

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Frères Mentouri Constantine 1

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

N° d'ordre :239/DS/2018

Série :33/CH/2018

## Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**Doctorat en Sciences**

Spécialité : Cristallochimie.

Présentée par :

**Guenifa Fatiha épouse Ferdi**

Intitulée :

*Synthèse, caractérisation et propriétés de nouveaux complexes à base de métaux de transition*

Soutenue le : 09/12/2018

Devant le jury composé de :

**Mr. H. Merazig**

**Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1**

**Mme. Lamia Bendjeddou**

**Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1**

**Mr. N. Benali Cherif**

**Professeur. Université Mohand Akli Oulhadj Bouira**

**Mr. L. Kaboub**

**Professeur. Université Ferhat-Abbas Setif**

**Président**

**Rapporteur**

**Examineur**

**Examineur**

*Ce manuscrit est dédié à:*

*Mes parents, mes frères et sœurs*

*Mon mari*

*Toute ma famille*

*Tous mes amis*

## *Remerciements*

*Le travail qui a fait l'objet de cette thèse a été réalisé à L'unité de recherche chimie de l'environnement et moléculaire structurale URCHEMS de l'Université des frères Mentouri, Constantine 1. Ce travail a été encadré par Madame **Lamia BENDJEDDOU**, Professeur à l'université des frères Mentouri Constantine 1. Je tiens à lui remercier tout particulièrement ; pour m'avoir dirigé pendant ces années depuis mon magister jusqu'à la réalisation de cette thèse. Vos compétences et votre rigueur scientifiques m'ont permis de mener à bien cette thèse. Trouvez ici l'expression de tous mes remerciements pour le temps et l'attention que vous m'avez accordée tout au long de cette période.*

*Je tiens à grandement remercier Monsieur **Hocine MERAZIG**, Professeur à l'université des frères Mentouri et directeur de l'unité URCHEMS, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury de thèse en qualité de président.*

*Je souhaite également remercier Monsieur **L. KABOUB**, professeur à l'université Ferhat-Abbas Setif d'avoir accepté d'examiner ce travail et de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.*

*Je remercie ainsi chaleureusement Monsieur **N. Benali Cherif**, professeur à l'université Mohand Akli Oulhadj Bouira pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je voudrais remercier affectueusement Hasna Bouchareb, Soumeya Maza, Wafa Boukhemis, Hind Benahsene, qui m'ont toujours encouragé, envoyé les sentiments les meilleurs et sont toujours être présents n'importe quand j'ai des soucis dans le travail et dans la vie.*

*Je remercie chaleureusement l'ensemble de ma famille et particulièrement mes parents et mon mari Hamza pour leur soutien, leurs encouragements et pour la patience qu'ils ont eue de me supporter pendant ces années.*

*Merci à ceux avec qui j'ai partagé de bons moments que ce soit au sein du labo ou en dehors, et à tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.*

*A tout le monde un grand « **MERCI** »*

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	01
<b>Références</b> .....	04

**Chapitre I**

**Etudes bibliographiques**

I- Quelques rappels sur le magnétisme.....	06
1- Introduction.....	06
2- Origines du magnétisme.....	06
3- Susceptibilité magnétique.....	08
3-1- Susceptibilité diamagnétique.....	09
3-2- Susceptibilité paramagnétique.....	10
3-2-1- Le ferromagnétisme.....	12
3-2-2- L'antiferromagnétisme.....	13
3-2-3- Le ferrimagnétisme.....	14
4- Molécules aimants.....	15
5- Interactions magnétique.....	16
5-1- Interaction d'échange.....	16
5-2- Interaction de superéchange.....	17
5-3- Interaction de double échange.....	18
<b>Références</b> .....	19

**Chapitre II**

***Synthèse, étude structurale et propriétés magnétiques de cinq nouveaux complexes à base de 2-(2-Aminophényle) benzimidazole.***

I- Introduction.....	22
II- Synthèses des complexes.....	28
III- Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge.....	29
IV- Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.....	34
IV-1- Enregistrement des intensités.....	34
IV-2- Résolution et affinement de la structure.....	34
V- Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	35
VI- Etude structurale des complexes (I), (II), (III), (IV) et (V).....	39
VI-1. Description de la structure du complexe (I) ; (2(2-aminophenyl)benzimidazole- $\kappa^2$ N,N')-diaqua-(dinitrato- $\kappa$ O) copper(II).....	39
VI-1.a .Liaisons hydrogène.....	43

## Sommaire

VI-2. Description de la structure du complexe (II) ; di- $\mu$ -chloridobis[(2(2-aminophenyl)benzimidazole-N,N')chloridocopper(II)] .....	47
VI-2.a. Liaison hydrogène.....	51
VI-3. Description de la structure du complexe (III) ; diaqua-bis[(2(2-aminophenyl)benzimidazole-N,N')] copper(II) dichloride monohydrate.....	54
VI-3.a. Liaisons hydrogène.....	58
VI-4. Description de la structure du complexe (IV) ; bis[(2(2-aminophenyl)benzimidazole-N,N')-(dinitrato- $\kappa$ O) cadmium(II) methanol solvate.....	64
VI-4.a. Liaisons hydrogène.....	68
VI-5. Description de la structure du complexe (V) ; poly [di- $\mu_2$ -acetato- $k^4$ O:O') bis (acetato- $k^2$ O,O') bis (2-(2-aminophenyl)-1 <i>H</i> -benzimidazole- $k^2$ N,N') dicadmium(II)]...	72
VI-5.a. Liaisons hydrogène.....	76
VII- Propriétés magnétiques.....	79
VII-1- Propriétés magnétiques du complexe (I) ; [Cu(2-ampb)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O...	79
VII-2- Propriétés magnétiques du complexe (II) ; [Cu(2-ampb)(Cl) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	81
VII-3- Propriétés magnétiques du complexe (III); [[Cu(2-ampb) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> ,2Cl].H <sub>2</sub> O.....	82
VIII- Conclusion.....	83
Références.....	85

## *Chapitre III*

### *Synthèse et étude structurale de trois nouveaux complexes à base de 4-(Diméthylamino) pyridine.*

I- Introduction.....	90
II- Synthèses des complexes.....	95
III- Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge.....	96
IV- Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.....	99
IV-1- Enregistrement des intensités.....	99
IV-2-Résolution et affinement de la structure.....	99
V-Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	101
VI- Etude structurale des trois complexes (I), (II) et (III) .....	103
VI-1. Description de la structure du complexe (I) ; catena-Poly [[bis [4(diméthylamino) pyridine- $\kappa$ N <sup>1</sup> ] cobalt(II)]-di- $\mu$ -azido- $\kappa^4$ N <sup>1</sup> :N <sup>3</sup> ]......	103

## Sommaire

VI-2. Description de la structure du complexe (II) ;4-Dimethylamino)pyridiniumtrichlorido[4-(dimethylamino)pyridine- $\kappa$ N] cobaltate(II)....	108
VI-2-a. Liaisons hydrogène.....	111
VI-3. Description de la structure du complexe (III) ; Bis(azido- $\kappa$ N)bis[4-(dimethylamino)pyridine- $\kappa$ N]zinc.....	114
VI-3-a. Liaisons hydrogène.....	117
VII- Propriétés magnétiques.....	121
VII-1- Propriétés magnétiques du complexe (I), [Co(C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> .....	121
VIII- Conclusion.....	123
<b>Références</b> .....	124
<b>Conclusion générale</b> .....	129
<b>Annexes</b> .....	132
<b>Publications</b>	
<b>Résumés</b>	



# **Introduction générale**

## Introduction générale.

Le chimiste Alfred Werner, considéré comme le fondateur de la chimie de coordination, proposa pour la première fois une définition du complexe de coordination [1] : il est constitué d'un atome ou ion métallique central, sur lequel vient se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés ligands. La classification actuelle est basée sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux que comporte un complexe. Ceux organisés autour d'un seul ion central sont dits monométalliques. Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques, on la désigne par les termes bimétalliques (binucléaires) ou polymétalliques (polynucléaires). Lorsque la distance entre centres métalliques est courte, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est alors appelé agrégat (cluster en anglais) [2].

Les complexes de coordination ont été énormément développés durant ces dernières décennies, grâce notamment à leur chimie très riche et à leurs nombreuses applications éventuelles dans plusieurs domaines scientifiques. Dans la nature, certains processus biologiques fondamentaux pour le maintien de la vie font intervenir les complexes de coordination [3-6]. En médecine, certains complexes du platine (tel le cisplatine  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ) sont actuellement largement utilisés en oncologie pour le traitement de certaines tumeurs [3]. Des complexes de type métal–ligand–biomolécule [7] sont utilisés comme radio-traceurs en scintigraphie (méthode d'imagerie médicale). L'utilisation de catalyseurs homogènes, à base de métaux de transition ou de métaux à couche f ouverte, permet de diminuer le nombre d'étapes des réactions en chimie organique classique et d'améliorer la sélectivité des réactions [8]. Les couleurs très intéressantes que présentent certains complexes de coordination les rendent aussi très utiles dans la fabrication de pigments pour les peintures industrielles ou pour l'art [9]. On trouve également les complexes de coordination dans les insecticides, les fongicides, les déodorants, les désinfectants, les adhésifs, ... [10].

Tous ces exemples illustrent que les complexes et les complexes de coordination au sens général présentent des applications intéressantes qu'ils soient moléculaires ou impliqués dans des réseaux. La chimie de coordination est ainsi devenue l'une des voies les plus empruntées dans de nombreux domaines de la chimie, aussi dans le domaine de la physique comme le magnétisme, l'optique non-linéaire, la luminescence, etc.

## Introduction générale.

Le magnétisme moléculaire, est un domaine scientifique qui concerne à la fois les chimistes qui se sont placés pour comprendre les théories et les techniques expérimentales difficiles nécessaires pour caractériser les propriétés magnétiques complexes d'une nouvelle molécule magnétique et les physiciens qui avaient besoin d'aide pour démêler les structures moléculaires complexes que l'ingéniosité chimique a pu produire [11].

Le magnétisme moléculaire a mûri à partir de contributions de plusieurs disciplines. En partant de la chimie des radicaux organiques et de la chimie de coordination, il a apporté à la communauté scientifique les systèmes commutables à transition de spin, les aimants à température ambiante, les molécules-aimants et chaînes-aimants. Chimistes, physiciens, théoriciens travaillent main dans la main pour concevoir, réaliser et utiliser de nouveaux systèmes [12].

Les matériaux magnétiques moléculaires sont « construits » par les chimistes à partir des molécules bien choisies qui doivent posséder au sein de leur structure un ou plusieurs électrons non appariés, notant qu'un matériau magnétique est composé d'un ensemble de cristaux. Chaque cristal est une structure spatiale périodique d'ions d'éléments simples. Chacun de ces ions étant formé d'un noyau et d'un nuage d'électrons. Les propriétés qui nous intéressent découlent directement de la nature des interactions s'instaurant au sein de la structure à l'état solide entre ces électrons. Dès lors, la compréhension du comportement magnétique d'un composé, moléculaire ou non, repose sur l'étude de ces interactions [13].

La synthèse et l'étude de nouveaux composés de coordination avec des propriétés magnétiques est un sujet de recherche en développement constant, étant donné les nombreuses applications technologiques potentielles [14-17]. L'utilisation de ligands organiques multifonctionnels peut donner lieu à des composés de diverses dimensionnalités dans lesquels l'apparition d'interactions magnétiques est possible entre les centres métalliques. Ces interactions magnétiques peuvent être contrôlées en fonction de la géométrie des ligands, des conditions de synthèse, et de la nature chimique des groupements fonctionnels présents sur ces ligands [18,19]. Ces interactions peuvent être soit de nature ferromagnétique ou de nature antiferromagnétique.

Cette thèse de doctorat est une présentation des résultats obtenus concernant la synthèse, l'étude structurale par des méthodes spectroscopiques et par diffraction des rayons X et la caractérisation magnétique de huit nouveaux complexes de métaux de transition et de ligands hétérocycliques azotés. Ce manuscrit est organisé en trois chapitres :

## Introduction générale.

➤ Le premier chapitre résumera la partie recherche bibliographique qui présente des notions sur le magnétisme moléculaire et les outils du magnétisme nécessaires à la compréhension de ces systèmes.

➤ Le deuxième chapitre sera focalisé sur la synthèse, l'étude structurale par la diffraction des rayons X sur monocristal, l'étude spectroscopique IR, l'analyse thermogravimétrique suivie par une étude des propriétés magnétiques de cinq nouveaux complexes de coordination avec le ligand 2-(2-aminophenyl) benzimidazole, dont trois sont à base de cuivre (II) : (2-(2-aminophenyl)benzimidazole- $\kappa^2$ N,N') -diaqua- (dinitrato- $\kappa$ O) copper(II) ; **(I)**  $[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ; di- $\mu$ -chloridobis[(2-(2-aminophenyl)benzimidazole-N,N')chloridocopper(II)] ; **(II)**  $[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3) (\text{Cl})_2]_2$  ; diaqua-bis[(2-(2-aminophenyl)benzimidazole-N,N')] copper(II) dichloride monohydrate ; **(III)**  $[[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}, 2\text{Cl}^-] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ; et deux sont à base de cadmium(II) : bis[(2-(2-aminophenyl)benzimidazole-N,N')-(dinitrato- $\kappa$ O) cadmium(II) methanol solvate ; **(IV)**  $[\text{Cd}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  et poly [di- $\mu_2$ -acetato- $\kappa^4$ O:O'] bis (acetato- $\kappa^2$ O,O') bis (2-(2-aminophenyl)-1H-benzimidazole- $\kappa^2$ N,N') dicadmium(II) ; **(V)**  $[\text{Cd}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]_n$ .

➤ Dans le troisième chapitre nous présenterons la synthèse, la caractérisation structurale de trois nouveaux complexes de coordination à base du ligand 4-(diméthylamino) pyridine, l'azoture de sodium et du cobalt (II) et zinc (II) : : catena-poly [[bis[4-diméthylamino) pyridine- $\kappa$ N<sup>1</sup>] cobalt (II) -di- $\mu$ -azido- $\kappa^4$ N<sup>1</sup>:N<sup>3</sup>]  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2(\text{N}_3)_2]_n$ ; **(I)** ; 4-(diméthylamino) pyridinium trichlorido[4-(diméthylamino) pyridine- $\kappa$ N] cobaltate (II)  $[(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)[\text{CoCl}_3^- (\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)]$  ; **(II)** ; et Bis (azido- $\kappa$ N)bis[4-(diméthylamino) pyridine- $\kappa$ N] zinc (II)  $[\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$  ; **(III)**, complétée par des analyses par spectroscopie infrarouge IR, des analyses thermiques (ATG) et une étude des propriétés magnétiques.

Enfin la conclusion générale sera l'occasion de faire un bilan de ce travail.

La partie cristallographique de cette thèse a fait l'objet de trois publications internationales (Acta Crystallographica 2013).

**Références :**

- [1]: A. Werner. *Z. Anorg. Chem.*, **3**, 267, (1893).
- [2]: F. A. Cotton. *Chem. Soc. Rev.*, **4**, 27, (1975).
- [3]: S. Lippard, K. Berg. "*Principe de Biochimie Minérale*", *De Boeck Université*, (1997).
- [4]: H. Sugimoto, D. T. Sawyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5712, (1985).
- [5]: B. Linzen, N. M. Soeter, A. F. Riggs, H.-J. Schneider, W. Schartau, M. D. Moore, E. Yokota, P. Q. Behrens, H. Nakashima, T. Takagi, T. Nemoto, J. M. Vereijken, H. J. Bak, J. J. Beintema, A. Volbeda, W. P. J. Gaykema, W. G. J. Hol. *Science*, **229**, 519, (1985).
- [6]: A. Volbeda, W. G. J. Hol, T. E. King, H. S. Mason, M. Morrisson, *Oxidases and related redox systems, Eds., Alan R. Liss. Inc., New York*, (1988).
- [7]: S. R. Banerjee, K. P. Maresca, L. Francesconi, J. Valliant, J. W. Babich, J. Zubieta, *Nuclear Medicine and Biology*, **1**, 32, (2005).
- [8]: J. Nishigaki, R. Tsunoyama, H. Tsunoyama, N. Ichikuni, S. Yamazoe, Y. Negishi, M. Ito, T. Matsuo, K. Tamao, and T. Tsukuda. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14295–14297, (2012).
- [9]: T. B. Brill, "*Light: its interaction with Art and Antiquities*", *Plenum Press, New-York*, (1980).
- [10]: D. A. Mc Quarrie, P. A. Rock, C. Mc Quarrie, "*Chimie Générale*", *De Boeck Université*, (2003).
- [11]: C. Benelli, D. Gatteschi, *Introduction to molecular magnetism from transition metals to lanthanides, WILEY-VCH*, (2015).
- [12]: M. Verdaguer, D. Gatteschi, *C. R. Chimie*, **11**, 1083, (2008).
- [13]: S. Petit, *Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon*, (2007).
- [14]: C. Janiak, *Dalton Transactions*, 2781-2804, (2003).
- [15]: O. Kahn, *Molecular Magnetism, Wiley*, (1993).
- [16]: J. Mroziński, *Coordination Chemistry Reviews*, **249**, 2534-2548, (2005).
- [17]: E. Coronado, *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices, Springer*, (1996).
- [18]: C. Adhikary, S. Koner, *Coordination Chemistry Reviews*, **254**, 2933-2958, (2010).
- [19]: A. M. Kirillov, *Coordination Chemistry Reviews*, **255**, 1603-1622, (2011).

# **Chapitre I**

## **Etudes bibliographiques**

## **I- Quelques rappels sur le magnétisme:**

### **1- Introduction :**

Le magnétisme n'est pas un objet d'étude en soi. Il concerne de nombreuses spécialités. C'est un domaine des sciences physiques qui implique les astres les plus grands comme les particules les plus petites. Notre vie est pleine de magnétisme ; le réveil, la voiture, la radio, la carte de crédit, les appareils téléphoniques, les ordinateurs, contiennent une centaine de pièces magnétiques. Rajoutons à ces applications quotidiennes quelques techniques dépendantes du magnétisme comme la résonance magnétique nucléaire et son imagerie médicale ou les grands accélérateurs de particules circulaires et un modèle de train à grande vitesse.

Le magnétisme moléculaire est un domaine de recherche principalement issu de la chimie de coordination, où les composés mis en jeu possèdent des électrons célibataires, leur conférant ainsi des propriétés magnétiques. La nature des interactions s'instaurant entre ces électrons gouverne directement les propriétés magnétiques des matériaux finaux. Il est donc crucial de choisir les centres magnétiques de façon adéquate, ainsi que les ligands servant à les assembler : il s'agit d'ingénierie moléculaire. A cet égard, les complexes issus des ions de métaux de transition ou de lanthanides, coordonnés à des radicaux libres organiques, constituent des « briques moléculaires » de premier choix dans le but de synthétiser des édifices moléculaires magnétiques [1]. La compréhension du comportement magnétique d'un composé, moléculaire ou non, repose sur l'étude de ces interactions.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les bases du magnétisme en général et du magnétisme moléculaire en particulier et les grands types d'interactions qui peuvent exister au sein des matériaux.

### **2- Origines du magnétisme :**

Les premiers phénomènes magnétiques se sont révélés à l'Homme il y a plus de 3000 ans, avec la découverte, en Grèce antique, dans la région de Thessalie (Magnésie), de roches naturelles minérales « Magnétite » (oxyde de fer,  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ ) présentant des propriétés tout à fait particulières, capables de s'attirer ou de se repousser mutuellement. Ensuite, c'est de Chine que vient la première application pratique des pierres d'aimant quand Shen Kua a trouvé un procédé pour aimanter ces aiguilles de fer et inventé la boussole [2].

Plus tard, en 1600, William Gilbert, médecin de la reine Elisabeth I d'Angleterre, a publié son livre *De magnete* où il a expliqué que le magnétisme est «*l'esprit de la Terre*» et que les aimants s'attirent par leurs pôles opposés. Il a séparé l'attraction électrostatique de l'attraction magnétique. Ayant taillé un bloc de magnétite en forme de sphère, il explique, preuve à l'appui, que la boussole s'oriente toujours selon un méridien [3].

Et puisque ces phénomènes ont toujours suscité la fascination des humains, certains physiciens depuis le 19<sup>ème</sup> siècle, ont participé à avancer la compréhension du magnétisme, citons Hans Christian Oersted qui a été le premier à soupçonner le lien entre courant électrique et champ magnétique [4], suivi par James Clerk Maxwell qui a unifié des propriétés magnétiques et électriques.

Puis en 1952, Brebis Bleaney et Kevin D. Bowers ont discuté pour la première fois une interprétation des propriétés magnétiques de l'acétate de cuivre(II) avant même que sa structure ne soit connue. Leur idée a été d'avoir imaginé un système à deux centres métalliques donnant lieu à un système de spin à deux niveaux, un état singulet fondamental et un état triplet excité, résultant du couplage entre deux spins  $\frac{1}{2}$ . Ces travaux ont constitué la première description de l'interaction d'échange entre deux ions paramagnétiques dans une molécule [5]. Leur géniale inspiration a été confirmée un an plus tard, lorsque J. N. Van Niekerk et F. R. L. Schoening ont publié la structure de l'acétate de cuivre(II). Celle-ci se présente bien sous la forme d'un dimère de formule  $[\{Cu_2(CH_3COO)_4\}.2H_2O]$ . Il s'agit là de la première interprétation des propriétés magnétiques dans un complexe dinucléaire [6,7].

Une vingtaine d'année plus tard, en 1976, O. Kahn et B. Briat développent une nouvelle approche dans l'interprétation des propriétés magnétiques de complexes moléculaires dinucléaires, principalement basée sur les orbitales moléculaires [8], en s'appuyant sur le modèle de Heitler et London développé pour la molécule d'hydrogène [9]. Ainsi, ce modèle a permis, aux chimistes, d'interpréter les propriétés magnétiques de nombreux complexes moléculaires homodinucléaires puis d'anticiper comment se comporteraient des complexes moléculaires hétérodinucléaires en utilisant un modèle orbitalaire. En 1986, R. Carlin a publié un livre intitulé «*Magnétochimie* » qui traite des propriétés magnétiques de la matière, depuis l'ion isolé jusqu'aux matériaux magnétiques [10]. En 1993, O. Kahn dans son livre «*Magnétisme moléculaire* » donne aux molécules une place de choix dans le magnétisme [11].



En 2005, un livre d'A. Guimarães complètement dédié à l'histoire du magnétisme est apparu [12]. Finalement, le premier chapitre de l'ouvrage collectif sur le magnétisme du laboratoire Louis Néel de Grenoble a survolé rapidement l'histoire du magnétisme jusqu'aux travaux de Néel [13]. Le magnétisme moléculaire pouvait alors prendre son envol et se développer jusqu'à aujourd'hui.

### 3- Susceptibilité magnétique :

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique homogène  $\vec{H}$ , il acquiert une aimantation  $M$  (ou moment magnétique) qui dépend du champ magnétique appliqué et de la température [11,14,15]. L'aimantation est reliée au champ magnétique par la relation suivante qui définit la susceptibilité magnétique :

$$\chi = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}}$$

$\chi$  est la susceptibilité magnétique et correspond mathématiquement à un tenseur d'ordre 2.  $M$  et  $H$  sont des vecteurs,  $H$  étant l'amplitude du champ appliqué et  $M$  l'aimantation mesurée.

Si le champ est assez faible, alors  $\chi$  devient indépendant de  $H$  et peut s'écrire sous la forme :

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\bar{m}}{H} N_A$$

Où  $\bar{m}$  est le moment magnétique moyen par molécule et  $N_A$  le nombre d'Avogadro. Nous utiliserons la susceptibilité molaire définie par :

$$\chi_m = \frac{Mm}{m} \chi$$

Où  $m$  et  $M$  sont respectivement la masse et la masse molaire de l'échantillon.

**Unités :** le système légal d'unité est le système international [16], mais il est fréquent d'utiliser le système cgs-emu dans le domaine du magnétisme moléculaire. Ainsi, l'unité du champ magnétique  $H$  est l'oersted (Oe), celle du champ d'induction magnétique  $B$  est le tesla

(T) ou le gauss (G), avec  $1 \text{ T} = 10^4 \text{ G} = 1000 \text{ Oe}$ . Dans le vide, ces deux grandeurs sont reliées par la formule :

$$B = \mu_0 \cdot H$$

Où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide, constante sans dimension qui vaut 1 dans le système cgs-emu. La susceptibilité molaire  $\chi_m$  s'exprimera alors en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et l'aimantation en  $\text{cm}^3 \cdot \text{G}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . M et H sont indiqués en J/T/mol ( $\text{Am}^2/\text{mol}$ ) et  $\text{Am}^{-1}$  respectivement et  $\chi$  sans unité dans le système SI.

$$\begin{aligned} \chi &: \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ H &: \text{Gauss (G)} \\ M &: \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{G}^{-1} \end{aligned}$$

### 3-1- Susceptibilité diamagnétique :

Les composés n'ayant que de couches électroniques complètes (c'est-à-dire où tous les électrons sont appariés), n'ont ni moment de spin total ( $S = 0$ ), ni moment orbital total ( $L = 0$ ). La seule action d'un champ magnétique sur ces composés est de déformer le cortège électronique. Ceci induit un petit champ magnétique qui va s'opposer au champ magnétique externe. Ces composés sont donc repoussés par le champ magnétique, et ils sont qualifiés de «diamagnétiques». La contribution des noyaux atomiques, chargés positivement, est aussi diamagnétique. Ces composés acquièrent donc une très faible aimantation  $M$  s'opposant au champ magnétique  $H$  dans lequel ils sont soumis.

La susceptibilité diamagnétique  $\chi^{\text{dia}}$ , qui est négative et indépendant de la température, est la conséquence de l'interaction du mouvement orbitaire des électrons avec le champ magnétique. C'est donc une propriété générale de la matière [17,18]. De ce fait, une composante diamagnétique est présente dans tout composé. Il est possible d'estimer des valeurs suffisamment précises de  $\chi^{\text{dia}}$  pour chaque composé, grâce à des tables établies par Pascal à partir de mesures faites sur un très grand nombre de familles de composés [19-25]. Pascal a également montré que le diamagnétisme était une grandeur essentiellement additive, qu'il était possible de calculer à partir de contribution atomiques ( $\chi_a$ ) et d'incrément structureaux ( $\epsilon$ ), tels que l'aromaticité ou les liaisons multiples  $\chi^{\text{dia}}$  est ainsi définie par :

$$\chi^{\text{dia}} = \sum_a \chi_a + \sum \epsilon$$

### 3-2- Susceptibilité paramagnétique :

Le paramagnétisme est la propriété des ions ou molécule comportant des électrons non appariés, qui, de ce fait possèdent un moment magnétique de spin (S), éventuellement couplé à un moment magnétique orbital. On en trouve en grand nombre dans les métaux « d » et « f », leurs ions et leurs complexes, mais également dans les molécules organiques telles que les radicaux libres.

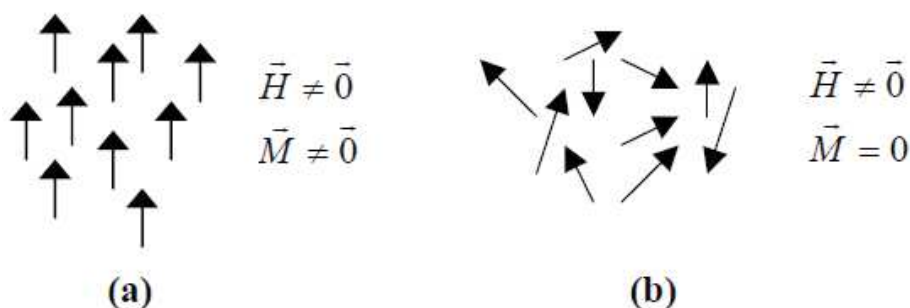
La susceptibilité paramagnétique est positive et supérieure en valeur absolue à celle observée pour un comportement diamagnétique. En l'absence d'interaction entre les spins et de contribution orbitalaire, un composé paramagnétique voit sa susceptibilité varier en fonction de la température suivant la loi de Curie :

$$\chi = \frac{C}{T} ; \text{ Où } C \text{ est la constante de Curie définie par :}$$

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k}$$

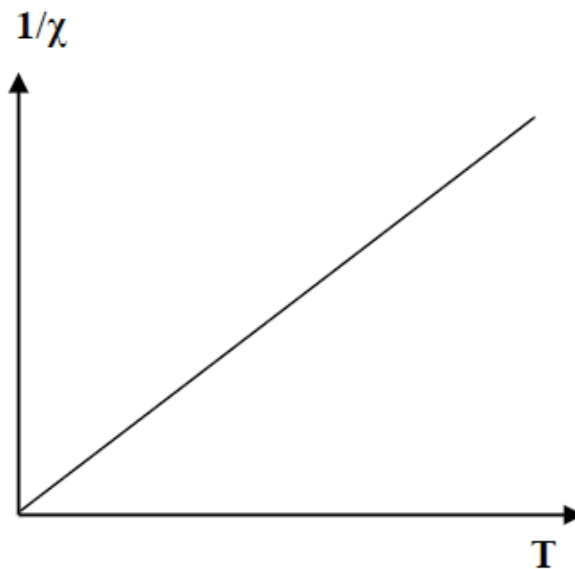
Où g est le facteur gyromagnétique ( $g \sim 2,0$  pour un électron libre),  $\mu_B$  le magnéton de Bohr et k la constante de Boltzman.

La susceptibilité est inversement proportionnelle à la température. Ce comportement s'interprète de la manière suivante : en présence d'un champ magnétique, les moments magnétiques tendent à s'aligner dans le sens du champ, tandis que l'agitation thermique tend à empêcher cet alignement (figure 1b). A très basse température l'agitation thermique étant minimale, les moments magnétiques s'orientent dans le sens du champ magnétique appliqué et l'aimantation est non nulle (figure 1a).



**Figure 1 :** Orientation des moments magnétiques dans un matériau paramagnétique en présence d'un champ magnétique, (a) à basse température, (b) à haute température.

Une représentation graphique de la dépendance de l'inverse de la susceptibilité magnétique  $\chi$  en fonction de la température pour un composé obéissant à la loi de Curie est une droite passant par l'origine (figure 2). La valeur de la pente de cette droite correspond à la constante de Curie. Les systèmes paramagnétiques qui répondent à la loi de Curie se reconnaissent aussi par un produit  $\chi T$  constant.



*Figure 2 : Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé paramagnétique obéissant à la loi de Curie.*

Lorsqu'on mesure les propriétés d'un matériau, la susceptibilité magnétique  $\chi$  des composés qui est extraite est généralement la somme des deux contributions diamagnétiques  $\chi^{\text{dia}}$  et paramagnétiques  $\chi^{\text{para}}$ . Les électrons appariés contribuent à la susceptibilité diamagnétique tandis que les électrons célibataires contribuent à la susceptibilité paramagnétique.

$$\chi = \chi^{\text{dia}} + \chi^{\text{para}}$$

Généralement, dans la matière, les moments magnétiques ne sont pas libres mais interagissent entre eux. Ce sont ces interactions et leurs conséquences qui nous intéressent. La première conséquence est la variation thermique qui n'est plus décrite par une loi de Curie, mais par une loi de Curie-Weiss où  $T$  est remplacé par  $T - \theta$  :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

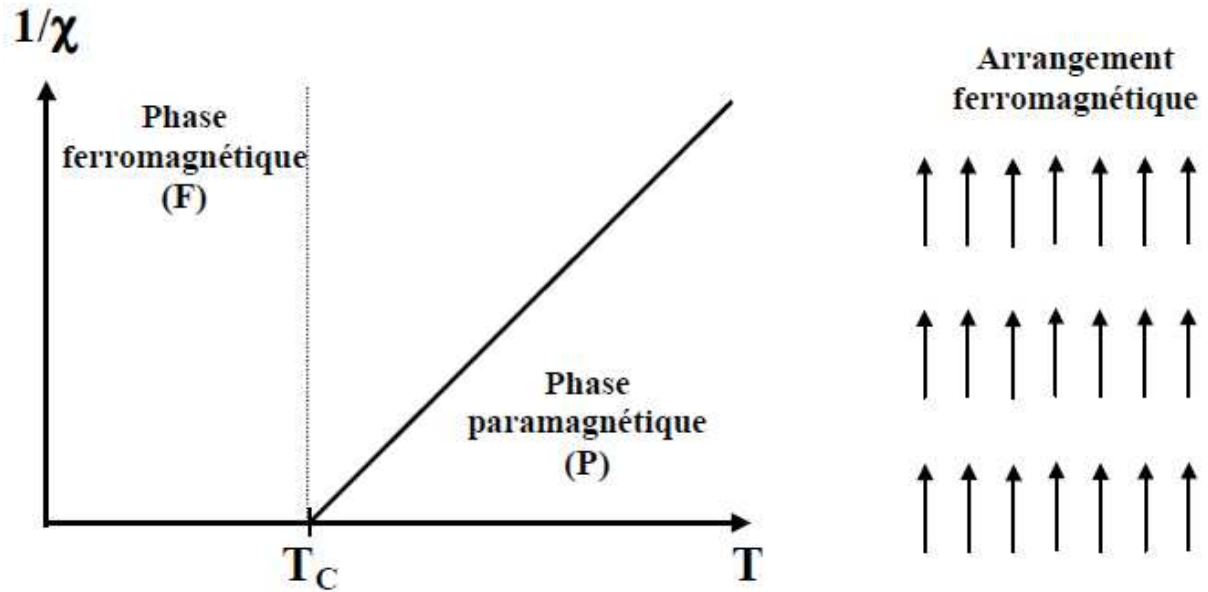
Où  $\theta$  est la constante de Weiss, exprimée en Kelvin, intrinsèque au matériau.

En représentant graphiquement l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, une droite ne passant pas par l'origine doit être obtenue pour un composé obéissant à la loi de Curie-Weiss. La pente de la droite permet de déterminer  $C$ , à partir de laquelle  $g$  peut être obtenu. L'intersection de la droite avec l'axe des abscisses donne le signe et la valeur de la constante  $\theta$ . Lorsque  $\theta$  est positif, les interactions entre spins sont ferromagnétiques (F), et si  $\theta$  est négatif, les interactions entre spins sont antiferromagnétiques (AF). Quand ces interactions magnétiques deviennent assez fortes devant le domaine de températures exploré, des ordres magnétiques à longues distances apparaissent avec des comportements [26]:

- ferromagnétique.
- antiferromagnétique.
- ferrimagnétique.
- antiferromagnétique canté, aussi appelé ferromagnétique faible [27].

### **3-2-1- Le ferromagnétisme :**

Dans les cas du diamagnétisme et du paramagnétisme décrits précédemment, l'apparition d'une aimantation est due à la présence d'un champ magnétique externe. Dans ces deux cas, lorsque le champ magnétique externe est coupé, l'aimantation macroscopique disparaît. Certains matériaux présentent malgré tout, en dessous d'une certaine température, une aimantation spontanée en l'absence de tout champ magnétique extérieur. Un tel comportement suggère un arrangement régulier des spins électroniques et des moments magnétiques. Cet arrangement peut être simplement décrit par un alignement parallèle de ces spins dans une même direction généré par des interactions dites alors ferromagnétiques (figure 3). Ces interactions se propagent à longue distance au sein du matériau, et celui-ci est un aimant en dessous de la température dites de Curie  $T_c$ . Son aimantation, maximale à basse température, décroît lorsque la température augmente jusqu'à s'annuler pour  $T = T_c$ . Au-dessus de  $T_c$ , il suit un comportement paramagnétique décrit par la loi de Curie-Weiss avec  $\theta$  positif [28].



*Figure 3 : Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un matériau ferromagnétique.*

### 3-2-2- L'antiferromagnétisme :

Cependant, les composés ne présentent pas tous des interactions ferromagnétiques. Ces interactions étant guidées par de nombreux paramètres, telles que la nature des centres métalliques, la sphère de coordination du centre métallique, la nature des ligands, etc. elles ne garantissent pas l'alignement parallèles des spins.

Lorsqu'un composé présente des interactions antiferromagnétiques, les moments de spins de ce composé s'alignent de manière antiparallèle, en dessous d'une certaine température dite température de Néel, noté  $T_N$  (figure 4). Dans le cas où tous les moments de spins sont égaux, le moment de spin total du matériau sera nul, faisant ainsi disparaître toute propriété magnétique au sein du composé en dessous de  $T_N$ . Au-dessus de cette température, le composé suit alors également un comportement de type Curie-Weiss avec une valeur de  $\theta$  négative.

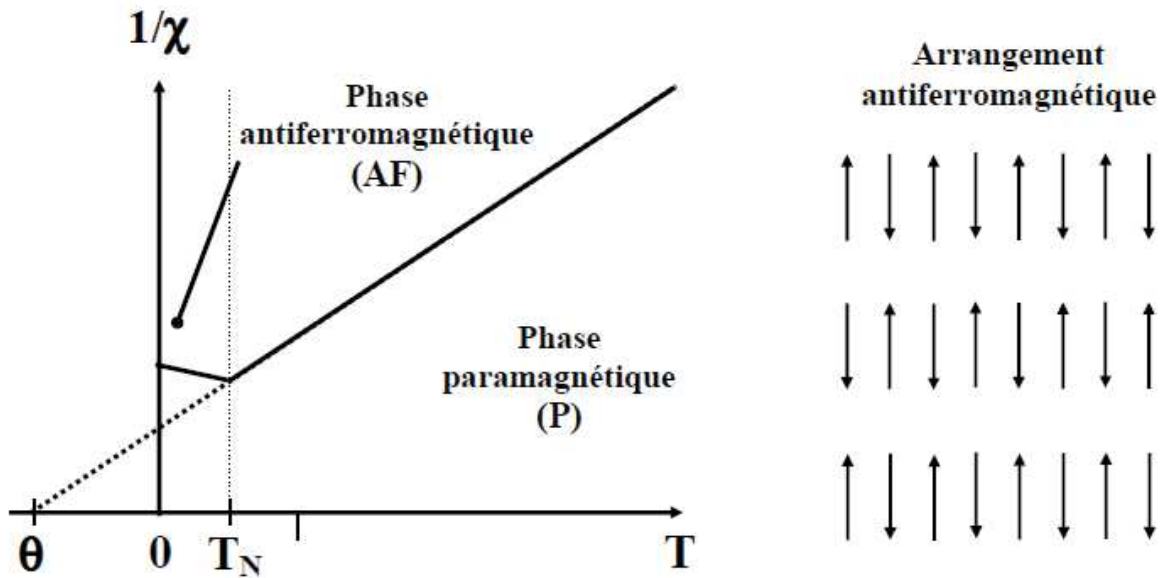
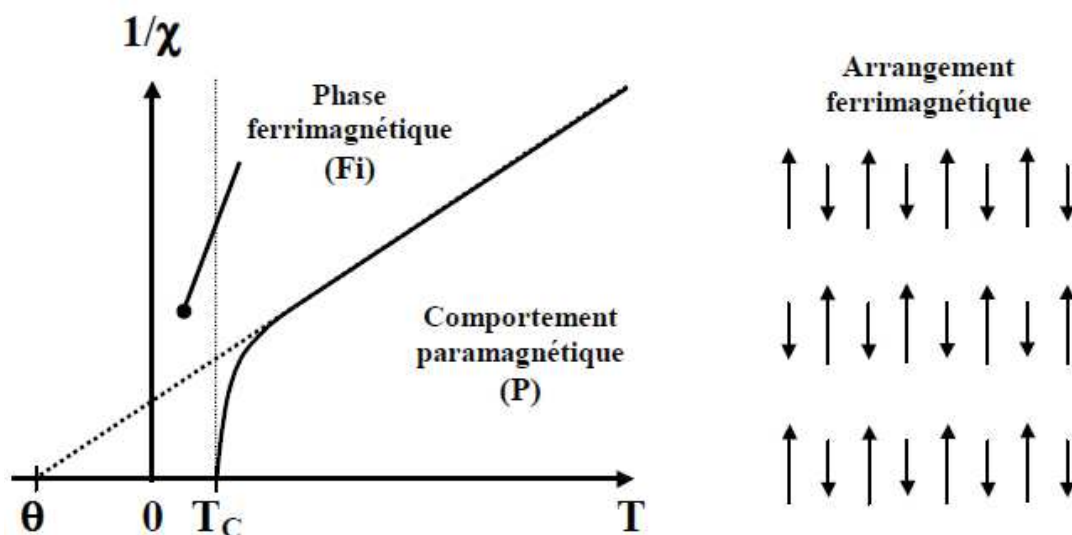


Figure 4 : Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé antiferromagnétique.

### 3-2-3- Le ferrimagnétisme :

Comme dans le cas du ferromagnétisme, ce type de matériau présente une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique et en dessous d'une température critique  $T_C$ . Cependant, les matériaux ferrimagnétiques diffèrent des ferromagnétiques par le fait que les interactions sont antiferromagnétiques mais impliquent au moins deux espèces ayant des moments de spin différents. En effet, dans ce cas un moment magnétique résultant non nul est obtenu. Deux réseaux de spins antiparallèles apparaissent en dessous de la température de Curie alors qu'au-dessus de cette température, le matériau suit la loi de Curie-Weiss avec  $\theta$  négatif (figure 5).



*Figure 5: Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé ferrimagnétique.*

Un exemple d'un composé ferrimagnétique est la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), qui était classée comme étant un composé ferromagnétique avant que L. Néel découvre le phénomène du ferrimagnétique [29].

Cependant, il existe d'autres possibilités d'alignement des moments magnétiques de spins entre eux, par exemple, spin frustration [30], spin canting [31], spin hélicoïdal [32] et le spin canting aussi appelé ferromagnétique faible (antiferromagnétisme canté) [33]. Il faut noter qu'un composé antiferromagnétique canté aurait le même comportement de  $1/\chi$  en fonction de la température (figure 5) qu'un composé ferrimagnétique.

#### 4- Molécules aimants :

Une nouvelle classe de matériaux magnétiques a vu le jour au début des années 1990, des molécules contenant des centres magnétiques, généralement des ions métalliques, qui interagissent sont l'objet d'une intense activité de recherche fondamentale. Les molécules-aimants (en anglais : Single-Molecule Magnets - SMMs), dont l'archétype est un complexe polymétallique de manganèse avec l'acétate de formule  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  (dit "Mn<sub>12</sub>") [34,35], possèdent la propriété remarquable de se comporter individuellement comme des aimants en dessous d'une certaine température dite de blocage  $T_B$  [36]. Ces molécules se différencient des aimants classiques par l'apparition d'une bistabilité magnétique à l'échelle



de la molécule individuelle, permettant ainsi d'envisager un stockage de l'information dans des objets magnétiques de la taille du nanomètre [37].

L'origine de la bistabilité magnétique à l'échelle de la molécule, qui globalement possède un comportement paramagnétique et a donc une aimantation nulle en champ nul, est la présence d'un temps de relaxation relativement lent de leur aimantation en dessous de la température de blocage. Cette relaxation lente confère, pendant un certain temps qui peut être très long, à la molécule individuelle une aimantation non nulle en champ nul. L'information pourrait être codée par l'orientation de leur moment magnétique, stable à basse température, accroissant ainsi la capacité de stockage informatique.

Une autre caractéristique inhérente à ces molécules issues de la chimie de coordination, est la possibilité de rendre leur magnétisme dépendant de stimuli extérieurs tels que la lumière, ou la température. De telles propriétés pourraient être mises en œuvre dans la fabrication de détecteurs, de capteurs [38], de mémoires [39], ou bien encore, dans la conception de dispositifs optoélectroniques [40].

Cependant, l'électronique conventionnelle où l'unité de stockage de l'information peut avoir deux états stables n'est pas la seule possibilité d'application. Les molécules aimants peuvent être aussi considérées comme des bits quantiques car l'état fondamental est un état de superposition des deux orientations du moment magnétique [41]. Cela ouvre la possibilité du traitement quantique de l'information.

## **5- Interactions magnétique :**

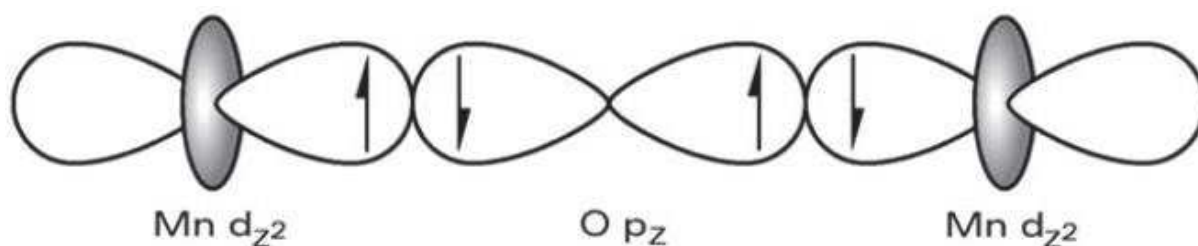
Les mécanismes les plus utilisés pour décrire les interactions magnétiques sont de l'ordre de trois : l'échange direct, le superéchange et le double échange.

### **5-1- Interaction d'échange :**

L'interaction d'échange est d'origine électrostatique et provient de l'interaction coulombienne entre les électrons situés sur des atomes voisins. Cette interaction est directe. Or, dans des matériaux comme les oxydes, les halogénures et les sulfures, les ions magnétiques sont éloignés les uns des autres, et souvent séparés par des ions diamagnétiques. L'échange direct est alors extrêmement petit et le couplage magnétique est indirect : l'interaction entre les ions magnétiques se fait par l'intermédiaire des électrons des ions diamagnétiques qui les séparent. Plusieurs mécanismes d'interaction indirecte existent.

### 5-2- Interaction de superéchange :

Elle existe dans les composés magnétiques isolants dans lesquels les ions magnétiques sont séparés par des ions non magnétiques. Considérons le cas d'oxydes magnétiques, dans lesquels les deux ions magnétiques sont séparés par un atome non magnétique, par exemple l'oxygène. Les ions magnétiques sont situés à une distance telle que les fonctions d'onde des électrons d des atomes ne se recouvrent pas. Dans ce cas, l'interaction d'échange a lieu via l'orbitale 2p de l'oxygène (figure 6).

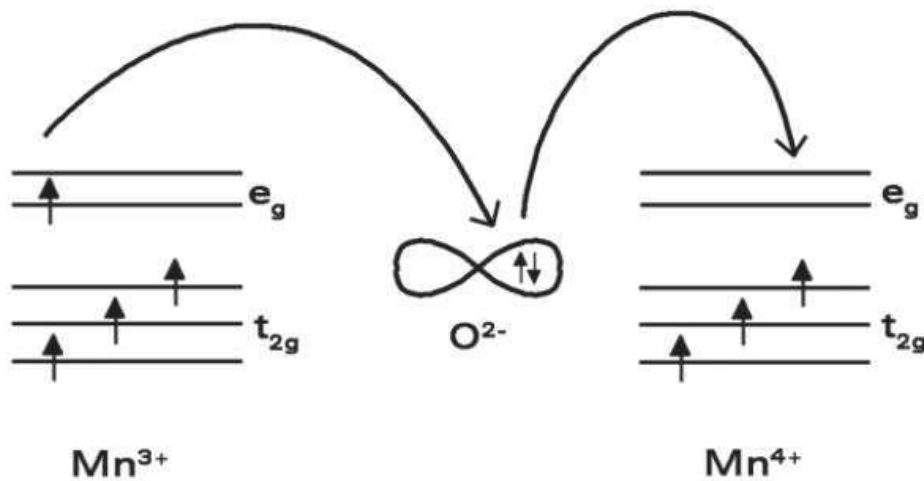


*Figure 6: Interaction de superéchange entre deux orbitales d des ions Mn(II) via l'orbitale p de l'oxygène.*

Les deux ions magnétiques Mn1 et Mn2 perturbent les orbitales de l'oxygène (O) : le couplage entre les ions provient de la déformation des orbitales p de l'oxygène. L'énergie liée à la délocalisation des électrons p sur les ions Mn1 et Mn2 dépend fortement de l'orientation respective des spins des électrons d. Deux configurations sont possibles : si les spins de M1 et M2 sont parallèles, seul l'électron p de l'ion O qui a un spin opposé peut se délocaliser. Par contre, si les spins de M1 et M2 sont opposés (Figure 6), les deux électrons p de l'oxygène peuvent se délocaliser l'un sur M1 et l'autre sur M2. Cette configuration nécessite un minimum d'énergie et on aura gagné de l'énergie en écartant les orbitales de l'oxygène de spins opposés. Pour cela, l'interaction de superéchange est négative. La valeur du superéchange dépend de l'angle entre les ions. Elle est d'autant plus grande que celui-ci est proche d'un angle plat.

### 5-3- Interaction de double échange :

Le mécanisme de double échange est basé sur l'interaction indirecte entre les ions magnétiques de même nature chimique avec des valences différentes. Elle s'explique par un transfert électronique entre les ions magnétiques via l'orbitale de l'ion diamagnétique. Ce transfert se fait à spin constant, tous les ions ayant des spins parallèles. Cette interaction de double échange est alors ferromagnétique [42]. On trouve cette interaction dans des oxydes de valence mixte tels que les manganites  $[La_{1-x}A_xMn^{3+}_{1-x}Mn^{4+}_xO^3]$  [43].



*Figure 7 : Double échange dans électrons d dans l'ion Mn(III) et M(IV).*

**Références :**

- [1]: A. Lannes. *Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon*, (2014).
- [2]: D. C. Mattis. “*The Theory of Magnetism*,” Berlin, Springer-Verlag, I, (1981).
- [3]: W. Gilbert. *De Magnete 1600*. (1967).
- [4]: S. Schaffer. *Hans Christian Ørsted and the Romantic Legacy in Science: Ideas, Disciplines, Practices*. 100. (2009).
- [5]: B. Bleaney, K. D. Bower. *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.*, **214**, 451–465, (1952).
- [6]: S. J. Bell, K. L. Jennings, E. D. Danielson, E. I. Solomon, R. L. Musselma. *J. Cryst. Growth*. **154**, 108–112, (1995).
- [7]: J. N. V. Niekerk, F. R. L. Shoening. *Acta Cryst.* **6**, 227–232, (1953).
- [8]: B. Briat, M. F. Russel, J. C. Rivoal, J. P. Chapelle, O. Kahn. “*Exchange interactions in polynuclear complexes*,” *Mol. Phys.* **34**. 1357– 1389, (1977).
- [9]: W. Heitler, F. Z. London. *Physik.*, **44**, 455, (1927).
- [10]: R. L. Carlin, K. Kopinga, O. Kahn, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*,**25**, 1786–1789, (1986).
- [11]: O. Kahn. “*Molecular Magnetism*,” VCH, New York, (1993).
- [12]: A. P. Guimarães. *From Lodestone to Supermagnets: Understanding Magnetic Phenomena*. Wiley-VCH., (2006).
- [13]: L. Néel, *Magnétisme I - Fondements, Matériaux et applications.*, (1999).
- [14]: C. J. O. Connor. *Prog. Inorg. Chem.*, **30**, 203, (1982).
- [15]: P. W. Atkins. *Chimie Physique. De Boeck Université.*, 670, (2000).
- [16]: T. I. Quickenden, R.C. Marshall. *J. Chem. Educ.*, **49**, 114, (1972).
- [17]: L. Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, Masson., 275, (1995).
- [18]: A. Michel. *Magnétisme Généralités*, Masson et Cie Editeurs, (1966).
- [19]: W. E., *Theory and applications of Molecular Paramagnetisme*, Eds. E. A., 1835, (1976).
- [20]: A. Pacault. *Rev. Sci.*, **86**, 38, (1948).
- [21]: P. Pascal. *Ann. Chim. Et Phy.*, **19**, 5, (1910).
- [22]: P. Pascal. *Ann. Chim. Et Phy.*, **25**, 289, (1912).
- [23]: P. Pascal. *Ann. Chim. Et Phy.*, **29**, 218, (1913).
- [24]: G. Foëx, C. J. Gorter, L. J. Smits. *Diamagnétisme et paramagnétisme*, Masson et Cie Eds., *Tables des constantes et données numériques*, Union Internationale de Chimie, Paris, **7**, (1957).
- [25]: R. C. Weast. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, **E128**, (1977).

- [26]: R. Gutium Ababei. *Synthèses et études de nouveaux matériaux magnétiques et photomagnétiques. Bordeaux.*, **1**, (2011).
- [27]: R. L. Carlin, K. Kopinga, O. Kahn, M. Verdaguer. *Inorganic Chemistry.*, **25**, 1786, (1986)
- [28]: S. Petit. *Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon*, (2007).
- [29]: L. Néel. *Journal de Physique et le Radium.*, **9**, 193, (1948).
- [30]: J. L. Manson, E. Ressouche, J. S. Miller. *Inorganic Chemistry.*, **39**, 1135, (2000).
- [31]: M. Morales, C. Serna, F. Bødker, S. Mørup. *Journal of Physics: Condensed Matter.*, **9**, 5461, (1997).
- [32]: M. Uchida, Y. Onose, Y. Matsui, Y. Tokura. *Science.*, 311, 359, (2006).
- [33]: X.-N. Cheng, W.-X. Zhang, X.-M. Chen. *Journal of the American Chemical Society.*, **129**, 15738, (2007).
- [34]: T. Lis. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry.*, **36**, 2042, (1980).
- [35]: A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot. *Journal of the American Chemical Society.*, **113**, 5873, (1991)
- [36]: D. Gatteschi, R. Sessoli. *Angewandte Chemie International Edition.*, **42**, 268, (2003).
- [37]: R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak. "Magnetic bistability in a metal-ion cluster," *Nature*, **365**, 141–143, (1993).
- [38]: C. C. Chang, K. W. Sun, S. F. Lee, L. S. Kan. *Biomaterials.*, **28**, 1941–1947, (2007).
- [39]: M. Cavallini, J. Gomez-Segura, D. Ruiz-Molina, M. Massi, C. Albonetti, C. Rovira, J. Veciana, F. Biscarini. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **44**, 888–892, (2005).
- [40]: S. Sanvito. "Molecular spintronics," *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 3336, (2011).
- [41]: L. Bogani, W. Wernsdorfer. *Nat. Mater.*, **7**, 179–186, (2008).
- [42]: E. V. Castaneda. *Contribution à l'étude de l'ordre de spins, de charge et effets structuraux dans le modèle de double-échange.*, (2006)
- [43]: C. Zener. *Physical Review.*, **82**, 403. (1951).

