized as ligands with different metals as: Cu(II), Ni(II), Co(III), followed by an analytical study of characteristic structures obtained by conventional spectroscopic methods: IR,  $^1\text{H}$  NMR, UV-Visible, elemental microanalysis and a structural resolution and crystal X-ray diffraction study of new synthesized complexes.

The synthesized ligands are usually based on the skeleton of the azobenzene, they are aromatic or pseudo-aromatic systems linked by an azoic group ( $-N = N-$ ). They are obtained by treating primary aromatic amines with nitrous acid, in a reaction known diazotization followed by diazo-coupling, these azo compounds obtained underwent complexation reaction with different metals: Cu(II), Ni(II), Co(III) to yield organometallic complexes or metal-dyeing dyes.

**Keywords:** organometallic complexes, azoic ligands, chromophores, XRD, NMR, IR.

## ملخص

أطروحة الدكتوراه هذه تنطرق إلى الدراسة البنيوية لأصباغ الأزويك و معقداتها المعدنية التي تحتوي على حامل اللون الأزويك -N=N- و تنقسم كالتالي:

مقدمة عامة, تليها لمحة مختصرة عن البحث في مجال المواد الصابغة الذي لا ينفك عن التطور و جلب أنظار الكيميائيين و أهميتها التي ما زالت ليومنا هذا معتبرة , إذ أن المظهر المتعدد التطبيقات للبنا العضوية و العضوية - معدنية جعل استعمالها يدخل في مجالات مختلفة من الحياة اليومية ثم قدمنا تعريف لمختلف التقنيات التجريبية المستخدمة.

يتناول الفصل الثاني تصنيع سلسلة من أصباغ الأزويك الجديدة حاملة الكروموفور -N=N-, تليها دراسة تحليلية لبنية المركبات التي تحصلنا عليها بطرق التحليل الطيفي المستعملة  $^{13}C$  RMN ,  $^1H$  RMN , IR , الأشعة فوق البنفسجية, التحليل المجهرى الأولي ودراسة بنيوية للمركبات الجديدة المنتجة بالأشعة السينية.

يخصص الفصل الثالث لتصنيع سلسلة جديدة من معقدات الأصباغ المعدنية -العضوية و هي مركبات هجينة (عضوية -غير عضوية), وذلك بتفاعل مركبات الأزويك مع معادن مختلفة: Cu(II), Ni(II), Co(III) تليها دراسة تحليلية لبنية المركبات التي تحصلنا عليها بطرق التحليل الطيفي المستعملة :  $^1H$  RMN , IR , الأشعة فوق البنفسجية, التحليل المجهرى الأولي ودراسة بنيوية للمركبات الجديدة المنتجة بالأشعة السينية.

مركبات الأزويك المحصل عليها هي أنظمة عطرية أو شبه عطرية مرتبطة بمجموعة الأصباغ -N=N-, يتم الحصول عليها عن طريق تفاعل الأمينات العطرية الأولية مع حامض النيتريك و تسمى diazotaion وهي طريقة جد مستعملة متنوعة ب copulation : مع -2-نافتول , هذه المركبات الأزوتية التي تم الحصول عليها تخضع لتفاعل اخر مع معادن مختلفة : Cu(II), Ni(II), Co(III) وتؤدي إلى معقدات الأصباغ المعدنية - العضوية.

### الكلمات المفتاحية:

المركبات الأزوتية, معقدات الأصباغ, الأشعة السينية, الأشعة تحت الحمراء, الرنين المغناطيسي النووي.