## Chapitre II

*Synthèse, étude structurale et propriétés magnétiques de cinq nouveaux complexes à base de 2-(2-Aminophényle) benzimidazole*

## I- Introduction:

Depuis la fin des années 80, la chimie de coordination des composés azotés connaît un essor important en raison de la diversité des propriétés chimiques et catalytiques des complexes contenant dans leur sphère de coordination une ou plusieurs fonctions azotées [1-3]. La diversité de ces complexes est essentiellement liée aux propriétés chimiques de l'azote qui donne un accès à des composés organiques possédant des groupes coordonnant variables, tels que les fonctions amines, anilines, imidazoles, pyrazines et pyridines [4-8]. Ces ligands donneurs peuvent être classés suivant le degré d'hybridation  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou  $sp$  de l'atome d'azote coordonnant (Figure 1). La chimie de coordination des composés contenant un ou plusieurs atomes d'azote d'hybridation  $sp^3$  implique surtout des monoamines, des diamines ou des triamines [9-14] substituées jouant le rôle de ligands mono-, bi- ou tridentés. De même, les complexes contenant des ligands azotés d'hybridation  $sp^2$  sont des ligands polyazotés polydentés [15-17]. Les atomes d'azote de ces ligands sont généralement impliqués dans un système aromatique qui stabilise et favorise les complexes correspondants. Dans le cas des composés contenant des atomes d'azote d'hybridation  $sp$  la chimie de coordination est limitée par le nombre restreint de molécules organiques qui sont essentiellement de type nitriles ou azotures [18-22] qui sont généralement utilisés comme des coligands pour favoriser la formation de polymères.

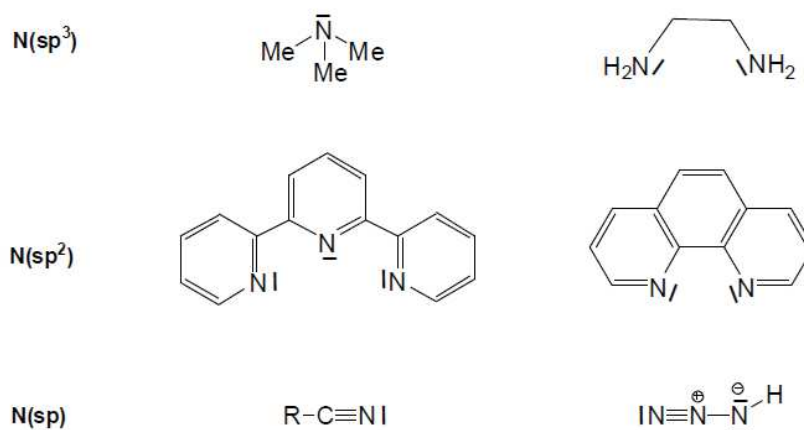
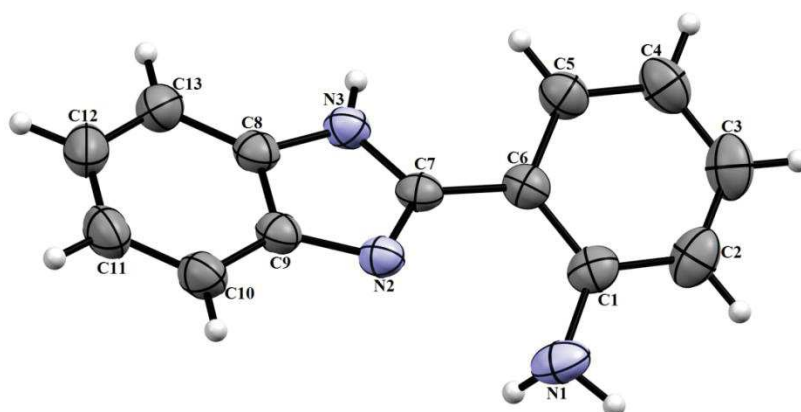


Figure 1 : Exemple de quelques composés azotés avec différents degrés d'hybridation.

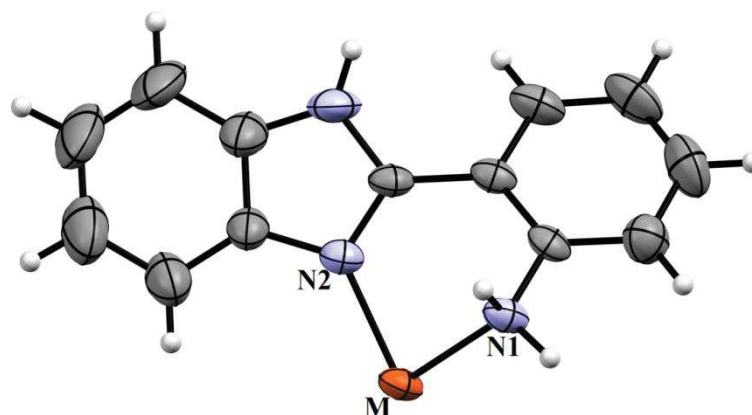
Les dérivés benzimidazoliques comptent parmi ces composés hétérocycliques azotés qui ont une large gamme de propriétés biologiques telles que l'activité antibactérienne et inhibitrice contre les entérovirus [23-25]. Les complexes de ses dérivés présentent des propriétés physiques intéressantes à savoir magnétique et photoluminescente [26-31].

Cette partie de thèse a pour objectif d'étudier la coordination aux métaux de transition d'un ligand dérivé du benzimidazole : le 2-(2-aminophényle) benzimidazole (2-ampb) (figure 2), c'est une molécule polyfonctionnelle d'intérêt pharmacologique et chimique [32-34].



**Figure 2 :** Structure du ligand 2-(2-Aminophényle) benzimidazole (2-ampb).

Une recherche bibliographique approfondie sur les complexes à base du ligand 2-(2-aminophényle) benzimidazole (2-ampb) a montré que ce dernier ne présente qu'un seul mode de coordination : bidentate chélate ; (syn, syn  $\eta^1 : \eta^1 : \mu^1$ ) par le biais de l'atome d'azote N1 porté par le cycle aniline et l'atome d'azote N2 du cycle imidazole (figure 3).



**Figure 3 :** Mode de coordination du ligand 2-(2-Aminophényle) benzimidazole ; Bidentate chélate (syn, syn  $\eta^1 : \eta^1 : \mu^1$ ) ; (M : métal (Cu, Ni, Cd, Co...)).



Le ligand 2-(2-aminophényle) benzimidazole a fait l'objet de nombreuses études en vertu de ses qualités d'agent de complexation des ions métalliques à savoir :

- Bis [2-(1H-benzimidazol-2-yl)-aniline] silver(I) nitrate [35] et aquabis [2-(1H-benzimidazol-2-yl-kN<sup>3</sup>) aniline-kN]-zinc dinitrate [36], élaboré par Yongtae Kim et ses collaborateurs (figure 4).

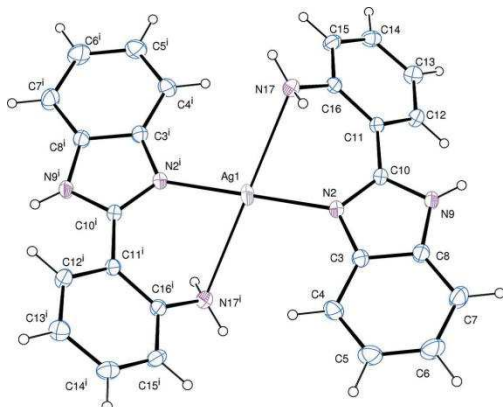


Figure 4a: Bis [2-(1H-benzimidazol-2-yl)-aniline] silver(I) nitrate.

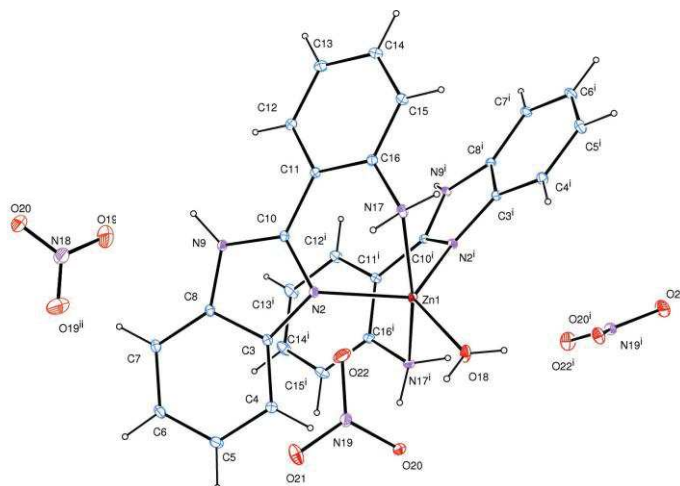


Figure 4b: Aquabis [2-(1H-benzimidazol-2-yl-kN<sup>3</sup>)aniline-kN]-zinc dinitrate.

- [Cd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(apbim)]n.nMeOH, [Cd(SCN)<sub>2</sub>(apbim)]n.nMeOH, [Cd(dca)(apbim)<sub>2</sub>]n.n(NO<sub>3</sub>), [Cd(SCN)<sub>2</sub>(apbim)<sub>2</sub>] et [Cd(dca)<sub>2</sub>(apbim)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O [37] ; présentés par I. Nawrot et ses collaborateurs ; et [2-(1H-Benzimidazol-2-yl-kN<sup>3</sup>)anilinekN] dichloridozinc [38], élaboré par N. E. Eltayeb et ses collaborateurs (figure 5).

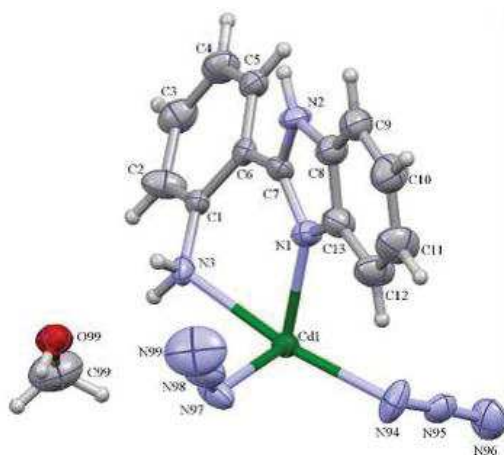


Figure 5a: [Cd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(apbim)]n.nMeOH.

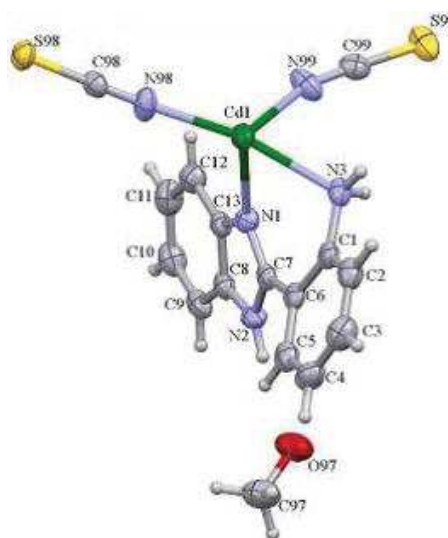


Figure 5b: [Cd(SCN)<sub>2</sub>(apbim)]n.nMeOH.

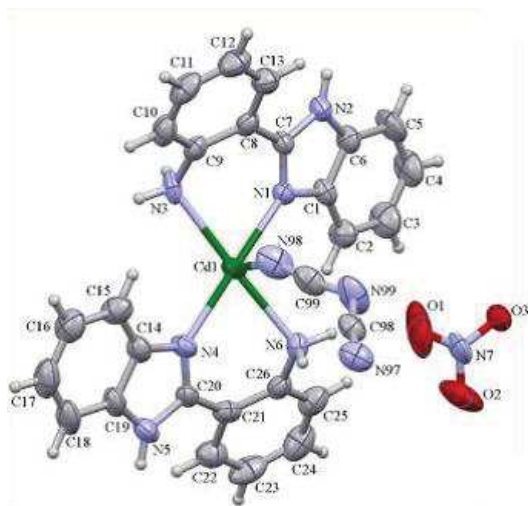


Figure 5c:  $[Cd(dca)(apbim)_2]n.n(NO_3)$ .

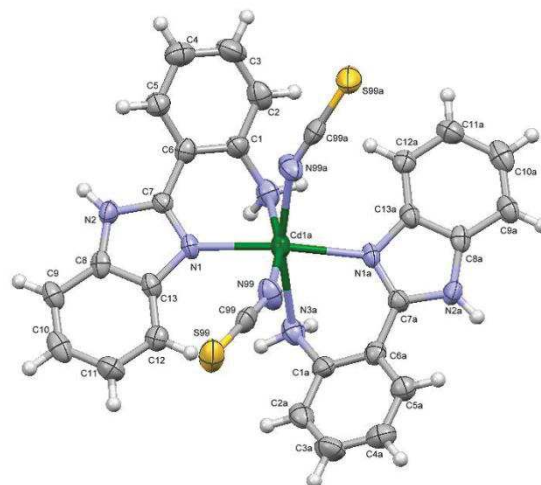


Figure 5d:  $[Cd(SCN)_2(apbim)_2]$ .

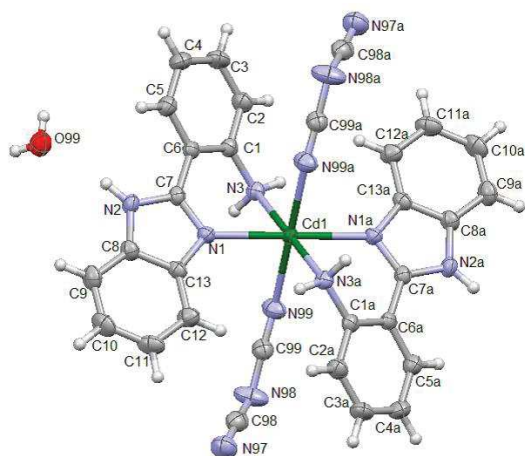


Figure 5e:  $[Cd(dca)_2(apbim)_2].H_2O$ .

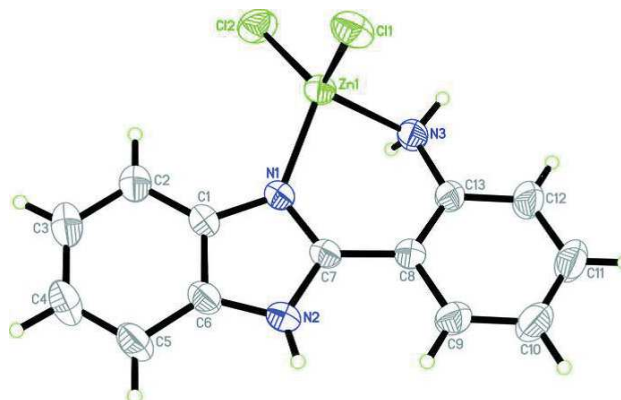


Figure 5f:  $[2-(1H\text{-Benzimidazol-}2\text{-yl-}kN^3)\text{aniline}kN]$  dichloridozinc.

- $[ReO(Hapb)(apb)]$  [39], présentés par I. Booyen et ses collaborateurs ; et  $[Re(CO)_3(apbi)Cl].CH_3COCH_3$  [40], synthétisé par B. Machura et ses collaborateurs (figure 6).

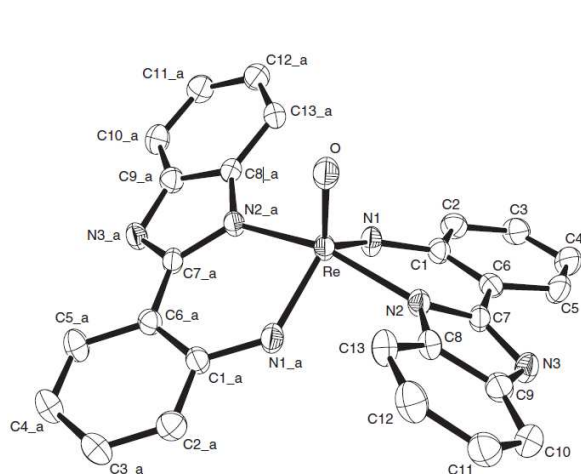


Figure 6a:  $[ReO(Hapb)(apb)]$ .

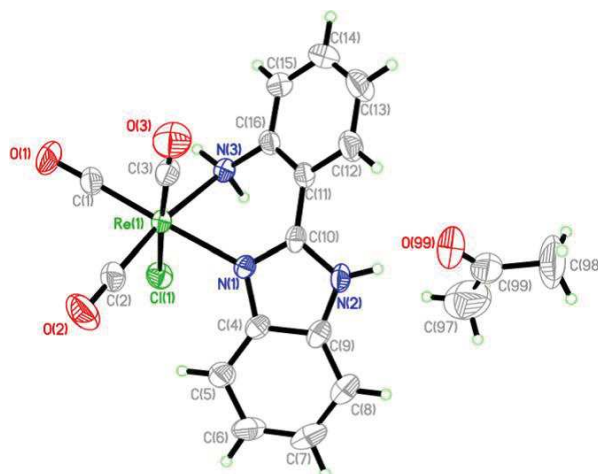


Figure 6b:  $[Re(CO)_3(apbi)Cl].CH_3COCH_3$ .

- $[Ni(2-(2\text{-aminophenyl})\text{-}1H\text{-benzimidazole})_2(Cl)_2(H_2O)_2]$  [41], élaboré par Adriana Esparza-Ruiz et ses collaborateurs ; et  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)RuCl(APBI)]Cl$ ,  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i)RuCl(APBI)]Cl$ ,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)RuCl(APBI)]Cl$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)RhCl(APBI)]Cl.H_2O$  et  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)IrCl(APBI)]Cl.H_2O$  [42], par Amit Kumar et ses collaborateurs (figure 7).

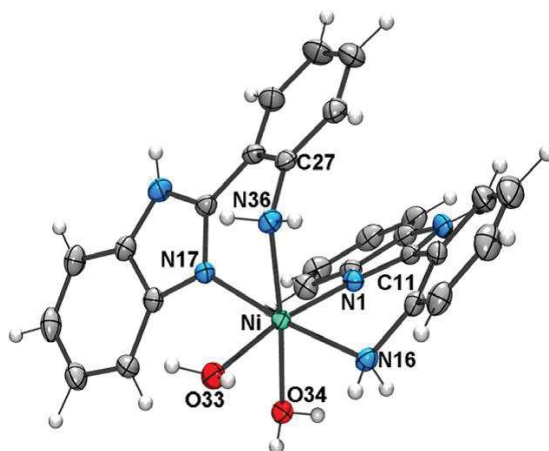


Figure 7a:  $[Ni(2-(2\text{-aminophenyl})\text{-}1H\text{-benzimidazole})_2(Cl)_2(H_2O)_2]$ .

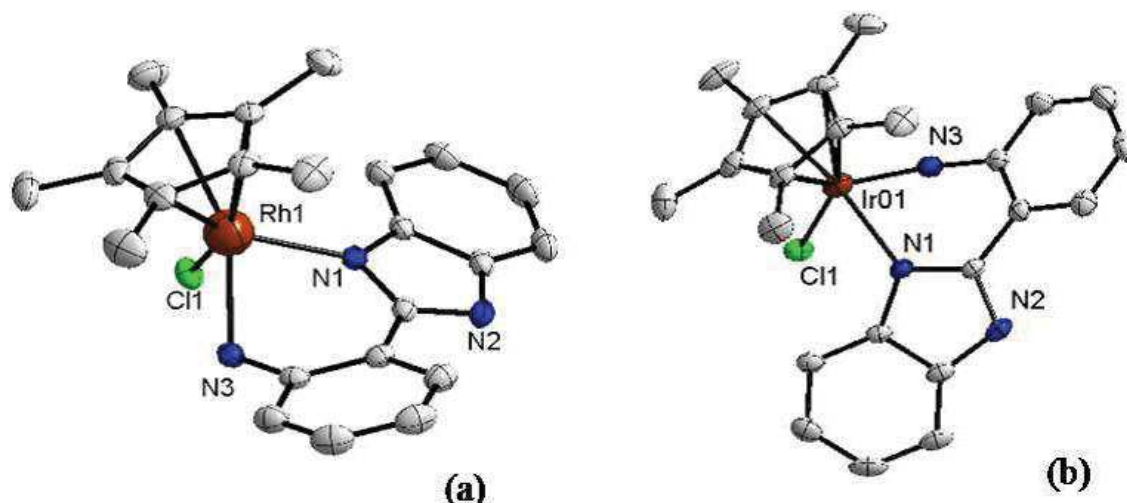


Figure 7b:(a):  $[(\eta^5-C_5Me_5)RhCl(APBI)]Cl.H_2O$  ; (b):  $[(\eta^5-C_5Me_5)IrCl(APBI)]Cl.H_2O$ .

Dans ce contexte, la réaction du ligand 2-(2-aminophényl)-1H-benzimidazole avec différents sels de métaux de transition nous a conduit à l'obtention de cinq nouveaux complexes de coordination : (2(2-aminophényl)benzimidazole- $\kappa^2N,N'$ ) -diaqua- (dinitrato- $\kappa O$ ) copper(II) ; **(I)**  $[[Cu(C_{13}H_{11}N_3)(NO_3)_2(H_2O)_2].H_2O]$  ; di- $\mu$ -chloridobis[(2(2-aminophényl)benzimidazole- $N,N'$ )chloridocopper(II)] ; **(II)**  $[[Cu(C_{13}H_{11}N_3)(Cl)_2]_2]$  ; diaqua-bis[(2(2-aminophényl)benzimidazole- $N,N'$ )] copper(II) dichloride monohydrate ; **(III)**  $[[[Cu(C_{13}H_{11}N_3)_2(H_2O)_2]^{2+}, 2Cl^-]. H_2O]$  ; bis[(2(2-aminophényl)benzimidazole- $N,N'$ )]-(dinitrato- $\kappa O$ ) cadmium(II) methanol solvate ; **(IV)**  $[[Cd(C_{13}H_{11}N_3)_2(NO_3)_2],CH_3OH]$  et poly [di- $\mu_2$ -acetato- $\kappa^4 O:O'$ ] bis (acetato- $\kappa^2 O,O'$ ) bis (2-(2-aminophényl)-1H-benzimidazole- $\kappa^2 N,N'$ ) dicadmium(II) ; **(V)**  $[Cd_2(C_{13}H_{11}N_3)_2(CH_3COO)_4]_n$  que nous allons décrire leurs synthèses, études structurales par diffraction des rayons x et par spectroscopie infrarouge, leurs analyses thermogravimétriques et leurs comportement magnétiques.

## II- Synthèses des complexes :

Les quatre complexes ont été obtenus par voie douce, en faisant réagir le ligand 2-(2-aminophényle) benzimidazole (**L**) (0.50 mmol, 0.1045g) avec trois sels de métaux : nitrate de cuivre trihydrate  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1.00 mmol, 0.2415g) pour le complexe (**I**) dans l'éthanol, le chlorure de cuivre dihydrate  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1.00 mmol, 0.1705g) pour les complexes (**II**) et (**III**) dans le méthanol; et le nitrate de cadmium tétrahydrate  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1.00 mmol, 0.3084g) pour le complexe (**IV**) dans le méthanol. Les solutions sont maintenues sous agitation à température ambiante pendant une heure. Après quelques semaines, l'évaporation lente à température ambiante a conduit à des cristaux prismatiques verts pour le complexe (**I**) et (**II**) et transparent pour le complexe (**IV**). Sous forme de plaquettes vertes pour le complexe (**III**) qui a été obtenu à partir du filtrat du composé (**II**).

Le complexe (**V**) a été obtenu en faisant mélanger une solution d'acétate de cadmium dihydrate  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,5 mmol, 0,14 g) dans le diméthylformamide (DMF) avec une solution de 2-(2-aminophényl) benzimidazole (0,5 mmol, 0,1046 g) dans le DMF. Le mélange a été maintenu sous agitation continue pendant 3 heures à température ambiante. Après une semaine d'évaporation lente de la solution, des cristaux prismatiques transparents se sont formés.

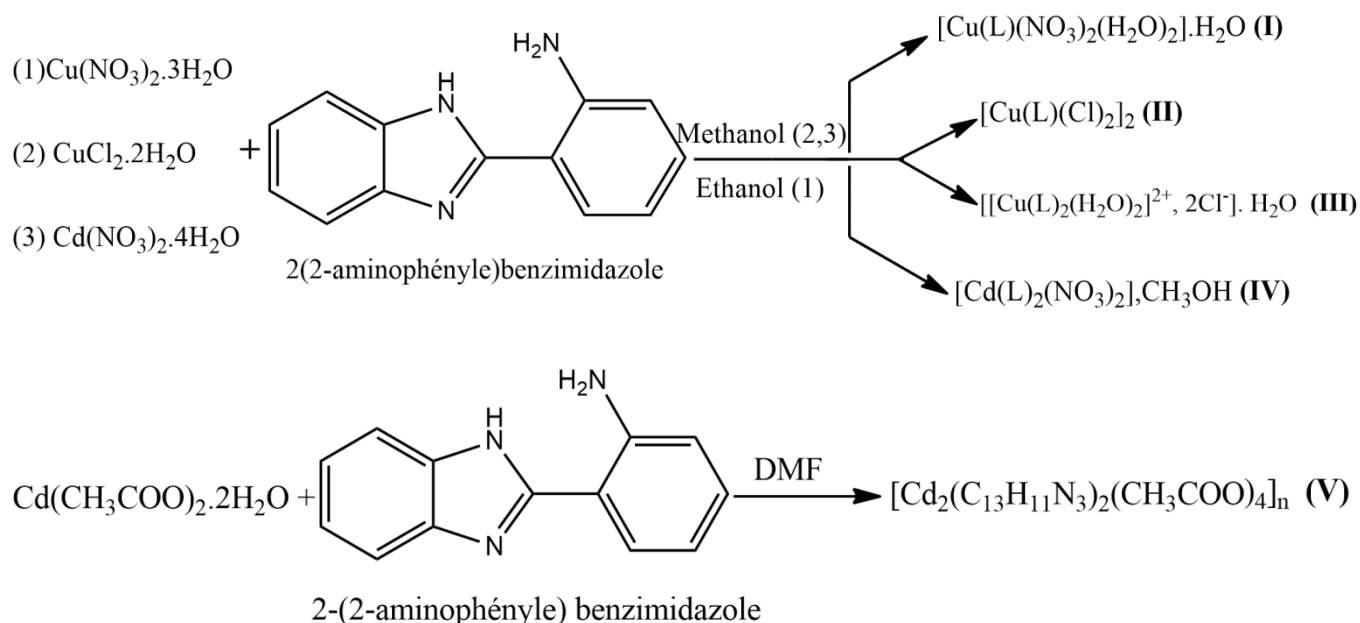


Schéma réactionnel pour la synthèse des cinq complexes à base de 2-(2-aminophényl) benzimidazole.

### III- Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge :

Les spectres infrarouges pour ces complexes sont obtenus dans un domaine de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Ces spectres ont été enregistrés sur des pastilles contenant le produit pur à température ambiante sur un spectrophotomètre à Transformée de Fourier Cary 660 (FTIR).

Le spectre infrarouge du ligand 2-(2-aminophényle) benzimidazole (figure 8), présente des bandes dans la région 3134-3395  $\text{cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison N-H [40-41]. La bande située à 1616  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=N [43]. La vibration d'élongation de la liaison C-N est caractérisée par la bande située à 1257  $\text{cm}^{-1}$ . On observe également une bande de faible intensité située à 3047  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C-H aromatique [37]. La vibration de déformation angulaire dans le plan de la liaison C-H est observée dans la région 920-1251  $\text{cm}^{-1}$ , et la vibration de déformation angulaire hors du plan est caractérisée par une bande à 733  $\text{cm}^{-1}$  [41]. Les bandes qui apparaissent dans l'intervalle 1313-1540  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison C=C aromatique [40].

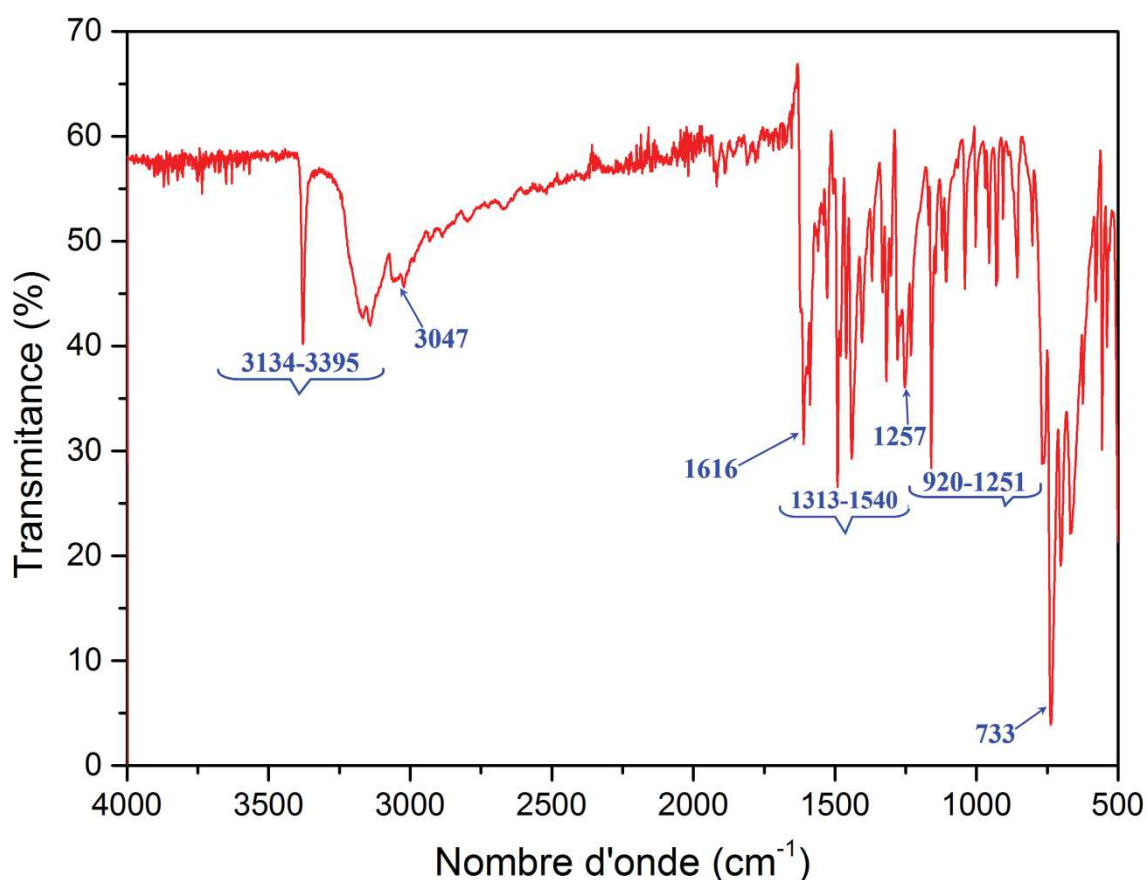


Figure 8 : Spectre infrarouge du ligand 2-(2-Aminophényle) benzimidazole.

L'engagement d'une molécule organique comme ligand dans un complexe métallique s'accompagne de modifications de son spectre infrarouge. Ces modifications sont représentées par :

- Des déplacements de bandes.
- L'apparition de nouvelles bandes.
- La disparition de quelques bandes.
- La multiplication de certaines bandes.

L'examen des spectres infrarouges des cinq composés (figures 9, 10, 11, 12 et 13) avec celui du ligand 2-ampb a permis de relever les points suivants :

- Les spectres infrarouges des cinq complexes **(I)**, **(II)**, **(III)**, **(IV)** et **(V)** présentent un déplacement de deux bandes situées à  $1616\text{ cm}^{-1}$  et  $1257\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement à la vibration d'élongation des liaisons C=N et C-N ; ce qui confirme la participation de l'atome d'azote du cycle benzimidazole et de l'aniline dans la sphère de coordination [39-41] (tableau 1).

- Dans les complexes **(I)**, **(III)** et **(IV)**, on observe de larges bandes respectivement dans l'intervalle  $3084\text{-}3509\text{ cm}^{-1}$ ,  $3140\text{-}3608\text{ cm}^{-1}$  et  $3216\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées :

\* A la vibration d'élongation de la liaison N-H et à la molécule d'eau de coordination et de solvation pour les composés **(I)** et **(III)**;

\* Au groupement hydroxyle (OH) de la molécule de méthanol de solvation pour **(IV)**.

- Les bandes situées respectivement dans cette région pour le composé **(II)** et **(V)** :  $3141\text{-}3616\text{ cm}^{-1}$  et  $3570\text{-}3839\text{ cm}^{-1}$ , caractérisent la vibration d'élongation de la liaison N-H du groupement  $\text{NH}_2$ .

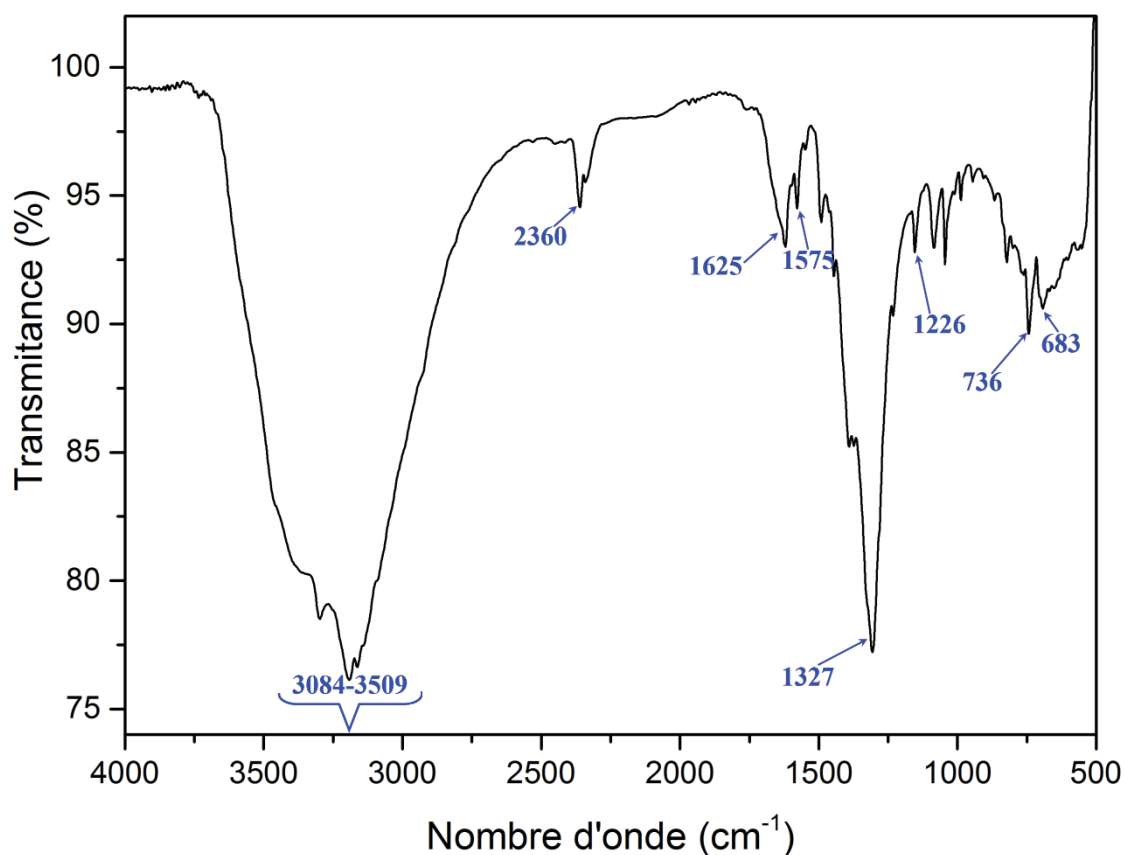
- Pour les composés **(I)** et **(IV)** on note la présence de l'anion nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), celle-ci est confirmée par les bandes situées à  $1327\text{ cm}^{-1}$  et  $1575\text{ cm}^{-1}$  et à  $1332\text{ cm}^{-1}$  et  $1572\text{ cm}^{-1}$  [44]. Dans le complexe **(V)**, la bande caractéristique de la vibration d'élongation asymétrique du groupement carboxylate est située à  $1612\text{ cm}^{-1}$ , alors que la bande correspondante à la vibration d'élongation symétrique de ce groupement est observée à  $1292\text{ cm}^{-1}$  [45].

- La complexation est confirmée par l'apparition de nouvelles bandes dans la région  $440\text{-}737\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la vibration d'élongation des liaisons Métal-N, Métal-O [37, 39-42, 46-47] et Métal-Cl [48].

Le tableau 1 regroupe les valeurs des nombres d'onde des bandes caractéristiques du ligand 2-(2-aminophényle) benzimidazole et des cinq complexes.

**Tableau 1** : Principales bandes dans l'IR de 2-(2-Aminophényle) benzimidazole (2-ampb) et de ses complexes ( $\text{cm}^{-1}$ ).

	$\nu(\text{C-N})$ $\nu(\text{C=N}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{N-H}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{OH}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{NO}_3^-) \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{COO}^-) \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{M-N}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{M-O}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{M-Cl}) \text{ cm}^{-1}$
2-ampb	1257 1616	3134-3395	—	—	—	—	—	—
Complexe (I)	1226 1625	3084-3509	3084-3509	1327 1575	—	683	736	—
Complexe (II)	1240 1628	3141-3616	—	—	—	569	—	441
Complexe (III)	1272 1625	3140-3608	3140-3608	—	—	693	725	—
Complexe (IV)	1275 1626	3216-3400	3216-3400	1332 1572	—	560	503	—
Complexe (V)	1239 1575	3570-3839	—	—	1292 1612	565	664	—



**Figure 9** : Spectre infrarouge du complexe (I);  $[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



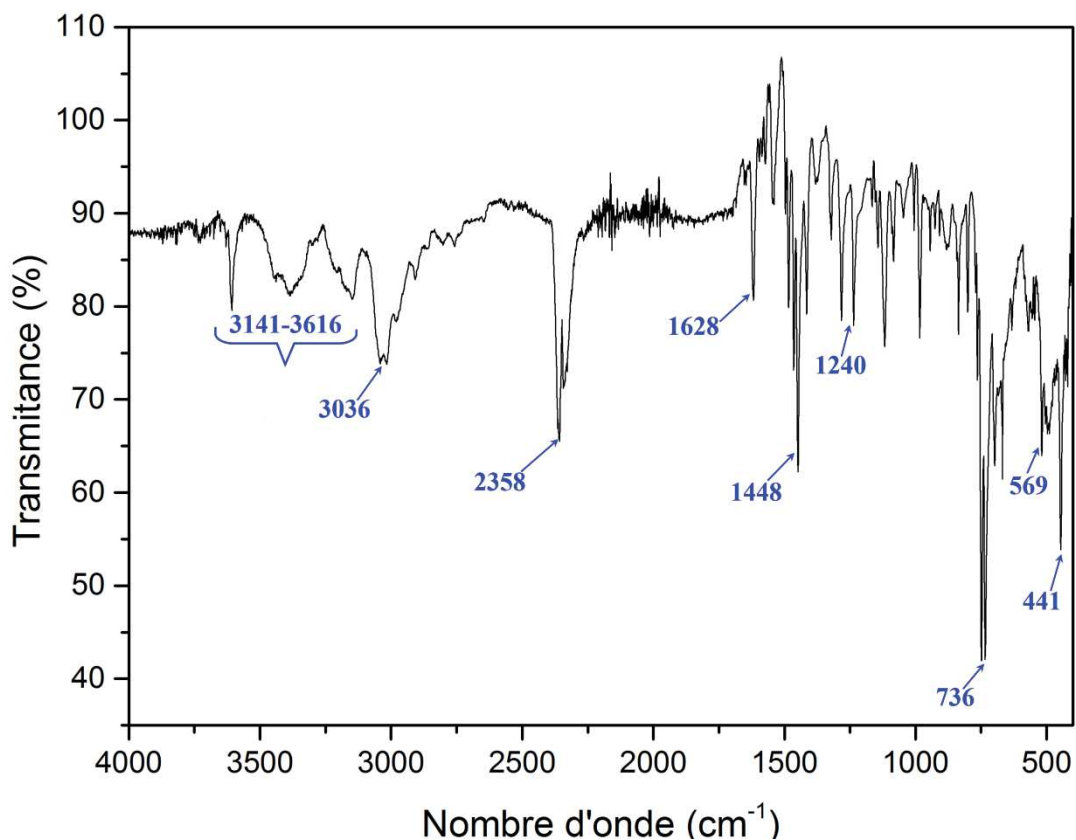


Figure 10 : Spectre infrarouge du complexe (II) ;  $[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{Cl})_2]_2$ .

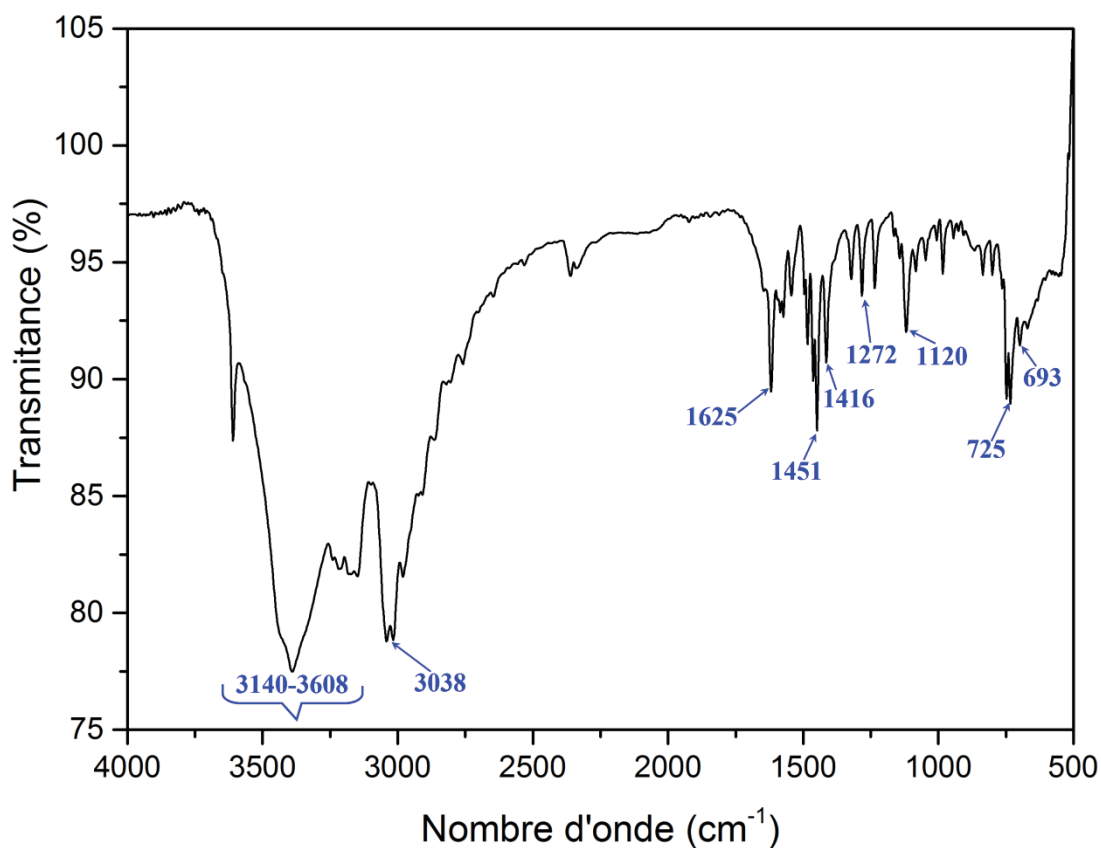


Figure 11 : Spectre infrarouge du complexe (III) ;  $[[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}, 2\text{Cl}^-]$ .

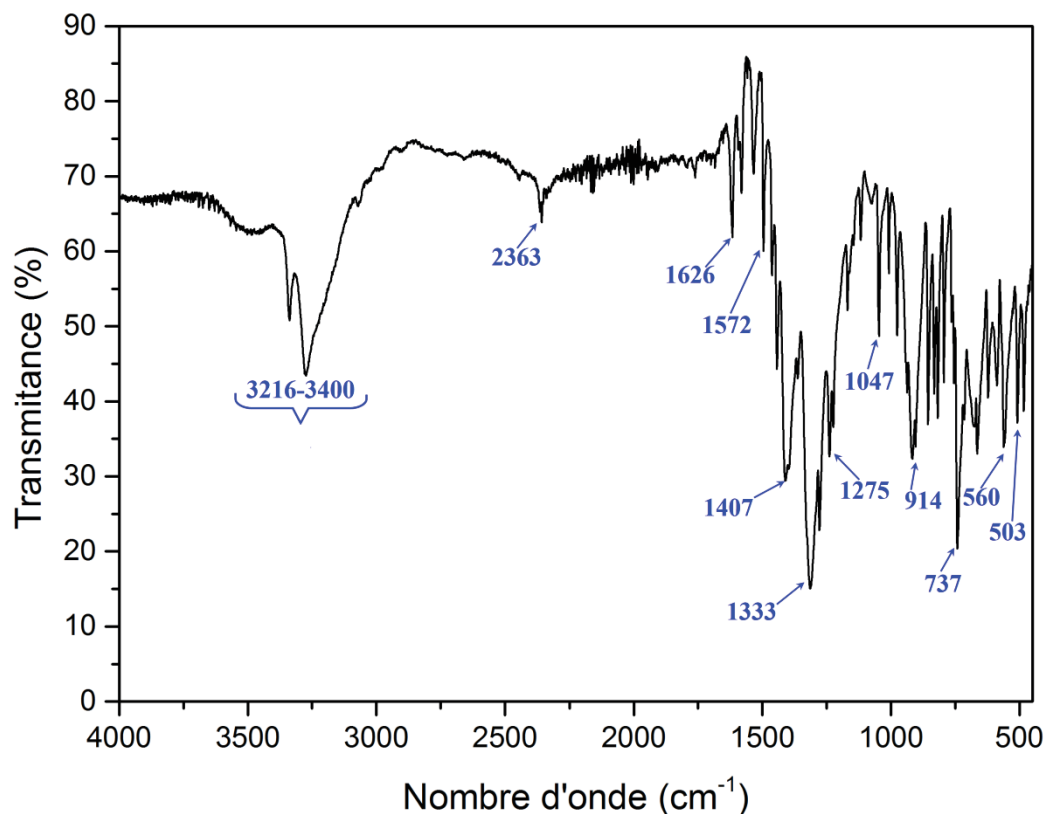


Figure 12 : Spectre infrarouge du complexe (IV) ;  $[Cd(C_{13}H_{11}N_3)_2(NO_3)_2] \cdot CH_3OH$ .

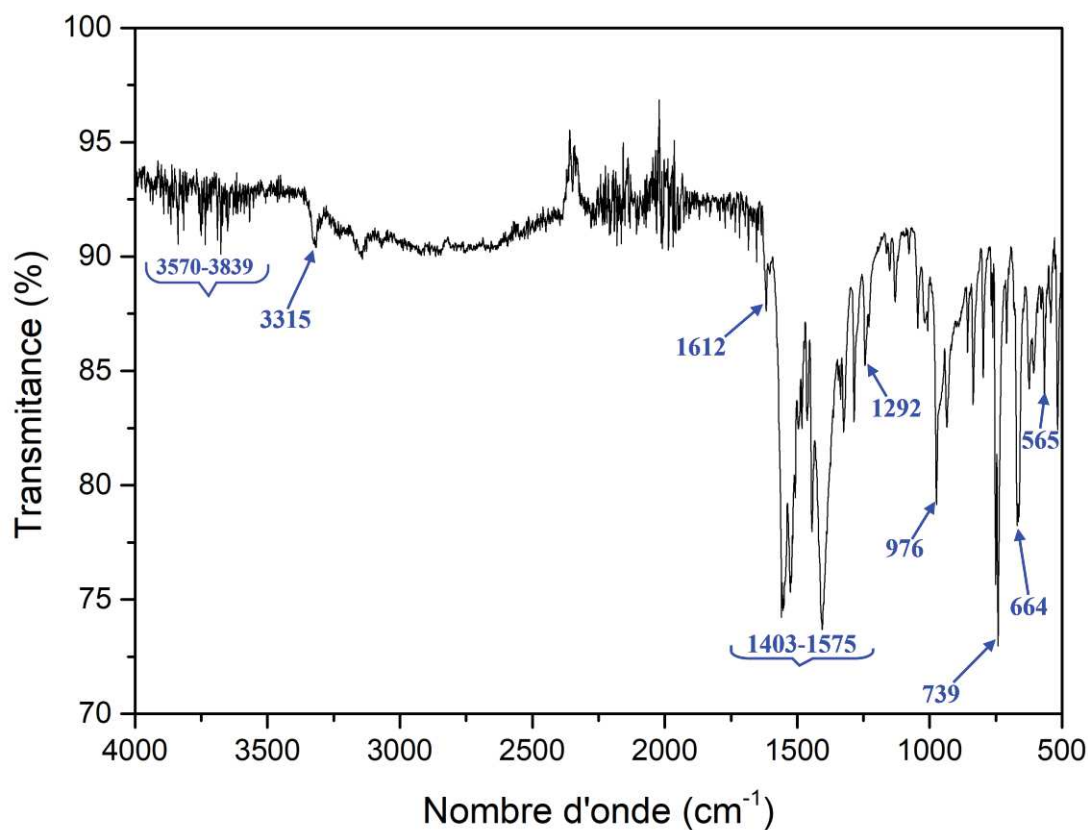


Figure 13 : Spectre infrarouge du complexe (V) ;  $[Cd_2(C_{13}H_{11}N_3)_2(CH_3COO)_4]_n$

## **IV- Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :**

### **IV-1- Enregistrement des intensités :**

La collecte des données a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type Bruker APEXII [49], équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD sur monocristal, en utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) et d'un monochromateur à lame de graphite, selon le mode de balayage  $\omega/2\theta$ .

### **IV-2-Résolution et affinement de la structure :**

La structure cristalline a été résolue à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans l'interface WinGX [50]. Le modèle structural a été déterminé à l'aide du programme Sir92 [51]. Tous les atomes d'hydrogène ont été placés par calcul géométrique, C-H = 0.93 Å et N-H = 0.85 Å et 0.90 Å (du groupement NH<sub>2</sub>), tel que  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C, N)$ . L'affinement final du modèle structural est effectué par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL-97 [52], en considérant les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes.

Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont reportées dans le tableau 2.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont consignés dans les annexes 1, 2, 3, 4 et 5.

**Tableau 2 :** Données cristallographiques, Conditions d'enregistrement et d'affinement des complexes (I), (II), (III), (IV) et (V).

Complexes	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
<b>Formule chimique</b>	[Cu(C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	[Cu(C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> )(Cl) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[[Cu(C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> , 2Cl <sup>-</sup> ]. H <sub>2</sub> O	[Cd(C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], CH <sub>3</sub> OH	[Cd <sub>2</sub> (C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub>
<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	450.87	687.40	606.98	719.01	439.75
<b>T (K)</b>	293 (2)	293 (2)	293 (2)	293 (2)	293 (2)
<b>Système cristallin</b>	Orthorhombique	Monoclinique	Triclinique	Monoclinique	Monoclinique
<b>Groupe d'espace</b>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	C2/c	P-1	C2/c	C2
<b>a(Å)</b>	7.393 (5)	10.718 (5)	8.280 (5)	18.808 (5)	16.743 (5)
<b>b(Å)</b>	11.936 (5)	12.559 (5)	12.535 (5)	16.979 (5)	14.017 (5)
<b>c(Å)</b>	19.695 (5)	20.669 (5)	13.827 (5)	10.464 (5)	7.706 (5)
<b>α(°)</b>	90	90	81.033 (5)	90	90
<b>β(°)</b>	90	91.325 (3)	82.058 (5)	118.330 (5)	108.243 (5)
<b>γ(°)</b>	90	90	76.604 (5)	90	90
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	1737.9 (15)	2782.2 (18)	1371.2 (11)	2941.4 (18)	1717.6 (14)
<b>Z</b>	4	4	2	4	4
<b>Rint</b>	0.051	0.042	0.016	0.035	0.044
<b>R1</b>	0.049	0.038	0.028	0.033	0.047
<b>wR2</b>	0.098	0.091	0.074	0.079	0.089
<b>G.O.F</b>	0.97	1.07	1.06	1.03	1.03

## V- Analyse thermogravimétrique (ATG):

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur un appareil de type Mettler Toledo TGA/SDTA 851e de l'Institut des Sciences Moléculaires, Université de Valence, Espagne. Cet appareil fonctionne dans une gamme de température allant de la température ambiante jusqu'à 1500°C. Nos échantillons sont chauffés jusqu'à 800°C sous flux d'air.

La courbe TG du complexe (I) 2(2-aminophenyl)benzimidazole-κ<sup>2</sup>N,N')-diaqua-(dinitrato-κO) copper(II) monohydrate (figure 14) montre une première perte de 8% de la masse initiale vers 117°C, correspondant au départ des deux molécules d'eau de coordination. La deuxième perte de masse de l'ordre de 27.5%, observée vers 305°C correspond à l'élimination

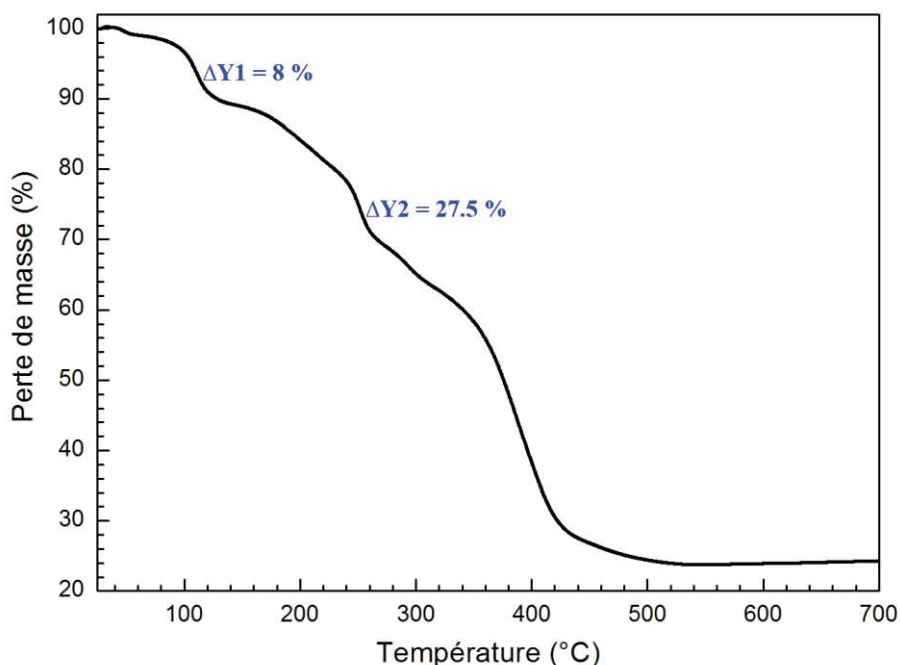
des deux anions nitrate. Cette perte est suivie par la décomposition complète du produit vers 600°C, ce qui conduit à la formation de l'oxyde de cuivre CuO.

Pour la courbe du deuxième complexe **(II)**  $[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3) (\text{Cl})_2]_2$ . (figure 15), la décomposition débute par une perte vers 106°C de 10.3% de la masse initiale, qui correspond à l'élimination de deux atomes de chlore. La deuxième perte de 5.21 % qui correspond à l'élimination d'un atome de chlore est observée vers 265°C. Après cette perte, le complexe se décompose en une seule fois vers 600°C ; ce qui nous amène à l'oxyde de cuivre CuO.

Pour le complexe **(III)**, l'analyse thermogravimétrique n'a pas été effectuée à cause du faible rendement obtenu lors de la synthèse de ce dernier.

La courbe du complexe **(IV)**  $[\text{Cd}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (figure 16), montre une première perte de 21.96% de la masse initiale vers 400°C, qui correspond au départ de la molécule de méthanol de solvatation et aux deux anions nitrate de coordination. Cette perte est suivie par la décomposition complète du produit vers 510°C, ce qui conduit à la formation de l'oxyde de cadmium CdO.

La courbe TG du composé **(V)** est représentée dans la figure 17. La première perte est égale à 49.61 % de la masse initiale, observée vers 375 °C qui correspond à l'élimination du ligand 2-ampb. Après cette perte, le complexe se décompose en une seule fois vers 500 °C, ce qui conduit à la formation de l'oxyde de cadmium CdO.



**Figure 15 :** Analyse thermogravimétrique (ATG) du complexe **(I)**;  $[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

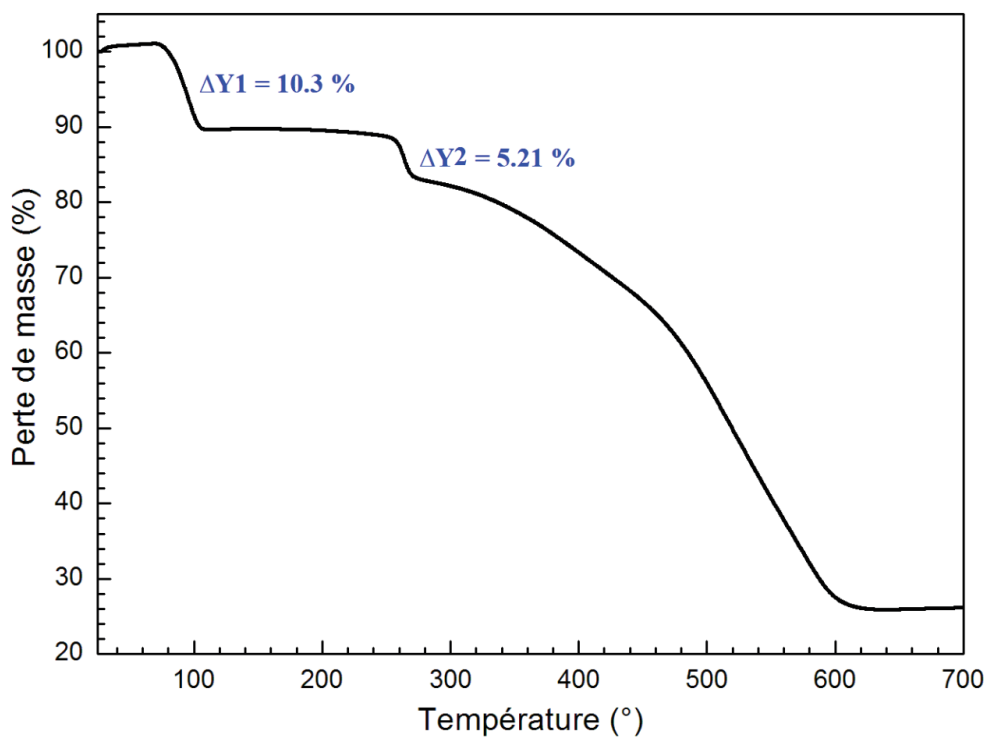


Figure 15 : Analyse thermogravimétrique (ATG) du complexe (II) ;  $[Cu(C_{13}H_{11}N_3)(Cl)_2]_2$ .

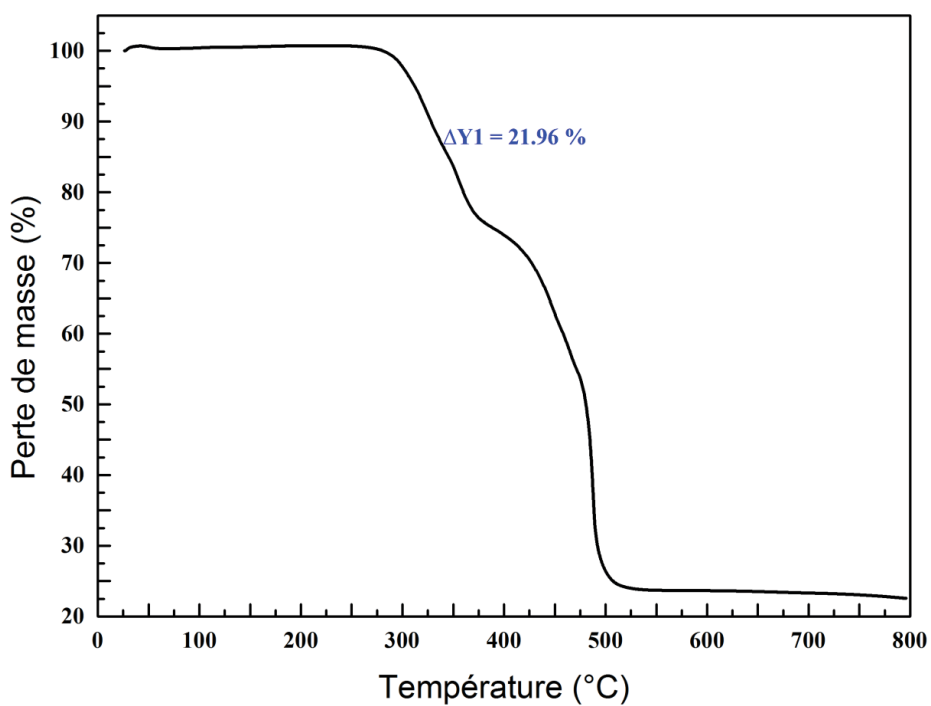
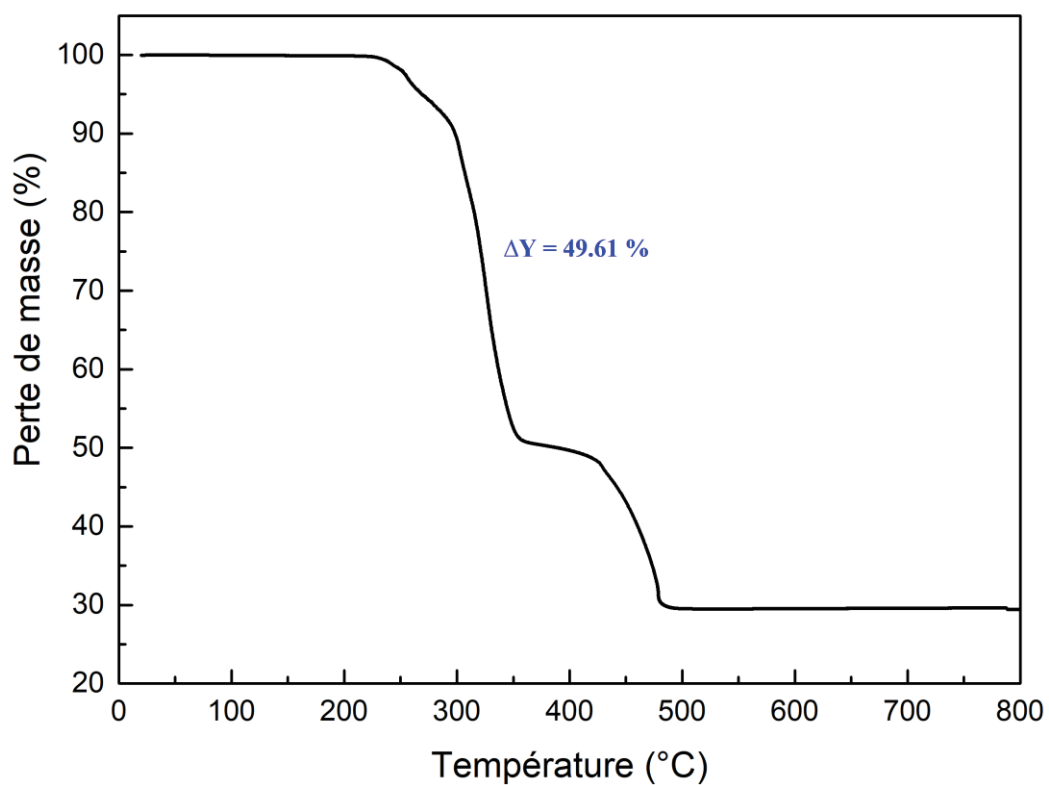


Figure 16 : Analyse thermogravimétrique (ATG) du complexe (IV) ;  $[Cd(C_{13}H_{11}N_3)_2(NO_3)_2], CH_3OH$ .



**Figure 17 :** Analyse thermogravimétrique (ATG) du complexe (V);  
 $[Cd_2(C_{13}H_{11}N_3)_2(CH_3COO)_4]_n$

## VI- Etude structurale des cinq complexes (I), (II), (III), (IV) et (V):

### VI-1. Description de la structure du complexe (I) ; (2(2-aminophényl)benzimidazole- $\kappa^2N,N'$ )-diaqua-(dinitrato- $\kappa O$ ) copper(II) :

L'unité asymétrique du complexe étudié est constituée d'un ion métallique Cu(II) chélaté par une molécule de 2-ampb et coordonné à deux molécules d'eau et deux anions nitrate ; et une molécule d'eau de solvation (figure 18).

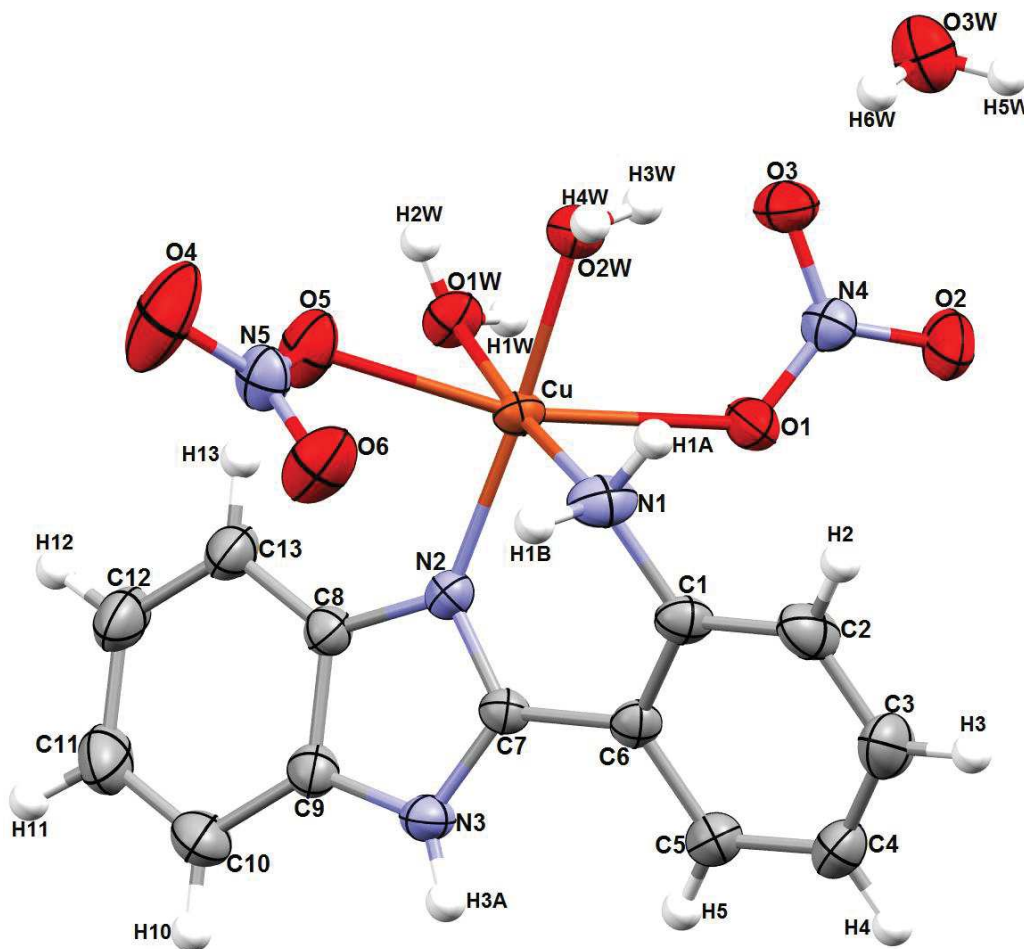


Figure 18 : Ortep-3 [53].L'unité asymétrique du complexe (I) ;  
 $[Cu(2-ampb)(NO_3)_2(H_2O)_2].H_2O$ .

La déviation du cycle aniline (N1/C1-C6) et du cycle benzimidazole (N2/N3/C7-C13) par rapport au plan moyen est respectivement de 0.0049 Å et 0.0181 Å. L'angle dièdre entre les deux plans contenant ces deux cycles de l'ordre de 31.30(7)° (figure 19).



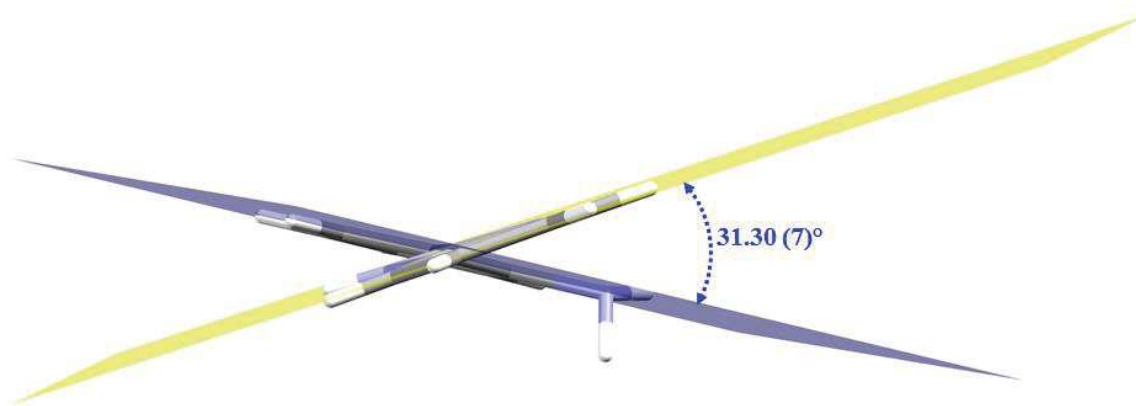


Figure 19 : Angle dièdre entre les deux cycles aniline et benzimidazole du ligand 2-ampb.

L'ion cuivrique (II) situé en position générale, est entouré par quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'azote, formant un octaèdre déformé  $\text{CuN}_2\text{O}_4$ , où les deux atomes d'oxygène O1 et O5 des deux anions nitrate occupent la position apicale. En effet, les distances  $\text{Cu-O1}$  et  $\text{Cu-O5}$ , qui sont respectivement égales à 2,551(3) et 2,346(2) Å, sont supérieures à celles des liaisons équatoriales du cuivre avec N1, N2, O1W et O2W qui sont comprises entre 1,975(3) et 2,006(3) Å (figure 20). Les angles de liaisons dans la sphère de coordination sont :  $\text{O1-Cu-O5} = 165.99(8)^\circ$ ,  $\text{O1W-Cu-N1} = 174.95(9)^\circ$ ;  $\text{O2W-Cu-N2} = 174.70(9)^\circ$  (tableau 3). Les valeurs des distances et des angles de la sphère de coordination sont en accord avec celles observées dans la littérature [54-58].

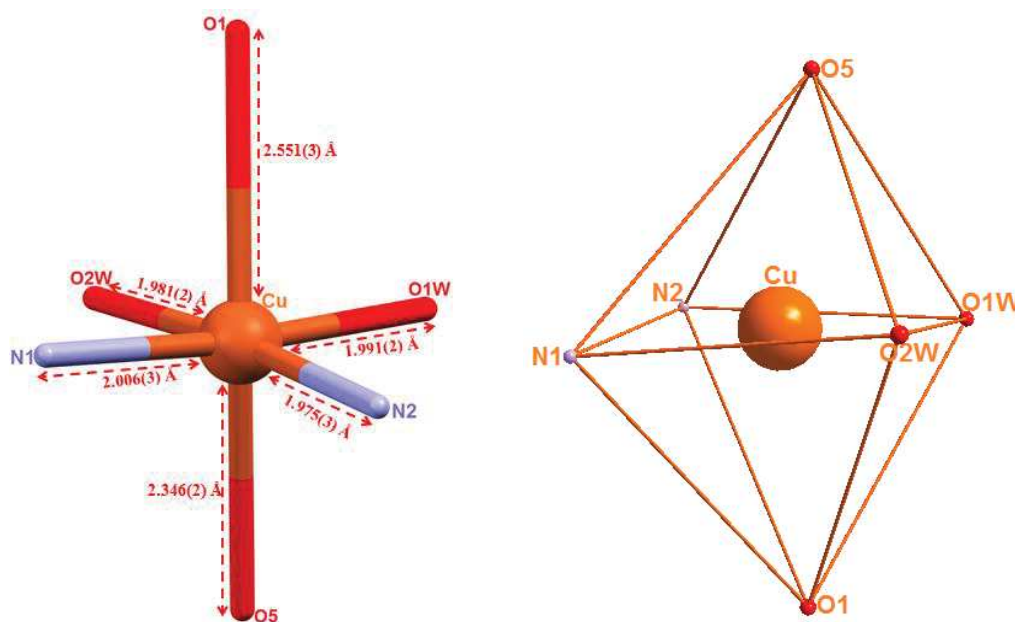


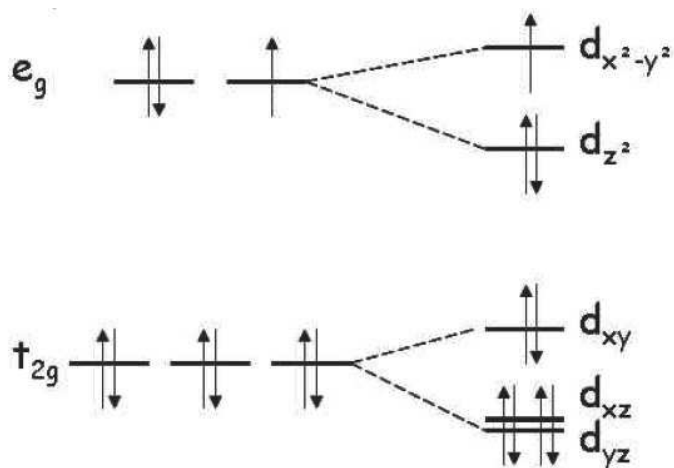
Figure 20 : Sphère de coordination de l'ion  $\text{Cu(II)}$ .

**Tableau 3 :** Valeurs des angles et des longueurs de liaisons de la sphère de coordination du complexe (**I**) ;  $[Cu(2-ampb)(NO_3)_2(H_2O)_2].H_2O$ .

Distances (Å)		Angles (°)	
Cu—O1	2.551(3)	O1—Cu—O1W	87.54(7)
Cu—O1W	1.991(2)	O1—Cu—O2W	85.46(8)
Cu—O2W	1.981(2)	O1—Cu—O5	165.99(8)
Cu—O5	2.346(2)	O1—Cu—N1	88.14(8)
Cu—N1	2.006(3)	O1—Cu—N2	99.59(8)
Cu—N2	1.975(3)	O1W—Cu—O2W	86.02(9)
		O1W—Cu—O5	83.31(7)
		O1W—Cu—N1	174.95(9)
		O1W—Cu—N2	95.77(9)
		O2W—Cu—O5	83.35(9)
		O2W—Cu—N1	91.03(10)
		O2W—Cu—N2	174.70(9)
		O5—Cu—N1	100.44(8)
		O5—Cu—N2	91.89(9)
		N1—Cu—N2	87.53(10)

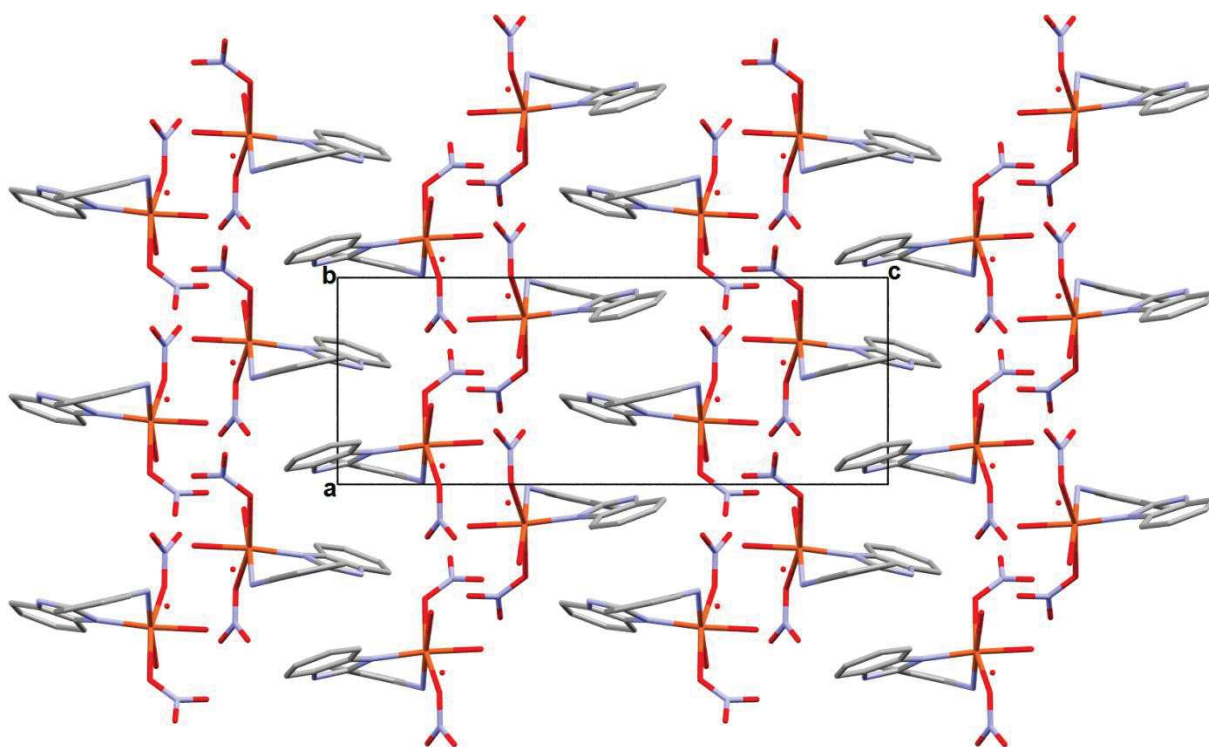
La déformation de la géométrie octaédrique est due à l'effet Jahn-Teller [59]. Hermann Arthur Jahn et Edward Teller ont prévu théoriquement en 1937, que lorsque l'état fondamental d'un système est dégénéré avec une occupation inégale des orbitales d, le polyèdre de coordination a tendance à se distordre afin d'amener un gain énergétique et une levée de dégénérescence.

Dans le cas des complexes octaédriques de cuivre qui a comme structure électronique  $[Ar] 3d^{10} 4s^1$ ; l'ion cuivre(II) ( $3d^9$ ) possède neuf électrons dans sa sous-couche d et la configuration électronique est  $(t_{2g})^6(e_g)^3$ . Si l'octaèdre est régulier, les orbitales  $e_g$  inégalement occupées sont dégénérées. D'après le théorème de Jahn-Teller l'octaèdre doit se déformer selon l'axe z ce qui va lever la dégénérescence orbitale et abaisser l'énergie totale du complexe (figure 21). Cette distorsion se manifeste généralement par une élongation des distances métal-ligand le long de l'axe z, mais peut occasionnellement provoquer un raccourcissement de cette liaison.



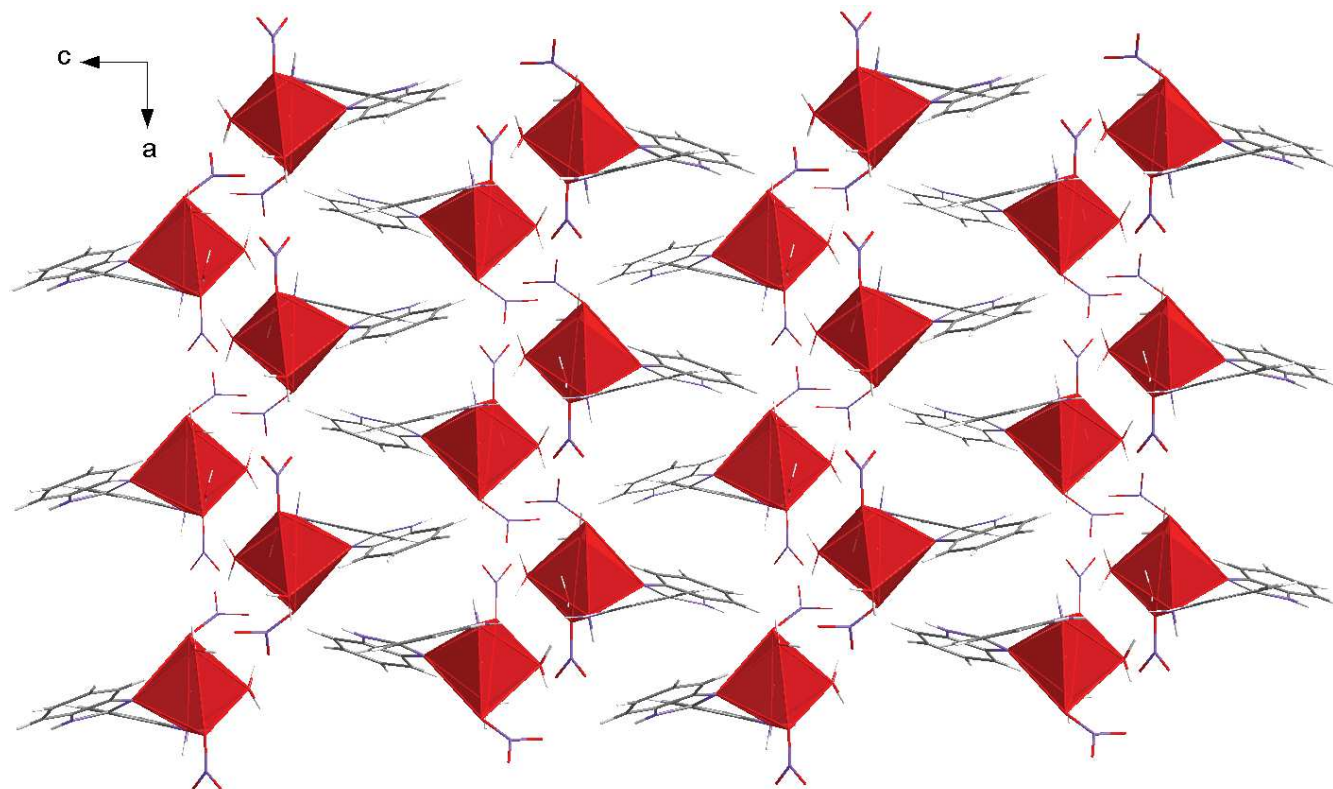
**Figure 21 :** Effet de Jahn-Teller, évolution des positions en énergies des orbitale d.

L'empilement cristallin est formé de doubles files mixtes de monomères et de molécules d'eau de solvation qui se développent le long de l'axe  $\vec{a}$  à  $c = 1/4$  et  $3/4$  (figure 22).



**Figure 22 :** Empilement cristallin du complexe (I).  
(Les atomes d'hydrogène sont omis pour des raisons de clarté).

Les octaèdres de coordination dans le complexe  $[\text{Cu}(2\text{-ampb})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  sont isolés et s'enchainent en doubles files parallèlement au plan  $(\vec{a}, \vec{c})$  (figure 23).



**Figure 23 :** *Diamond [60]. Projection des octaèdres de coordination selon le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$ .*

#### VI-1.a .Liaisons hydrogène :

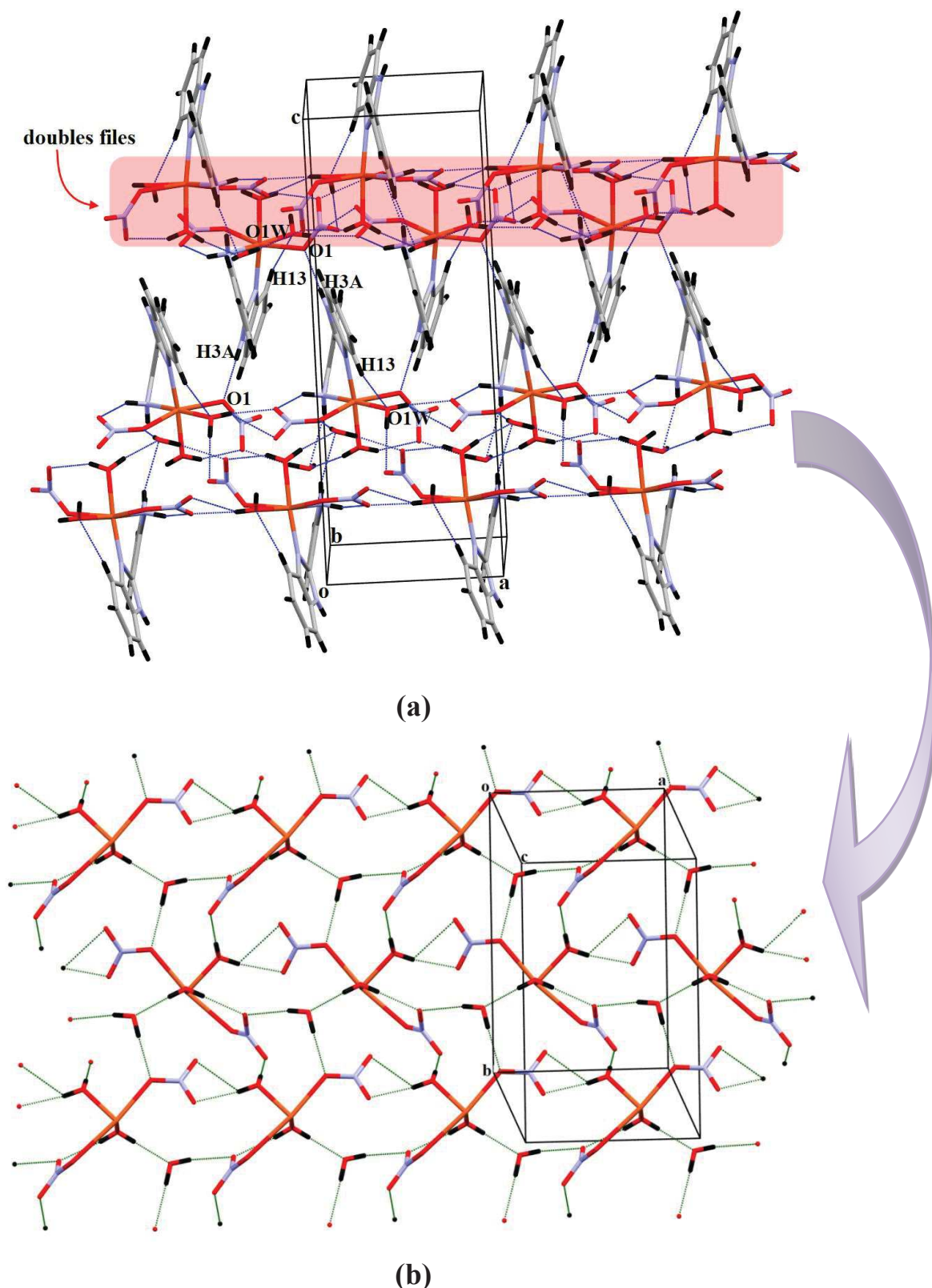
La cohésion dans le cristal est renforcée par onze liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de type O-H...O, N-H...O et C-H...O établies entre les différentes entités (tableau 4).

**Tableau 4:** Liaisons hydrogène dans le complexe (I) ;  $[Cu(2-ampb)(NO_3)_2(H_2O)_2].H_2O$ .

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
N1—H1A...O3W <sup>i</sup>	0.90	2.42	3.147(4)	138
N1—H1B...O6	0.90	2.25	3.003(4)	140
N3—H3A...O1 <sup>iv</sup>	0.86	2.09	2.950(4)	179
O1W—H1W...O4 <sup>ii</sup>	0.839(16)	2.58(2)	3.062(4)	118(2)
O1W—H1W...O6 <sup>ii</sup>	0.839(16)	1.963(15)	2.796(3)	172(3)
O1W—H2W...O2 <sup>iii</sup>	0.84(2)	2.08(2)	2.915(4)	176.3(16)
O2W—H3W...O3	0.840(18)	1.963(17)	2.760(4)	158(3)
O2W—H4W...O3W <sup>i</sup>	0.84(2)	1.855(19)	2.692(4)	172(3)
O3W—H5W...O5 <sup>v</sup>	0.850(13)	2.000(13)	2.848(4)	176(3)
O3W—H6W...O3	0.849(16)	2.063(17)	2.903(4)	170(2)
C13—H13...O1W	0.93	2.51	3.167(4)	128

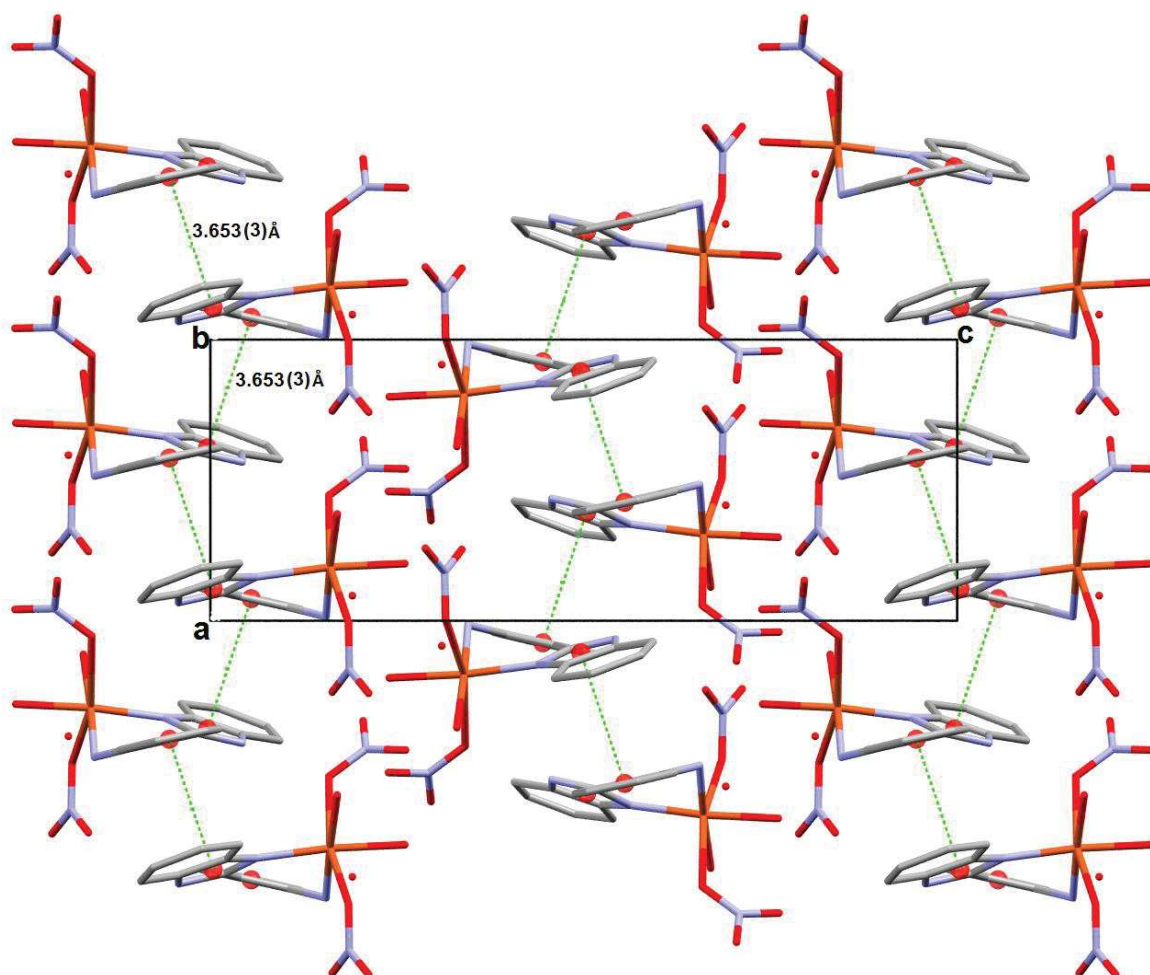
Codes de symétrie: (i): x-1, y, z; (ii): x+1, y, z; (iii): -x+1, y-1/2, -z+1/2; (iv): x-1/2, -y+3/2, -z+1; (v): -x+1, y+1/2, -z+1/2.

La combinaison de ces liaisons hydrogène forme un réseau tridimensionnel (figure 24a). La jonction entre les entités monomériques et les molécules d'eau de solvation appartenant à la même double files mixtes est assurée via les liaisons hydrogène de type O-H...O et N-H...O (figure 24b). Les deux liaisons hydrogène N3-H3A...O1 et C13-H13...O1W assurent la jonction entre les doubles files mixtes (figure 24a).



**Figure 24 :** Enchaînement des liaisons hydrogène dans le complexe (I) ;  $[Cu(2-ampb)(NO_3)_2(H_2O)_2].H_2O$ . (les autres atomes sont omis pour la clarté de la figure).

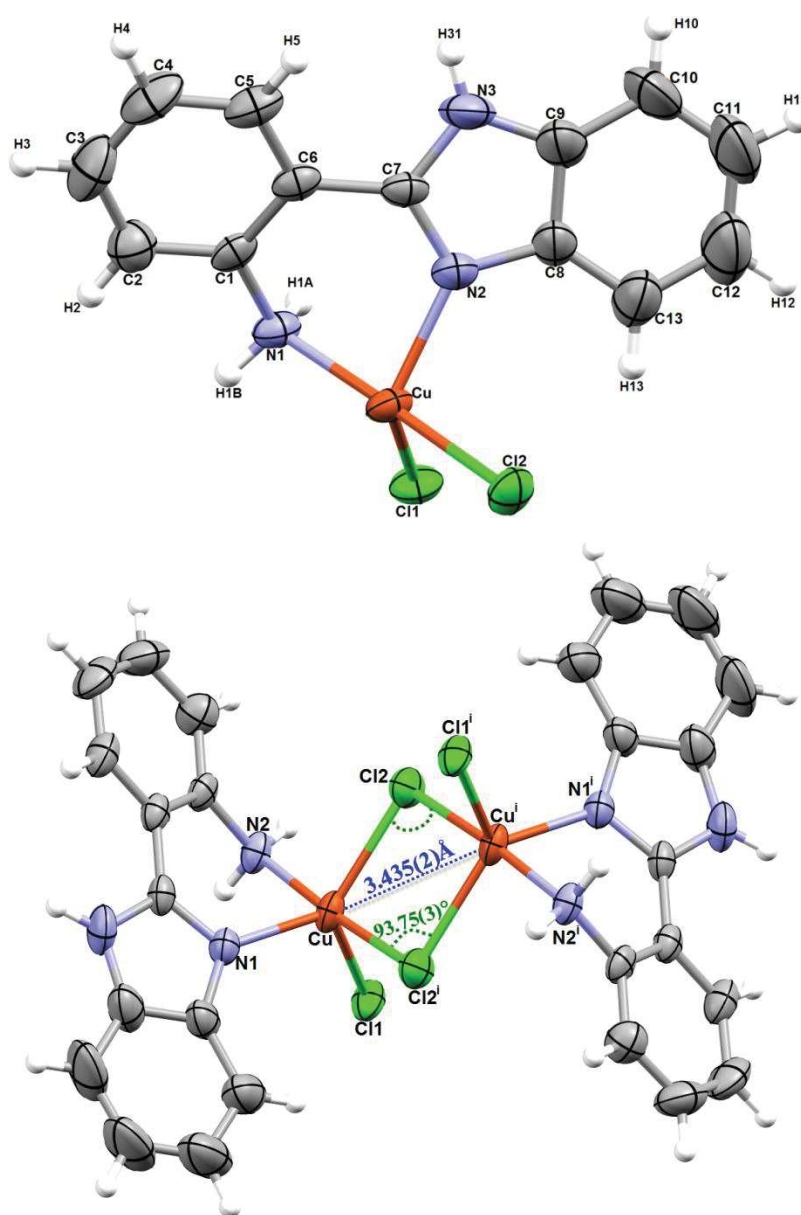
On note aussi la présence d'une interaction intermoléculaire de type  $\pi$ - $\pi$  entre le centroïde du cycle aniline (C1-C6) (Cg1) et le centroïde du cycle imidazole (N2/N3/C7- C9) (Cg3) avec une distance Cg1...Cg3 = 3.653(3) Å. Cette interaction assure la jonction entre les monomères appartenant à deux doubles files différentes (figure 25).



*Figure 25 : Interaction intermoléculaire de type  $\pi$ ... $\pi$ .  
(les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté de la figure).*

## VI-2. Description de la structure du complexe (II) ; di- $\mu$ -chloridobis[(2(2-aminophényl)benzimidazole-N,N')chloridocopper(II)] :

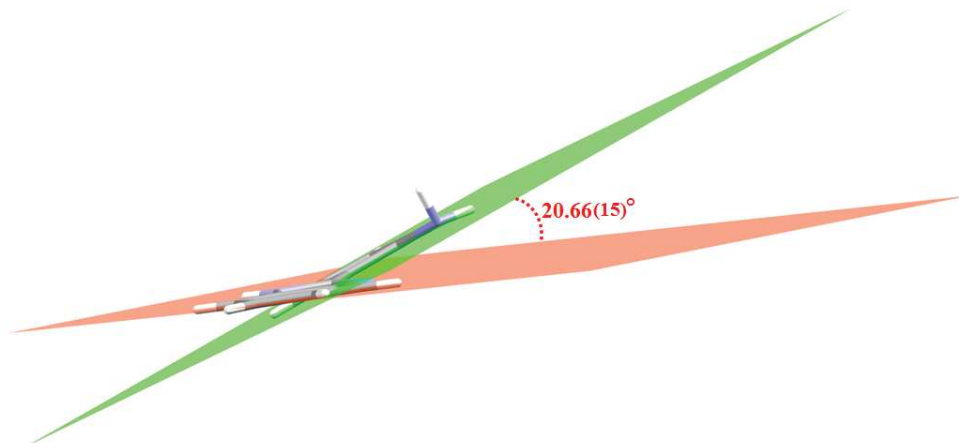
L'unité asymétrique correspond seulement à la moitié du complexe final. Elle renferme un ion de cuivre(II) chélaté par un ligand 2-ampb via les deux atomes N1 et N2 et lié à deux atomes de chlore (figure24). En appliquant les éléments de symétrie de ce groupe d'espace (C2/c), cette unité asymétrique permet de générer un complexe dinucléaire de formule  $[\text{Cu}(2\text{-ampb})(\text{Cl})_2]_2$ , où les deux atomes de cuivre(II) sont liés par un double pont chlorure formant un dimère centrosymétrique, avec un angle  $\text{Cu}-\text{Cl}_2-\text{Cu}^i$  égale à  $93.75(3)^\circ$  ( $i : -x+1, -y+1, -z+1$ ) et une distance  $\text{Cu}\dots\text{Cu}^i$  de  $3.435(2)$  Å (figure 26).



**Figure 26:** Unité asymétrique du complexe  $[\text{Cu}(2\text{-ampb})(\text{Cl})_2]_2$  et l'entité dinucléaire, codes de symétrie : (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ .



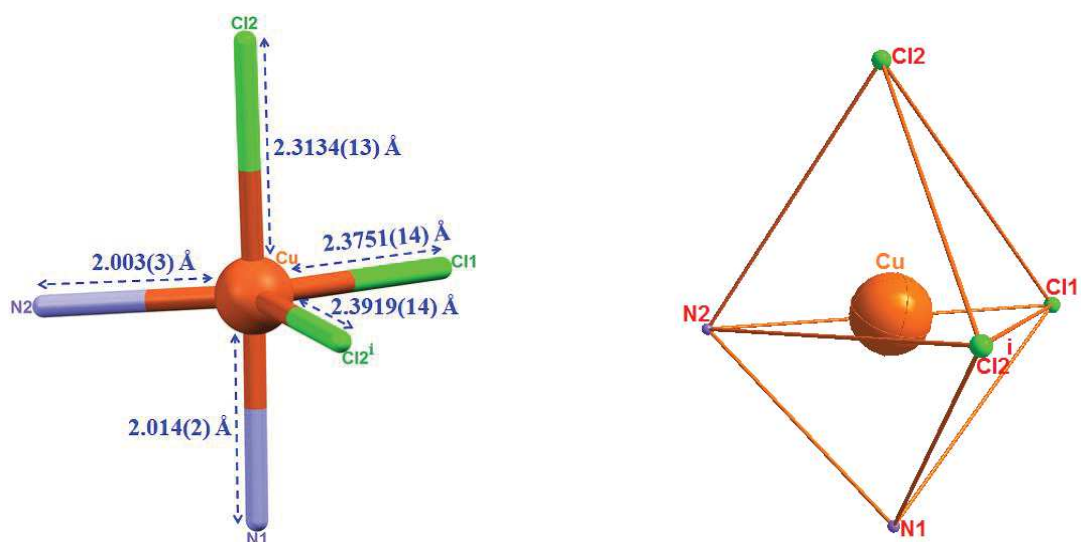
La déviation du cycle aniline (N1/C1-C6) et du cycle benzimidazole (N2/N3/C7-C13) porté par le ligand 2-(2-Aminophényle) benzimidazole par rapport au plan moyen est égale respectivement à 0.0089 Å et 0.0174 Å, l'angle dièdre entre ces deux plans est égale à 20.66(15)° (figure 27).



**Figure 27 :** Angle dièdre entre les deux cycles formant le ligand 2-ampb.

L'atome de cuivre(II) dans ce dimère est pentacoordiné (trois atomes de chlore et deux atomes d'azote du ligand chélatant) ce qui peut donner lieu à une géométrie pyramidale à base carrée ou bipyramidale à base triangulaire. Cette distorsion de la sphère de coordination autour du centre métallique peut être appréciée en calculant le paramètre  $\tau$ , appelé indice de trigonalité ou paramètre d'Addison [61]. La valeur de  $\tau$  est définie comme la différence entre les deux larges angles de coordination divisée par 60 :  $\tau = (\alpha - \beta) / 60$  ;  $\tau = 0$  pour une pyramide à base carrée parfaite et  $\tau = 1$  pour une bipyramide trigonale parfaite. Cette méthode est applicable pour les complexes de coordination 5.

Concernant le complexe étudié, les deux grandes valeurs des angles autour de l'atome central sont égales respectivement à 174.86(8)° et 129.59(7)° pour Cl2-Cu-N1 et Cl2<sup>i</sup>-Cu-N2 (i : -x+1, -y+1, -z+1). La valeur de  $\tau$  est de 0.75 indiquant que l'ion cuivrique adopte une géométrie bipyramidale à base triangulaire (figure 28) ; où les deux atomes de chlore Cl1 et Cl2<sup>i</sup> et l'atome d'azote N2 du cycle benzimidazole du ligand occupent la position équatoriale avec des distances Cu-N1 = 2.003(3) Å, Cu-Cl1 = 2.3751(14) Å et Cu-Cl2<sup>i</sup> = 2.3919(14) Å. La position axiale est occupée par l'atome d'azote N1 de l'aniline (Cu-N1 = 2.014(2) Å) et l'atome de chlore Cl2 (Cu-Cl2 = 2.3134(13) Å) ; les angles de liaisons de la sphère de coordination du complexe étudié sont comprises entre 84.22 (9)° et 174.86(8)° (tableau 5). Ces valeurs sont en accord avec celles observées dans la littérature [62-64].



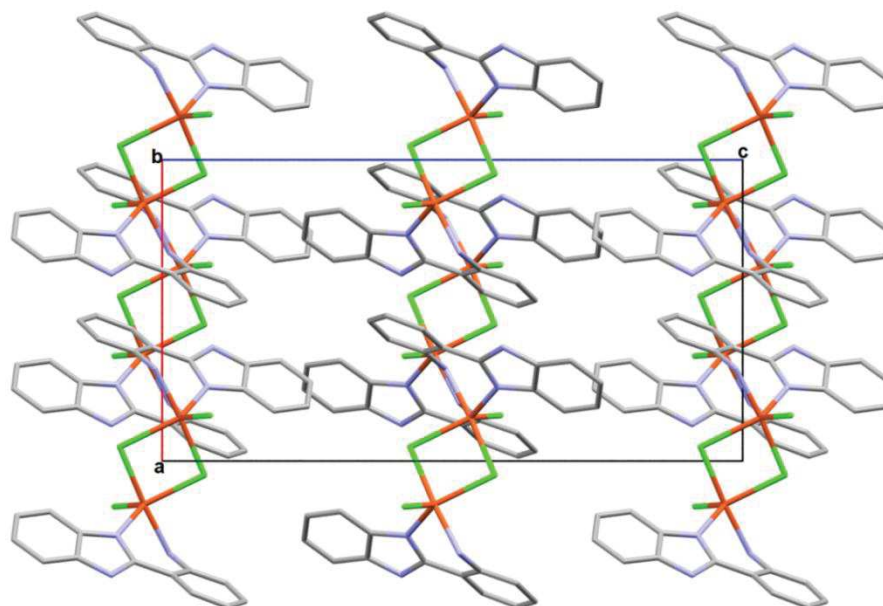
**Figure 28** : Sphère de coordination de l'ion Cu(II) dans le dimère  $[Cu(2-ampb)(Cl)_2]_2$  ;  
code de symétrie : (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

**Tableau 5** : Longueurs et angles de liaisons de la sphère de coordination dans le complexe (II) ;  $[Cu(2-ampb)(Cl)_2]$ .

Distances (Å)		Angles (°)	
Cu—Cl1	2.3751 (14)	Cl1—Cu—Cl2	96.39 (3)
Cu—Cl2	2.3134 (13)	Cl1—Cu—N1	88.04 (7)
Cu—N1	2.014 (2)	Cl1—Cu—N2	112.11 (7)
Cu—N2	2.003 (3)	Cl1—Cu—Cl2 <sup>i</sup>	117.58 (3)
Cu—Cl2 <sup>i</sup>	2.3919 (14)	Cl2—Cu—N1	174.86 (8)
		Cl2—Cu—N2	96.48 (7)
		Cl2—Cu—Cl2 <sup>i</sup>	86.25 (3)
		N1—Cu—N2	84.22 (9)
		Cl2 <sup>i</sup> —Cu—N1	89.39 (7)
		Cl2 <sup>i</sup> —Cu—N2	129.59 (7)

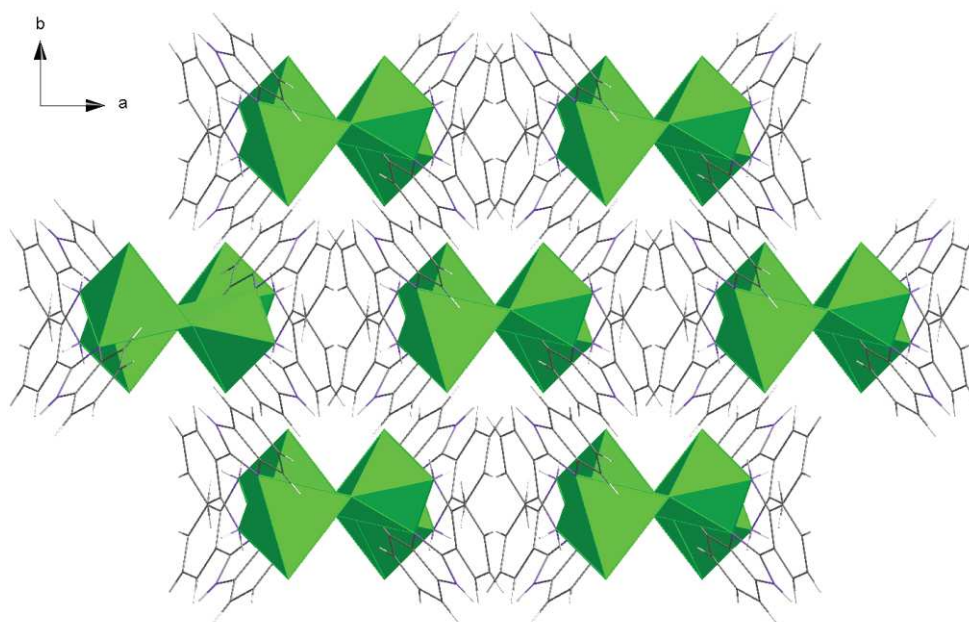
(i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

L'empilement cristallin se présente sous forme de chaînes de dimères qui s'enfilent le long de l'axe  $\vec{a}$  à  $c = 0$  et  $1/2$  (figure 29).



**Figure 29 :** Représentation de la structure cristalline selon le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$  (les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté de la figure).

Dans le dimère étudié, les polyèdres sont connectés par l'arête via les deux atomes de chlore  $Cl2$  et  $Cl2^i$ . Ces polyèdres se regroupent par paires croisées formant des files qui s'alignent le long de l'axe cristallographique  $\vec{a}$  (figure 30).



**Figure 30 :** Déploiement des polyèdres de coordination dans le complexe (II);  $[Cu(2-ampb)(Cl)_2]_2$ .

### VI-2.a. Liaison hydrogène :

Le complexe (II) établit quatre liaisons hydrogène intermoléculaires, dont deux sont de type N—H...Cl, une liaison hydrogène de type C—H...Cl et une liaison hydrogène de type N—H... $\pi$ . Les valeurs des distances et des angles de liaisons de ces trois liaisons sont regroupés dans le tableau 6.

**Tableau 6 :** Liaisons hydrogène dans le complexe  $[Cu(C_{13}H_{11}N_3)(Cl)_2]_2$ .

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
N1—H1B...Cl1 <sup>ii</sup>	0.90	2.48	3.294(3)	151
N3—H31...Cl1 <sup>iii</sup>	0.86	2.40	3.131(3)	143
C11—H11...Cl1 <sup>iv</sup>	0.93	2.74	3.607(5)	155
N1—H1A...Cg1	0.90	2.67	3.507(3)	156
Codes de symétrie: (ii): $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$ ; (iii): $x-1/2, y-1/2, z$ ; (iv): $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$ . Cg1 : C1/C2/C3/C4/C5/C6				

La présence de ces liaisons hydrogène renforce l'empilement cristallin et assure la tridimensionnalité de la structure (figure 31a). La jonction entre les dimères appartenant à la même chaîne est assurée via la combinaison des deux liaisons hydrogène de type N—H...Cl. La liaison hydrogène faible de type C—H...Cl assure la jonction entre les différentes chaînes dimériques (figure 31b).

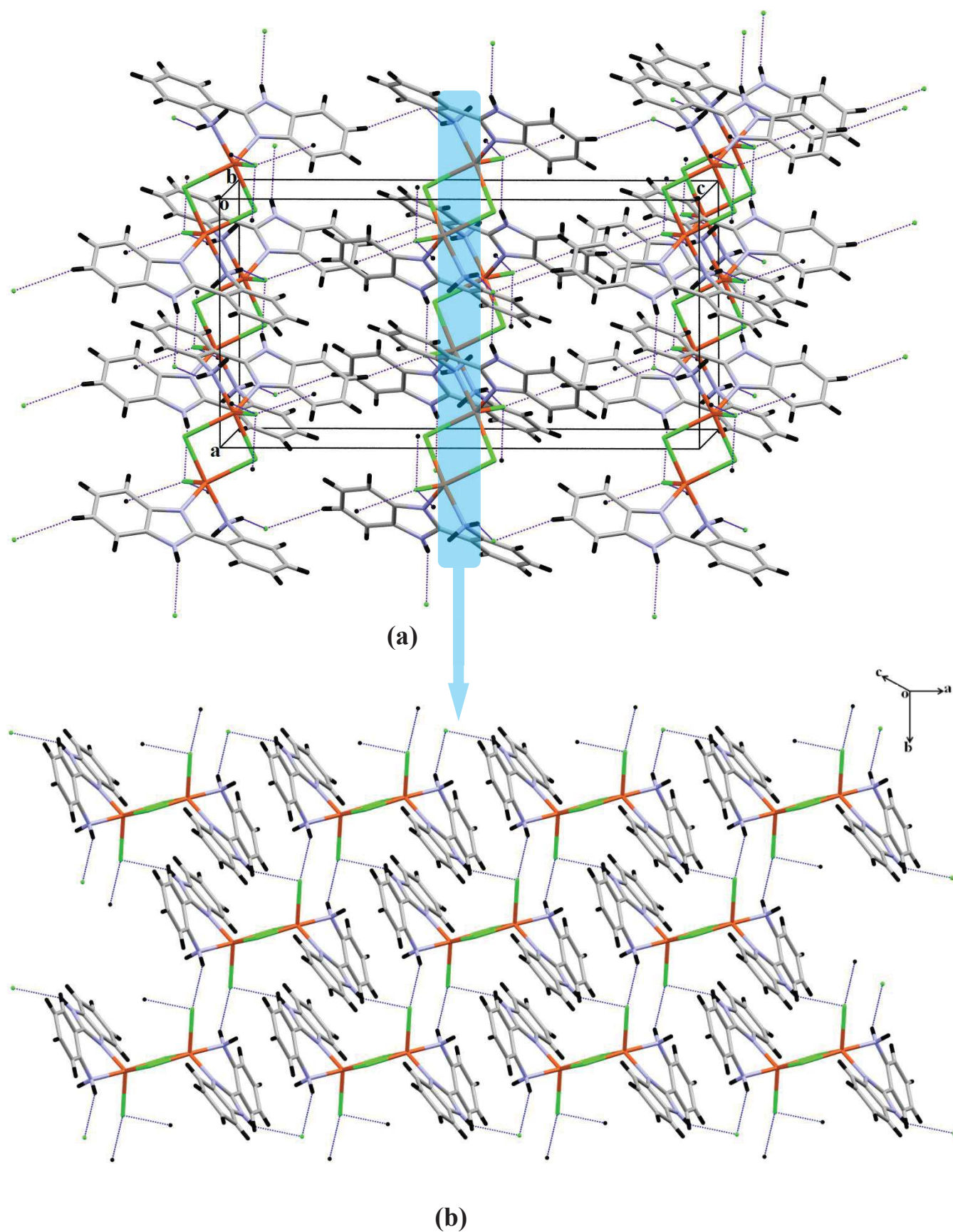


Figure 31: Réseau de liaisons hydrogène dans le complexe (II) ;  $[Cu(2-ampb)(Cl)_2]_2$ .

La jonction entre les dimères appartenant à la même chaîne est renforcée par la présence de :

- Une interaction intermoléculaire de type N-H... $\pi$ , établie entre le centre de gravité du cycle aniline (C1-C6) (Cg1) et l'hydrogène H1A de l'atome d'azote N1 du cycle aniline du dimère adjacent ; avec une distance H1A-Cg1 de 2.67 Å et un angle N1-H1A...Cg1 de 156 °.
- Une interaction intermoléculaire de type  $\pi$ - $\pi$  entre le centroïde du cycle aniline (C1-C6) (Cg1) et le centroïde du cycle imidazole (N2/N3/C7-C9) (Cg3), avec une distance Cg1-Cg3 de 3,984(3) Å (figure 32).

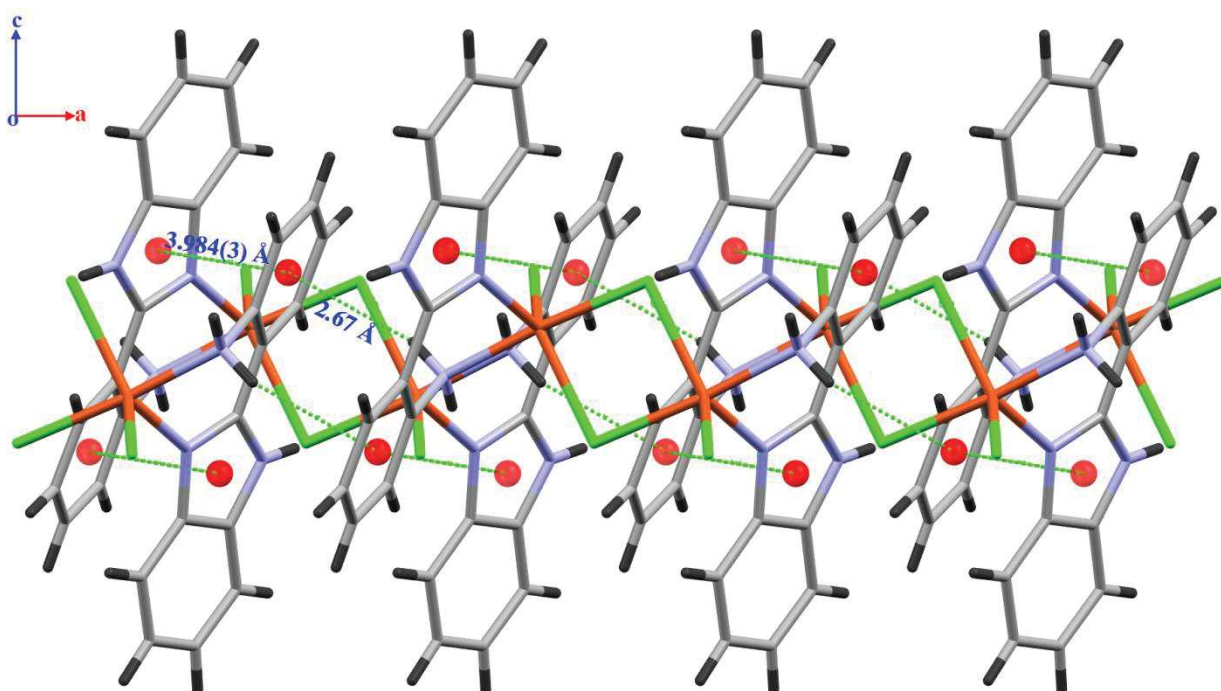


Figure 32 : Interactions intermoléculaires de type N-H... $\pi$  et  $\pi$ - $\pi$  dans le complexe (II) ;  
 $[Cu(2-ampb)(Cl)_2]_2$ .

### VI-3. Description de la structure du complexe (III) ; diaqua-bis[(2(2-aminophényl)benzimidazole-N,N')] copper(II) dichlorure monohydrate :

L'unité asymétrique est constituée d'une entité cationique  $[\text{Cu}(\text{2-ampb})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , formée par un atome de cuivre(II) coordonné à deux molécules de 2-ampb via les atomes d'azote N1, N3, N4 et N6. La sphère de coordination est complétée par deux molécules d'eau. La neutralité de la structure est assurée par l'existence de deux anions chlorure ; nous notons aussi la présence d'une molécule d'eau de solvation (figure 33).

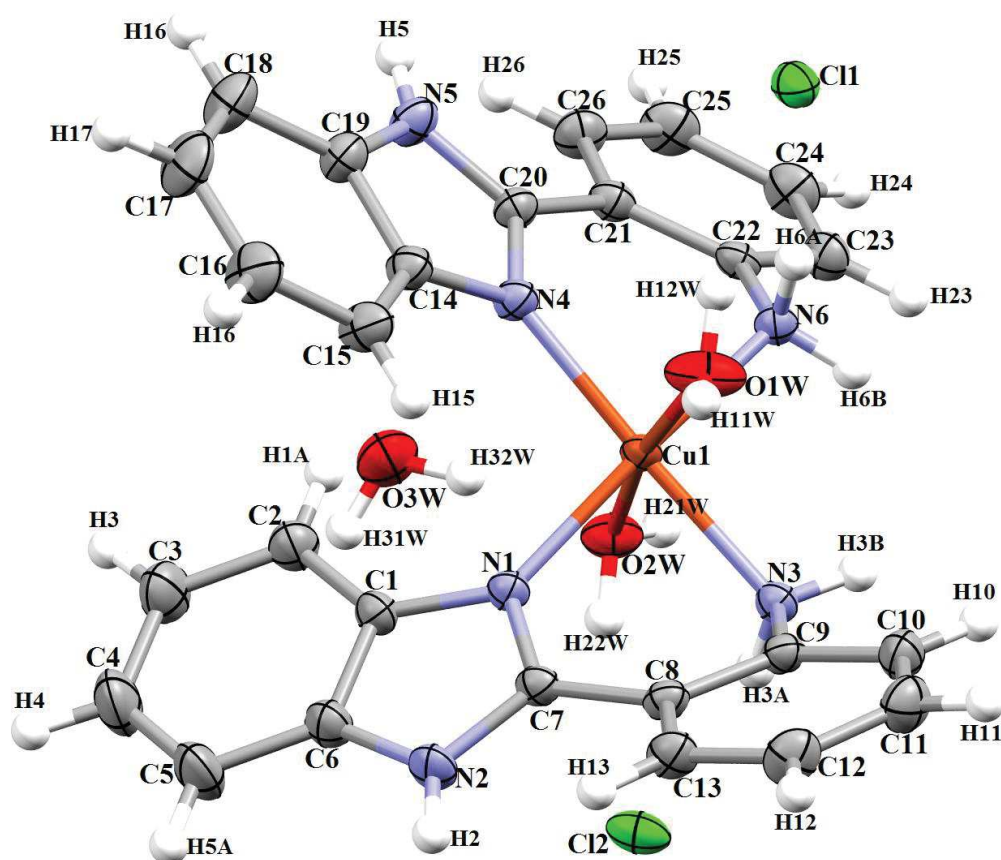
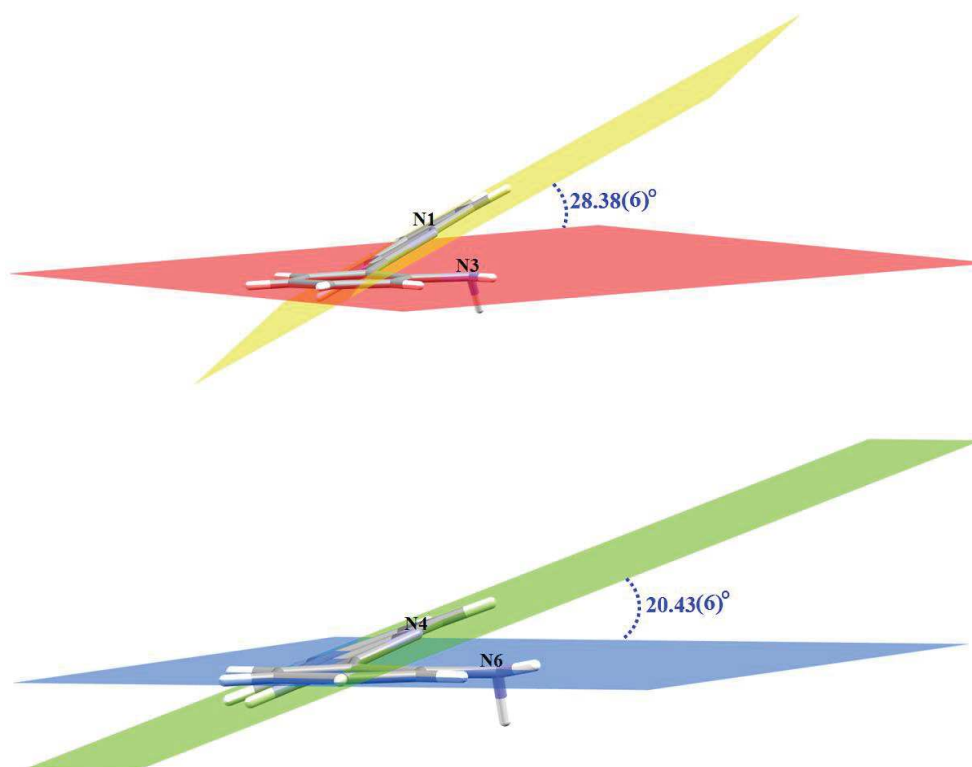


Figure 33 : Unité asymétrique du complexe (III) ;  $[[\text{Cu}(\text{2-ampb})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}, 2\text{Cl}^-]. \text{H}_2\text{O}$ .

La déviation de l'aniline (N3/C8-C13) et du cycle benzimidazole (N1/N2/C1-C6) du ligand 2-(2-Aminophényle) benzimidazole par rapport au plan moyen est respectivement de l'ordre de 0.0151 Å et 0.0050 Å, avec un angle dièdre entre les deux plans égale à 28.38(6)°. Alors que la déviation de l'aniline (N6/C21-C26) et du cycle benzimidazole (N4/N5/C14-C19) porté par le deuxième ligand 2-(2-Aminophényle) benzimidazole par rapport au plan moyen est respectivement égale à 0.0071 Å et 0.0169 Å, et l'angle dièdre entre les deux plans est de 20.43(6)° (figure 34).



**Figure 34 :** Angle dièdre entre les deux cycles aniline et benzimidazole.

L'ion cuivrique (II) occupe une position générale, il est entouré par quatre atomes d'azote et deux atomes d'oxygène formant un octaèdre  $\text{CuN}_4\text{O}_2$  très étiré due à l'effet Jahn-Teller (figure 35). Les quatre atomes d'azote N1, N3, N4 et N6 des deux ligands 2-ampb occupent la position équatoriale de l'octaèdre, les distances Cu1-N sont comprises entre 1.9918(16) et 2.0453(16) Å. La position axiale est occupée par les deux atomes d'oxygène O1W et O2W des molécules d'eau avec des distances Cu1-O1W de 2.3265(18) Å et Cu1-O2W de 2.6202(19) Å. Les valeurs des distances et des angles de liaison dans la sphère de coordination sont reportées dans le tableau 7. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées dans la littérature [65-69].



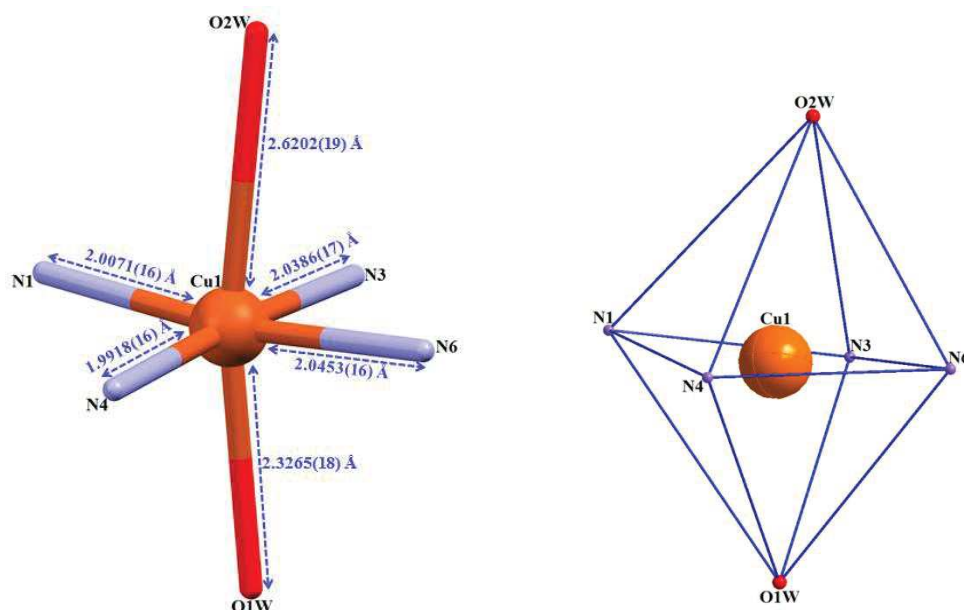


Figure 35 : Sphère de coordination dans le complexe (III) ;

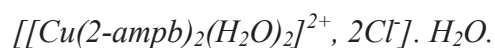
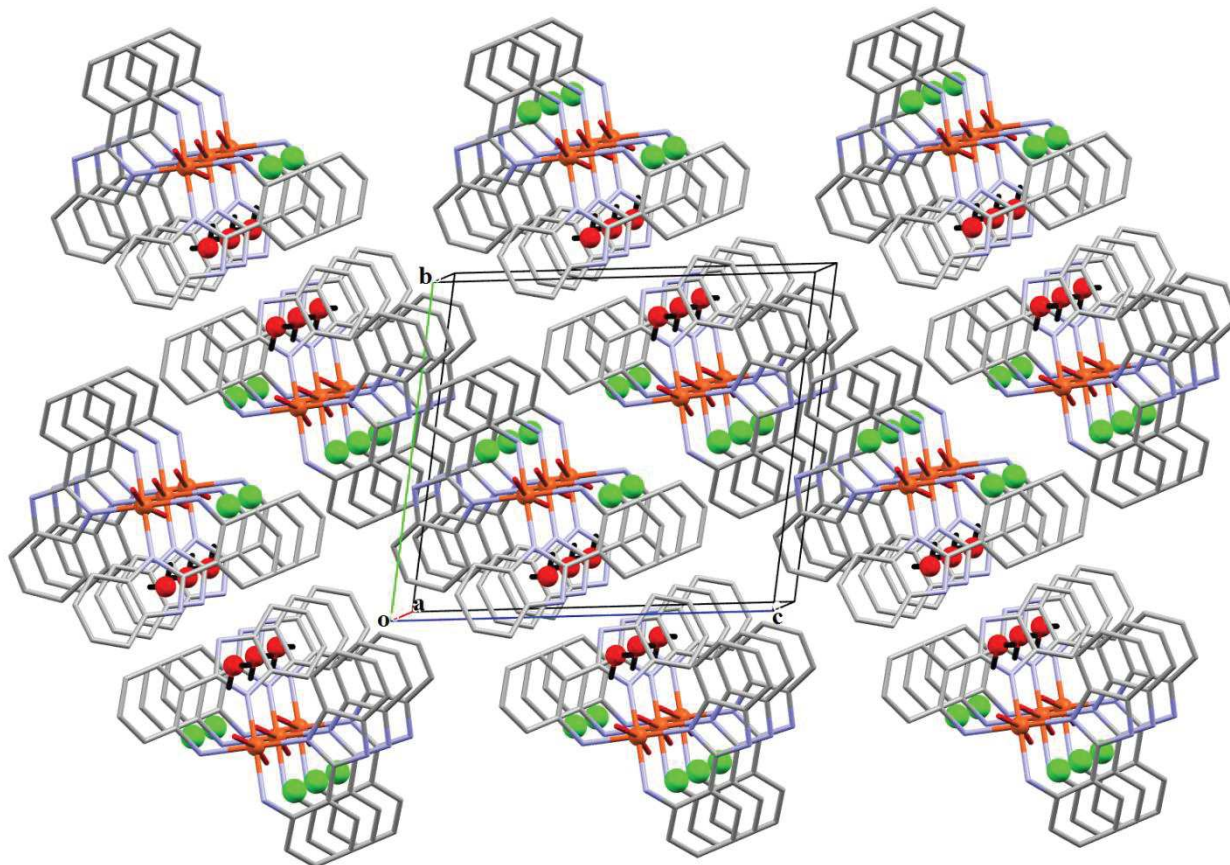


Tableau 7 : Longueurs et angles de liaison de la sphère de coordination dans le complexe (III) ;  $[[\text{Cu}(2\text{-ampb})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}, 2\text{Cl}^-]. \text{H}_2\text{O}$ .

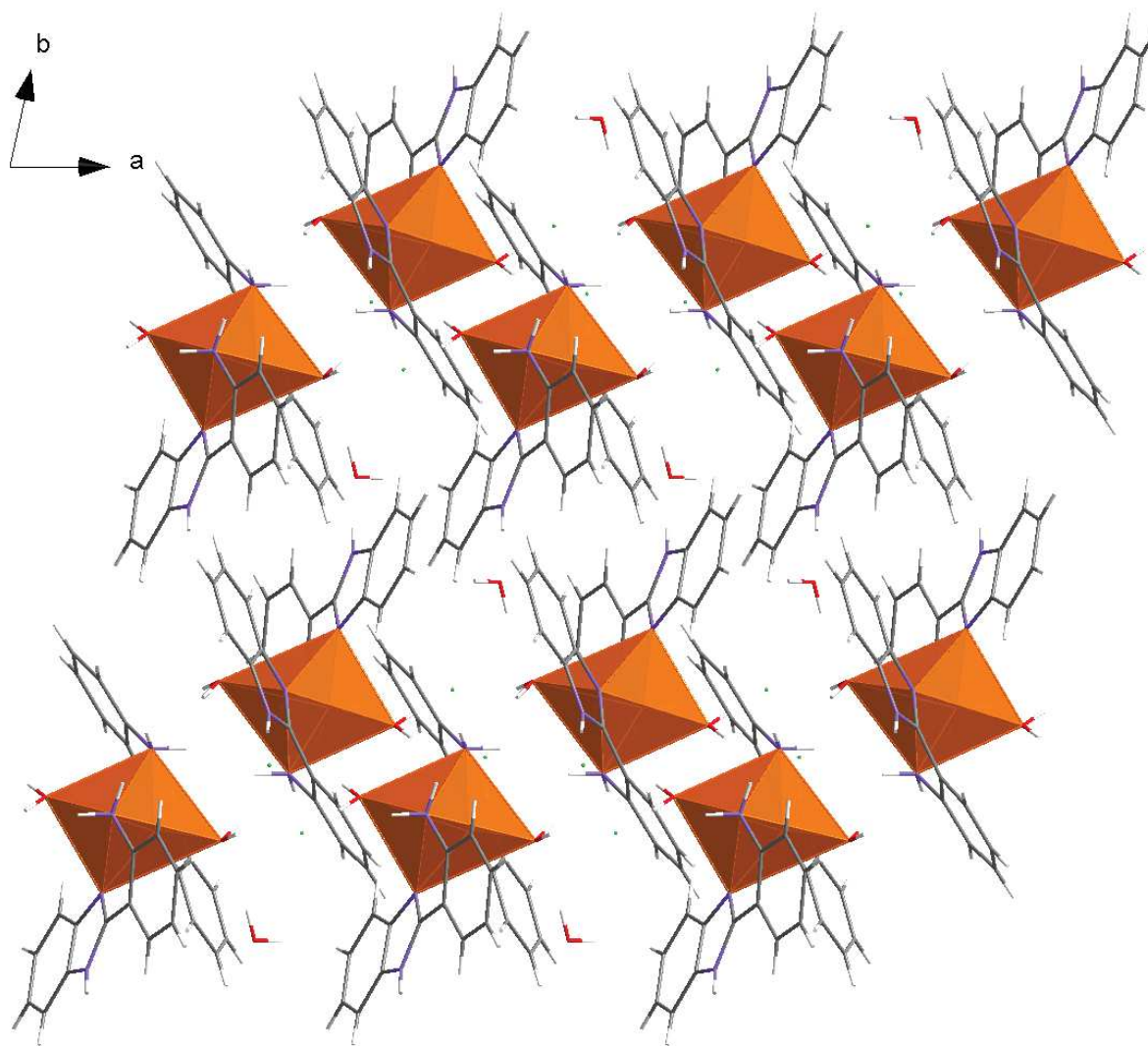
Distances (Å)		Angles (°)	
Cu1—O1W	2.3265 (18)	O1W—Cu1—O2W	170.24 (4)
Cu1—O2W	2.6202 (19)	O1W—Cu1—N1	99.47 (4)
Cu1—N1	2.0071 (16)	O1W—Cu1—N3	88.97 (5)
Cu1—N3	2.0386 (17)	O1W—Cu1—N4	87.75 (5)
Cu1—N4	1.9918 (16)	O1W—Cu1—N6	87.92 (4)
Cu1—N6	2.0453 (16)	O2W—Cu1—N1	88.33 (4)
		O2W—Cu1—N3	85.88 (4)
		O2W—Cu1—N4	97.17 (4)
		O2W—Cu1—N6	84.12 (4)
		N1—Cu1—N3	84.80 (4)
		N1—Cu1—N4	97.09 (5)
		N1—Cu1—N6	172.36 (5)
		N3—Cu1—N4	176.44 (5)
		N3—Cu1—N6	93.48 (4)
		N4—Cu1—N6	85.04 (4)

La structure peut être décrite comme un enchainement de couches mixtes de monomères, de deux ions chlorure (C11 et C12) et d'une molécule d'eau de solvation. Dans chaque couche, les entités monomériques se déploient le long de la rangée [011] (figure 36).



**Figure 36 :** *Vue en perspective de l'empilement cristallin dans le complexe (III) ;  $[[\text{Cu}(2\text{-ampb})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}, 2\text{Cl}^-]. \text{H}_2\text{O}$ . (Les atomes d'hydrogène ont été omis pour raison de clarté).*

Une projection de l'empilement cristallin selon le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  montre que les octaèdres de coordination sont isolés et forment des doubles chaînes qui se déploient le long de l'axe cristallographique  $\vec{a}$  (figure 37).



**Figure 37 :** Enchainement des octaèdres dans le complexe (III) ;  $[[\text{Cu}(2\text{-ampb})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}, 2\text{Cl}^-]. \text{H}_2\text{O}$ .

### VI-3.a. Liaisons hydrogène :

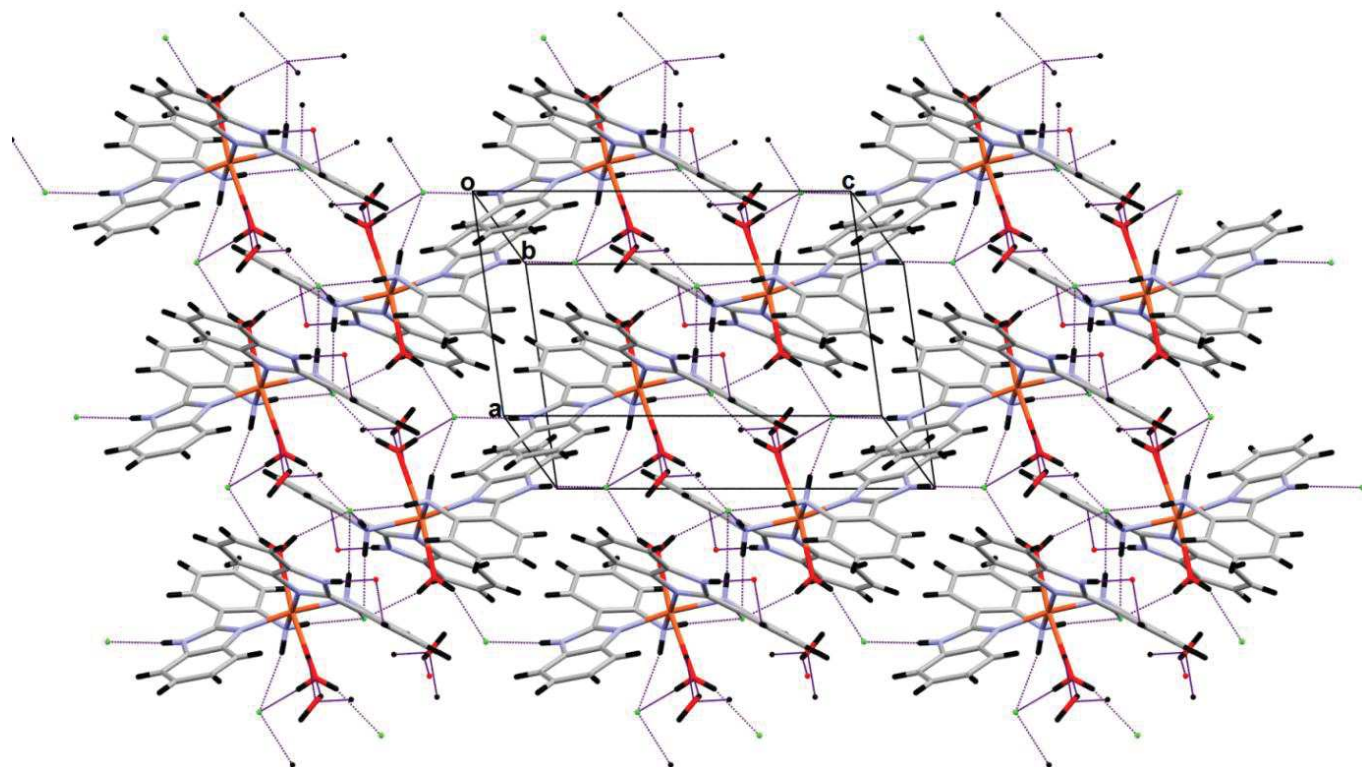
Le complexe (III) établit treize liaisons hydrogène intermoléculaire de type O-H...O, O-H...Cl, N-H...O, N-H...Cl, C-H...O et O-H... $\pi$  (tableau 8) entre les monomères, les deux ions chlorure et la molécule d'eau de solvatation.

Tableau 8 : Liaisons hydrogène dans le complexe (III) ;  $[[\text{Cu}(2\text{-ampb})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}, 2\text{Cl}^-]. \text{H}_2\text{O}$  :

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
O3W—H32W...O2W	0.840(14)	1.932(15)	2.737(2)	160(2)
N5—H5...O3W <sup>iii</sup>	0.86	1.88	2.740(2)	178
N2—H2...Cl2 <sup>i</sup>	0.86	2.24	3.083(2)	169
N3—H3A...Cl2	0.90	2.37	3.249(2)	164
N3—H3B...Cl1 <sup>ii</sup>	0.90	2.35	3.252(2)	175
N6—H6A...Cl1	0.90	2.39	3.279(2)	169
N6—H6B...Cl1 <sup>ii</sup>	0.90	2.50	3.389(2)	168
O1W—H11W...Cl2 <sup>iv</sup>	0.843(17)	2.337(17)	3.118(2)	154.4(15)
O1W—H12W...Cl1	0.837(17)	2.328(15)	3.130(2)	160.7(17)
O2W—H21W...Cl1 <sup>v</sup>	0.854(19)	2.38(2)	3.189(2)	159(2)
O2W—H22W...Cl2	0.855(16)	2.278(17)	3.113(2)	165.4(19)
C26—H26...O3W <sup>iii</sup>	0.93	2.49	3.286(3)	144
O3W—H31W...Cg7	0.852(16)	2.393(18)	3.172(2)	152.2(16)

Codes de symétrie: (i) :  $-x, -y+1, -z+2$ ; (ii) :  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (iii) :  $-x, -y+2, -z+1$ ; (iv) :  $x+1, y, z$ ; (v) :  $x-1, y, z$   
 Cg7 : C14/C15/C16/C17/C18/C19

L'ensemble de ces liaisons hydrogène assure la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin en formant un réseau tridimensionnel (figure 38).



*Figure 38 : Réseau de liaisons hydrogène.*

La jonction entre les différentes couches mixtes est assurée par la combinaison des liaisons hydrogène de type O—H...Cl, O—H...O et C—H...O (figure 39b). La liaison hydrogène de type N—H...O assure la jonction entre les entités monomérique et les molécules d'eau de solvation appartenant à la même couche mixte (figure 39a).

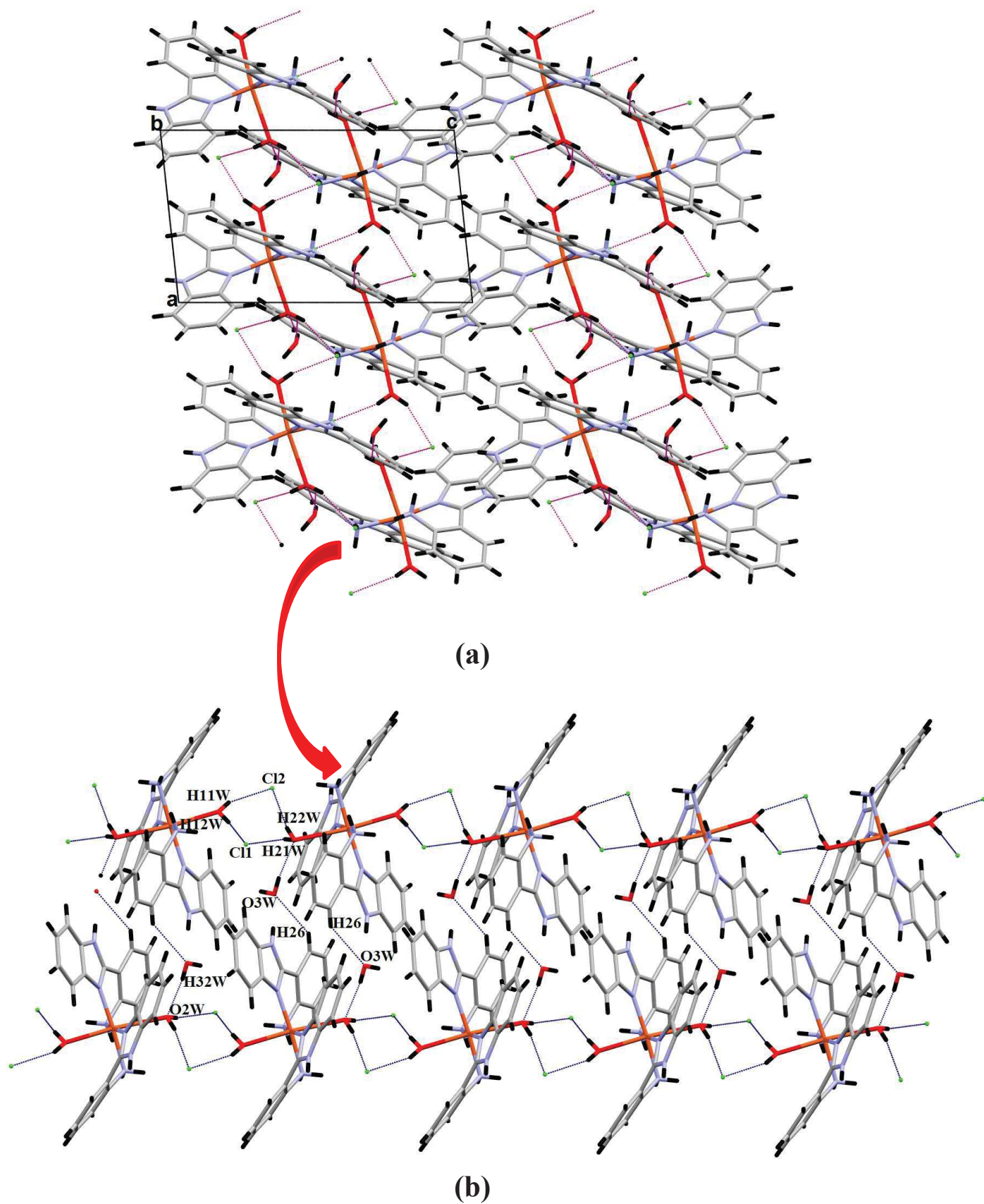


Figure 39 : Partie de l'édifice cristallin, montrant la jonction entre les différentes entités via les liaisons hydrogène.

La jonction entre les couches mixtes est assurée aussi par la présence des liaisons hydrogène type N—H...Cl. Ces dernières associent les ions chlorure et les monomères appartenant à deux couches mixtes différentes le long de l'axe  $\vec{c}$  (figure 40).

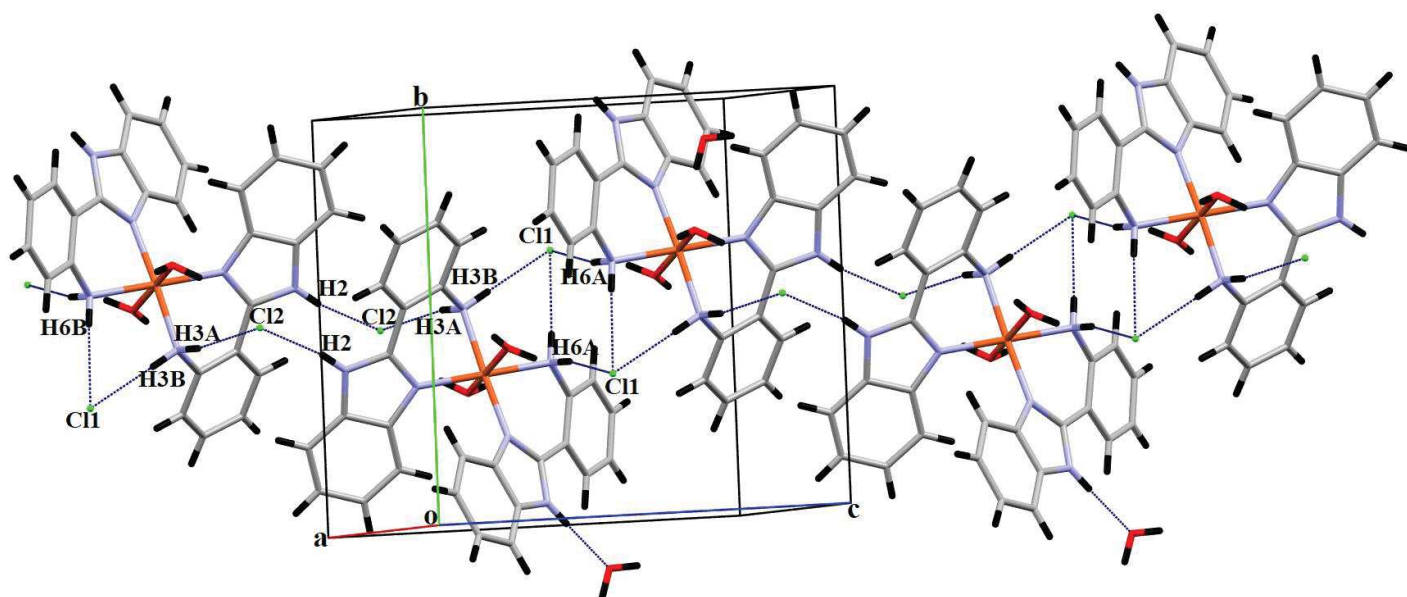
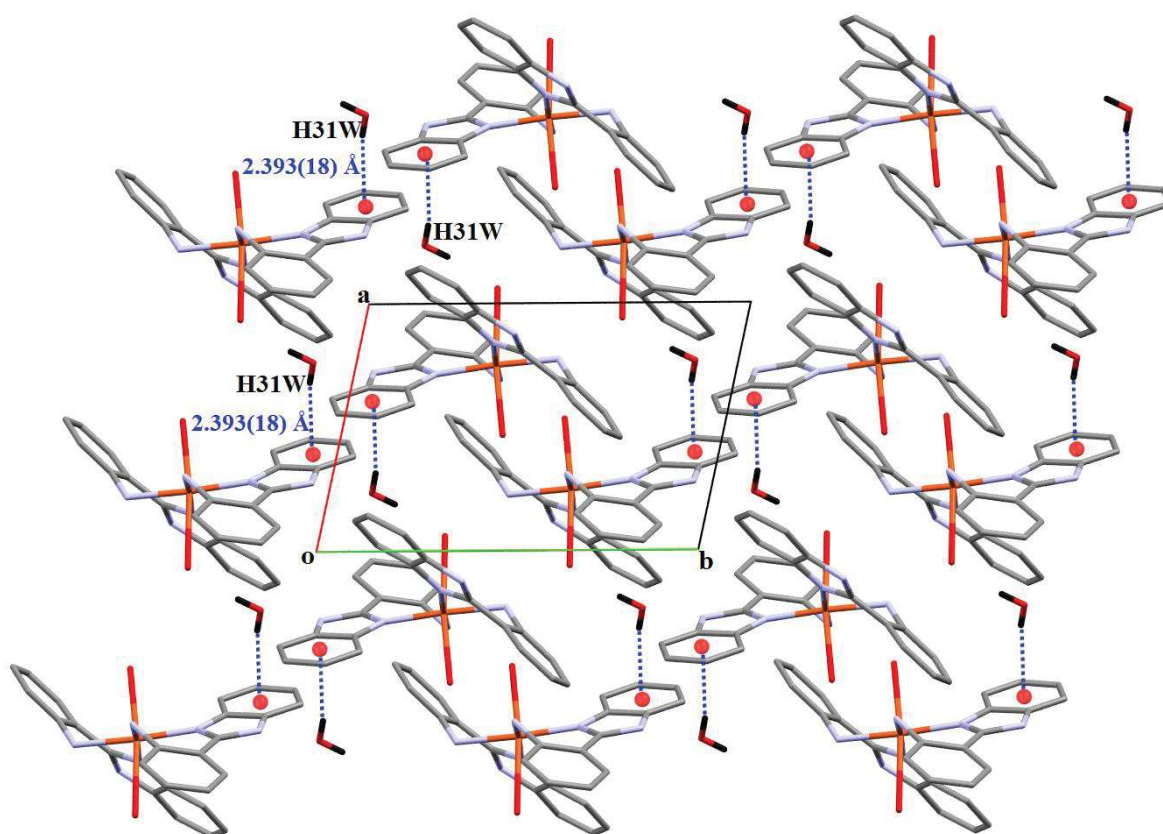


Figure 40 : Enchaînement des entités suivant l'axe cristallographique  $\vec{c}$ .

L'empilement cristallin est renforcé aussi par la présence d'une interaction intermoléculaire de type O—H... $\pi$ , entre le centroïde du cycle benzène Cg7 (C14/C19) et l'atome d'hydrogène H31W de la molécule d'eau de solvation ; avec une distance Cg7—H31W égale à 2.393(18) Å et un angle O—H31W... $\pi$  de l'ordre de 152.2(16)° (figure 41). Cette interaction assure la jonction entre les entités monomériques et la molécule d'eau de solvation appartenant à deux couches parallèles.



**Figure 41 :** Interaction intermoléculaire de type O-H...  $\pi$  dans le complexe (III) ;  $[[\text{Cu}(2\text{-ampb})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}, 2\text{Cl}^-] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . (Les ions chlorure et les autres atomes d'hydrogène sont omis pour raison de clarté).



#### VI-4. Description de la structure du complexe (IV) ; bis[(2(2-aminophényl)benzimidazole-N,N')-(dinitrato-κO) cadmium(II) méthanol solvate :

L'unité asymétrique correspond à la moitié du complexe (figure 42). Suite à l'application des éléments de symétrie de ce groupe d'espace (C2/c), cette unité asymétrique permet de générer le complexe mononucléaire de formule  $[Cd(2-ampb)_2(NO_3)_2],CH_3OH$ . Ce complexe comprend un ion cadmium(II) chélaté par deux molécules de 2-ampb, la sphère de coordination est complétée par deux anions nitrate et une molécule de méthanol de solvatation.

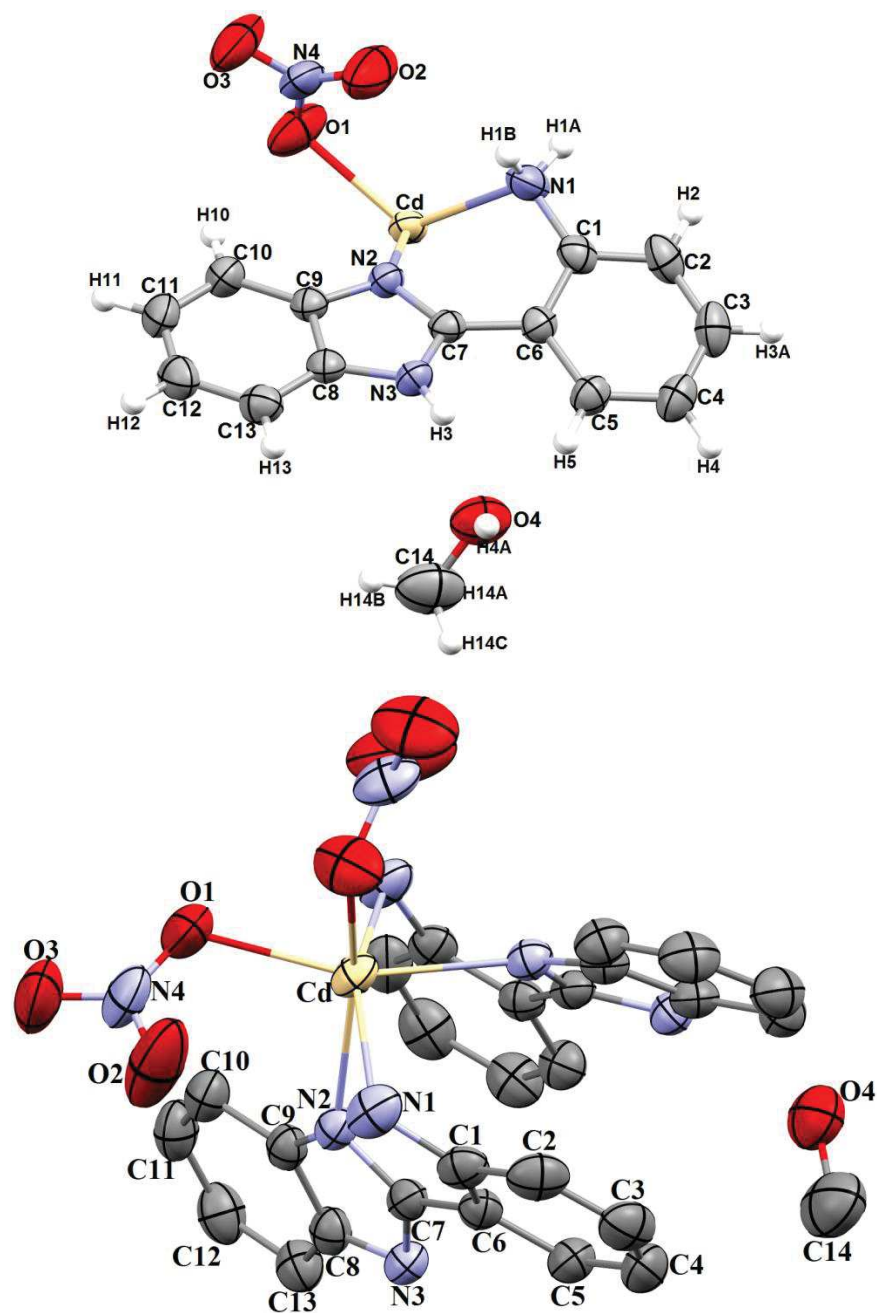


Figure 42 : L'unité asymétrique et la structure du complexe (IV) ;  
 $[Cd(2-ampb)_2(NO_3)_2],CH_3OH$ .

La déviation du cycle aniline (N1/C1-C6) et du cycle benzimidazole (N2/N3/C7-C13) par rapport au plan moyen est respectivement de 0.0047 Å et 0.0136 Å. L'angle dièdre entre les deux plans contenant ces deux cycles égale à 22.08(9)° (figure 43).

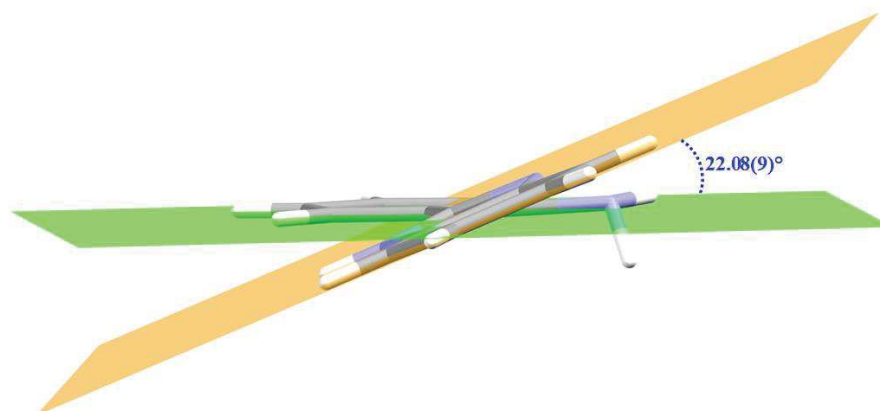


Figure 43 : Angle dièdre entre les deux cycles du ligand 2-ampb.

L'atome de cadmium(II) est hexacoordiné, il se trouve au centre d'un octaèdre très distordu, où la position équatoriale est occupée par deux atomes d'azote N2 et N2<sup>i</sup> (i : -x+1, y, -z+3/2) appartenant à deux cycles imidazole du ligand chélatant 2-ampb et deux atomes d'oxygène O1 et O1<sup>i</sup> de l'anion nitrate, avec des distances Cd-N2 de 2.335 (2) Å et Cd-O1 de 2.301 (2) Å. Les deux atomes d'azote N1 et N1<sup>i</sup> du cycle aniline du ligand occupent la position axiale de cet octaèdre, les distances Cd-N1 et Cd-N1<sup>i</sup> sont de 2.419(2) Å (figure 44). Les angles de liaison autour de la sphère de coordination sont O1-Cd-N2<sup>i</sup> = 156.76 (6) °, N1-Cd-N1<sup>i</sup> = 155.89 (6) ° au lieu de 180 ° pour un octaèdre régulier. Ces valeurs de distances et angles de liaisons (tableau 9) sont comparables avec celles observées dans la littérature [46-47, 70-72].

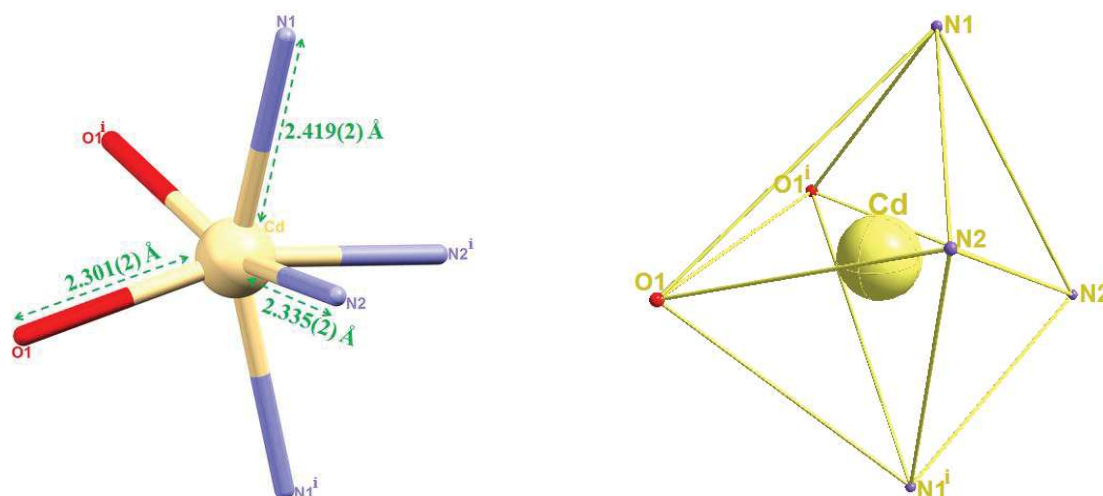


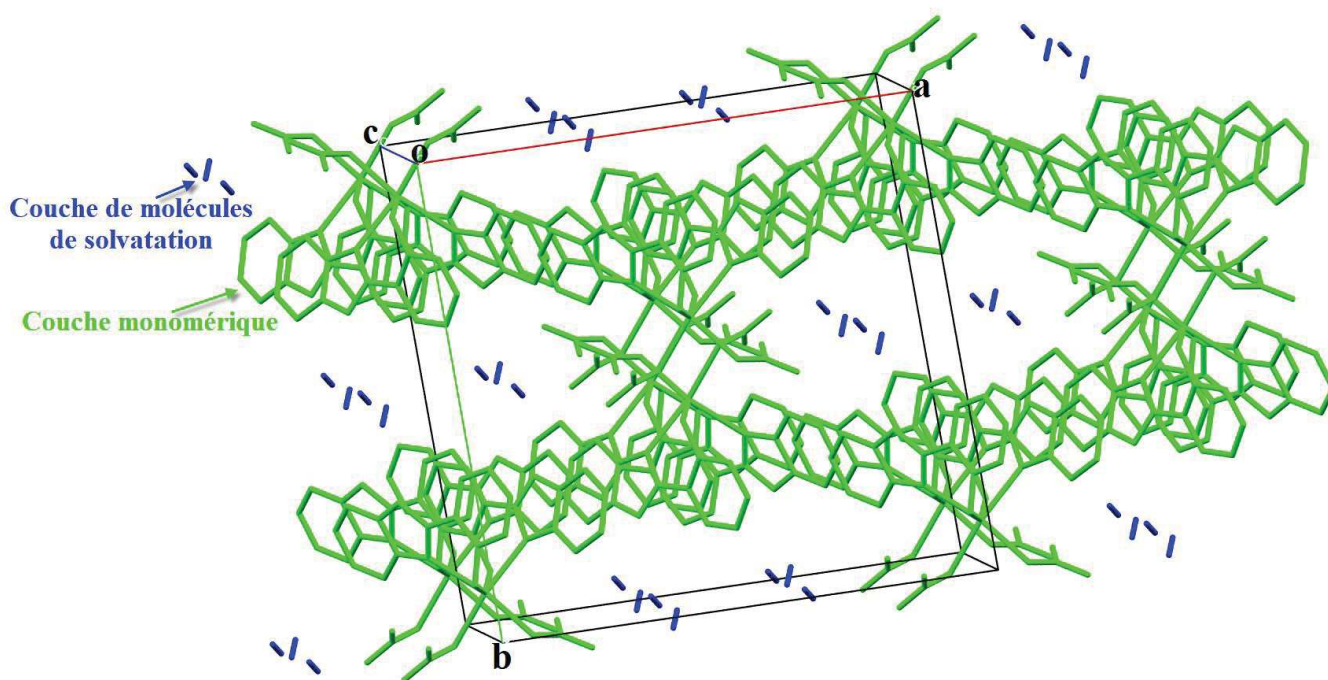
Figure 44 : Sphère de coordination de l'ion métallique ;code de symétrie : (i) -x+1, y, -z+3/2.

**Tableau 9** : Angles et longueurs de liaison autour de la sphère de coordination dans le complexe (IV) ;  $[Cd(2-ampb)_2(NO_3)_2], CH_3OH$ .

Distances (Å)		Angles (°)	
Cd—O1	2.301 (2)	O1—Cd—N1	110.79 (7)
Cd—N1	2.419 (2)	O1—Cd—N2	94.00 (7)
Cd—N2	2.335 (2)	O1—Cd—O1 <sup>i</sup>	83.63 (8)
		O1—Cd—N1 <sup>i</sup>	87.50 (7)
		O1—Cd—N2 <sup>i</sup>	156.76 (6)
		N1—Cd—N2	71.67 (7)
		N1—Cd—N1 <sup>i</sup>	155.89 (6)
		N1—Cd—N2 <sup>i</sup>	92.15 (6)
		N2—Cd—N2 <sup>i</sup>	96.90 (6)

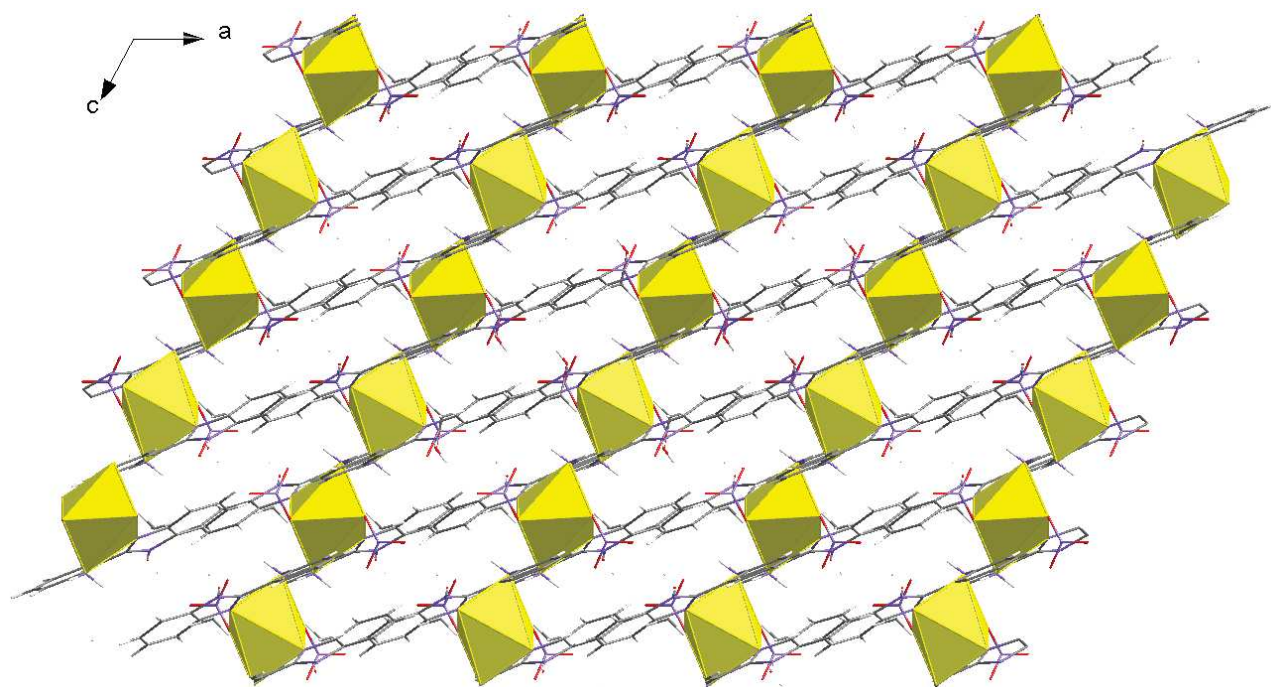
(i)  $-x+1, y, -z+3/2$ .

L'empilement cristallin est formé par une alternance suivant l'axe cristallographique  $\vec{b}$  de couches monomériques et molécules de méthanol de solvation. Chaque type de couche se déploie suivant le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$  et, est décalée l'une par rapport à l'autre. Les couches monomériques sont situées à  $b = 1/4$  et  $3/4$  et les couches de molécules de solvation sont à 0 et  $1/2$  de l'axe  $\vec{b}$  (figure 45).



**Figure 45 :** Vue en perspective de l'empilement cristallin suivant du complexe (IV) ;  $[Cd(2-ampb)_2(NO_3)_2], CH_3OH$ . (Les atomes d'hydrogène sont omis pour raison de clarté).

Les polyèdres de coordination dans le complexe  $[Cd(2-ampb)_2(NO_3)_2], CH_3OH$  se développent sous forme de chaînes parallèlement au plan  $(\vec{a}, \vec{c})$  (figure 46).



**Figure 46 :** Enchaînement des polyèdres de coordination suivant le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$ .

#### VI-4.a. Liaisons hydrogène :

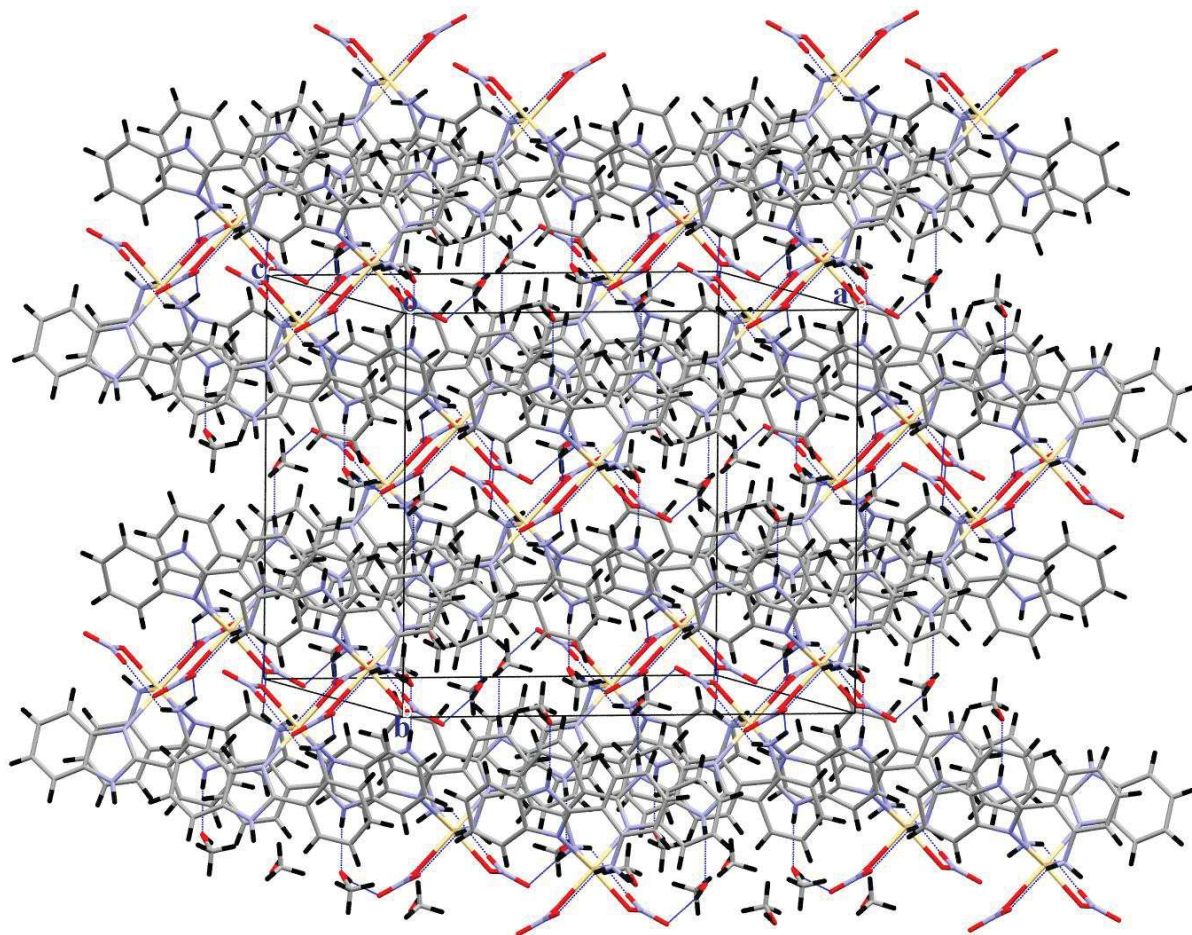
L'étude des interactions dans le complexe  $[Cd(2-ampb)_2(NO_3)_2], CH_3OH$  a mis en évidence la présence de cinq liaisons hydrogène inter et intramoléculaires dont trois sont de type N-H...O, une liaison de type O-H...O et une liaison de type C-H...N (tableau 10).

**Tableau 10** : Liaisons hydrogène dans le complexe (IV) ;  $[Cd(2-ampb)_2(NO_3)_2], CH_3OH$ .

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
N1—H1A...O1 <sup>ii</sup>	0.90	2.48	3.044 (3)	121
N1—H1B...O2	0.90	2.54	3.015 (4)	114
N3—H3...O4	0.86	2.01	2.836(3)	161
O4—H4A...O3 <sup>iii</sup>	0.82	2.07	2.880 (4)	169
C5—H5...N3	0.93	2.60	2.913(3)	100

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

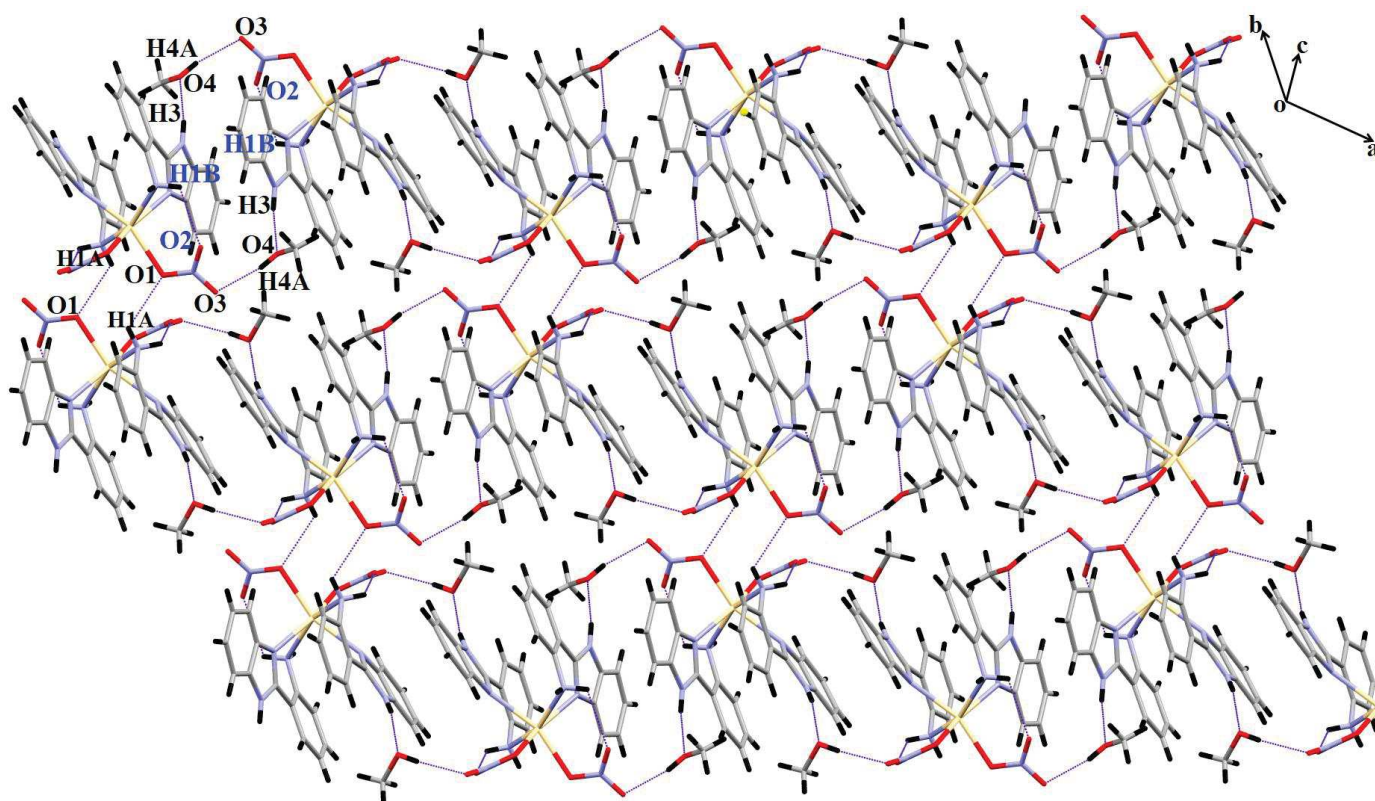
La combinaison de ces liaisons hydrogène forme un réseau tridimensionnel, ce qui assure la stabilité de l'édifice cristallin (figure 47).



*Figure 47 : Réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène.*

La jonction entre les couches monomériques et les molécules de méthanol de solvation est assurée par la combinaison des trois liaisons hydrogène  $N1-H1A...O1$ ,  $N3-H3...O4$  et  $O4-H4A...O3$  (figure 48).

On note également la présence de deux interactions intramoléculaires à savoir :  $N1-H1B...O2$  et  $C5-H5...N3$ .



**Figure 48 :** Vue en perspective, montrant la jonction entre les différentes entités via les liaisons hydrogène dans le complexe (IV) ; $[Cd(2-amp)_2(NO_3)_2], CH_3OH$ .

On observe également la présence de quatre interactions intermoléculaires de type  $\pi \dots \pi$ , dont la première interaction est mise en jeu entre le centroïde du cycle aniline (C1-C6) (Cg1) et le centroïde du cycle imidazole (N2/N3/C7-C9) (Cg3) avec une distance  $Cg1 \dots Cg3 = 3.513(2)$  Å. La deuxième interaction est formée entre le centroïde du cycle phényle (C8-C13) noté Cg2 et le centroïde Cg3 avec une distance de  $3.731(2)$  Å. Les deux autres interactions sont observées entre les centroïdes Cg1 et Cg2, avec une valeur  $Cg1 \dots Cg2$  de  $3.674(2)$  Å; et entre les deux centroïdes Cg1, avec une distance  $Cg1 \dots Cg1$  de  $3.816(2)$  Å (figure 49). Ces interactions intermoléculaires assurent la jonction entre les entités monomériques appartenant à la même couche.

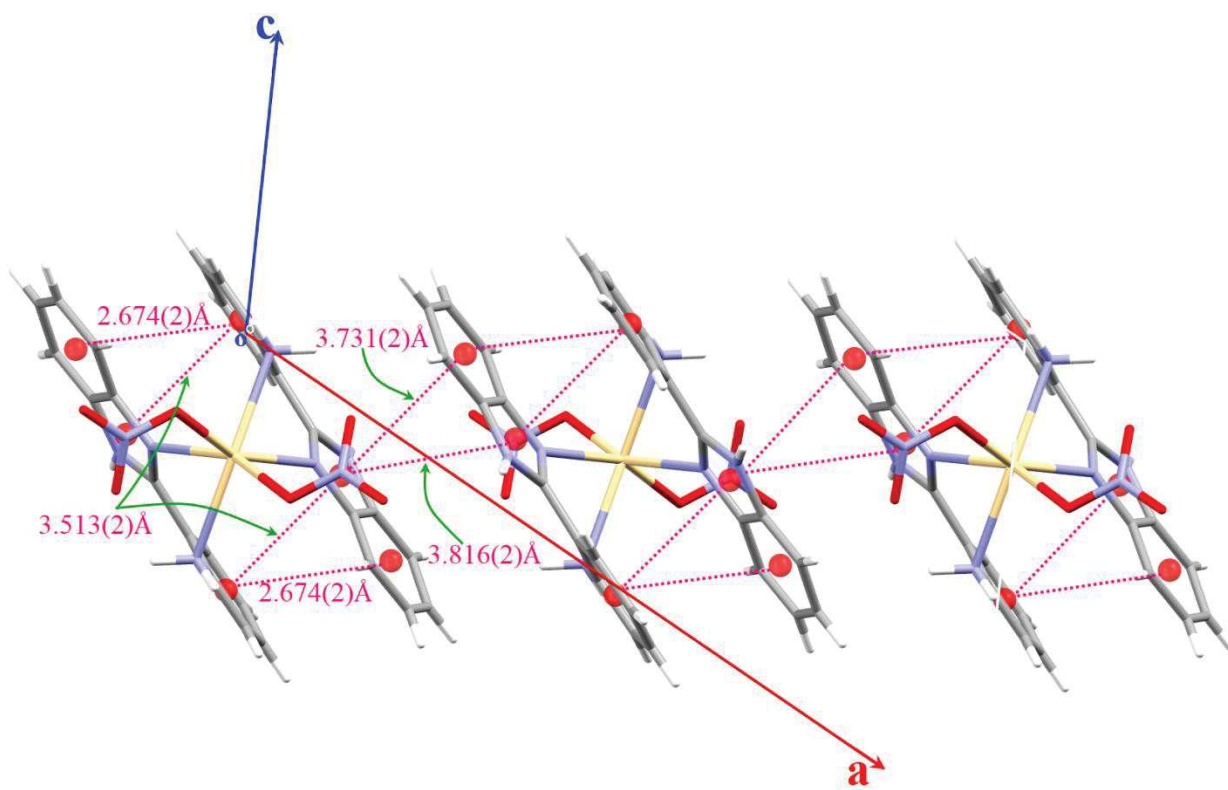
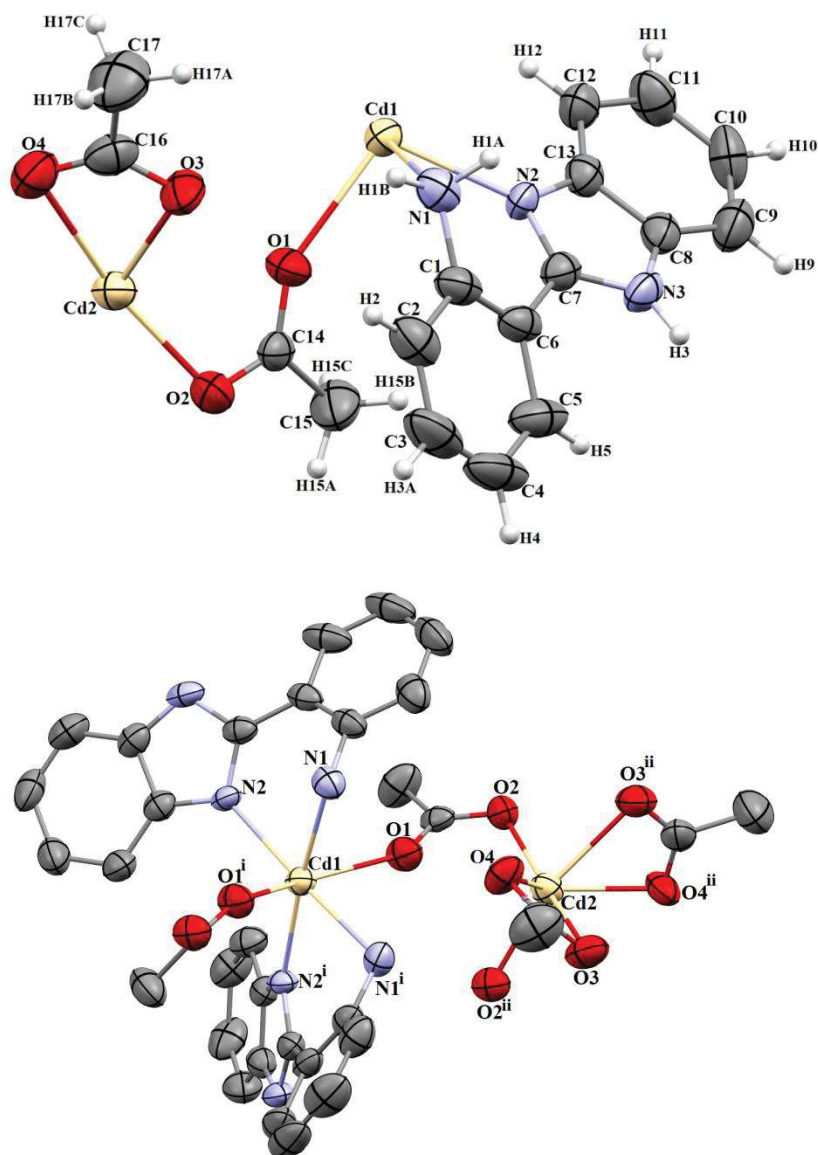


Figure 49 : Interactions intermoléculaires de type  $\pi \dots \pi$ .



**VI-5. Description de la structure du complexe (V) ; poly [di- $\mu_2$ -acetato- $k^4O:O'$ ) bis (acetato- $k^2O,O'$ ) bis (2-(2-aminophényl)-1H-benzimidazole- $k^2N,N'$ ) dicadmium(II)]:**

Le composé (V) est un complexe polynucléaire électriquement neutre de formule  $[Cd_2(C_{13}H_{11}N_3)_2(CH_3COO)_4]_n$ , dont l'unité asymétrique renferme deux moitiés d'ions cadmium (II) Cd1 et Cd2 cristallographiquement indépendants (situés sur un axe de rotation 2), un ligand 2-ampb et deux anions acétate (un anion est en mode bidentate chélate et le deuxième est bidentate pontant) (figure 50). L'atome de cadmium (II) Cd1 est chélaté par deux ligands 2-ampb alors que l'ion Cd2 (II) est chélaté par deux anions acétate (figure 50).

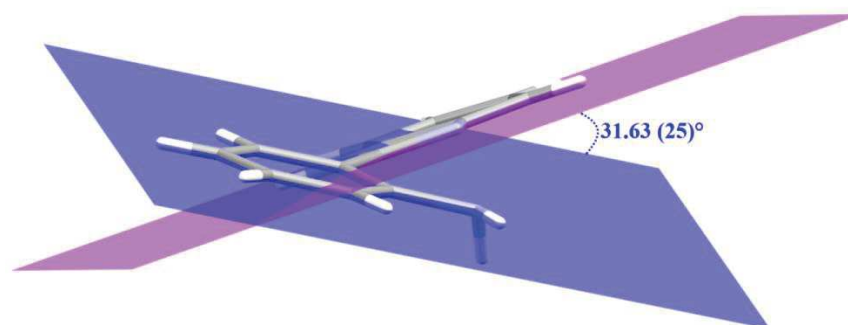


**Figure 50 :** Représentation Ortep du composé (V) ;  $[Cd_2(C_{13}H_{11}N_3)_2(CH_3COO)_4]_n$

(Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté de la figure) ;

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

La déviation du cycle aniline (N1/C1-C6) et du cycle benzimidazole (N2/N3/C7-C13) par rapport au plan moyen est respectivement de 0.0093 Å et 0.0057 Å. L'angle dièdre entre les deux plans contenant ces deux cycles égale à 31.63 (25)° (figure 51).



**Figure 51 :** Angle dièdre entre les deux cycles aniline et benzimidazole dans le ligand 2-ampb.

Les deux atomes Cd1 et Cd2 situés sur un axe de rotation 2 adoptent une géométrie octaédrique déformée. L'ion cadmium (II) noté Cd1 est entouré par quatre atomes d'azote en position équatoriale provenant de deux ligands 2-ampb ; et deux atomes d'oxygène O1 et O1<sup>i</sup> de l'anion acétate pontant en position axiale formant un octaèdre déformé CdN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>; avec des distances Cd1-N de 2.291(5) et 2.346(6) Å et une distances Cd1-O1 de 2.352(5) Å (figure 52), et des angles de liaisons qui varient entre 76.9(2)° et 174.8(2) ° . L'atome de cadmium Cd2 est coordonné par six atomes d'oxygène fournie par deux ligands acétate chélatant et deux ligands acétate pontant ; où les deux atomes O2 et O3 sont en position axiale et les quatre atomes O4, O2<sup>ii</sup>, O3<sup>ii</sup> et O4<sup>ii</sup> occupent la position équatoriale (figure 52) ; avec des angles de liaisons variant entre 53,50 (17)° et 165,52 (17)° et des distances Cd2-O comprises entre 2,241 (5) et 2,510 (6) Å. Les valeurs des longueurs et des angles de liaison dans la sphère de coordination des deux atomes de cadmium (II) sont reportées dans le tableau 11. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées dans la littérature pour les polymères à base de cadmium (II) [73-78].

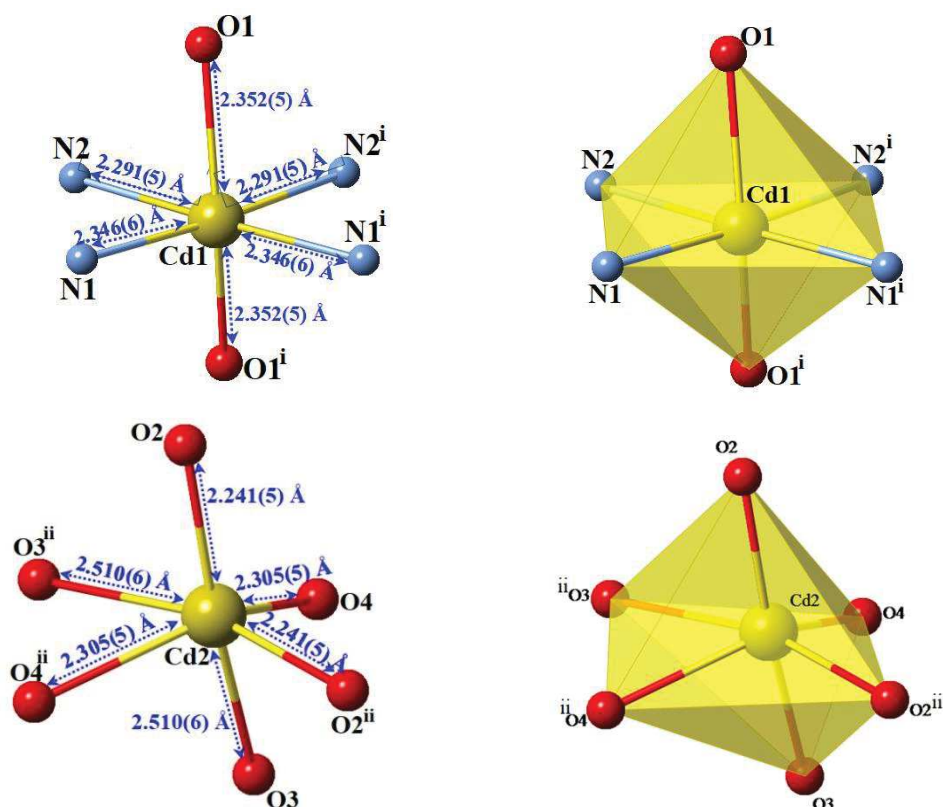


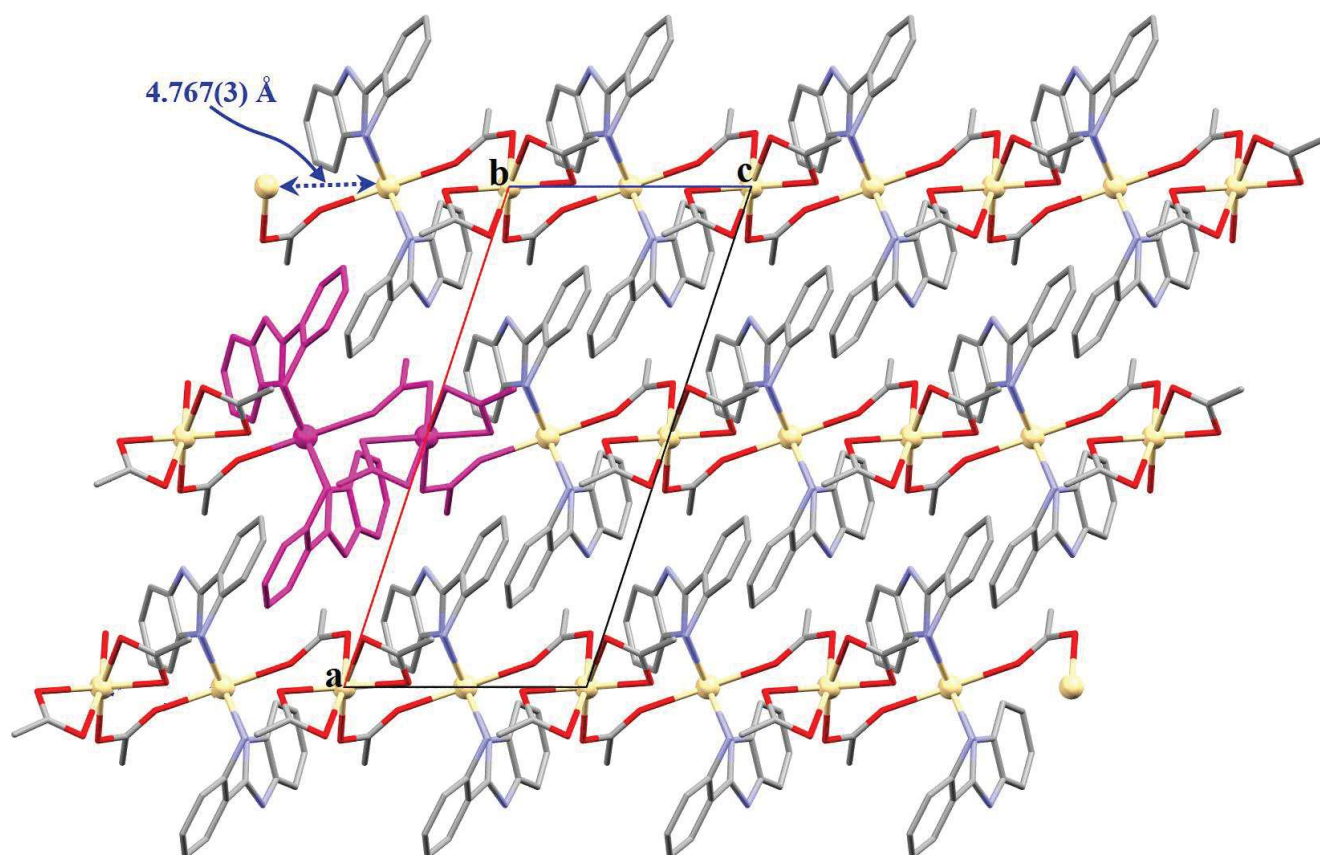
Figure 52: Sphère de coordination de deux ions métalliques Cd1 et Cd2 dans le complexe (V) ;  $[Cd_2(C_{13}H_{11}N_3)_2(CH_3COO)_4]_n$ ; codes de symétrie: (i) 1-x, y, 1-z; (ii): 1-x, y, 2-z.

Tableau 11 : Angles et longueurs de liaison du complexe (V) ;  $[Cd_2(C_{13}H_{11}N_3)_2(CH_3COO)_4]_n$ .

Distances (Å)		Angles (°)	
Cd1—O1	2.352 (5)	O1—Cd1—N1	83.5 (2)
Cd1—N1	2.346 (6)	O1—Cd1—N2	102.00 (18)
Cd1—N2	2.291 (5)	O1—Cd1—O1 <sup>i</sup>	152.32 (19)
Cd2—O2	2.241 (5)	O1—Cd1—N1 <sup>i</sup>	78.4 (2)
Cd2—O3	2.510 (6)	O1—Cd1—N2 <sup>i</sup>	94.17 (17)
Cd2—O4	2.305 (5)	N1—Cd1—N2	76.9 (2)
		N1—Cd1—N1 <sup>i</sup>	98.1 (2)
		N1—Cd1—N2 <sup>i</sup>	174.8 (2)
		N2—Cd1—N2 <sup>i</sup>	108.19 (19)
		O2—Cd2—O3	165.52 (17)
		O2—Cd2—O4	113.11 (18)
		O2—Cd2—O2 <sup>ii</sup>	99.01 (17)
		O2—Cd2—O3 <sup>ii</sup>	90.03 (17)
		O2—Cd2—O4 <sup>ii</sup>	101.79 (19)
		O3—Cd2—O4	53.50 (17)
		O3—Cd2—O3 <sup>ii</sup>	83.53 (18)
		O3—Cd2—O4 <sup>ii</sup>	84.79 (18)
		O4—Cd2—O4 <sup>ii</sup>	125.28 (19)

(i) -x+1, y, -z+1; (ii) -x+1, y, -z+2

La structure de ce complexe consiste à des chaînes polymériques unidimensionnels qui s'enfilent le long de l'axe cristallographique  $\vec{c}$ , où chaque chaîne est bâtie à partir d'un enchainement d'une unité de formule  $[\text{Cd}_2(2\text{-ampb})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ . Les atomes Cd1 et Cd2 dans ces chaînes sont liés par un pont carboxylate provenant de l'anion acétate avec la configuration bidentate pontant : *syn-syn*  $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ ; la distance entre deux atomes de cadmium adjacents est égale à 4.767(3) Å (figure 53).



**Figure 53 :** Empilement cristallin du complexe (V) ;  $[\text{Cd}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]_n$ . (Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté de la figure).

### VI-5.a. Liaisons hydrogène :

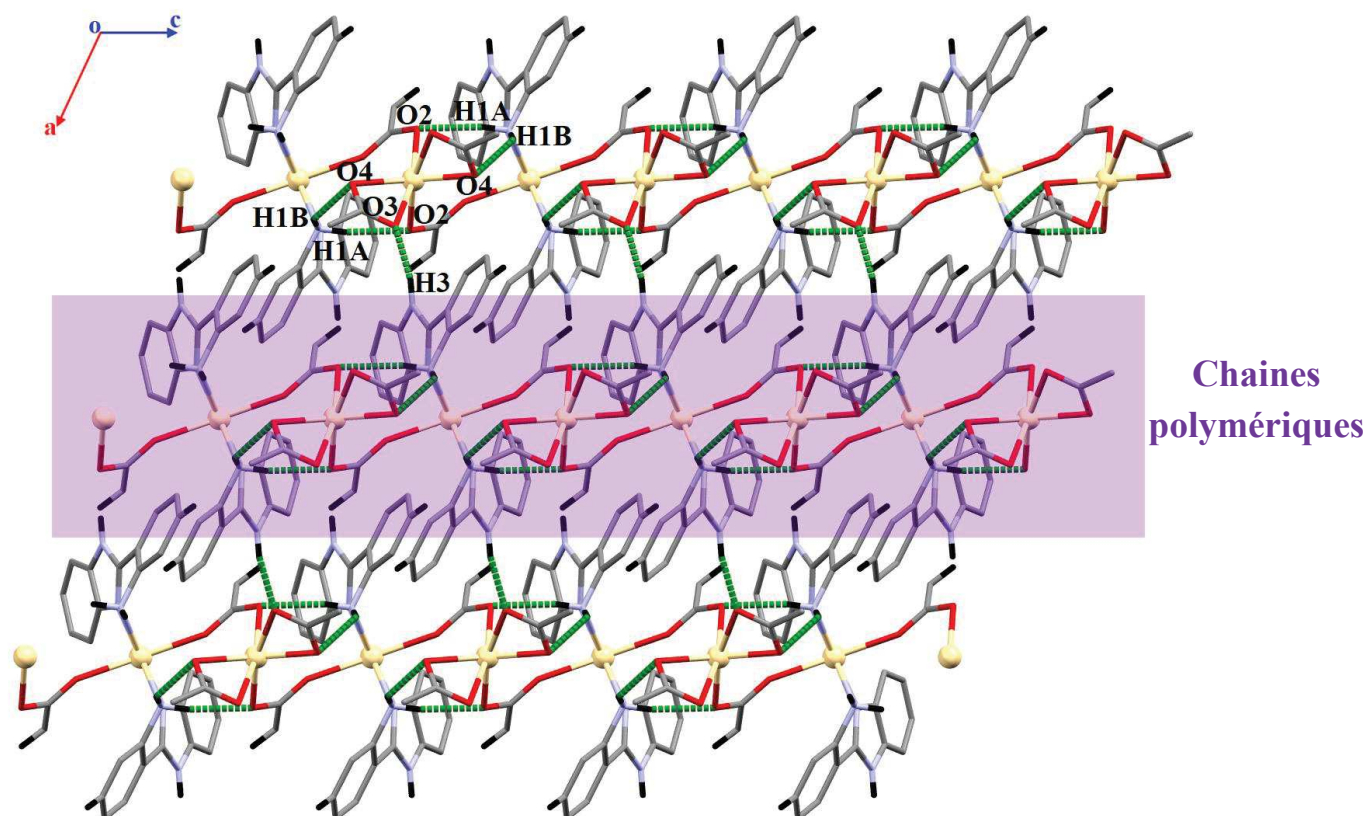
Le complexe étudié établit cinq liaisons hydrogène, dont trois sont de type N—H...O et deux de type C—H... $\pi$  (tableau 12).

**Tableau 12** : Liaisons hydrogène dans les complexe (V) ;  $[Cd_2(C_{13}H_{11}N_3)_2(CH_3COO^-)_4]_n$ .

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
N1—H1A...O2 <sup>iii</sup>	0.9000	2.1700	3.059 (8)	171.00
N1—H1B...O4 <sup>i</sup>	0.9000	2.3100	2.989 (8)	133.00
N3—H3...O3 <sup>iv</sup>	0.8600	1.8900	2.725 (8)	165.00
C3—H3A...Cg1 <sup>v</sup>	0.93	2.8500	3.740 (2)	161.00
C15—H15...Cg1 <sup>vi</sup>	0.9600	2.9100	3.561 (2)	126.00

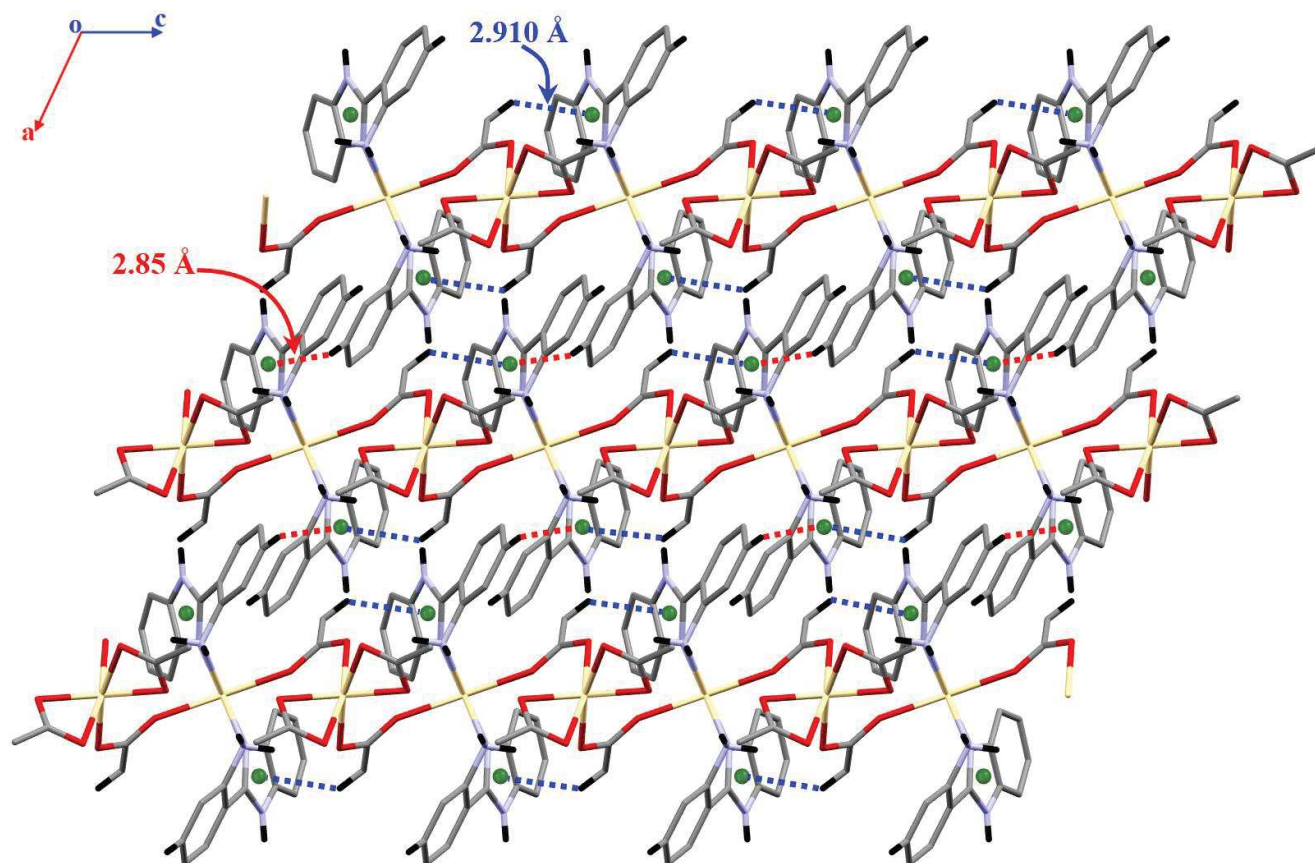
Codes de symétrie: (iii): x, y, z-1; (i): -x+1, y, -z+1; (iv): x-1/2, y+1/2, z-1; (v): -x+1/2, y-1/2, -z+1; (vi): x, y, z+1.  
Cg1 : N2/N3/C7/C8/C13.

La cohésion dans la chaîne polymérique est renforcée par les deux liaisons hydrogène N1—H1A...O2 et N1—H1B...O4 entre le groupement NH<sub>2</sub> du cycle aniline et les deux atomes d'oxygène O2 fourni par le ligand acétate pontant et l'atome d'oxygène O4 de l'anion acétate chélatant. La liaison hydrogène N3—H3...O3 établie entre l'atome d'azote N3 du cycle imidazole et l'atome d'oxygène O3 de l'anion acétate chélatant assure la jonction entre deux différentes chaînes polymériques ce qui donne naissance à un réseau bidimensionnel (figure 54).



**Figure 54 :** Réseau bidimensionnel des liaisons hydrogène de type N—H...O dans le composé (V) ;  $[Cd_2(C_{13}H_{11}N_3)_2(CH_3COO)_4]_n$  (Les autres atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté de la figure).

L'empilement cristallin est stabilisé également par la présence de deux liaisons hydrogène intermoléculaires de type C—H... $\pi$ , dont la liaison C15—H15...Cg1 est établie entre le centroïde du cycle imidazole Cg1<sup>v</sup> (N2/N3/C7/C8/C13) ( $v : -x+1/2, y-1/2, -z+1$ ) et l'atome d'hydrogène H15 de l'anion acétate pontant, avec une distance Cg1—H15 de 2.910 Å est un angle égale à 126 °. Cette interaction assure la stabilité dans la même chaîne polymérique. La bidimensionnalité dans le cristal est renforcée par la deuxième interaction de type C—H... $\pi$ , qui est observée entre le centroïde du cycle imidazole Cg1<sup>vi</sup> (N2/N3/C7/C8/C13) ( $vi : x, y, z+1$ ) et l'atome d'hydrogène H3A du cycle benzène, avec une séparation Cg1—H3A de l'ordre de 2.85 Å et un angle de 161 ° (figure 55).



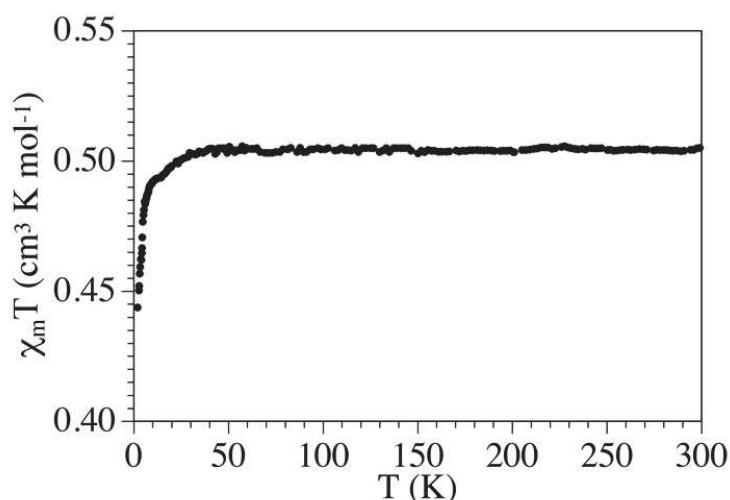
**Figure 55 :** Interactions intermoléculaires de type C-H... $\pi$  dans le complexe (V) ;  $[Cd_2(C_{13}H_{11}N_3)_2(CH_3COO)_4]_n$  (Les autres atomes d'hydrogène sont omis pour raison de clarté).

## VII- Propriétés magnétiques :

La variation de la susceptibilité magnétique ( $\chi$ ) a été mesurée dans une gamme de température de 0 – 300 K et sous un champ appliqué de 0.1 Tesla. Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit.

### VII-1- Propriétés magnétiques du complexe (I) ; $[\text{Cu}(2\text{-ampb})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2].\text{H}_2\text{O}$ :

Les mesures de susceptibilité magnétique du complexe mononucléaire (I) sont représentées sur la figure 56 sous la forme d'une courbe de  $\chi_m T$  en fonction de la température T ( $\chi_m T = f(T)$ ). A 300 K, le produit de la susceptibilité magnétique par la température  $\chi_m T$  a une valeur de  $0.505 \text{ cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$ . Lorsqu'on abaisse la température, le produit  $\chi_m T$  reste constant jusqu'à une température voisine de 30 K. En dessous de cette température le produit  $\chi_m T$  diminue pour atteindre la valeur de  $0.445 \text{ cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$ . Ces diminutions, se caractérisant par des courbures similaires, sont attribuées à de faibles interactions antiferromagnétiques entre molécules via les liaisons  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles aromatiques du ligand 2 (2-aminophényl) benzimidazole.

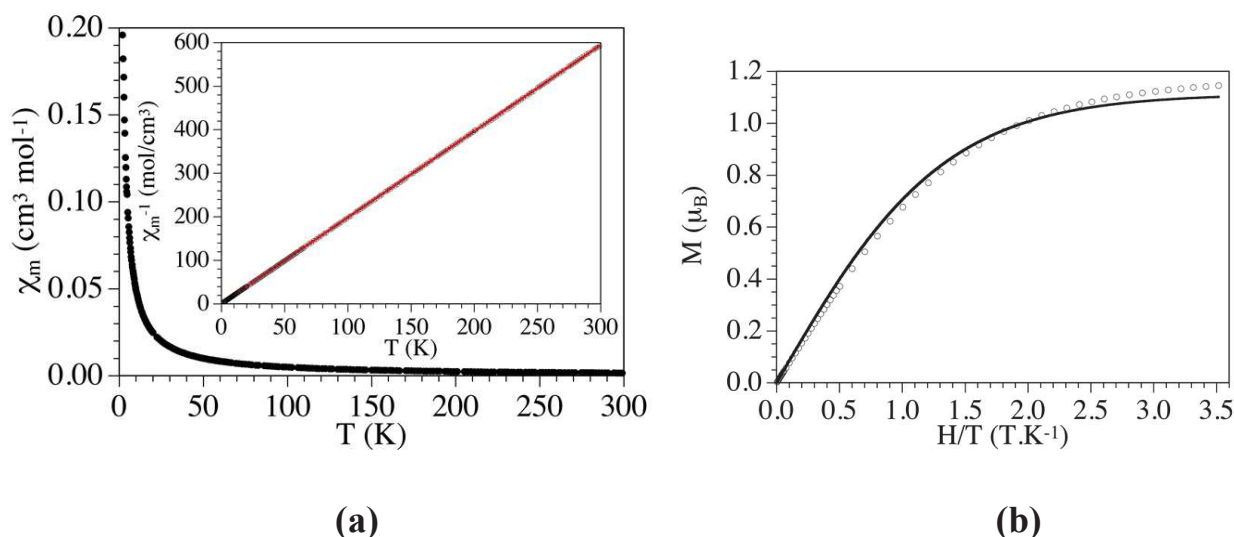


**Figure 56 :** Variation du produit de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température pour le composé (I) ;  $[\text{Cu}(2\text{-ampb})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2].\text{H}_2\text{O}$ .



La figure 57a présente la variation de la susceptibilité magnétique et son inverse en fonction de la température dans le domaine (0 – 300 K). On observe que la susceptibilité croît avec l'abaissement de la température. Elle croît de façon plus nette à partir de 50 K, avant de tendre de façon asymptotique vers l'axe des ordonnées. Ce comportement ressemble à celui d'un centre paramagnétique obéissant à la loi de Curie. L'ajustement linéaire de l'inverse de la susceptibilité conduit à une constante de Curie de  $C = 0.50488 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  et une température de Curie Weiss :  $\theta = -0.20 \text{ K}$ .

La courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique est typique d'un couplage antiferromagnétique parce qu'on n'arrive pas à saturation à 5T (figure 57b). L'aimantation à 2 K confirme qu'on a un système isolé de  $S = 1/2$  avec un  $g$  un peu plus petit ( $g = 2.226$ ) car on est à 2 K.

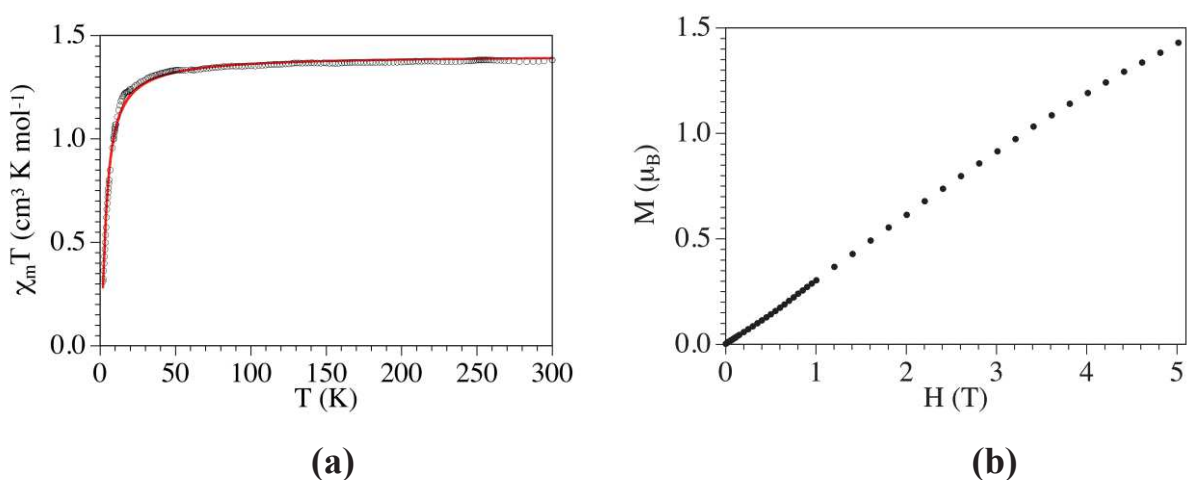


**Figure 57 :** (a) : Variation de la susceptibilité magnétique et son inverse en fonction de la température pour le composé (I) ; (b) : L'aimantation à 2 K.

## VII-2- Propriétés magnétiques du complexe (II) ; [Cu(2-ampb)(Cl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> :

La variation de la susceptibilité magnétique ( $\chi$ ) a été mesurée dans une gamme de température de 0 – 300 K et sous un champ appliqué de 0.1 Tesla. Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit.

La figure 58a présente la variation du produit de la susceptibilité magnétique par la température  $\chi_m T$  en fonction de la température T. A température ambiante,  $\chi_m T$  a une valeur de  $1.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Lorsque la température diminue, le produit  $\chi_m T$  reste constant jusqu'à une température voisine de 40 K. En dessous de cette température, le produit  $\chi_m T$  diminue pour atteindre une valeur de  $0.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Le profil de cette courbe indique l'existence de faible interaction antiferromagnétique entre atomes de cuivre (II) le long des chaînes et entre molécules pour le dimère. L'aimantation à 2 K confirme la présence d'un couplage antiferromagnétique car il est linéaire et il n'arrive pas à saturation même à 5 T (Figure 58b).



**Figure 58 :** (a) : Variation du produit de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température pour le complexe (II) ; (b) : L'aimantation à 2 K.

### VII-3- Propriétés magnétiques du complexe (III); $[[\text{Cu}(2\text{-ampb})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}, 2\text{Cl}^-]$ .

$\text{H}_2\text{O}$  :

La variation de la susceptibilité magnétique ( $\chi$ ) a été mesurée dans une gamme de température de 0 – 300 K et sous un champ appliqué de 0.1 Tesla. Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit.

Les mesures de susceptibilité magnétique du complexe (III) sont représentées sur la figure 59a sous la forme d'une courbe de  $\chi_m T$  en fonction de la température T ( $\chi_m T = f(T)$ ). A température ambiante,  $\chi_m T$  a une valeur de  $0.440 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . En abaissant la température, le produit  $\chi_m T$  reste constant jusqu'à une température voisine de 20 K. En dessous de cette température le produit  $\chi_m T$  diminue pour atteindre la valeur de  $0.360 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ceci nous permet de conclure qu'aucune interaction magnétique n'existe dans entre le centre métalliques. Ce comportement est attendu puisque nous avons des monomères isolés et que la distance minimal entre deux centre métalliques voisins est relativement longue ( $\text{Cu} \dots \text{Cu} = 8.28 \text{ \AA}$ ). La courbe de variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température montre que  $\chi$  croît avec l'abaissement de la température (figure 59b). Elle croît de façon plus nette à partir de 50 K, avant de tendre de façon asymptotique vers l'axe des ordonnées. Ce comportement ressemble à celui d'un centre paramagnétique obéissant à la loi de Curie, donc le composé (III) présente un comportement paramagnétique typique pour un Cu(II) isolé avec  $S = 1/2$ .

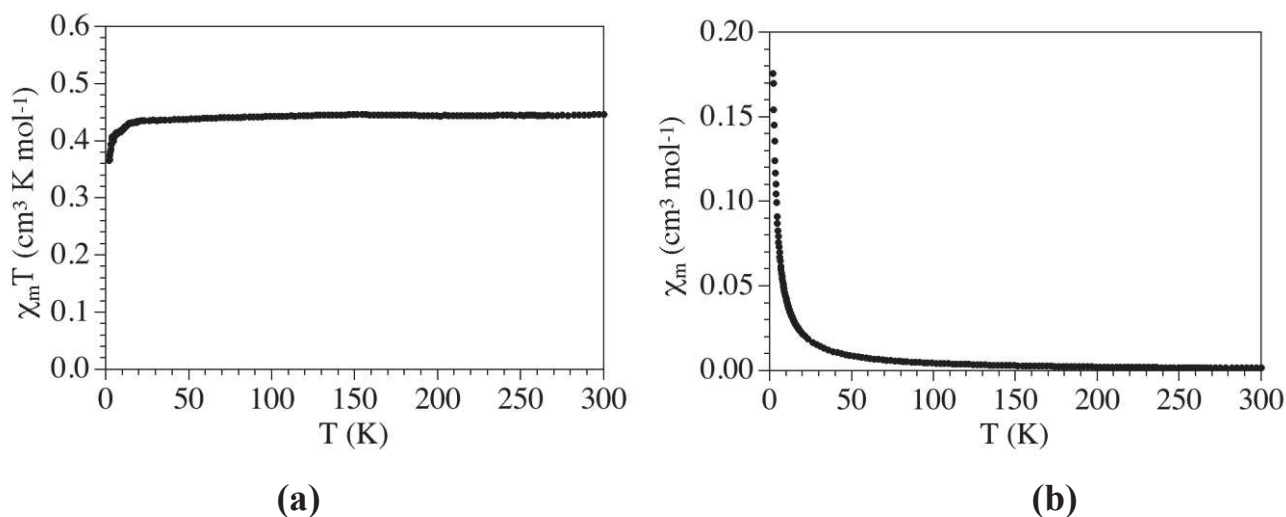


Figure 59 : (a) : Variation du produit de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température pour le complexe (III) ;  $[[\text{Cu}(2\text{-ampb})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}, 2\text{Cl}^-]$ .  $\text{H}_2\text{O}$ , (b) : Variation de la susceptibilité magnétique fonction de la température.

## VIII- Conclusion:

Nous avons étudié dans ce chapitre cinq nouveaux complexes de coordination à base de cuivre(II) et de cadmium(II) avec le ligand 2-ampb.

Le premier complexe est un monomère: le (2(2-aminophenyl)benzimidazole- $\kappa^2$ N,N')-diaqua-(dinitrato- $\kappa$ O) copper(II) monohydrate, l'atome de cuivre(II) adopte une géométrie octaédrique déformée due à l'effet Jahn-Teller. Ces octaèdres s'enchainent en zigzag parallèlement au plan  $(\vec{a}, \vec{c})$ . La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de type O-H...O, N-H...O et C-H...O et une interaction intermoléculaire de type  $\pi$ - $\pi$  stacking. L'étude des propriétés magnétiques a montré que le composé **(I)** présente de faibles interactions antiferromagnétiques entre molécules via les liaisons  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles aromatiques du ligand 2 (2-aminophényl) benzimidazole.

Le deuxième composé est dinucléaire, le di- $\mu$ -chloridobis[(2(2-aminophenyl)benzimidazole-N,N')chloridocopper(II)], où les deux atomes de cuivre(II) sont liés par un double pont chlorure. L'ion cuivrique est pentacoordiné formant une géométrie bipyramidale à base triangulaire, avec un indice de trigonalité de 0.75. L'empilement cristallin est renforcé par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type N-H...Cl, N-H... $\pi$  et C-H...Cl et une interaction intermoléculaire de type  $\pi$ - $\pi$ . Les études magnétiques ont montré que le composé **(II)** présente des interactions antiferromagnétiques entre atomes de cuivre (II) le long des chaînes et entre molécules pour le dimère.

Le troisième complexe est monomérique, le diaqua-bis[(2(2-aminophenyl)benzimidazole-N,N')] copper(II) dichloride monohydrate. Dans ce dernier, l'atome de cuivre(II) est hexacoordiné via deux ligands 2-ampb et deux molécules d'eau formant un octaèdre très étiré. La projection selon le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  montre que ces octaèdre sont isolés et se déploient par paire le long de l'axe  $\vec{a}$ . La cohésion des chaînes de monomères dans l'empilement cristallin est assurée par treize liaisons hydrogène intermoléculaires. L'examen des propriétés magnétiques de ce composé a révélé qu'il est paramagnétique car les monomères de cuivre (II) sont isolés.

Le quatrième complexe est un monomère à base de cadmium(II), le bis[(2-(2-aminophenyl)benzimidazole-N,N')-(dinitrato- $\kappa$ O) cadmium(II) methanol solvate. Il comprend une molécule de méthanol de solvation et un ion cadmium(II) chélaté par deux molécules de 2-ampb, et coordiné par deux anions nitrate, ce qui donne lieu à une géométrie octaédrique distordue. La stabilité de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires de type N-H...O, O-H...O et C-H...N et de quatre interactions intermoléculaires de type  $\pi$ ... $\pi$ .

Le cinquième complexe est polymérique, le poly [di- $\mu_2$ -acetato- $k^4$ O:O') bis (acetato- $k^2$ O,O') bis (2-(2-aminophenyl)-1H-benzimidazole- $k^2$ N,N') dicadmium(II)]. Ce composé comprend deux ions cadmium (II) Cd1 et Cd2 cristallographiquement indépendants liés entre eux par un pont carboxylate provenant de l'anion acétate, ce qui donne naissance à des chaînes polymériques unidimensionnels. Les deux atomes Cd1 et Cd2 adoptent une géométrie octaédrique déformée, où l'atome Cd1 est environné par deux ligands 2-ampb et deux anions acétate pontant, alors que l'ion Cd2(II) est entouré de deux anions acétate chélatant et deux acétate pontant. La jonction entre les chaînes polymériques et la bidimensionnalité de l'édifice cristallin est assurée par cinq liaisons hydrogène de type N—H...O et C—H... $\pi$ .

## Références:

- [1]: F. Fache, E. Schulz, M. L. Tommasino, M. Lemaire. *Chem. Rev.*, **100**, 2159-2231, (2000).
- [2]: M.C. Rodriguez-Argüelles, S. Mosquera-Vazquez, J. Sanmartin- Matalobos, A. M. Garcia-Deibe, C. Pelizzi, F. Zani. *Polyhedron.*, **29**, 864-866, (2010).
- [3]: J. Dietrich, V. Gokhale, X. Wanga, L. Hurley, G. Flynn. *Bioorganic & Medicinal Chemistry.*, **18**, 292-304, (2010).
- [4]: S.H. Ahn, M.K. Chun, E. Kim, J.H. Jeong, S. Nayab, H. Lee. *Polyhedron.*, **127**, 51-58, (2017).
- [5]: S.M. Emam. *Journal of Molecular Structure.*, **1134**, 444-457, (2017).
- [6]: F.A. Mautner, R.C. Fischer, L.G. Rashmawi, F.R. Louka, S.S. Massoud. *Polyhedron.*, **124**, 237-242, (2017).
- [7]: H.Q. Huang, X.Y. Cheng, T. Zhang, R.B. Huang. *Inorganic Chemistry Communications.*, **68**, 21-28, (2016).
- [8]: M. Shahbazi, F. Mehrzad, M. Mirzaei, H.E. Hosseini, J.T. Mague, M. Ardalani, M. Shamsipur. *Inorganica Chimica Acta.*, **458**, 84-96, (2017).
- [9]: D. A. House, W. T. Robinson. *Inorg. Chim. Acta.*, **141**, 211-220, (1988).
- [10]: P. Henry, A. Ludi. *Adv. Inorg. Chem.*, **35**, 117-125, (1990).
- [11]: H. Wen, S. E. Miller, D. A. House, V. McKee, W. T. Robinson. *Inorg. Chim. Acta.*, **77**, 193, (1992).
- [12]: T. W. Hambley, G. A. Lawrance, M. Maeder, K. J. Molloy, M. Rossignoli. *Aust. J. Chem.*, **47**, 829-836, (1994).
- [13]: B. de Bruin, M. J. Boerakker, J. J. J. M. Donners, B. E. C. Christiaans, P. P. J. Schlebos, R. De Gelder, J. M. M. Smits, A. L. Spek, A. W. Gal. *Angew. Chem. Ed. Engl.*, **36**, 2064-2067, (1997).
- [14]: T. Itoh, H. Hisada, Y. Usui, Y. Fujii. *Inorg. Chim. Acta.*, **283**, 51-60, (1998).
- [15]: R. M. Kirchner, C. Mealli, M. Bailey, N. Howe, L. P. Torre, L. J. Wilson, L. C. Andrews, N. J. Rose, E. C. Lingafelter. *Coord. Chem. Rev.*, **77**, 89, (1987).
- [16]: E. C. Constable, P. J. Steel. *Coord. Chem. Rev.*, **93**, 205-209, (1989).
- [17]: P. J. Steel. *Coord. Chem. Rev.*, **106**, 227-232, (1990).
- [18]: B. Catsikis, M. L. Good. *Inorg. Chem.*, **8**, 1090-1095, (1969).
- [19]: S. Roh, J. W. Bruno. *Inorg. Chem.*, **25**, 3105-3106, (1986).
- [20]: O. Renn, H. Ruegger, L. M. Venanzi, J. Gallus, V. Gramlich, A. Martelletti. *Inorg. Chim. Acta.*, **240**, 575-580, (1995).

- [21] : V. K. Kukushkin, I. V. Llichev, G. Wagner, M. D. Revenco, V. H. Kravtsov, K. Suwinska. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1315-1319, (2000).
- [22]: G. A. van Albada, M. T. Lakin, N. Veldman, A. L. Spek, J. Reedijk. *Inorg. Chem.*, **34**, 4910-4917, (1995).
- [23]: N.S. Pawar, D.S. Dalal, S.R. Shimpi, P.P. Mahulikar. *Eur. J. Pharm. Sci.*, **21**. 115-119, (2004).
- [24]: J. Valdez, R. Cedillo, A. Hernández-Campos, L. Yopez, F. Hernández-Luis, G. Navarrete-Vázquez, A. Tapia, R. Cortés, M. Hernández, R. Castillo. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **12**, 2221-2224, (2002).
- [25]: G. Ayhan-Kilcigil, N. Altanlar. *Turk. J. Chem.*, **30**, 223-228, (2006).
- [26]: F.Z.C. Fellah, J.P. Costes, C. Duhayon, J.C. Daran, J.P. Tuchagues. *Polyhedron.*, **29**, 2111, (2010).
- [27]: J.D. Crane, E. Sinn, B. Tann. *Polyhedron.*, **18**, 1527, (1999).
- [28]: Y. Xi, M. Jiang, J. Li, C. Wang, J.F. Yan, F.X. Zhang. *Acta Chim. Sin.*, **64**, 1183, (2006).
- [29]: M.Y. Duan, J. Li, Y. Xi, X.F. Lü, J.Z. Liu, G. Mele, F.X. Zhang. *J. Coord. Chem.*, **63**, 90 (2010).
- [30]: H. Chang, M. Fu, X.J. Zhao, E.C. Yang. *J. Coord. Chem.*, **63**, 3551, (2010).
- [31]: Y.P. Tong, S.L. Zheng, X.M. Chen. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3734, (2005).
- [32]: K. Otaki, J. Inoue, Z. Yamazaki, M. Itaya, Y. Takai, M. Yasue, D. Mizuno. *Y. Zasshi. Chem Abstr.*, **85**, 926 (1966).
- [33]: M. O. Kolosova, N. N. Ozeretskoyanskaya, O. Gein. *Med Parazitol Parazit Bolez.*, **39**, 528 (1971).
- [34]: A. Shinohara, S. Kusano, S. Matsui, N. Muramatsu, S. Kawada. *Japan Kokai, ChemAbstr.*, **29**, 934 (1978).
- [35]: Y. Kim, S. K. Kang. *Acta Cryst.*, **E71**, 1058–1060, (2015).
- [36]: Y. Kim, S. K. Kang. *Acta Cryst.*, **E71**, m85–m86, (2015).
- [37]: I. Nawrot, K. Czerwińska, B. Machura, R. Kruszynski. *Journal of Luminescence.*, **181**, 103-113, (2017).
- [38]: N. E. Eltayeb, S. G. Teoh, S. Chantrapromma, H-K. Fun. *Acta Cryst.*, **E67**, m1062–m1063, (2011).
- [39]: I. Booyesen, T. I. A. Gerber, P. Mayer. *Journal of Coordination Chemistry.*, **61**, 1525-1531, (2008).

- [40]: B. Machura , M. Wolff, I. Gryca, A. Palion, K. Michalik. *Polyhedron.*, **30**, 2275–2285, (2011).
- [41]: A. Esparza-Ruiz, A. Peña-Hueso, E. Mijangos, G. Osorio-Monreal, H. Nöth, A. Flores-Parra, R. Contreras, N. Barba-Behrens. *Polyhedron.*, **30**, 2090–2098, (2011).
- [42]: A. Kumar , A. Kumar, R. K. Gupta, R. P. Paitandi, K. B. Singh, S. K. Trigun, M. S. Hundal, D. S. Pandey. *Journal of Organometallic Chemistry.*, **801**, 68-79, (2016).
- [43]: J. G. Małecki. *Struct Chem.*, **23**, 461–472, (2012).
- [44] : D. J. Goebbert, E. Garand, T. Wende, R. Bergmann, G. Meijer, K. R. Asmis, D. M. Neumark. *J. Phys. Chem. A.*, **113**, 7584–7592, (2009).
- [45]: R. Urlaub, U. Posset, R. Thull. *J. Non-Cryst. Solids.*, **265**, 276–284, (2000).
- [46]: P.K. Bhaumik, S. Roy, K. Harms, S. Chattopadhyay. *Polyhedron.*, **81**, 168–179, (2014).
- [47]: H.F. Qian, Y. Dai, J. Geng , L. Wang, C. Wang, W. Huang. *Polyhedron.*, **67**, 314–320, (2014).
- [48]: H. Yang, X.M. Sun, X.M. Ren. *Polyhedron.*, **83**, 24–29, (2014).
- [49]: Bruker (2006). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [50]: L.J. Farrugia. *J. Appl. Cryst.*, **45**, 849–854, (2012).
- [51]: A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi. *J. Appl. Cryst.* **26**, 343-350, (1993).
- [52]: G.M. Sheldrick. *Acta Cryst.*, **A64**, 112–122, (2008).
- [53]: L.J. Farrugia. *J. Appl. Cryst.*, **45**, 849–854, (2012).
- [54]: L. Habala, A. Roller, M. Matuška, J. Valentová, A. Rompel, F. Devínsky. *Inorganica Chimica Acta.*, **421**, 423–426, (2014).
- [55]: C. Adhikary, D. Mal, R. Sen, A. Bhattacharjee, Philipp Gülich, S. Chaudhuri, S. Koner. *Polyhedron.*, **26**, 1658–1662, (2007).
- [56]: N. Okabe, N. Oya. *Acta Cryst.*, **C56**, 305-307, (2000).
- [57]: Y.H. Luo, B.W. Sun. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.*, **126**, 81–85, (2014).
- [58]: Y. Wu, W.Z. Wang, R.H. Ismayilov, G.H. Leec, S.M. Peng. *Acta Cryst.*, **C70**, 285–288, (2014).
- [59]: H. A. Jahn , E. Teller. *Proc. Roy. Soc .*, **A161**, 220-235, (1937).
- [60]: K. Brandenburg. DIAMOND. Version 3.2i. (2012). *Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.*
- [61]: A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J.V. Rijn, G.C. Verschoor. *J. Chem. Soc. Dalton trans.*, 1349-1356, (1984).



- [62]: W. Huang, D. Hu, S. Gou, H. Qian, H.K. Fun, S.S.S. Raj, Q. Meng. *Journal of Molecular Structure.*, **649**, 269–278, (2003).
- [63]: W.A. Alves, R.H. de Almeida Santos, A. Paduan-Filho, C.C. Becerra , A.C. Borin , A.M. Da Costa Ferreira. *Inorganica Chimica Acta.*, **357**, 2269–2278, (2004).
- [64]: D.C. Sauer, H. Wadepohl. *Polyhedron.*, **81**, 180–187, (2014).
- [65]: G.A. van Albada, M.G. van der Horst, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk. *Inorganica Chimica Acta.*, **367**, 15–20, (2011).
- [66]: L. Zhang, F. Liu, S. Yuan, X. Wang, D. Sun. *Acta Cryst.*, **C68**, m97–m99, (2012).
- [67]: P.I.M. van der List, S.J.L. Oldenbroek, E.N. Lugthart, G.A. van Albada, P.Gamez, J.G. Haasnoot, S.J. Teat, O. Roubeau , I. Mutikainen, J. Reedijk. *Inorganica Chimica Acta.*, **370**, 164–169, (2011).
- [68]: D.M. de Faria, M.I. Yoshida, C.B. Pinheiro, K.J. Guedes, K. Krambrock, R. Diniz, L.F.C. de Oliveira, F.C. Machado. *Polyhedron.*, **26**, 4525–4532, (2007).
- [69]: K. Lapanje, I. Leban, N. Lah. *Acta Cryst.*, **E68**, m599, (2012) .
- [70]: I. Nawrot , B. Machura, R. Kruszynski. *Journal of Luminescence.*, **156**, 240–254, (2014).
- [71]: M. Montazerzohori, S.A. Musavi, A. Masoudiasl, A. Naghiha, M. Dusek, M. Kucerakova. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.*, **137**, 389–396, (2015).
- [72]: A. Solanki, M.H. Sadhu, S.B. Kumar, P. Mitra. *Journal of Molecular Structure.*, **1076**, 475–482, (2014).
- [73]: D. K. Geiger, D. E. Parsons, B. A. Pagano. *Acta Cryst.*, **E72**, 1718-1723, (2016).
- [74]: H. -T. Wang, L. Zhou. *Acta Cryst.*, **C71**, 549-553, (2015).
- [75]: L. Meng, M.- L. Zhub, L.-P. Lua. *Acta Cryst.*, **C74**, 166-170, (2018).
- [76]: N. -N. Ji, Z. -Q. Shia, H. -L. Hub. *Acta Cryst.*, **C74**, 218-223, (2018).
- [77]: R. Ding, P. Yan, G. Hou, P. Chen, Y. Wang, G. Li. *Synthetic Metals.*, **162**, 1894-1897, (2012).
- [78]: J. M. Seco, A. R. Diéguez, D. Padro, J. A. García, J. M. Ugalde, E. S. Sebastian, J. Cepeda. *Inorg. Chem.*, **56**, 3149-3152, (2017)..

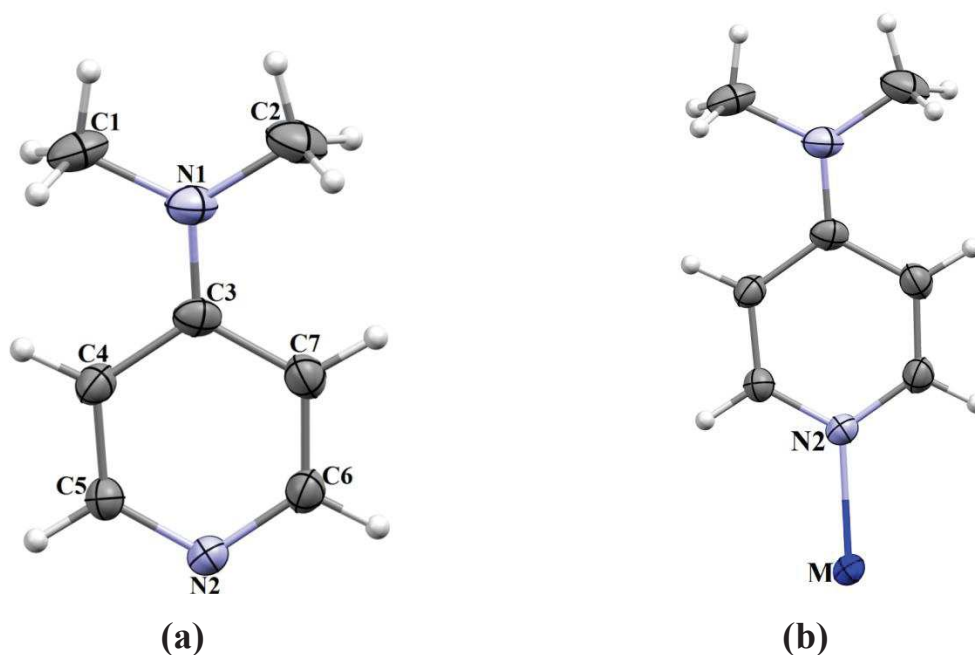
# Chapitre III

*Synthèse et étude structurale de trois nouveaux complexes à base de 4-(Diméthylamino) pyridine.*

## I- Introduction :

Le deuxième ligand hétérocyclique azoté que nous allons utiliser dans ce chapitre est un dérivé de la pyridine : le 4-(Diméthylamino) pyridine (**DMAP**) (figure 1a). Ce dernier, en raison de sa haute basicité ( $pK_b = 4.29$ ) [1], a une utilisation considérable comme catalyseur pour l'acylation d'alcools, des amines, des énolates et d'une variété de fonctionnalités organiques [2]. Récemment, le 4-(Diméthylamino) pyridine a été impliqué dans la formation de  $ZnS_6(4-dmap)_2$ [3] et  $(CH_3)_2M(4-dmap)$  ( $M : Zn, Cd$ ) [4], en tant que précurseurs MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition) pour des couches épitaxiales dans les semi-conducteurs ; et de  $cis-[Cp_2Fe_2(CO)_3(\mu Ge^tBu.DMAP)]CF_3SO_3$ [5], démontrant le premier complexe dinucléaire de type germylene-bridged.

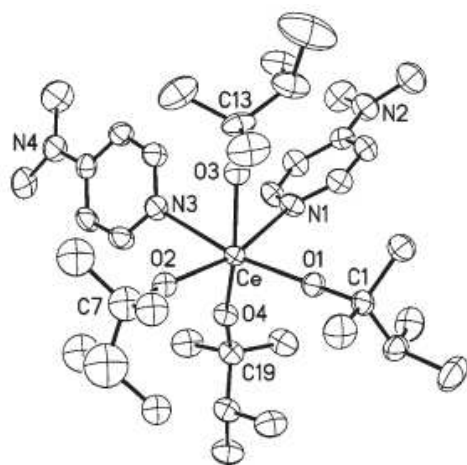
Une recherche bibliographique approfondie a montré la présence de nombreux complexes de coordination portant le 4-(diméthylamino) pyridine en raison de leurs intérêts dans des différents domaines, et que, dans tous ces complexes le DMAP possède un seul mode de coordination via l'atome d'azote N2 du cycle pyridine qui est le monodentate pontant (syn,  $\eta^1:\mu^1$ ) (figure 1b).



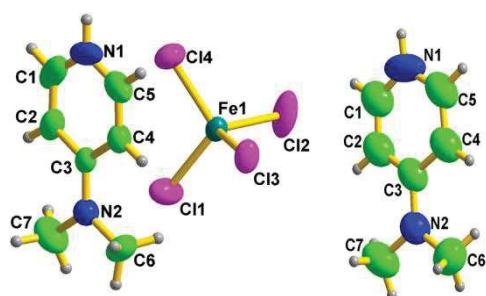
**Figure 1 :** (a): Structure du ligand 4-(Diméthylamino) pyridine (DMAP) ;  
(b) : Mode de coordination; monodentate pontant (syn,  $\eta^1:\mu^1$ ) ; ( $M$  : métal (Cu, Ni, Cd, Co...))

Parmi les complexes cités dans la littérature :

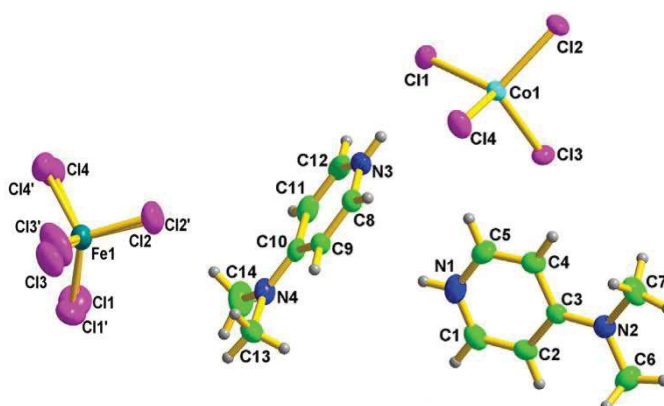
- $[Ce(OCMe_2-i-Pr)_4]_2(DMAP)_2$  [6], élaboré par Seigi Suh et ses collaborateurs ; et  $(DMAP)^+(FeCl_4)^-$  et  $[(DMAP)^+]_2(CoCl_4)^{2-}$  [7], par Hui-Ting Wang et ses collaborateurs (figure 2).



**Figure 2a:**  $[Ce(OCMe_2-i-Pr)_4]_2(DMAP)_2$ .

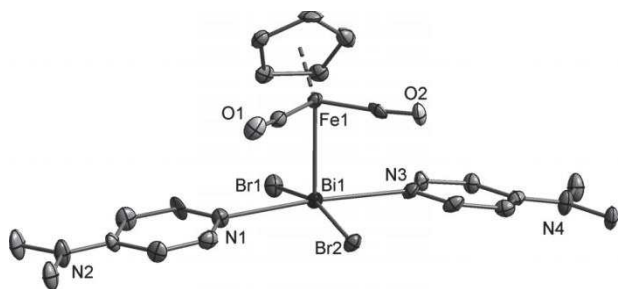


**Figure 2b:**  $(DMAP)^+(FeCl_4)^-$ .

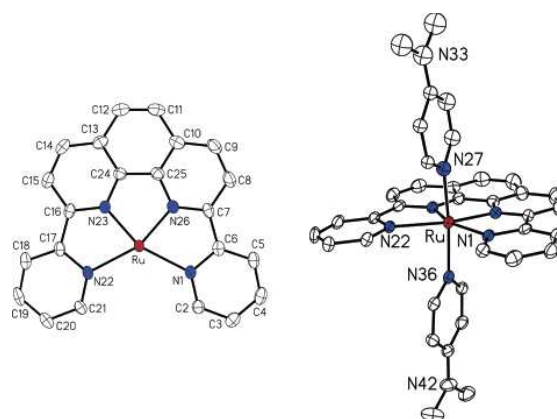


**Figure 2c:**  $[(DMAP)^+]_2(CoCl_4)^{2-}$ .

- $[\{Cp(CO)_2Fe\}BiBr_2(DMAP)_2]$  [8], présenté par Katarzyna Wójcik et ses collaborateurs ; et  $[Ru(2)(4-NMe_2py)_2](PF_6)_2 \cdot (C_3H_6O)$  [9] élaboré par Ruifa Zong et ses collaborateurs (figure 3).

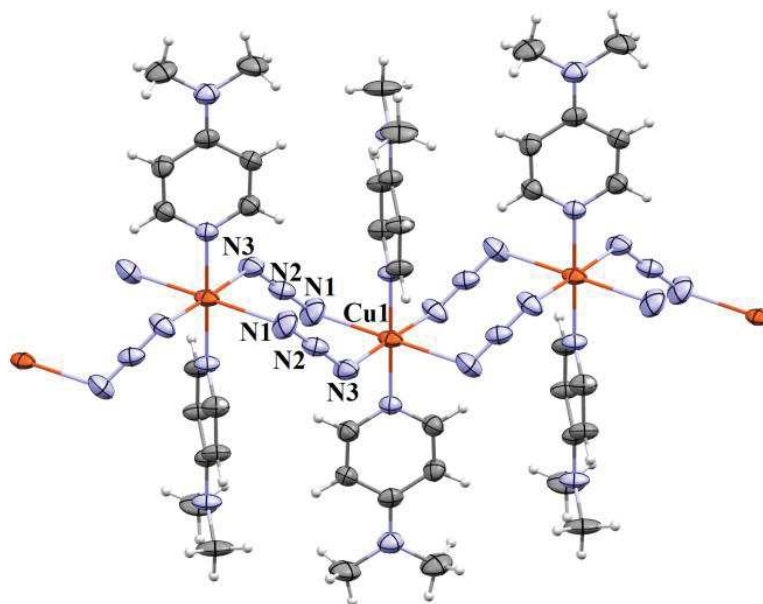


**Figure 3a:**  $[\{Cp(CO)_2Fe\}BiBr_2(DMAP)_2]$ .

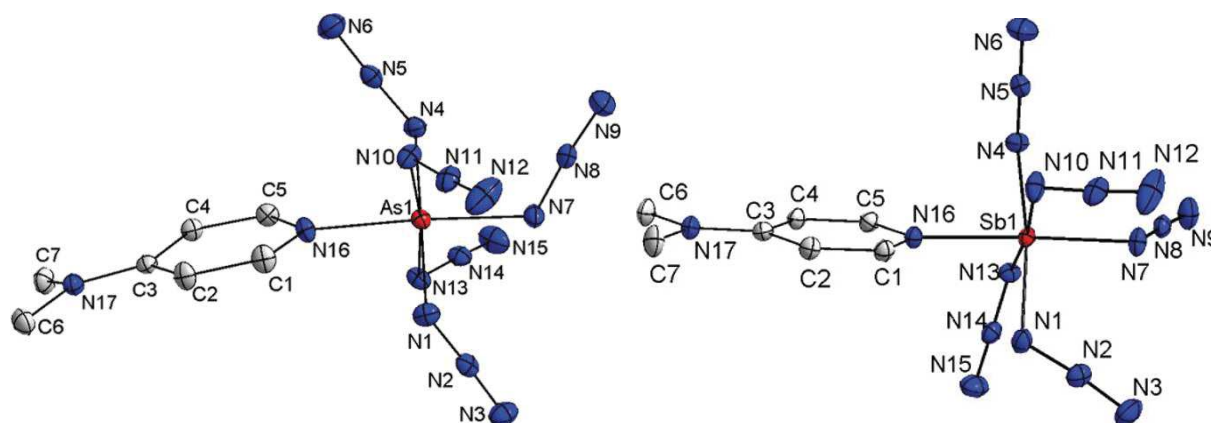


**Figure 3b:**  $[Ru(2)(4-NMe_2py)_2](PF_6)_2 \cdot (C_3H_6O)$ .

Dans le but d'obtenir des systèmes de dimensions plus variées ou des réseaux supramoléculaires qui engendreraient des interactions plus fortes, les chercheurs ont envisagé l'introduction en plus du ligand 4-(diméthylamino) pyridine, un co-ligand pontant, tel que l'azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ ) [10,11], le sodium dicyanamide ( $\text{NaN}(\text{CN})_2$ ) [12], le thiocyanate de potassium ( $\text{KSCN}$ ) [13], le thiocyanate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) [14,15], la cyanure d'argent et de potassium [15],....etc (figure 4).



**Figure 4a:**  $[\text{Cu}(\text{DMAP})_2(\text{N}_3)_2]_n$  [10].



**Figure 4b:**  $\text{DMAP-As}(\text{N}_3)_5$  et  $\text{DMAP-Sb}(\text{N}_3)_5$  [11].

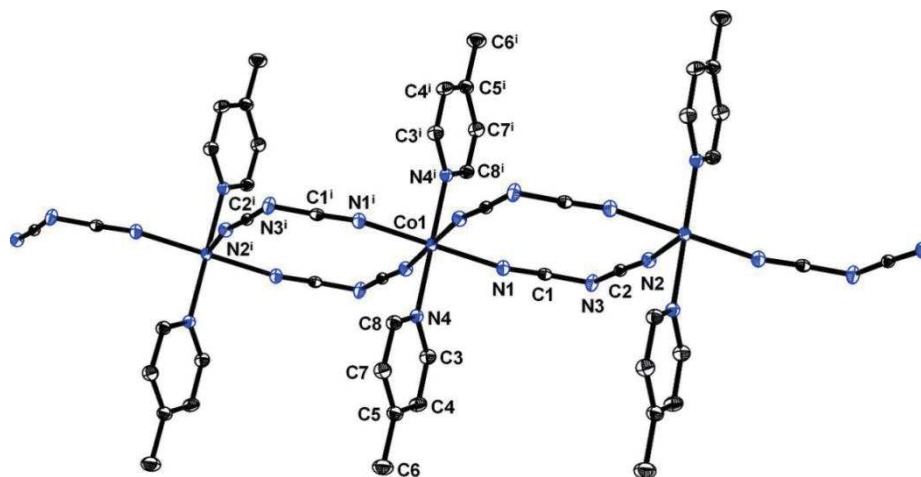


Figure 4c:  $[Co(C_2N_3)_2-(C_6H_7N)_2]_n$  [12].

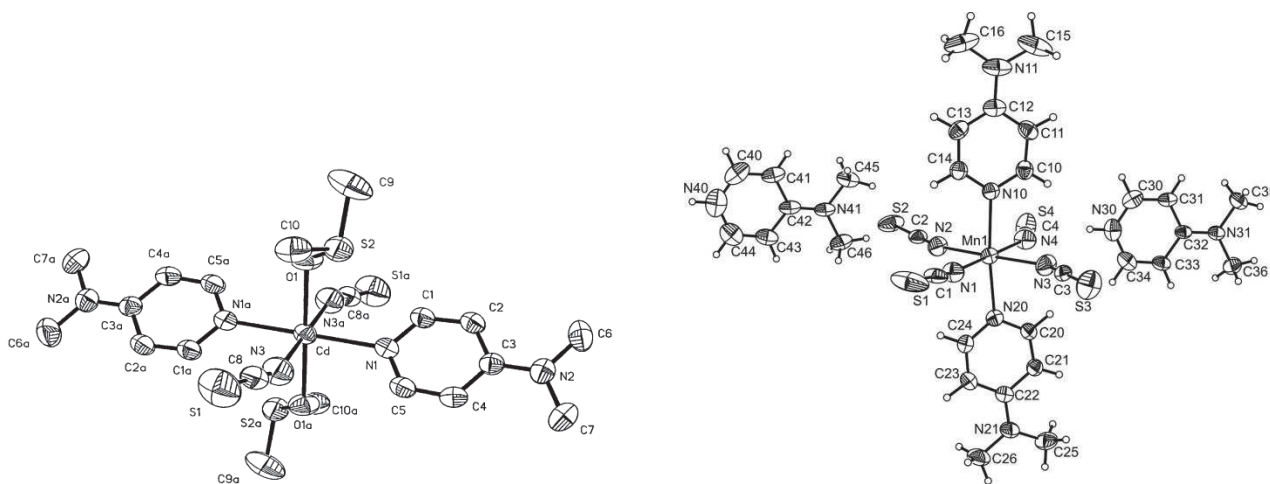


Figure 4d:  $[Cd(NCS)_2(4-DMAP)_2]_n$  et  $(C_7H_{11}N_2)_2[Mn(NCS)_4(C_7H_{10}N_2)_2]$  [13].

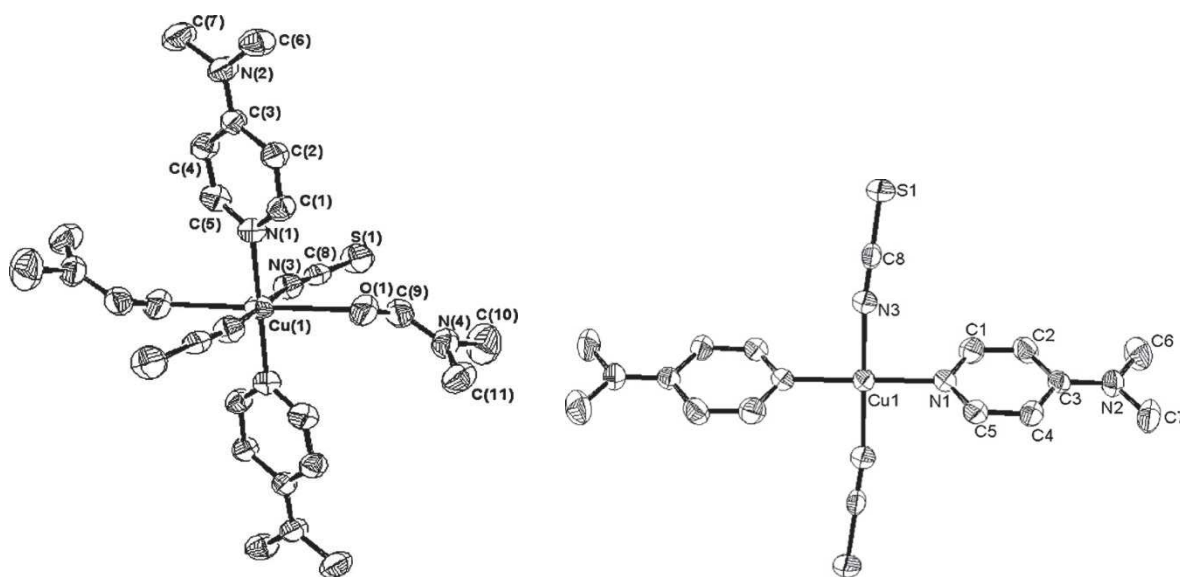
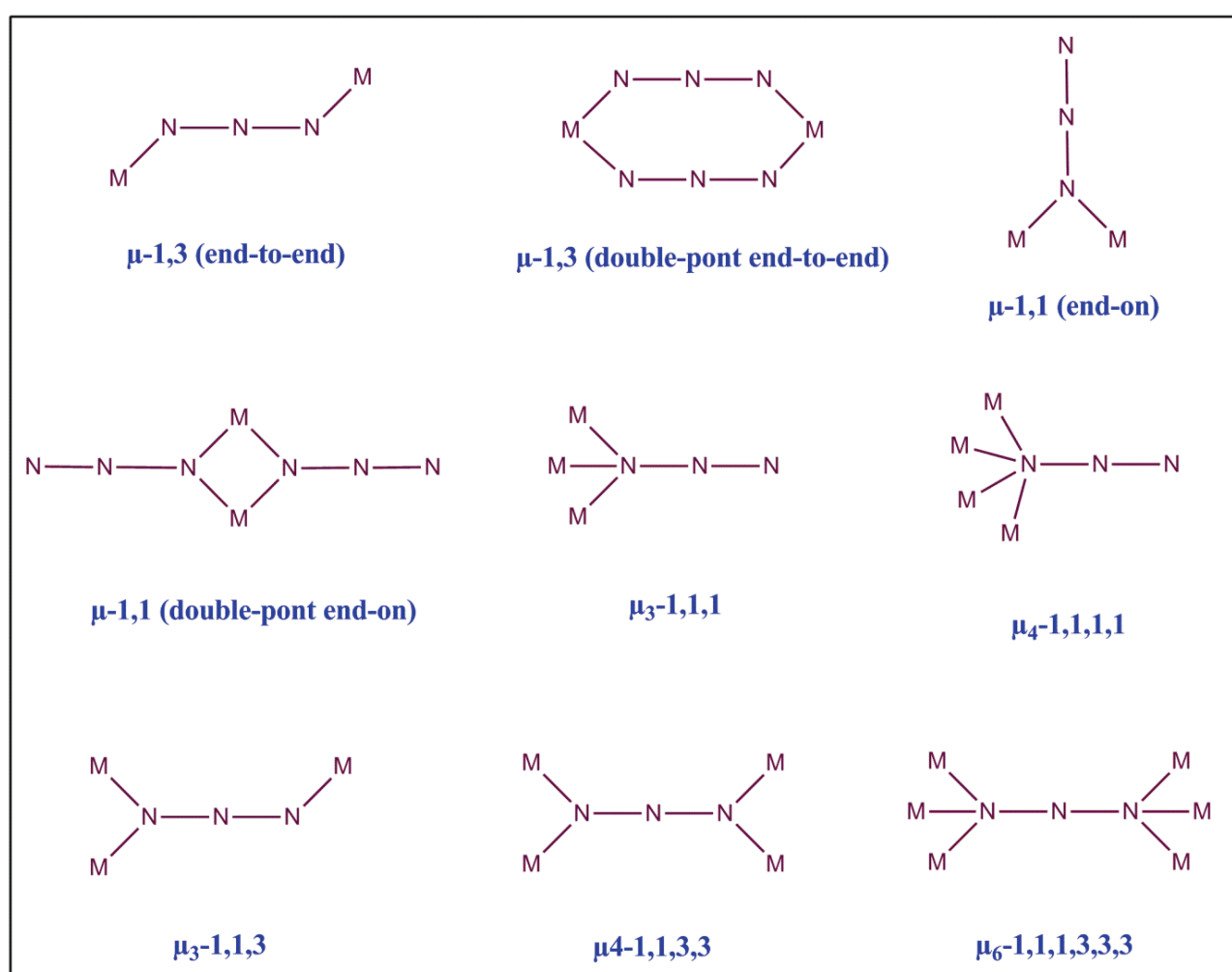


Figure 4e:  $[Cu(DMAP)_2(SCN)_2(DMF)_2]$  et  $[Cu(DMAP)_2(SCN)_2]$  [14].

Ces ligands pontant jouent un rôle très important dans la conception et la synthèse des molécules aimantes. Parmi ces ligands, notre choix dans cette partie de thèse s'est porté sur l'anion azoture ( $N_3^-$ ) à cause de ses différentes propriétés magnétiques [16]. En raison de son caractère versatile, il est capable de se lier au centre métallique suivant les modes :  $\mu_{1,1}$  (end-on, EO) [17-19],  $\mu_{1,3}$  (end-to-end, EE) [20,21],  $\mu_{1,1,1}$  [22,23],  $\mu_{1,1,3}$  [24,25] et d'autres modes (figure 5). De plus, les deux modes end-to-end (EE) et end-on (EO) peuvent simultanément exister dans la même structure, conduisant à des propriétés magnétiques intéressantes [26-35]. En général, le mode EO présente un couplage ferromagnétique, tandis que le mode EE induit un couplage antiferromagnétique ; mais de nombreuses exceptions ont été également observées récemment [36-40].

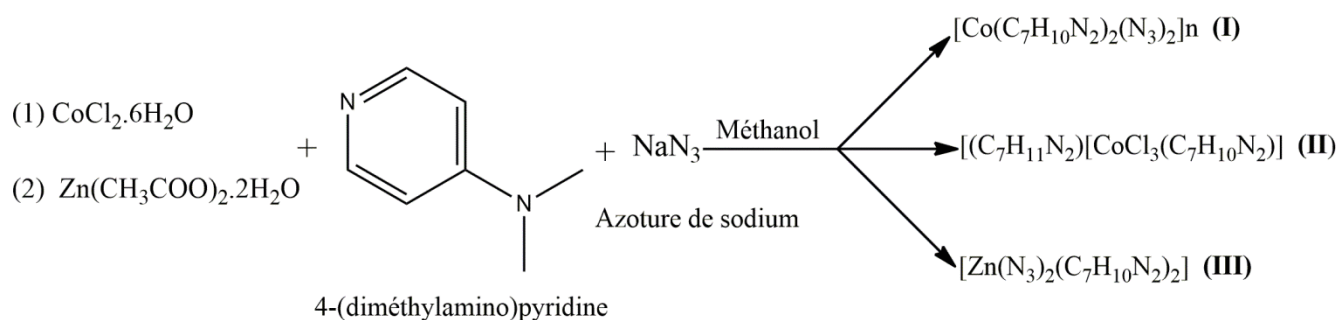


*Figure 5 : Différentes modes de coordination de l'anion azoture ( $N_3^-$ ).*

L'utilisation du ligand 4-(diméthylamino) pyridine combiné avec l'anion azoture ( $N_3^-$ ) et différents métaux de transition, nous a permis d'obtenir trois nouveaux complexes de coordination ; un est polymérique : catena-poly [[bis[4-diméthylamino) pyridine- $\kappa N^1$ ] cobalt (II) -di- $\mu$ -azido- $\kappa^4 N^1:N^3$ ][ $Co(C_7H_{10}N_2)_2(N_3)_2$ ] $_n$ ); **(I)**; et deux sont mononucléaires : 4-(Diméthylamino) pyridinium trichlorido [4-(diméthylamino) pyridine- $\kappa N$ ] cobaltate(II) ( $[(C_7H_{11}N_2) CoCl_3^- (C_7H_{10}N_2)]$ ); **(II)**; et Bis(azido- $\kappa N$ )bis[4-(diméthylamino)pyridine- $\kappa N$ ]zinc (II) ( $[Zn(N_3)_2(C_7H_{10}N_2)_2]$ ); **(III)**; dont l'étude par diffraction des rayons x et par spectroscopie infrarouge, l'analyse thermogravimétrique et les mesures magnétiques seront développées dans ce chapitre.

## II- Synthèses des complexes :

Les trois composés **(I)**, **(II)** et **(III)** ont été obtenus en faisant réagir le ligand 4-(diméthylamino) pyridine DMAP ( 0.5 mmol, 0.0611 g ), l'azoture de sodium  $NaN_3$  (0.5 mmol, 0.0325 g) et deux sels de métaux : chlorure de cobalt hexahydrate  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  ( 0.5 mmol, 0.119 g) pour les complexes **(I)** et **(II)** ; et l'acétate de zinc dihydrate  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ( 0.5 mmol, 0.1097 g) pour le complexe **(III)** dans une solution méthanolique. La solution a été maintenue sous agitation à température ambiante pendant deux heures. Après quelques jours d'évaporation lente à température ambiante : des cristaux sous forme de tige de couleur rose sont apparus pour le composé **(I)**, de couleur bleue pour le composé **(II)** et sous forme de plaquettes incolores pour le composé **(III)**, ce qui nous a permis de les caractériser par diffraction des rayons X sur monocristal.



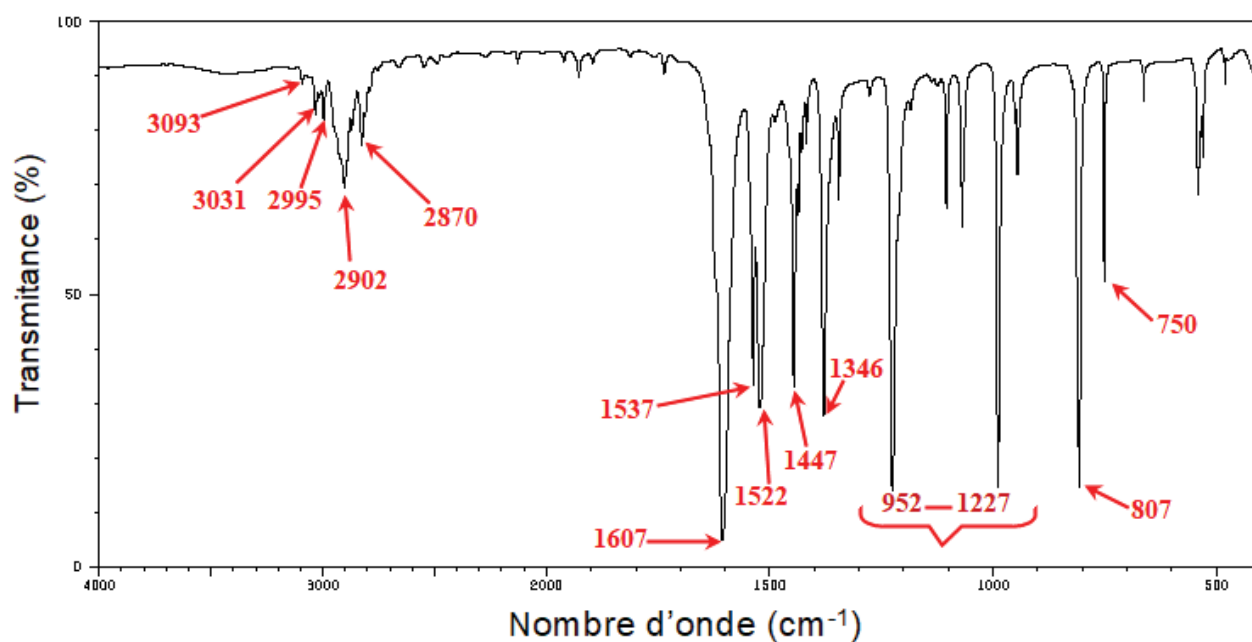
*Schéma réactionnel de la synthèse des trois complexes à base du ligand DMAP.*



### III- Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge :

Les spectres infrarouges pour ces complexes sont obtenus dans un domaine de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Ces spectres ont été enregistrés sur des pastilles contenant le produit pur à température ambiante sur un spectrophotomètre à Transformée de Fourier Cary 660 (FTIR).

Le spectre infrarouge du ligand 4-diméthylamino pyridine [41] (figure 6) présente deux bandes à 3031  $\text{cm}^{-1}$  et 3093  $\text{cm}^{-1}$ , qui correspondent à la vibration d'élongation de la liaison C—H aromatique [42]. La vibration de déformation angulaire dans le plan de la liaison C—H est observée dans la région 952-1227  $\text{cm}^{-1}$ , et la vibration de déformation angulaire hors du plan est caractérisée par les deux bandes situées à 750 et 807  $\text{cm}^{-1}$  [42]. La vibration d'élongation de la liaison C—C du cycle aromatique [43] donne trois bandes intenses situées à 1607  $\text{cm}^{-1}$ , 1537  $\text{cm}^{-1}$  et 1522  $\text{cm}^{-1}$ . Deux faibles bandes situées à 2902  $\text{cm}^{-1}$  et 2995  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration antisymétrique d'élongation des groupements méthyle  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ . La vibration symétrique d'élongation des groupements méthyle  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$  donne une bande d'intensité faible, située à 2870  $\text{cm}^{-1}$  [44]. On observe également deux bandes intenses à 1346  $\text{cm}^{-1}$  et 1447  $\text{cm}^{-1}$ , assignées à la vibration d'élongation des liaisons C=N et C—N respectivement [45].



*Figure 6 : Spectre infrarouge du ligand 4-diméthylamino pyridine.*

Les bandes caractéristiques pour les deux complexes **(I)** ;  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2(\text{N}_3)_2]_n$  et **(III)** ;  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2$  sont représentées sur les figures 7 et 8. Les deux bandes situées à  $1346\text{ cm}^{-1}$  et  $1447\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la vibration d'élongation des liaisons C=N et C—N respectivement pour le ligand DMAP sont déplacées vers  $1378\text{ cm}^{-1}$  et  $1451\text{ cm}^{-1}$  pour le complexe **(I)**, et vers  $1388\text{ cm}^{-1}$  et  $1438\text{ cm}^{-1}$  pour le complexe **(III)** ; ce qui indique que la coordination est effectuée via l'atome d'azote du cycle aromatique [46]. Une bande intense est observée à  $2048\text{ cm}^{-1}$  pour le complexe **(I)**, qui est attribuée à la vibration d'élongation asymétrique de l'anion azoture ( $\nu_{\text{as}}\text{N}_3^-$ ). Cette valeur confirme la conformation end-to-end (EE) de l'anion azoture. La vibration d'élongation symétrique de l'azoture ( $\nu_{\text{s}}\text{N}_3^-$ ) est caractérisée par une bande située à  $1233\text{ cm}^{-1}$  [47-49].

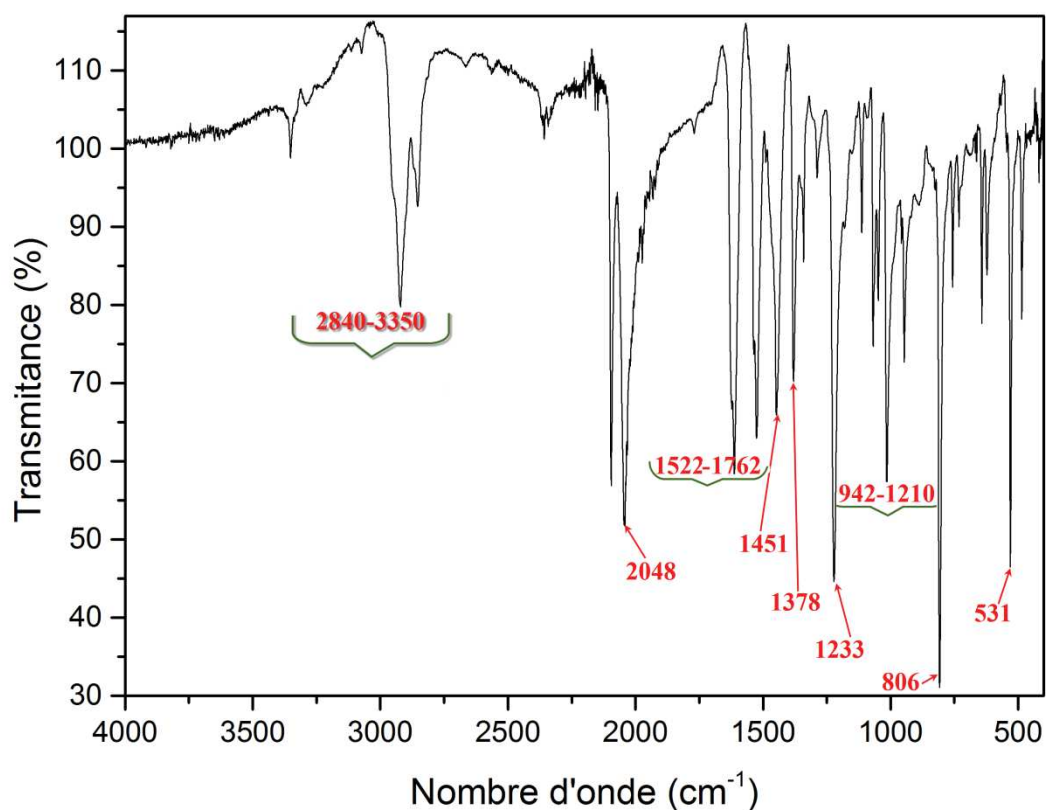
Pour le complexe **(III)**, la conformation End-On (EO) de l'anion azoture est confirmée par la présence de deux bandes situées à  $2075\text{ cm}^{-1}$  et  $1236\text{ cm}^{-1}$ , qui correspondent à la vibration d'élongation asymétrique et symétrique respectivement [12]. Les bandes attribuées à la vibration d'élongation de la liaison C—H aromatique pour les deux complexes sont situées dans la région  $2840\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$  pour le complexe **(I)** et  $2922\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  pour le complexe **(III)**. La vibration de déformation angulaire dans le plan de la liaison C—H est respectivement observée dans la région  $942\text{-}1210\text{ cm}^{-1}$  et  $950\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$  pour les complexes **(I)** et **(III)**. La bande située à  $806\text{ cm}^{-1}$  pour le complexe **(I)** et à  $808\text{ cm}^{-1}$  pour le complexe **(III)** correspond à la vibration déformation angulaire hors du plan de la liaison C—H. Les bandes observées vers  $1522\text{-}1762\text{ cm}^{-1}$  pour le composé **(I)** et vers  $1529\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$  pour **(III)** correspondent à la vibration d'élongation de la liaison C—C du cycle aromatique.

La complexation est confirmée par l'apparition de nouvelle bande située à  $531\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison Co—N [50], et à  $638\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de la liaison Zn—N [51]. Le tableau 1 regroupe les valeurs des nombres d'onde des bandes caractéristiques pour le ligand 4-diméthylamino pyridine et les deux complexes **(I)** et **(III)**.

Le complexe **(II)**  $[(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)[\text{CoCl}_3^- (\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)]$  n'a pas été étudié par spectroscopie infrarouge en raison du faible rendement obtenu lors de la synthèse de ce dernier.

**Tableau 1 :** Principales bandes dans l'IR de DMAP et de ses complexes ( $\text{cm}^{-1}$ ).

	$\nu(\text{C—N})$ $\nu(\text{C=N})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{ar}}(\text{C-H})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{ang}}(\text{C-H})$ (dans le plan) $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{ang}}(\text{C-H})$ (hors du plan) $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{ar}}(\text{C—C})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3^-)$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{M—N})$ $\text{cm}^{-1}$
<b>DMAP</b>	1447 1346	3031 3093	952-1227	807	1607 1537 1522	—	—	—
<b>Complexe (I)</b>	1451 1378	2840- 3350	942-1210	806	1522- 1762	2048	1233	531
<b>Complexe (III)</b>	1438 1388	2922- 3300	950-1230	808	1529- 1615	2075	1236	638



**Figure 7 :** Spectre infrarouge du complexe (I),  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2(\text{N}_3)_2]_n$ .

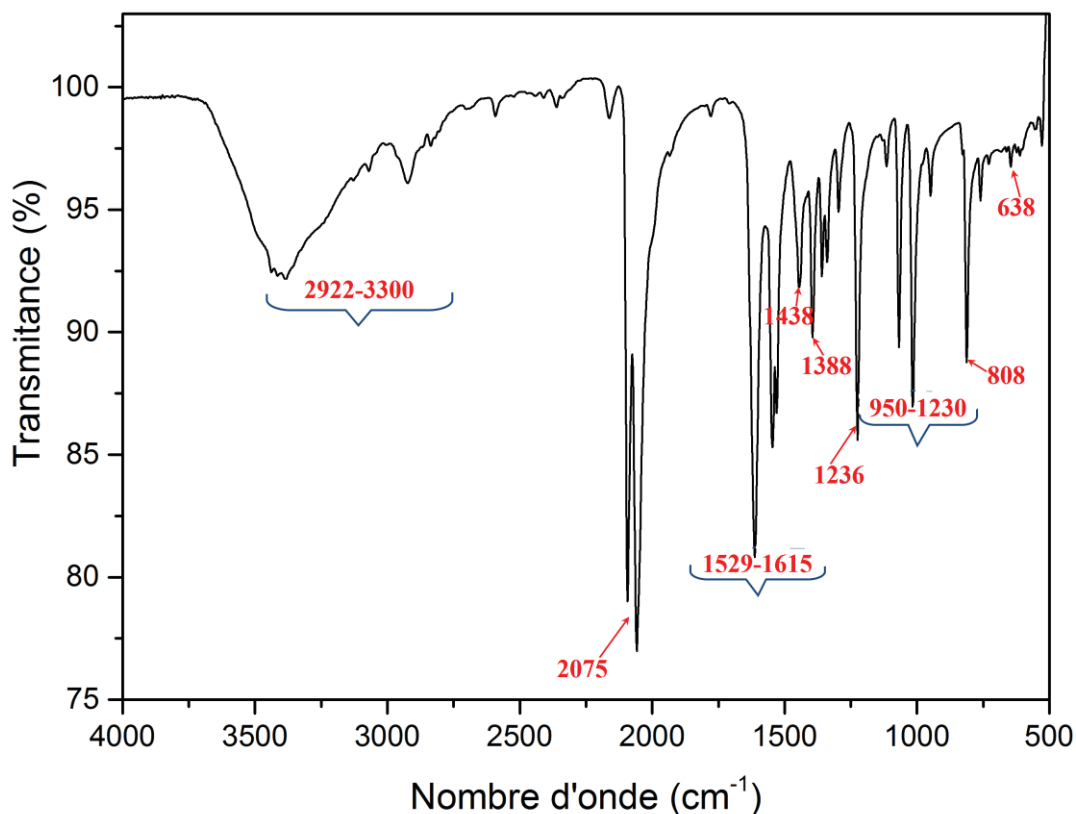


Figure 8 : Spectre infrarouge du complexe (III),  $[Zn(N_3)_2(C_7H_{10}N_2)_2]$ .

## IV- Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

### IV-1- Enregistrement des intensités :

La collection des données a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type Bruker APEXII équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD sur monocristal, en utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) et d'un monochromateur à lame de graphite, selon le mode de balayage  $\omega/2\theta$ .

### IV-2-Résolution et affinement de la structure :

La structure cristalline a été résolue à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans l'interface WinGX. Nous avons utilisé le programme Sir92 pour déterminer le modèle structural. Tous les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique et du groupement méthyle ont été placés par calcul géométrique, C—H = 0.93 Å et 0.96 Å respectivement, tel que  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ .

L'affinement final du modèle structural est effectué par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL-97, en considérant les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes. Les données cristallographiques les plus pertinentes ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont reportées dans le tableau 2. Les coordonnées atomiques facteurs d'agitation thermique, distances inter atomiques et angles de liaisons sont données respectivement dans les annexes 6, 7 et 8.

**Tableau 2 :** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement des composés (I), (II) et (III).

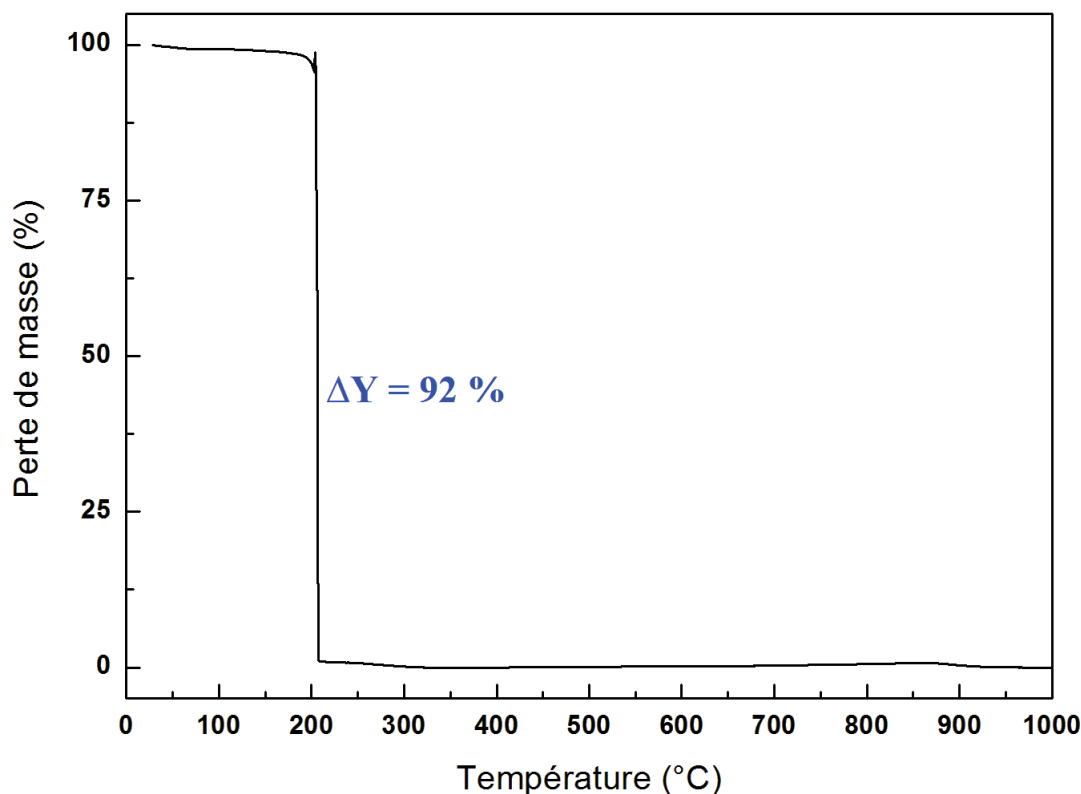
Complexes	(I)	(II)	(III)
Formule	$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2(\text{N}_3)_2]_n$	$[(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)[\text{CoCl}_3(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)]$	$[\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$
M (g.mol <sup>-1</sup> )	387.33	410.63	393.79
T (K)	293 (2)	293 (2)	293 (2)
Système cristallin	Orthorhombique	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	Cmcm	P-1	P21/c
a(Å)	9.626(5)	7.7468 (2)	14.819 (5)
b(Å)	18.404 (5) Å	8.4036 (2)	9.610 (5)
c(Å)	9.739 (5) Å	15.4765 (4)	14.555 (5)
α(°)	90	79.732 (2)	90
β(°)	90	89.983 (2)	118.158 (5)
γ(°)	90	67.889 (2)	90
Volume(Å <sup>3</sup> )	1725.3 (13)	916.02(4)	1827.5 (13)
Z	4	2	4
Rint	0.031	0.012	0.019
R1	0.032	0.021	0.033
wR2	0.087	0.054	0.098
G.O.F	1.07	1.04	1.03

## V-Analyse thermogravimétrique (ATG):

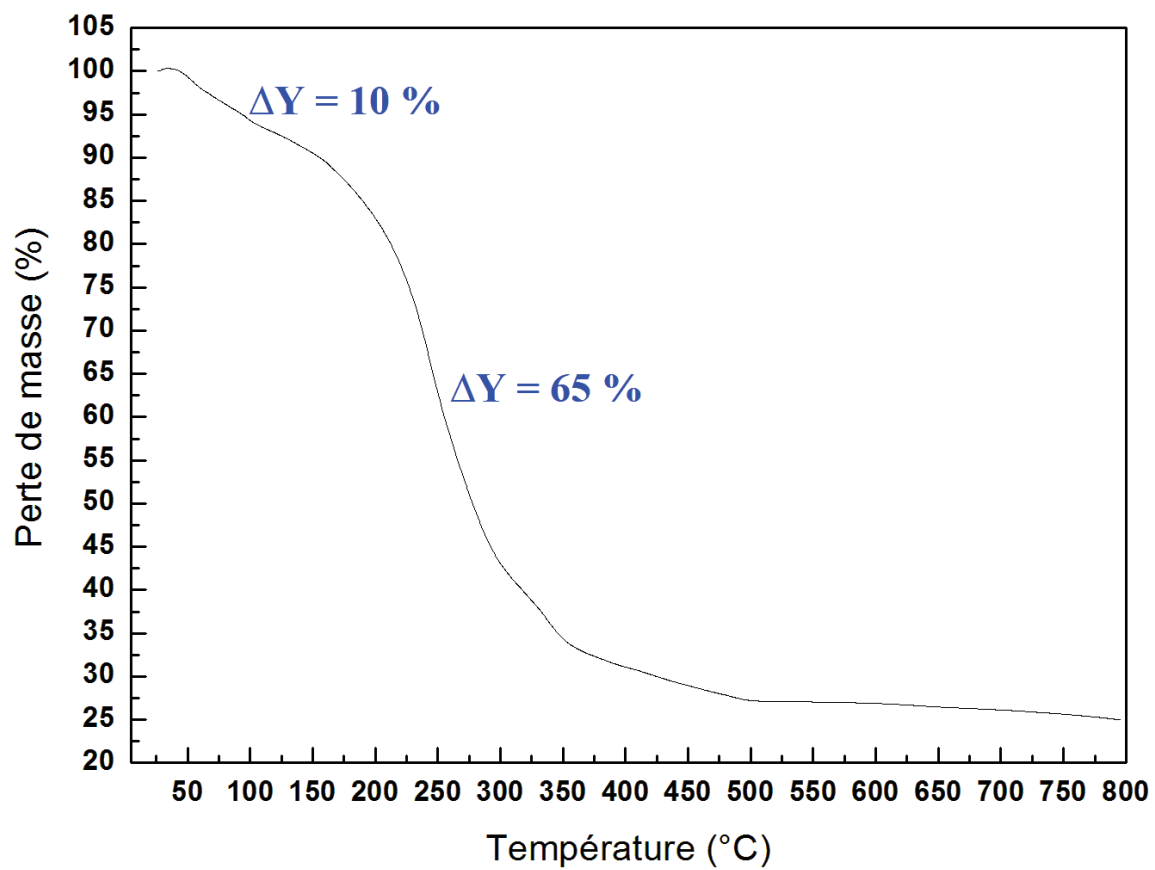
L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur un appareil de type Mettler Toledo TGA/SDTA 851e de l'Institut des Sciences Moléculaires, Université de Valence, Espagne ; avec une température variant de la température ambiante jusqu'à 1500°C. Les échantillons sont chauffés jusqu'à 800°C sous flux d'air.

Les courbes TG des composés  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2(\text{N}_3)_2]_n$  (**I**) et  $[\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$  (**III**) sont respectivement représentées dans les figures 9 et 10. La courbe du composé (**I**) montre une décomposition complète de 92 % de la masse initiale vers une température de 210°C, ce qui conduit probablement à la formation de l'oxyde de cobalt. Pour la courbe du complexe (**III**), la décomposition débute par une perte vers 175°C de 10% de la masse initiale, qui correspond à l'élimination d'un anion azoture. Après cette perte, le complexe se décompose en une seule fois (65 %) vers 550°C, ce qui amène aux oxydes de zinc.

Pour le complexe (**II**), l'analyse thermogravimétrique n'a pas été effectuée à cause du faible rendement obtenu lors de la synthèse de ce dernier.



*Figure 9 : Analyse thermogravimétrique du complexe (I),  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2(\text{N}_3)_2]_n$ .*



*Figure 10 : Analyse thermogravimétrique du complexe (III),  $[Zn(N_3)_2(C_7H_{10}N_2)_2]$ .*

## VI- Etude structurale des trois complexes (I), (II) et (III):

### VI-1. Description de la structure du complexe (I) ; catena-Poly [[bis[4(diméthylamino)pyridine- $\kappa$ N<sup>1</sup>]cobalt(II)]-di- $\mu$ -azido- $\kappa^4$ N<sup>1</sup>:N<sup>3</sup>]:

L'unité asymétrique est constituée d'un atome de cobalt(II), de deux moitiés du ligand DMAP et de deux atomes d'azote correspondant au groupement azoture (N<sub>3</sub><sup>-</sup>) (figure 11). Via les éléments de symétrie de ce groupe d'espace (Cmcm), l'unité asymétrique permet de générer un complexe polynucléaire électriquement neutre de formule [Co(C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, où les atomes de cobalt(II) sont liés entre eux par des doubles ponts azoture avec une conformation end-to-end (EE) (figure 11).

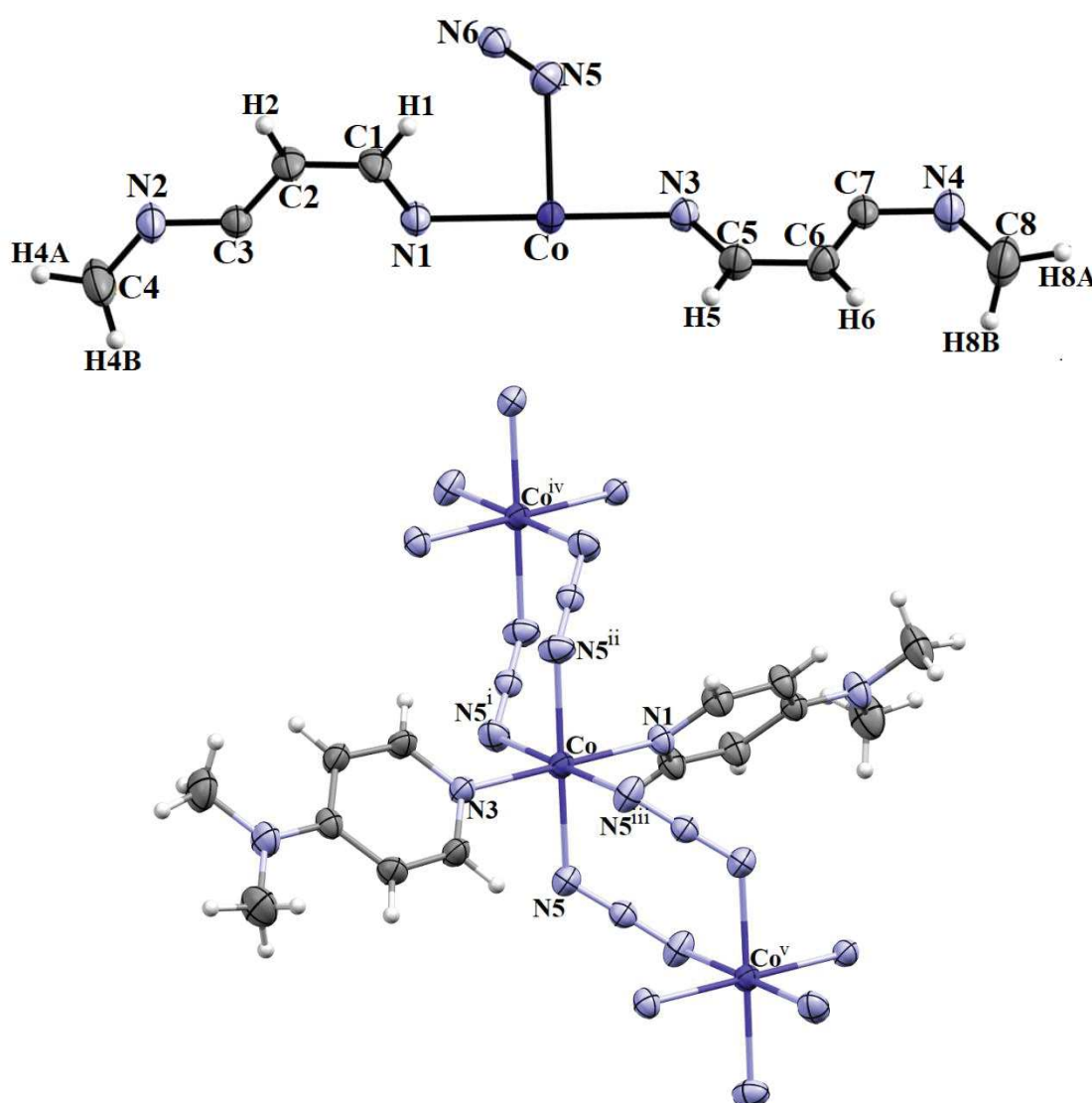
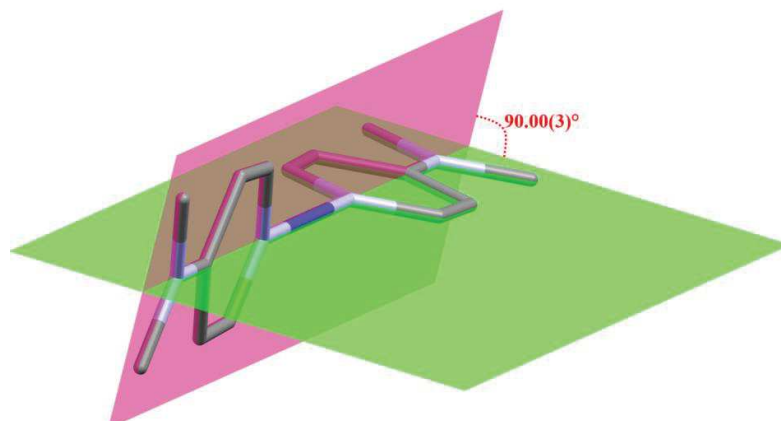


Figure 11 : Représentation Ortep du complexe (I) ; [Co(C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.

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

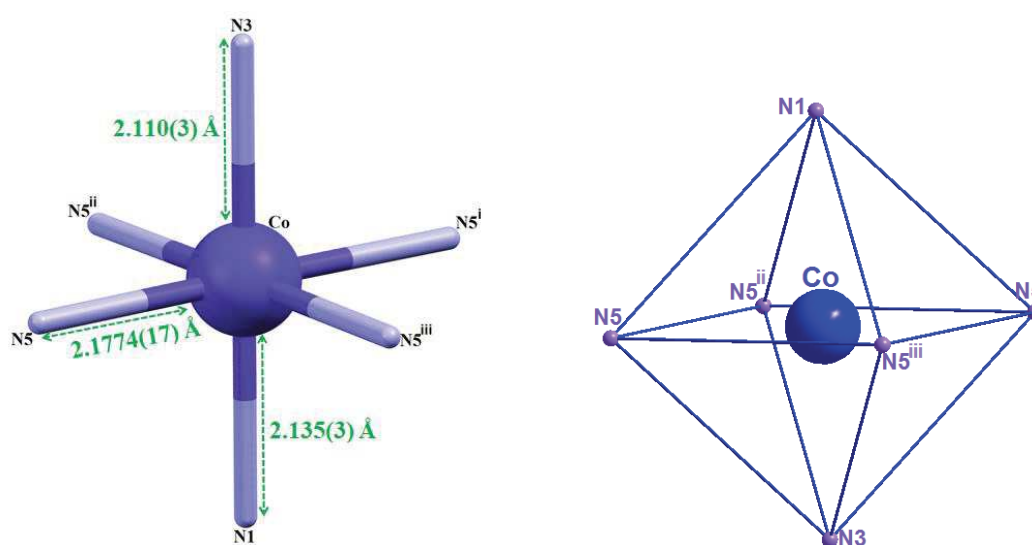


Les deux ligands 4-(diméthylamino) pyridine sont perpendiculaires avec un angle dièdre entre les deux plans contenant ces deux molécules de  $90.00(3)^\circ$  (Figure 12).



**Figure 12 :** Angle dièdre entre les deux ligands DMAP. (les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté de la figure).

Dans ce polymère, le cobalt(II) est situé en position spéciale (4c), l'atome métallique Co(II) adopte une géométrie octaédrique (figure 13), où les deux atomes d'azote N1 et N3 des deux ligands DMAP occupent une position axiale avec des distances de  $\text{Co-N1}=2.135(3)\text{\AA}$  et  $\text{Co-N3}=2.110(3)\text{\AA}$ . La sphère de coordination est complétée par quatre atomes d'azote (N5) de l'anion ( $\text{N}_3^-$ ) en position équatoriale avec une distance de  $\text{Co-N5}$  de  $2.1764(19)\text{\AA}$ . Les distances Co-N et les angles de liaison N-Co-N de la sphère de coordination sont en accord avec celles observées en littérature [12, 52-56] (Tableau 3).



**Figure 13 :** Environnement de l'ion métallique au sein du polymère. Codes de symétrie :

(i)  $-x+1, y, -z+1/2$ ; (ii)  $-x+1, y, z$ ; (iii)  $x, y, -z+1/2$ .

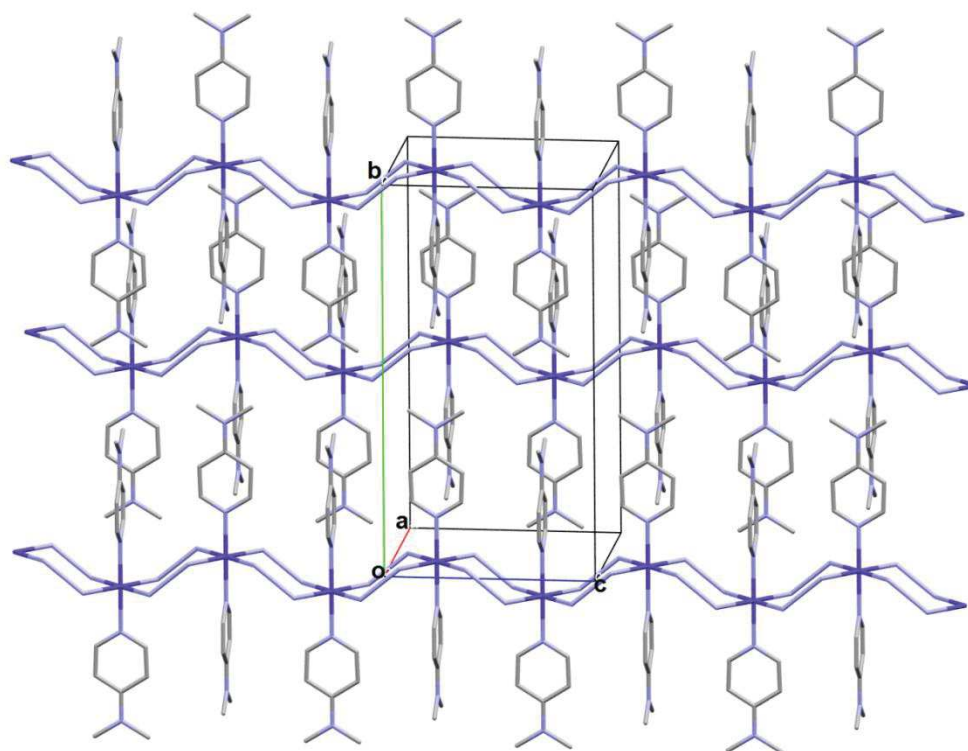
**Tableau 3 :** Longueurs et angles de liaisons du complexe **(I)**  $[Co(C_7H_{10}N_2)_2(N_3)_2]_n$ .

Distances (Å)		Angles (°)	
Co — N5	2.1774 (17)	N5 — Co — N1	89.68 (4)
Co — N1	2.135(3)	N5 — Co — N3	90.32 (4)
Co — N3	2.110(3)	N1 — Co — N3	180.00(6)
		N5 — Co — N5 <sup>i</sup>	179.36(7)

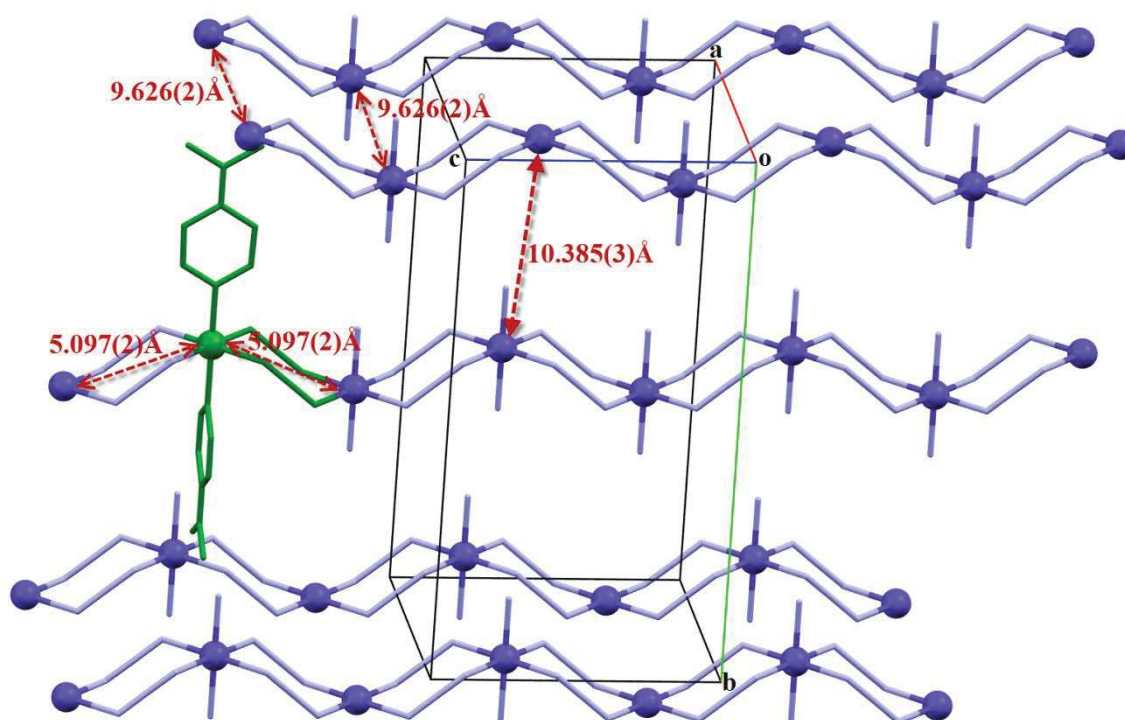
(i)  $-x+1, y, -z+1/2$

Ce composé présente une structure en couches décalées les unes par rapport aux autres situées à  $b = 0$  et  $b = 1/2$  (figure 14a). Ces couches consistent à des chaînes polymériques isolées qui se développent le long de l'axe  $\vec{c}$  formant une structure lamellaire, avec une distance inter chaîne de 9.626(2) Å et inter couche lamellaire de 10.385(3) Å (figure 14b).

Dans la chaîne polymérique, chaque atome de cobalt (II) est relié avec deux voisins via de doubles ponts azoture avec la conformation end-to-end (EE) à une distance de 5.097(2) Å l'un de l'autre (figure 14b).



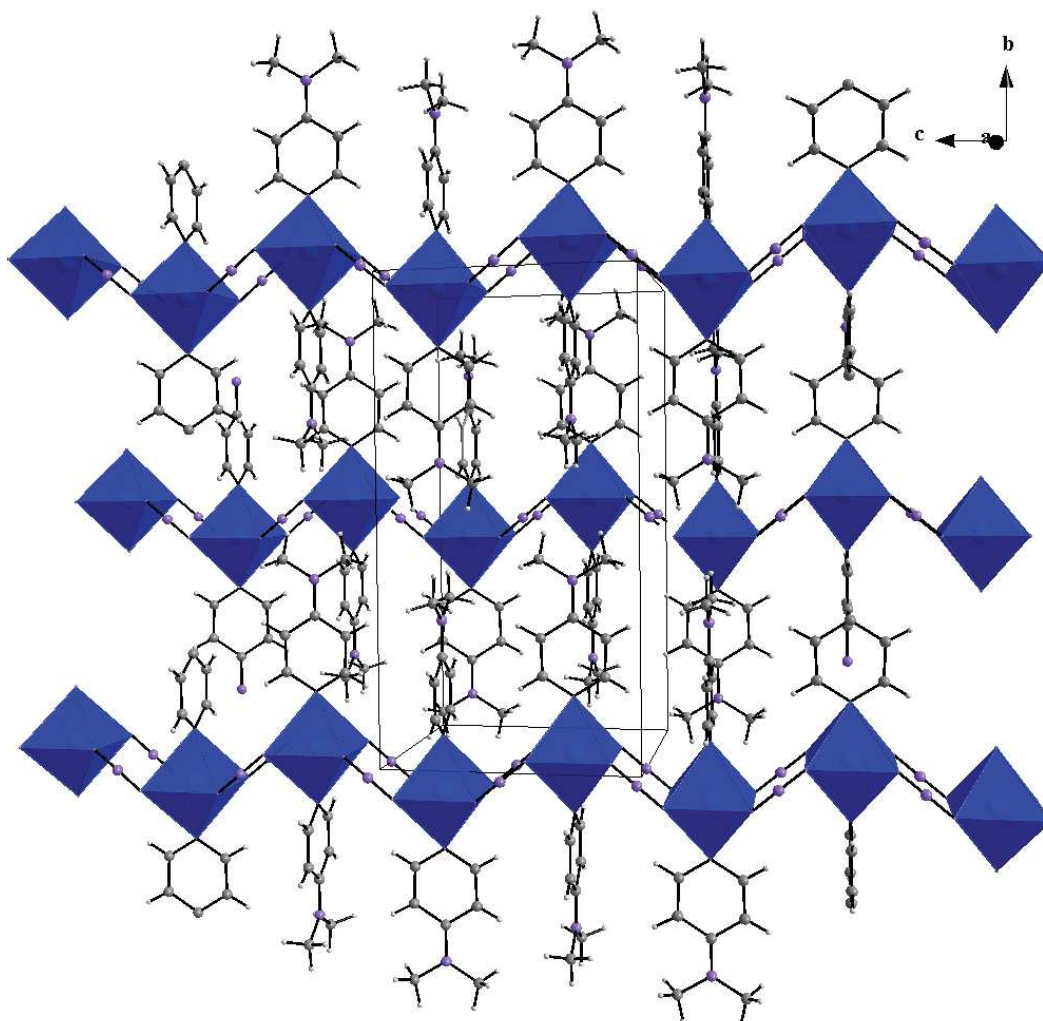
(a)



(b)

Figure 14 : Vue en perspective de l'empilement cristallin.  
(Les autres atomes sont omis par raison de clarté de la figure.)

Dans ce polymère, les octaèdres  $\text{CoN}_6$  sont isolés et forment des chaînes qui se déploient en zigzag le long de l'axe  $\vec{c}$  à  $b = 0$  et  $1/2$  (figure 15).

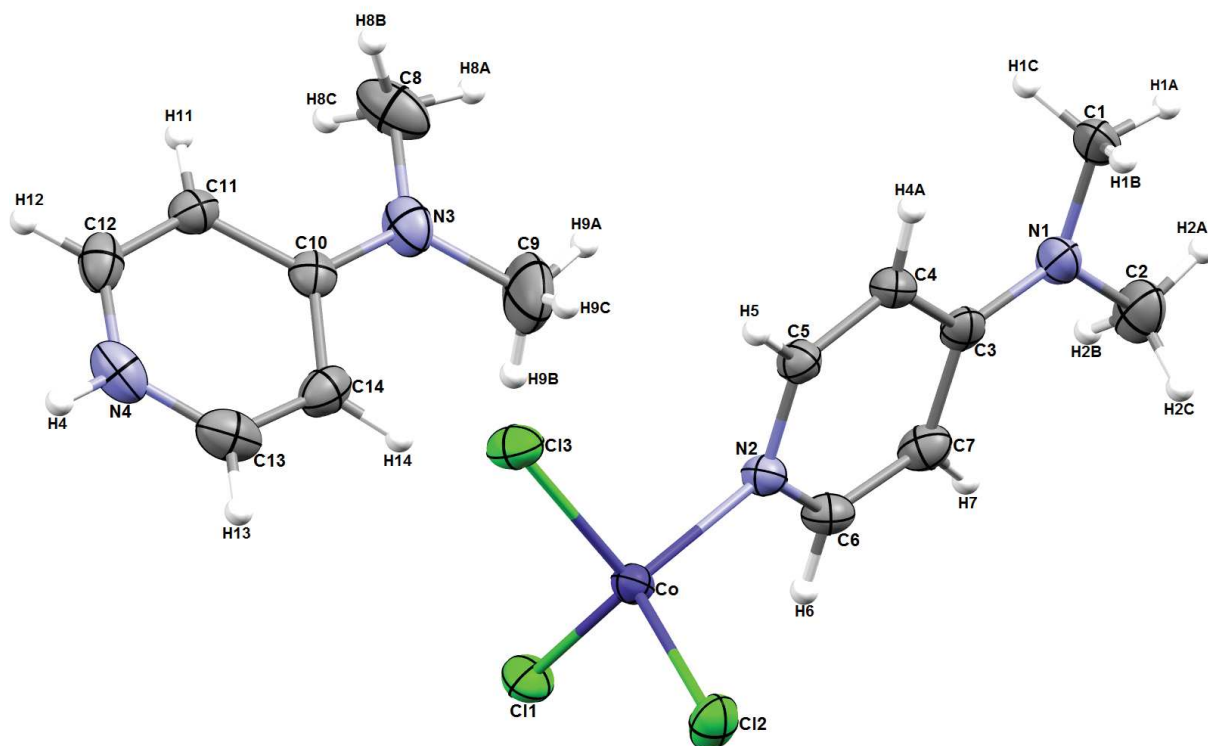


**Figure 15 :** Enchaînement des octaèdres de coordination  $\text{CoN}_6$  dans le complexe **(I)** ;  
 $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2(\text{N}_3)_2]_n$ .

L'examen approfondi de la structure a révélé que se composé ne présente aucune liaison hydrogène ou interaction de type  $\pi-\pi$ , donc la stabilité de l'édifice cristallin est assurée via des interactions de type Vander Waals.

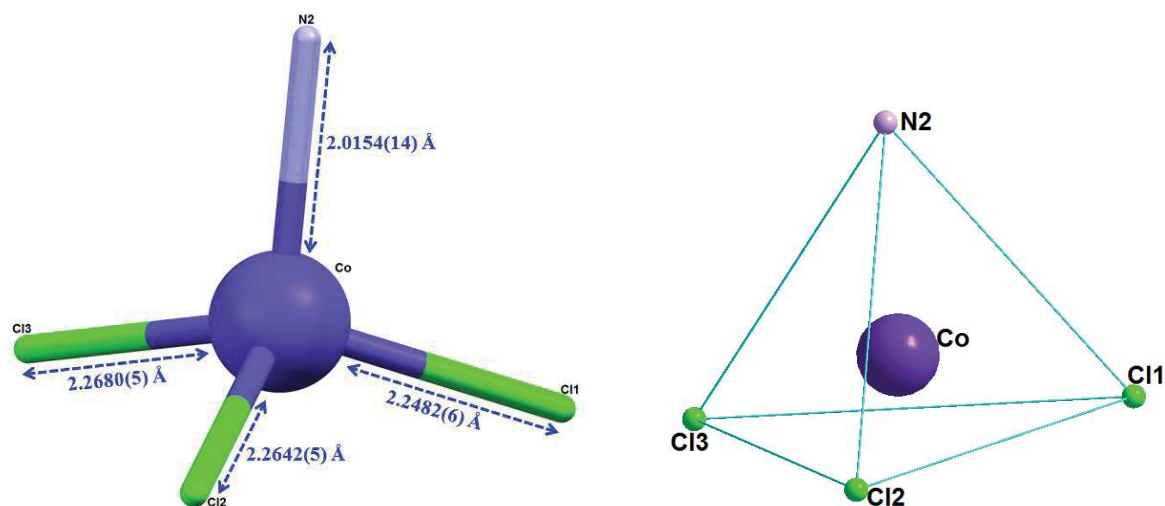
## VI-2. Description de la structure du complexe (II) ; 4-(Diméthylamino)pyridiniumtrichlorido[4-(diméthylamino)pyridine- $\kappa N$ ]cobaltate(II) :

L'unité asymétrique du complexe 4-(Diméthylamino) pyridiniumtrichlorido [4-(diméthylamino)pyridine- $\kappa N$ ]cobaltate(II) est constituée d'une entité cationique à savoir le 4-(diméthylamino)pyridinium( $C_7H_{11}N_2$ )<sup>+</sup> et d'une entité anionique :  $[CoCl_3(C_7H_{10}N_2)]^-$  (figure 16).



**Figure 16** : L'unité asymétrique du complexe (II) ;  $(C_7H_{11}N_2)[CoCl_3(DMAP)]$ .

Dans l'entité anionique, l'atome de cobalt(II) occupe une position générale ; il est coordonné à trois atomes de chlore et un atome d'azote N2, provenant du ligand DMAP, formant une géométrie tétraédrique déformée (figure 17), avec des longueurs de liaisons Co-Cl comprises entre 2.2482(6) Å et 2.2680(5) Å, et Co-N2 de 2.0154 (14) Å. Les longueurs et les angles de liaison de la sphère de coordination de ce composé sont rassemblés dans le tableau 4. Ces valeurs sont en accord avec celles relevées de la littérature [57-59].

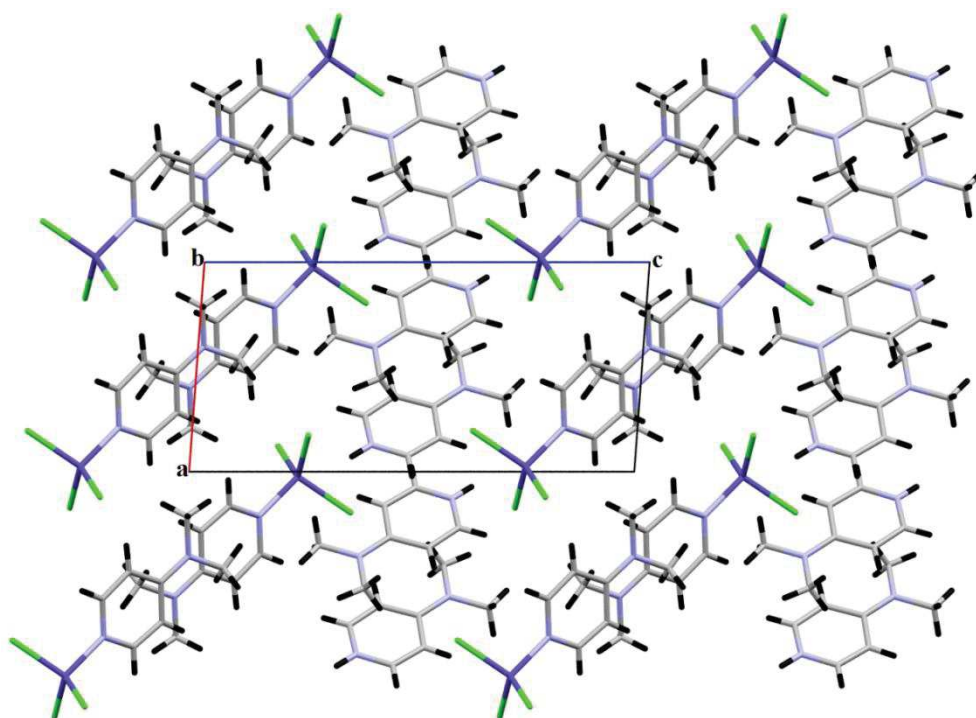


*Figure 17 : Sphère de coordination de l'ion métallique  $Co^{II}$ .*

*Tableau 3 : Angles et longueurs de liaison du complexe (II) ;  $(C_7H_{11}N_2)[CoCl_3(DMAP)]$ .*

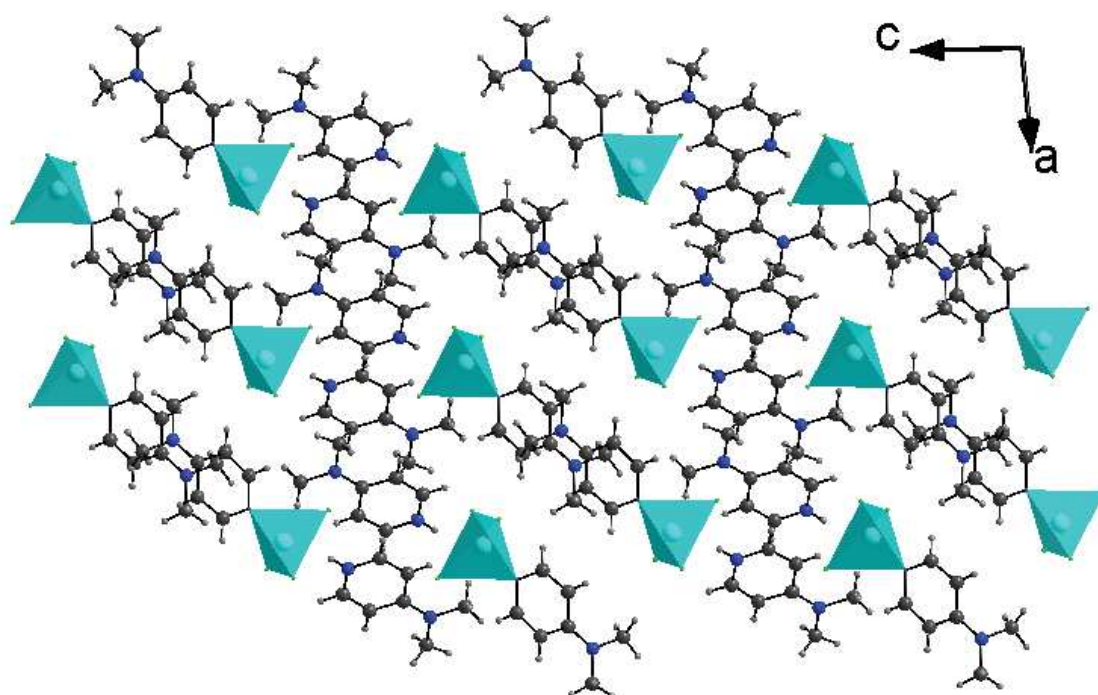
Distances (Å)		Angles (°)	
Co—Cl1	2.2482(6)	Cl1—Co—Cl2	113.59(2)
Co—Cl2	2.2642(5)	Cl1—Co—Cl3	115.11(2)
Co—Cl3	2.2680(5)	Cl1—Co—N2	104.37(4)
Co—N2	2.0154(14)	Cl2—Co—Cl3	104.29(2)
		Cl2—Co—N2	114.18(4)
		Cl3—Co—N2	105.29(4)

La structure de ce composé peut être décrite comme une alternance de doubles files anioniques  $[CoCl_3(C_7H_{10}N_2)]^-$ , situées à  $c = 0$  et de doubles files cationiques :  $(C_7H_{10}N_2)^+$ , à  $c = 1/2$ . Ces files se développent parallèlement à l'axe  $\vec{a}$  (figure 18).



*Figure 18 : Enchainement des entités cationiques et anioniques.*

La figure 19 montre que les tétraèdres  $\text{CoNCl}_3$  sont séparés et se déploient parallèlement au plan  $(\vec{a}, \vec{c})$ .



*Figure 19 : Réseau unidimensionnel des tétraèdres de coordination.*

### VI-2-a. Liaisons hydrogène :

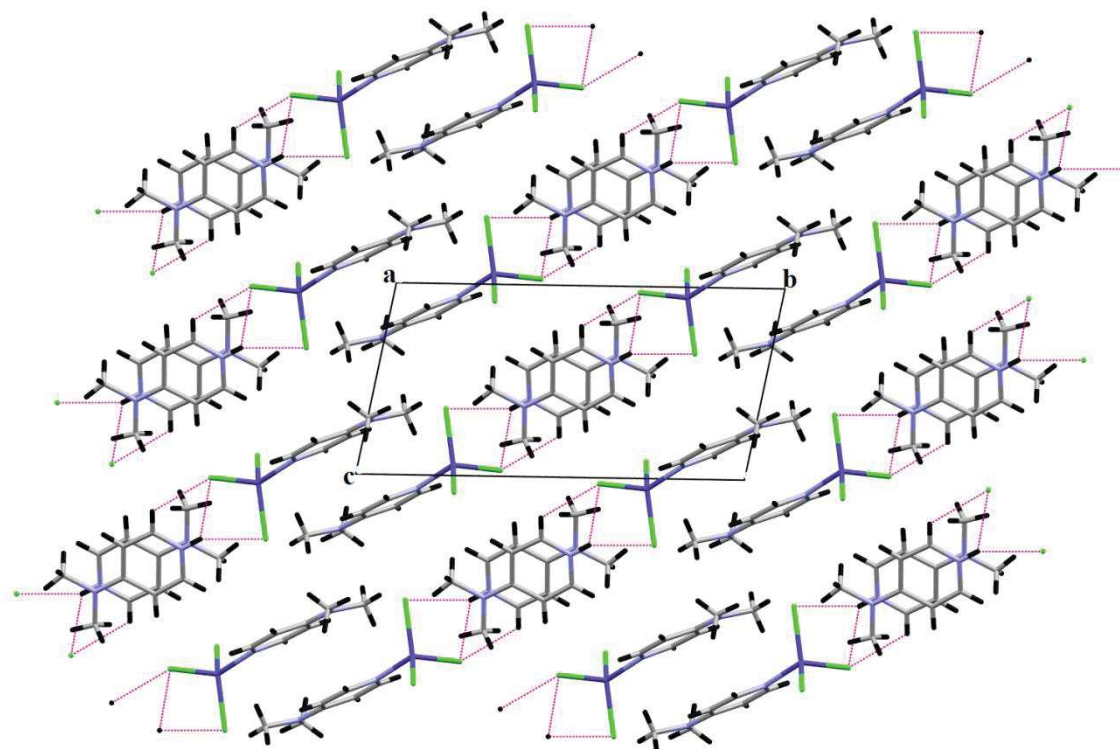
Cinq liaisons hydrogène faibles sont observées dans cette structures, dont deux sont de type N-H...Cl, une de type C-H...Cl et deux de type C-H... $\pi$  (tableau 5).

**Tableau 5** : Liaisons hydrogène dans le composé étudié.

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
N4—H4...Cl2 <sup>i</sup>	0.8600	2.6400	3.3535(17)	142.00
N4—H4...Cl3 <sup>i</sup>	0.8600	2.7000	3.3279(17)	131.00
C13—H13...Cl3 <sup>i</sup>	0.9300	2.8100	3.4048(19)	123.00
C8—H8B...Cg2	0.96	2,994(3)	3.699(3)	131,31(1)
C1—H1B...Cg1	0.96	2.703(2)	3.517(18)	142.91(1)

Codes de symétrie: (i):  $-x+2, -y, -z+1$ .  
 Cg1 : N2/C3/C4/C5/C6/C7  
 Cg2 : N4/C10/C11/C12/C13/C14

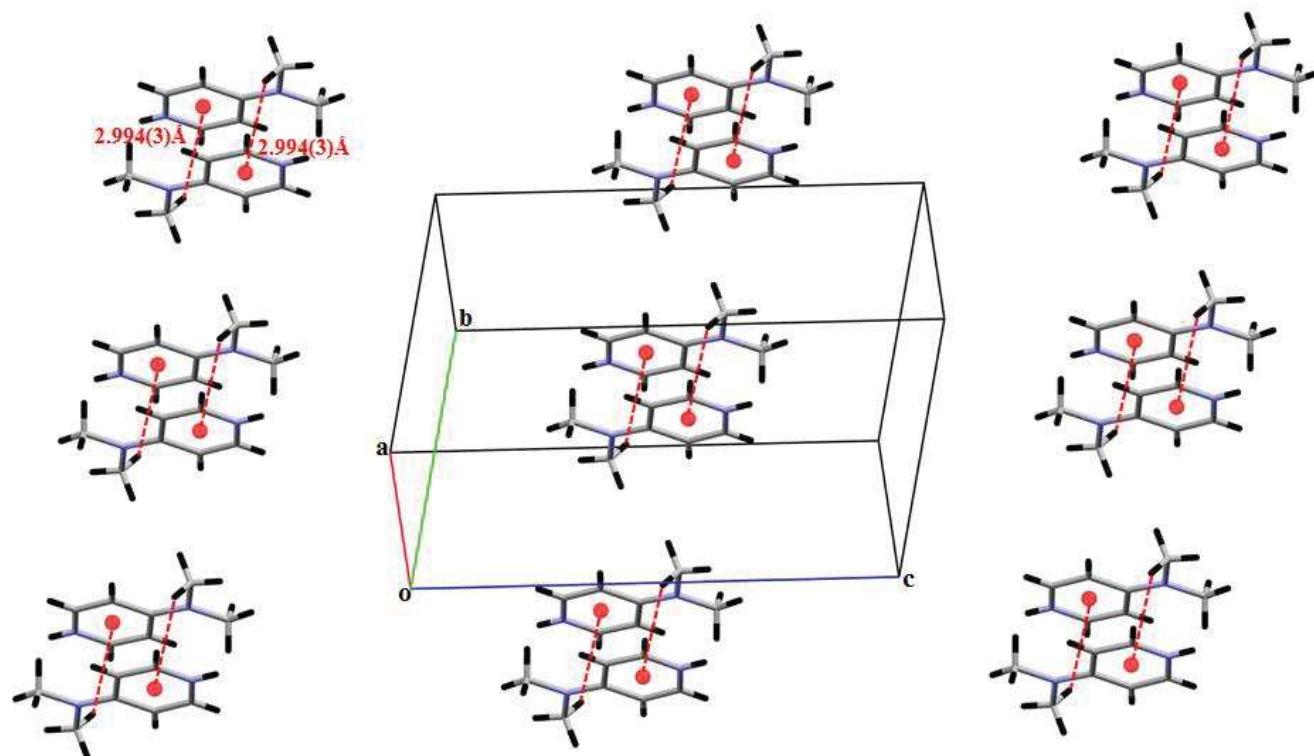
Les trois liaisons hydrogène de type N-H...Cl et C-H...Cl assurent la jonction entre les doubles files anioniques et cationiques formant un réseau bidimensionnel parallèle au plan ( $\vec{b}, \vec{c}$ ) (figure 20).



**Figure 20** : Réseau des liaisons hydrogène dans le complexe (II) ; (C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>)[CoCl<sub>3</sub>(DMAP)].



Le complexe étudié présente une interaction intermoléculaire de type C-H... $\pi$  entre le C-H du groupement méthyle et le centroïde Cg2 de l'hétérocycle du DMAP de l'entité cationique (N4/C10-C14), avec une distance : H8B...Cg2 de 2,994(3) Å et un angle C8-H8B...Cg2 de 131,31(1)° (figure 21). Cette interaction assure la jonction entre les entités cationiques appartenant à deux files différentes.



**Figure 21** : Interaction intermoléculaire de type C-H... $\pi$  entre les entités cationiques dans le complexe **(II)** ;  $(C_7H_{11}N_2)[CoCl_3(DMAP)]$ .

La jonction entre les entités anioniques appartenant à deux files différentes est établie par une deuxième interaction intermoléculaire de type C-H... $\pi$ , qui est observé entre le centroïde Cg1 de l'hétérocycle du DMAP de l'entité anionique (N2/C3-C7) et le C-H du groupement méthyle, la distance H1B...Cg1 est de 2.703(2) Å et l'angle C1-H1B... Cg1 est de 142.91(1)° (figure 22).

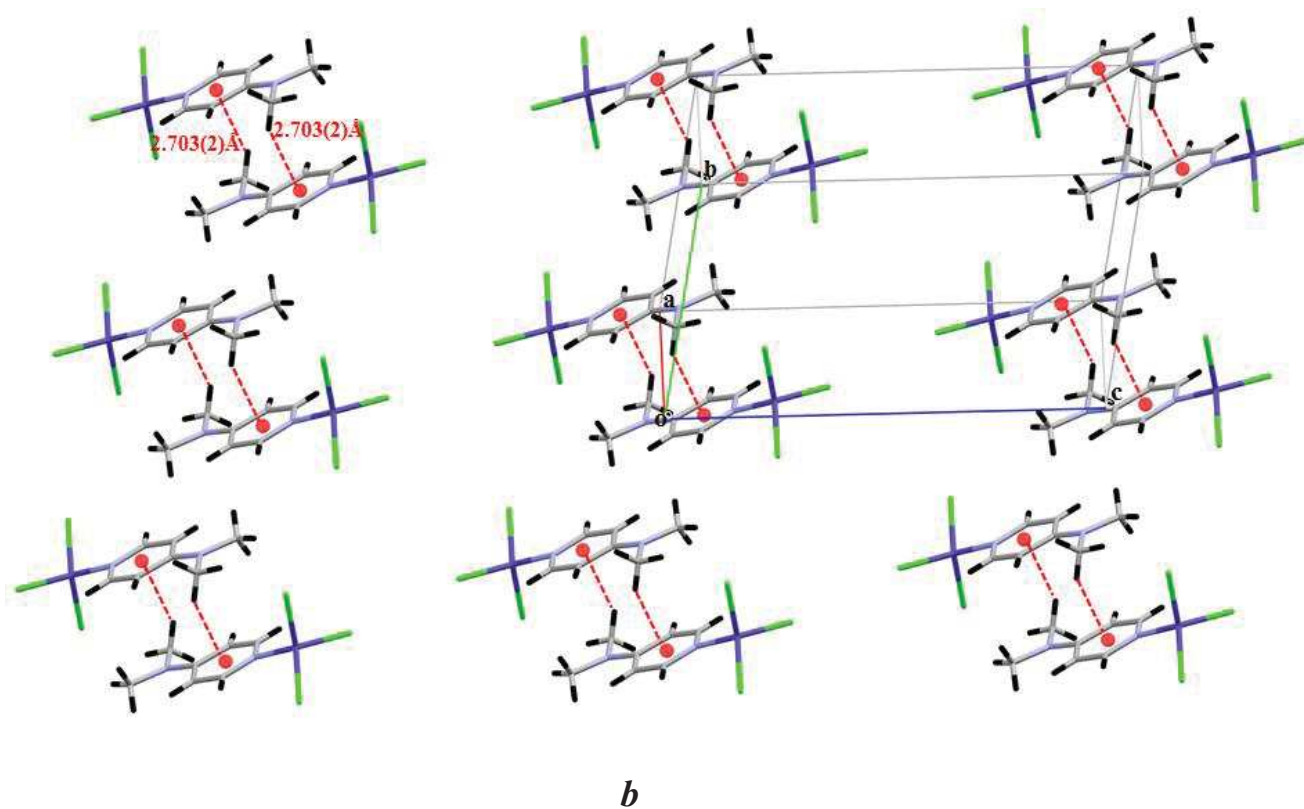
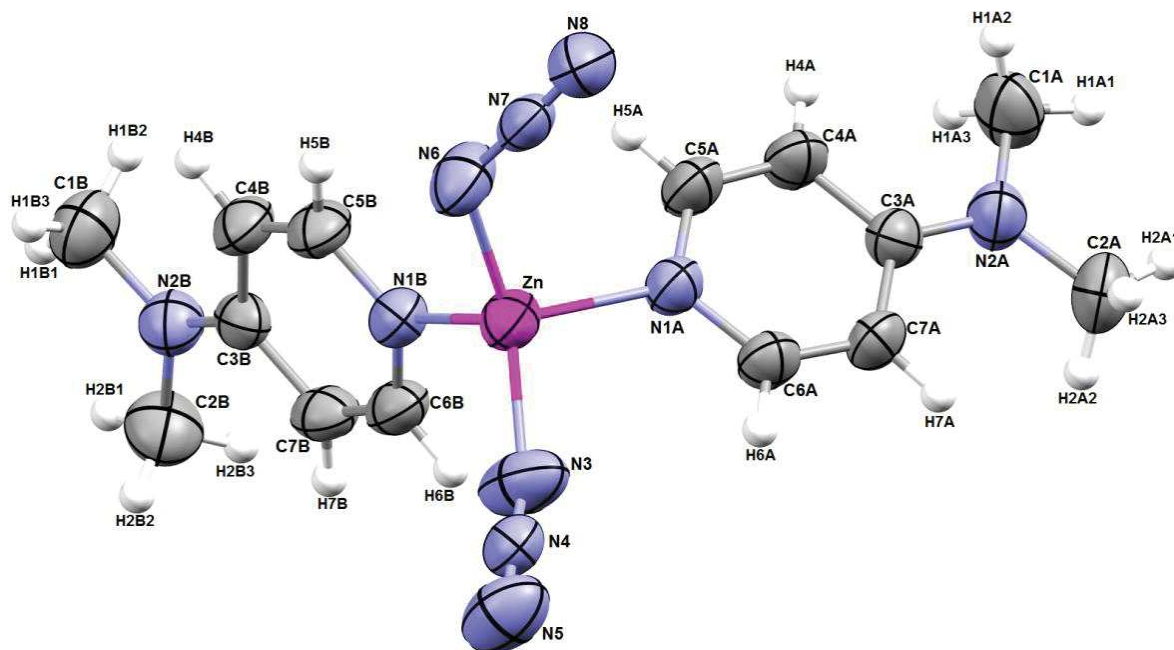


Figure 22 : Interaction intermoléculaire de type C-H... $\pi$  entre les entités anioniques dans le complexe **(II)** ;  $(C_7H_{11}N_2)[CoCl_3(DMAP)]$ .

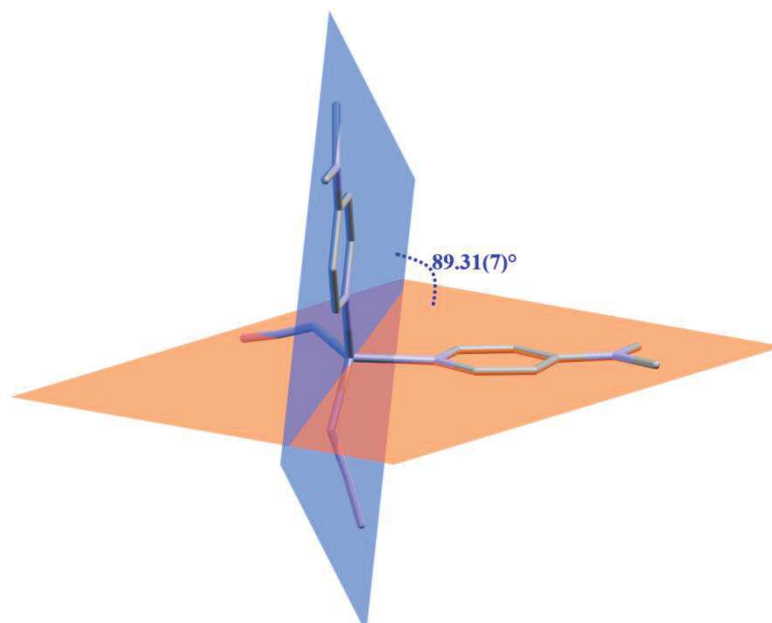
### VI-3. Description de la structure du complexe (III) ; Bis(azido- $\kappa$ N)bis[4-(diméthylamino)pyridine- $\kappa$ N]zinc :

L'unité asymétrique comprend un centre métallique : le zinc(II), lié à deux ligands via les deux atomes (N1A et N1B) et deux anions azoture ( $N_3^-$ ) avec une conformation End-On (EO) via les deux atomes (N3 et N6) (figure 23).



*Figure 23 : L'unité asymétrique du complexe (III) ;  $[Zn(N_3)_2(DMAP)_2]$ .*

La déviation par rapport au plan moyen des deux cycles pyridine (N1A/C3A-C7A) et (N1B/C3B-C7B) porté par le ligand DMAP est respectivement de 0.0068 et 0.0032 Å. Les deux ligands DMAP sont perpendiculaires où l'angle dièdre entre les deux plans contenant les deux molécules est de 89.31(7) ° (figure 24).

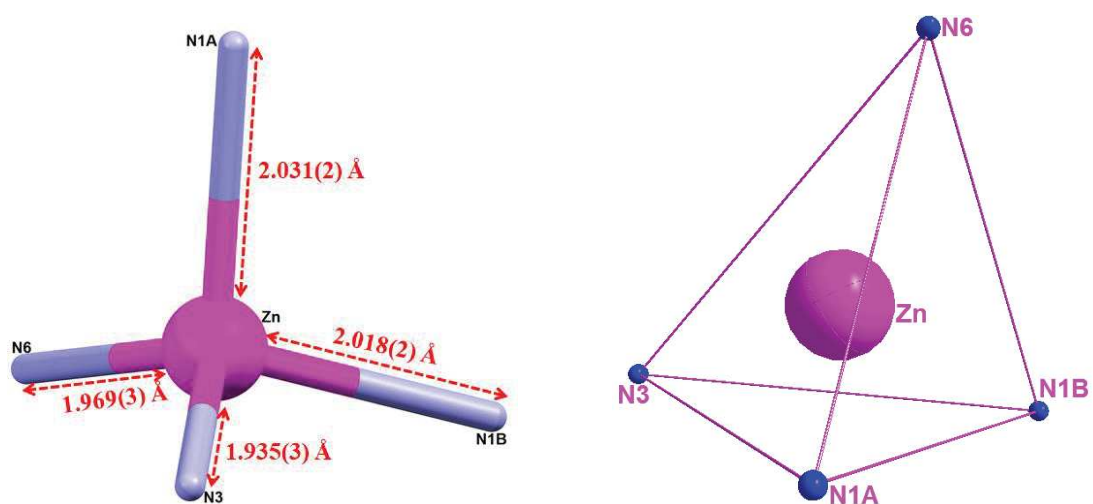


**Figure 24 :** Angle dièdre entre deux plans portant les deux ligands DMAP.

Dans ce composé, l'ion métallique  $Zn^{II}$  se trouve en position générale. Il est tétra-coordiné par deux atomes d'azote appartenant aux deux ligands DMAP, avec une distance Zn-N1A = 2.031(2) Å et Zn-N1B = 2.018(2) Å et deux atomes d'azote des deux anions azoture, avec Zn-N3 = 1.935(3) Å et Zn-N6 = 1.969(3) Å; ce qui donne lieu à une géométrie tétraédrique déformée (figure 25). Ces distances Zn-N et les valeurs des angles de liaisons (tableau 6) de la sphère de coordination sont en accord avec celles observées dans la littérature [60-66].

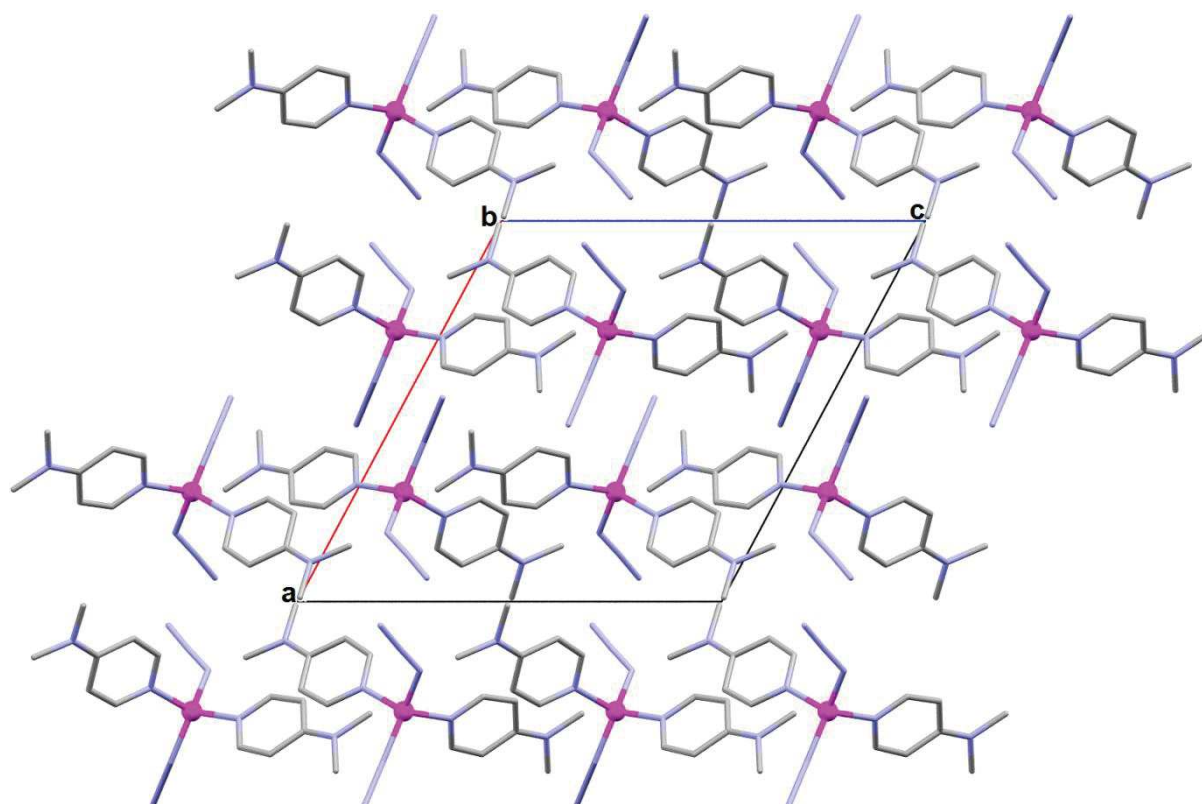
**Tableau 6 :** Longueurs et angles de liaisons dans le complexe **(III)** ;  $[Zn(N_3)_2(DMAP)_2]$ .

Distances (Å)		Angles (°)	
Zn — N1A	2.031(2)	N1A — Zn — N1B	104.90(8)
Zn — N1B	2.018(2)	N1A — Zn — N3	103.45(13)
Zn — N3	1.935(3)	N1A — Zn — N6	107.46(9)
Zn — N6	1.969(2)	N1B — Zn — N3	108.32(12)
		N1B — Zn — N6	103.85(9)
		N3 — Zn — N6	127.06(11)



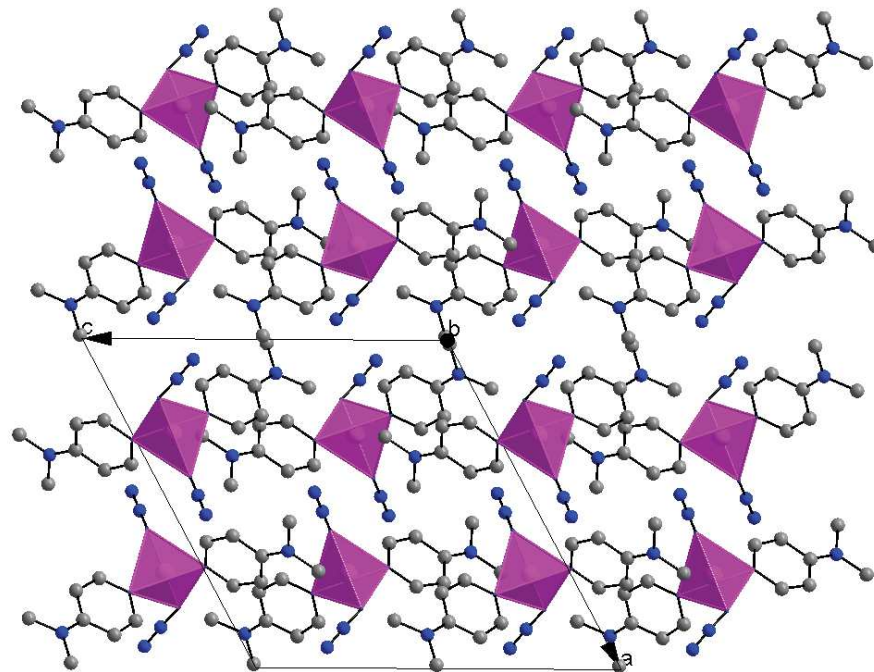
*Figure 25 : Environnement tétraédrique de l'atome de zinc(II).*

La structure du composé étudié se présente sous forme de couches décalées parallèle au plan ( $\vec{a}$ ,  $\vec{c}$ ) et qui se déploient le long de l'axe  $\vec{b}$  (figure 26).



*Figure 26 : Vue de l'empilement cristallin selon le plan ( $\vec{a}$ ,  $\vec{c}$ ) (les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté).*

Les tétraèdres ZnN<sub>4</sub> dans ce complexe sont isolés et se déploient en chaînes le long de l'axe  $\vec{c}$  à  $a = 1/4$  et  $3/4$  (figure 27).



**Figure 27 :** Enchainement des polyèdres de coordination long de l'axe  $\vec{c}$  (les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté).

### VI-3-a. Liaisons hydrogène :

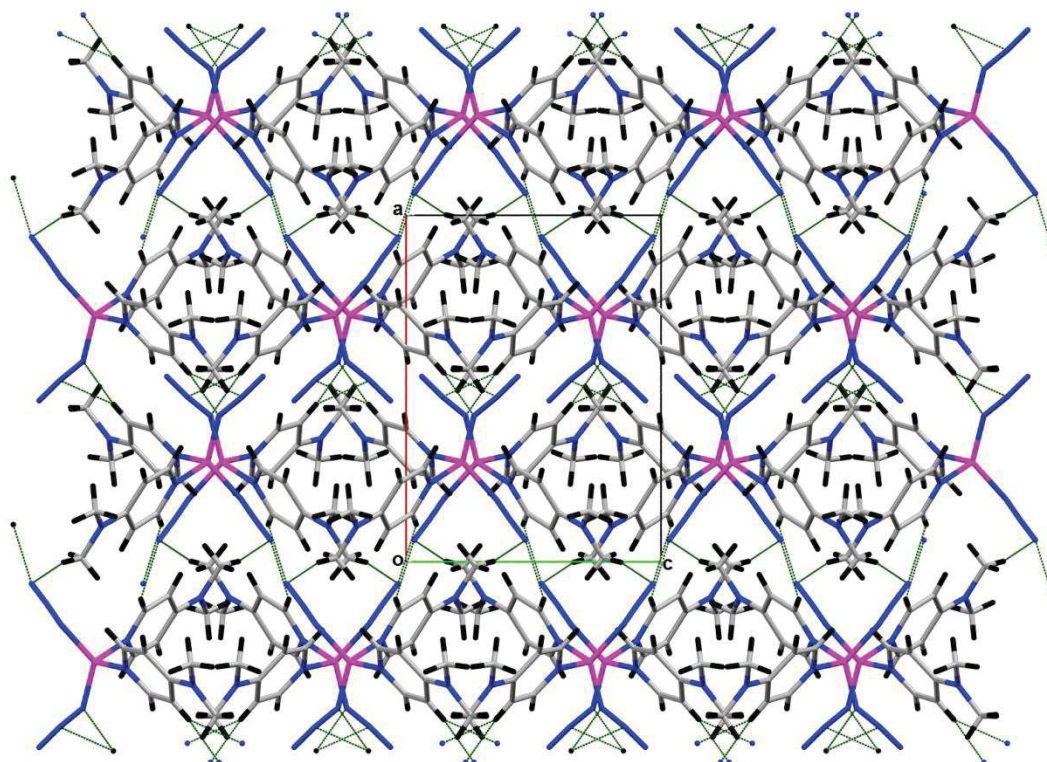
Le complexe (III) établit six liaisons hydrogène intermoléculaires faibles de type C-H...N et C-H... $\pi$  (tableau 7).

**Tableau 7 :** Les liaisons hydrogène dans les complexe étudié.

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
C1A—H1A1...N8 <sup>i</sup>	0.9600	2.5600	3.484(4)	163.00
C5A—H5A...N8 <sup>ii</sup>	0.9300	2.5900	3.332(4)	137.00
C7B—H7B...N3 <sup>iii</sup>	0.9300	2.5800	3.367(4)	143.00
C7B—H7B...N4 <sup>iii</sup>	0.9300	2.5900	3.382(4)	143.00
C1A—H1A3...Cg1	0.961	3,004(3)	3.866(4)	150,26(1)
C2A—H2A3...Cg2	0.961	3,147(3)	3.748(4)	122,24(2)

Codes de symétrie: (i) :  $-x+2, -y-1, -z+2$ ; (ii) :  $-x+2, y-1/2, -z+3/2$ ; (iii) :  $-x+1, -y-1, -z+1$   
 Cg1 : C3A/C4A/C5A/N1A/C6A/C7A Cg2 : C3B/C4B/C5B/N1B/C6B/C7B

Ces liaisons hydrogène renforcent l'édifice cristallin et assurent la stabilité de la structure en formant un réseau tridimensionnel (figure 28).



**Figure 28 :** Réseau de liaisons hydrogène dans le complexe **(III)** ;  $[Zn(N_3)_2(DMAP)_2]$  .

La combinaison des quatre liaisons hydrogène C1A—H1A1...N8, C5A—H5A...N8, C7B—H7B...N3 et C7B—H7B...N4 assurent la jonction entre les entités monomériques appartenant à la même couche et entre les couches (figure 29).

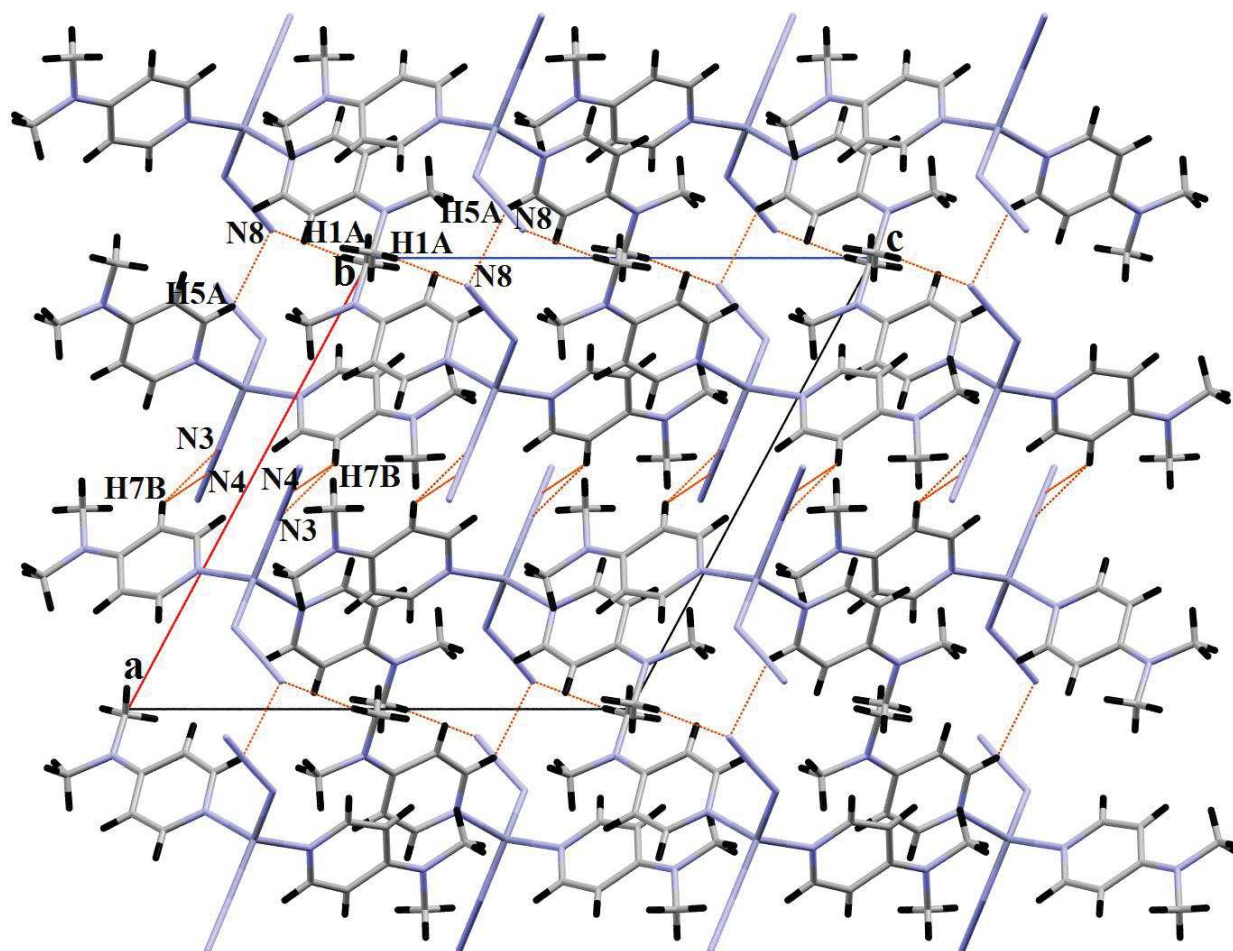
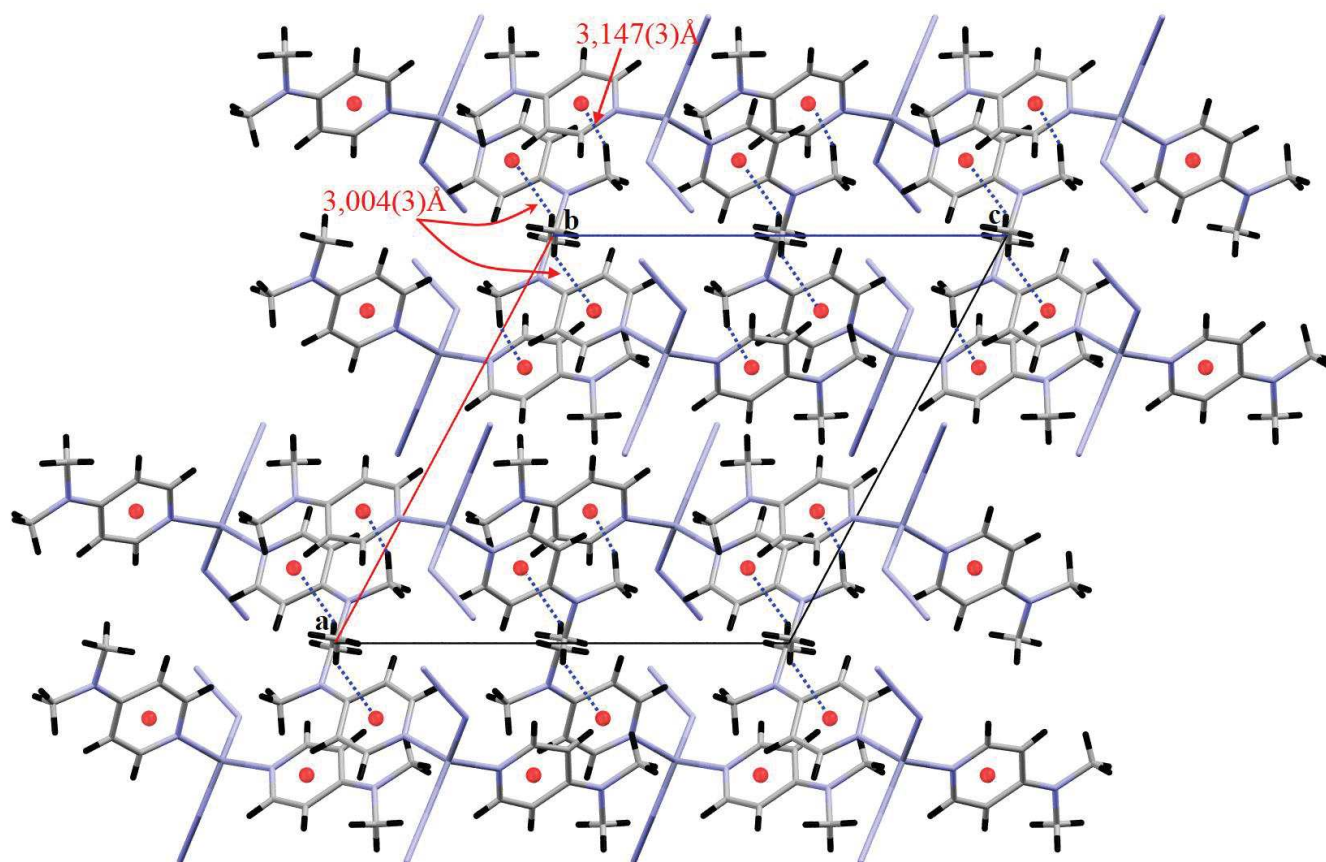


Figure 29: Partie de l'empilement cristallin, montrant l'enchaînement des liaisons hydrogène.

Le complexe (III) présente deux interactions intermoléculaires de type C-H... $\pi$ , dont la première est observée entre le C-H du groupement méthyl et le centroïde Cg1 (N1A/C3A-C7A) de l'hétérocycle du DMAP avec une distance : H1A3...Cg1 de 3,004(3) Å et un angle C1A-H1A3...Cg1 de 150,26(1)°. La deuxième interaction de type C-H... $\pi$  est établie entre le C-H du groupement méthyl et le centre de gravité Cg2 (N1B/C3B-C7B) de l'hétérocycle du ligand DMAP. La distance H2A3...Cg2 est de 3,147(3) Å et l'angle de liaison C2A-H2A3...Cg2 est de 122,24(2)°. Ces deux interactions assurent la jonction entre les monomères appartenant à deux couches différentes (figure 30).





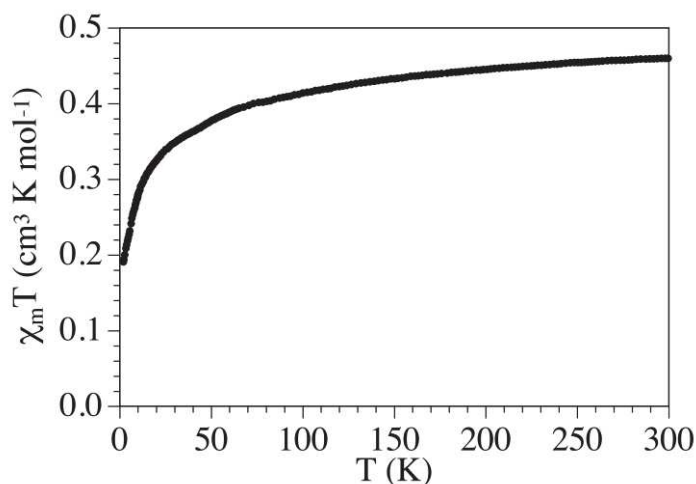
*Figure 30 : Interactions intermoléculaires de type C-H...π.*

## VII- Propriétés magnétiques :

La variation de la susceptibilité magnétique ( $\chi$ ) a été mesurée dans une gamme de température de 0 – 300 K et sous un champ appliqué de 0.1 Tesla. Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit.

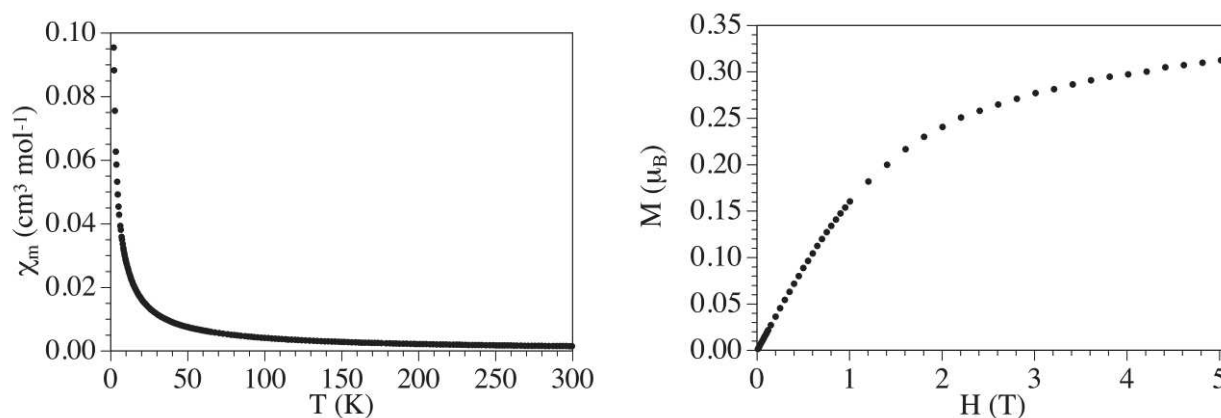
### VII-1- Propriétés magnétiques du complexe (I), $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2(\text{N}_3)_2]_n$ :

Les mesures de susceptibilité magnétique du complexe polynucléaire (I) sont représentées sur la figure 31 sous la forme d'une courbe de  $\chi_m T$  en fonction de la température T ( $\chi_m T = f(T)$ ). A 300 K, le produit de la susceptibilité magnétique par la température  $\chi_m T$  a une valeur de  $0.44 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; cette valeur est très basse pour un cobalt (II) (normalement cette valeur est entre  $2.8$  et  $3.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) [67-71]. Ceci est probablement dû à la présence d'impuretés. Lorsqu'on abaisse la température, le produit  $\chi_m T$  diminue pour atteindre la valeur de  $0.19 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ces valeurs basses peuvent être dues à la présence d'un couplage spin-orbite ou bien à la présence d'un couplage antiferromagnétique entre les ions Co(II) à travers les doubles ponts azoture.



**Figure 31 :** Variation du produit de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température pour le composé (I) ;  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2(\text{N}_3)_2]_n$ .

La courbe de la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température dans le domaine (0 – 300 K) montre que la susceptibilité croît avec l'abaissement de la température. Elle croît de façon plus nette à partir de 50 K, avant de tendre de façon asymptotique vers l'axe des ordonnées (figure 32a). Ce comportement ressemble à celui d'un centre paramagnétique obéissant à la loi de Curie. L'aimantation à 2 K confirme la valeur très basse qu'on observe dans la variation thermique (figure 32b).



**Figure 32 :** (a) : Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le composé **(I)** ;  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2(\text{N}_3)_2]_n$ ; (b) : L'aimantation à 2 K.

## VIII- Conclusion:

Nous avons décrit la synthèse par voie douce de trois nouveaux complexes de coordination à base du ligand DMAP et de l'azoture de sodium avec le cobalt(II) et le zinc(II), ainsi que leurs études structurales par diffraction des rayons x et par spectroscopie infrarouge.

Le premier composé est un complexe polynucléaire : Catena-Poly [[bis[4(diméthylamino)pyridine- $\kappa N^1$ ]cobalt(II)]-di- $\mu$ -azido- $\kappa 4N^1:N^3$ ], où chaque atome de cobalt occupe une position spéciale et adopte une géométrie octaédrique légèrement déformée. Sa structure est formée de chaînes lamellaires, les ions métalliques sont liés par un double pont azoture avec le mode end-to-end (EE). L'étude des propriétés magnétiques a montré que le polymère (I) possède une valeur de  $\chi_m T$  très basse pour un cobalt (II) ; ceci peut être dû à la présence d'un couplage spin-orbite ou bien à la présence d'un couplage antiferromagnétique entre les ions Co(II) à travers les doubles ponts azoture.

Le deuxième complexe est le 4-(diméthylamino)pyridiniumtrichlorido[4-(diméthylamino)pyridine- $\kappa N$ ] cobaltate(II), il est constituée d'une entité cationique :  $(C_7H_{10}N_2)^+$  et d'une entité anionique :  $[CoCl_3(C_7H_{10}N_2)]^-$ . L'entité anionique est constituée d'un atome de cobalt(II) coordiné à trois atomes de chlore et un atome d'azote du ligand DMAP, formant une géométrie tétraédrique déformée. La stabilité du cristal est assurée par des liaisons hydrogène de type N-H...Cl, C-H...Cl et C-H... $\pi$ .

Le troisième complexe est monomérique, le Bis(azido- $\kappa N$ )bis[4-(diméthylamino)pyridine- $\kappa N$ ]zinc. Il renferme un atome de zinc(II), deux ligands DMAP et deux anions azoture avec une conformation End-On (EO), où l'atome de zinc se trouve au centre d'un tétraèdre déformé. La jonction entre les entités monomériques est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires faibles de type C-H...N et C-H... $\pi$ , ce qui stabilise l'édifice cristallin.

## Références:

- [1]: P. Forsythe, R. Frampton, C.D. Johnson, A.R. Katritsky. *J. Chem. Soc., Perkins Trans.*, **2**, 671-673, (1972).
- [2]: G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 569-583, (1978).
- [3]: A.K. Verma, T.B. Rauchfuss, S.R. Wilson. *Inorg. Chem.*, **34**, 3072-3078, (1995).
- [4]: D.V. Shenai-Khatkhate, E.D. Orrell, J.B. Mullin, D.C. Cupertino, D.J. Cole-Hamilton. *J. Cryst. Growth.*, **77**, 27-31, (1986).
- [5]: J. Fuijita, Y. Kawano, H. Tobita, H. Ogino. *Chem. Lett.*, **23**, 1353-1356, (1994).
- [6]: S. Suh, J. Guan, L. A. Miinea, J. S. M. Lehn, D. M. Hoffman. *Chem. Mater.*, **16**, 1667-1673, (2004).
- [7]: H. T. Wang, Q. Li, P. P. Shi, L. Zhou, Y. Zhang, Q. Ye, D. W. Fu. *Inorganic Chemistry Communications.*, **62**, 85–90, (2015).
- [8]: K. Wójcik, P. Ecorchard, D. Schaarschmidt, T. Ruffer, H. Lang, M. Mehring, Z. Anorg. Allg. Chem., 1–9, (2012).
- [9]: R. Zong, R. P. Thummel. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10800-10801, (2004).
- [10]: S. Dalai, P.S. Mukherjee, T. Mallah, M.G.B. Drew, N.R. Chaudhuri. *Inorg. Chem. Commun.*, **5**, 472, (2002).
- [11]: B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, G. Jansen. *Inorg Chem.*, **51**, 5897-5902, (2012).
- [12]: W. Huang, J. Zhang, C. Zhang. *Acta Cryst.*, **E69**, m90, (2013).
- [13]: P. M. Secondo, J. M. Land, R. G. Baughman, H. L. Collier. *Inorganica Chimica. Acta.*, **309**. 13-22, (2000).
- [14]: F.-j. Chen, M. Xu, P.-x.Xi, H.-y.Liu, Z.-z.Zeng. *Spectrochimica Acta.*, **A81**, 21– 27, (2011).
- [15]: J. Zhang, Y. Wang, W. Chen, L. Long, C. Zhang. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **641**, 1366–1373, (2015).
- [16]: J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo. *Coord. Chem. Rev.*, **1027**, 193–195, (1999).
- [17]: S. Koner, S. Saha, T. Mallah, K.I. Okamoto. *Inorg. Chem.*, **43**, 840, (2004).
- [18]: Y. Song, C. Massera, O. Roubeau, P. Gamez, A.M.M. Lanfredi, J. Reedijk. *Inorg. Chem.*, **43**, 6842, (2004).
- [19]: C.M. Liu, Z. Yu, R.G. Xiong, K. Liu, X.Z. You. *Inorg. Chem. Commun.*, **2**, 31, (1999).
- [20]: M. Monfort, I. Resino, J. Ribas, X. Solans, M. Font-Bardia, H. Stoeckli-Evans. *New. J. Chem.*, **26**, 1601, (2002).

- [21]: J.M. Domínguez-Vera, J. Suárez-Varela, I.B. Maimoun, E. Colacio. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1907, (2005).
- [22]: T.K. Karmakar, S.K. Chandra, J. Ribas, G. Mostafa, T.H. Lu, B.K. Ghosh. *Chem. Commun.*, 2364, (2002).
- [23]: M.A.S. Goher, J. Cano, Y. Journaux, M.A.M. Abu-Youssef, F.A. Mautner, A. Escuer, R. Vicente. *Chem. Eur. J.*, **6**, 778, (2000).
- [24]: F. Meyer, S. Demeshko, G. Leibelng, B. Kersting, E. Kaifer, H. Pritzkow. *Chem. Eur. J.*, **11**, 1518, (2005).
- [25]: D. Ghoshal, T.K. Maji, E. Zangrando, T. Mallah, E. Rivière, N.R. Chaudhuri. *Inorg. Chim. Acta.*, **357**, 1031, (2004).
- [26]: A.K. Ghosh, D. Ghoshal, E. Zangrando, J. Ribas, R.N. Chaudhuri. *Inorg. Chem.*, **44**, 1786, (2005).
- [27]: E.Q. Gao, S.Q. Bai, C.F. Wang, Y.F. Yue, C.H. Yan. *Inorg. Chem.*, **42**, 8456, (2003).
- [28]: G. Viau, M.G. Lombardi, G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, A. Caneschi, J.M. Clemente-Juan. *Chem. Commun.*, 1195, (1997).
- [29]: A. Escuer, F.A. Mautner, M.A.S. Goher, M.A.M. Abu-Youssef, R. Vicente. *Chem. Commun.*, 605, (2005).
- [30]: E.Q. Gao, Y.F. Yue, S.Q. Bai, Z. He, C.H. Yan. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1419, (2004).
- [31]: H.R. Wen, C.F. Wang, Y. Song, J.L. Zuo, X.Z. You. *Inorg. Chem.*, **44**, 9039, (2005).
- [32]: M. Monfort, I. Resino, J. Ribas, H.S. Evans. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 191, (2000).
- [33]: E.Q. Gao, Z.M. Wang, C.H. Yan. *Chem. Commun.*, 1748, (2003).
- [34]: A. Rujiwatra, C.J. Kepert, J.B. Claridge, M.J. Rosseinsky, H. Kumagai, M. Kurmoo. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10584, (2001).
- [35]: M.H. Zeng, W.X. Zhang, X.Z. Sun, X.M. Chen. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 3079, (2005).
- [36]: A. Escuer, C.J. Harding, Y. Dussart, J. Nelson, V. McKee, R. Vicente. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 223, (1999).
- [37]: Z. Shen, J.L. Zuo, S. Gao, Y. Song, C.M. Che, H.K. Fun, X.Z. You. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3633, (2000).
- [38]: P.S. Mukherjee, T.P. Maji, A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, G. Rosair, F.A. Mautner, N.R. Chaudhuri. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 943, (2002).
- [39]: C.S. Hong, Y. Do. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 193, (1999).
- [40]: C.S. Hong, J. Koo, S.K. Son, Y.S. Lee, Y.S. Kim, Y. Do. *Chem. Eur. J.*, **7**, 4243, (2001).

- [41]: N. Sundaraganesan, S. Kalaichelvan, C. Meganathan ,B. Dominic Joshua , J. Cornard. *Spectrochimica Acta Part A.*, **71**, 898–906, (2008).
- [42]: G. Socrates. *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Wiley, New York, (1980).
- [43]: G. Varsanyi. *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*, Academic Press, New York, (1969).
- [44]: N.B. Colthup, L.H. Paly, S.E. Wiberley. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, (1990).
- [45]: M. Silverstein, G. Clayton Basseler, C. Moril. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, New York, (1981).
- [46]: G. A. van Albada, M. G. van der Horst, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk. *Inorganica Chimica Acta.*, **367**, 15–20, (2011).
- [47]: G. De Munno, M.G. Lombardi, M. Julve, F. Lloret, J. Faus. *Inorg. Chim. Acta.*, **282**, 82-89, (1998).
- [48]: F.A. Mautner, M.A.S. Goher. *Polyhedron.*, **11**, 2537-2542, (1992).
- [49]: Z. Shen, J.L. Zuo, Z. Yu, Y. Zhang, J.F. Bai, C.M. Che, H.K. Fun, J.J. Vittal, X.Z. You. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3393-3398, (1999).
- [50]: F. A. Mautner, B. Sudy, C. Berger, R. C. Fischer, R. Vicente. *Polyhedron.*, **42**, 95–101, (2012).
- [51]: F. Wang, X.-Y. Wu, Z.-G. Zhao, Q.-S. Zhang, Y.-M. Xie, R. Yu, C.-Z. Lu. *Inorganica Chimica Acta.*, **363**, 1320–1324, (2010).
- [52]: L. Tang, F. Fu, J.J. Wang, Q.R. Liu, H.H. Zhao. *Acta Cryst.*, **C70**, 654–658, (2014).
- [53]: I.G. Zaman, N.Ç. Delibas, H. Necefoğlu, T. Hökelek. *Acta Cryst.*, **E68**, m249–m250, (2012).
- [54]: A. Panja. *Polyhedron.*, **80**, 81–89, (2014).
- [55]: J.Q. Tao, D. Mao, J. Wang. *Acta Cryst.*, **C69**, 597–600, (2013).
- [56]: P. Wang, L. Zhao. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.*, **135**, 342–350, (2015).
- [57]: N. Akbarzadeh Torbati, A.R. Rezvani, N. Safari, V. Amani, H.R. Khavasi. *Acta Cryst.*, **E66**, m1236, (2010).
- [58]: G.L. Baker, F.R. Fronczek, G.E. Kiefer, C.R. Marston, C.L. Modenbach, G.R. Newkome, W.E. Puckett, S.F. Watkins. *Acta Cryst.*, **C44**, 1668–1669, (1988).
- [59]: G.S. Nyamoto, S.O. Ojwach, M.P. Akerman. *Acta Cryst.*, **C70**, 780–783, (2014).

- [60]: P.M. Secondo, J.M. Land, R.G. Baughman, H.L. Collier. *Inorganica Chimica Acta.*, **309**, 13–22, (2000).
- [61]: J. Boeckmann, C. Näther. *Acta Cryst.*, **E67**, m994, (2011).
- [62]: M.-J. Li, J.-J. Nie, D.-J. Xu. *Acta Cryst.*, **E66**, m876, (2010).
- [63]: H.J. Seo, J.S. Ryu, K.S. Nam, S.K. Kang, S.Y. Park, Y.I.K. Bull. *Korean Chem Soc.*, **30**, 3109-3112, (2009).
- [64]: S.A. Shirvan, S. Haydari Dezfuli. *Acta Cryst.*, **E68**, m527, (2012).
- [65]: J. Reedijk, G.A. van Albada, B. Limburg, I. Mutikainen, U. Turpeinen. *Acta Cryst.*, **E68**, m90, (2012).
- [66]: F.F. Yang, X.Y. Yu, Y.H. Luo, X.F. Wang, D.H. Sun, H. Zhang. *Polyhedron.*, **85**, 337–346, (2015).
- [67]: X. Hou, X. Wang, X. Liu, J. Wang, L. Tang, P. Ju. *New J. Chem.*, **42**, 8583-8590, (2018).
- [68]: A.R. Nassief, M. Abdel-Hafiez, A. Hassen, A.S.G. Khalil, M.R. Saber. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, **452**, 488-494, (2018).
- [69]: M.G. Alexandru, D. Visinescu, S. Shova, F. Lloret, M. Julve. *Dalton Trans.*, **46**, 39-43, (2017).
- [70]: H. Zhang, W-K. Dong, Y. Zhang, S. Folaranmi Akogun. *Polyhedron.*, **133**, 279-293, (2017).
- [71]: A. M. Atria, J. Parada, Y. Moreno, S. Suárez, R. Baggiod, O. Peña . *Acta Cryst.*, **C74**, 37-44, (2018).



# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Les études réalisées lors de ce travail de thèse ont eu pour objectif essentiel la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes de coordination ayant des propriétés magnétiques à base de métaux de transition et différents type de ligands azotés et suivant différentes stratégies. Pour y parvenir nous avons utilisé comme ligands le 2-(2-aminophényl) benzimidazole et le 4-(diméthylamino) pyridine associé à un coligand pontant à savoir l'azoture de sodium.

Avec le 2-(2-aminophényl) benzimidazole (2-ampb), nous avons obtenu par voie douce une série de cinq complexes de coordination avec le cuivre (II) et le cadmium (II) à savoir : (2(2-aminophényl)benzimidazole- $\kappa^2$ N,N') -diaqua- (dinitrato- $\kappa$ O) copper(II) **(I)**, di- $\mu$ -chloridobis[(2(2-aminophényl)benzimidazole-N,N')]chloridocopper(II) **(II)**, diaqua-bis[(2(2-aminophényl)benzimidazole-N,N')] copper(II) dichloride monohydrate **(III)**, bis[(2(2-aminophényl)benzimidazole-N,N')-(dinitrato- $\kappa$ O) cadmium(II) methanol solvate **(IV)** et poly [di- $\mu_2$ -acetato- $\kappa^4$ O:O') bis (acetato- $\kappa^2$ O,O') bis (2-(2-aminophényl)-1H-benzimidazole- $\kappa^2$ N,N') dicadmium(II)] **(V)**. L'atome de cuivre(II) dans le composé **(I)** adopte une géométrie octaédrique déformée, il est entouré par un ligand bidentate chélate 2-ampb, deux molécules d'eau et deux anions nitrate. La stabilité dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de type O-H...O, N-H...O et C-H...O et une interaction intermoléculaire de type  $\pi$ - $\pi$  stacking. Pour le complexe **(II)**, la sphère de coordination du cation Cu(II) est bipyramidale à base triangulaire formée par un ligand chélate 2-ampb et trois anions chlorure. L'édifice cristallin est renforcé par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type N-H...Cl, N-H... $\pi$  et C-H...Cl et une interaction intermoléculaire de type  $\pi$ - $\pi$ . La géométrie autour du cation Cu(II) dans le complexe **(III)** est octaédrique formée par deux ligands chélates 2-ampb et deux molécules d'eau. La jonction entre les différentes entités est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H...O, O-H...Cl, N-H...O, N-H...Cl, C-H...O et O-H... $\pi$ . Le quatrième composé **(IV)** est à base de cadmium (II), la sphère de coordination de l'ion Cd (II) est octaédrique constituée de deux ligands chélate 2-ampb et deux anions nitrate. L'empilement cristallin est stabilisé par des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires de type N-H...O, O-H...O et C-H...N et quatre interactions intermoléculaires de type  $\pi$ ... $\pi$ . Le dernier complexe dans cette partie est polymérique comprenant deux ions cadmium (II) différents Cd1 et Cd2. Les deux atomes de cadmium adoptent une géométrie octaédrique, formée par deux ligands chélate 2-ampb et deux anions acétate pontant pour l'atome Cd1 ; est par deux ligands acétate chélate et deux anions acétate pontant pour l'atome Cd2. La cohésion dans le cristal est assuré par des liaisons hydrogène de type N-H...O et C-H... $\pi$ .

## Conclusion générale

Les études des propriétés magnétiques des complexes **(I)**, **(II)** et **(III)** ont montré que le composé **(I)** présente de faibles interactions antiferromagnétiques entre molécules via les liaisons  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles aromatiques du ligand 2 (2-aminophényl) benzimidazole ; le deuxième complexe possède un comportement antiferromagnétique entre atomes de cuivre (II) le long des chaînes et entre molécules pour le dimère, alors que le complexe **(III)** est paramagnétique car les monomères de cuivre (II) sont isolés.

Le deuxième ligand que nous avons utilisé est le 4-(diméthylamino) pyridine (DMAP) combiné avec l'anion azoture ( $N_3^-$ ), ce qui nous a permis d'obtenir trois nouveaux complexes de coordination, dont deux sont avec le cobalt (II) est un complexe avec le zinc (II) à savoir : catena-poly [[bis[4-diméthylamino) pyridine- $\kappa N^1$ ] cobalt (II) -di- $\mu$ -azido- $\kappa^4 N^1:N^3$ ] **(I)**, 4-(diméthylamino) pyridinium trichlorido [4-(diméthylamino) pyridine- $\kappa N$ ] cobaltate(II) **(II)** et bis(azido- $\kappa N$ ) bis[4-(diméthylamino)pyridine- $\kappa N$ ]zinc (II) **(III)**. L'atome de cobalt (II) dans le complexe **(I)** adopte une géométrie octaédrique légèrement déformée. L'empilement cristallin est formé de chaînes lamellaires, où les ions métalliques sont liés par un double pont azoture avec le mode end-to-end (EE). Dans le deuxième composé **(II)**, l'unité asymétrique est constituée d'une entité cationique :  $(C_7H_{10}N_2)^+$  et d'une entité anionique :  $[CoCl_3(C_7H_{10}N_2)]^-$ . L'atome Co (II) de l'entité cationique possède une géométrie tétraédrique formée par un ligand monodentate DMAP et trois anions chlorure. L'empilement cristallin est stabilisé par des liaisons hydrogène de type N-H...Cl, C-H...Cl et C-H... $\pi$ . Pour le complexe **(III)**, la sphère de coordination du cation Zn(II) est tétraédrique composé par deux ligands DMAP et deux anions azoture ( $N_3^-$ ) avec une conformation End-On (EO). La cohésion entre les différentes entités dans l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires faibles de type C-H...N et C-H... $\pi$ . L'examen des propriétés magnétiques du composé **(I)** a révélé que ce dernier présente une valeur très basse de  $\chi_m T$  pour un cobalt (II), ce qui peut expliquer par la présence d'un couplage spin-orbite ou bien à la présence d'un couplage antiferromagnétique entre les ions Co(II) à travers les doubles ponts azoture.

---

# ANNEXES

## Annexe 1



**Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes (Å<sup>2</sup>).**

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U<sub>iso</sub><sup>*</sup>/U<sub>eq</sub></b>
Cu	0.19087 (4)	0.59879 (2)	0.33977 (2)	0.0236 (1)
O1	0.4459 (3)	0.74273 (15)	0.34123 (12)	0.0357 (6)
O1W	0.3800 (2)	0.48113 (16)	0.33006 (12)	0.0317 (6)
O2	0.6434 (3)	0.85246 (19)	0.29542 (13)	0.0489 (8)
O2W	0.2033 (3)	0.61262 (15)	0.23966 (10)	0.0324 (6)
O3	0.5402 (3)	0.71227 (18)	0.23859 (11)	0.0373 (7)
O4	-0.2576 (3)	0.3782 (2)	0.28795 (19)	0.0804 (12)
O5	-0.0063 (2)	0.45031 (17)	0.31493 (14)	0.0453 (8)
O6	-0.2536 (3)	0.53802 (18)	0.33670 (15)	0.0528 (8)
N1	0.0148 (3)	0.72641 (19)	0.34501 (14)	0.0350 (7)
N2	0.1561 (3)	0.57876 (17)	0.43845 (12)	0.0257 (6)
N3	0.0650 (3)	0.62021 (18)	0.54243 (12)	0.0286 (7)
N4	0.5434 (3)	0.76915 (19)	0.29166 (13)	0.0290 (7)
N5	-0.1737 (3)	0.45539 (19)	0.31378 (14)	0.0350 (8)
C1	0.0482 (4)	0.8103 (2)	0.39595 (15)	0.0277 (8)
C2	0.0406 (4)	0.9214 (2)	0.37938 (17)	0.0384 (10)
C3	0.0721 (5)	1.0018 (2)	0.42849 (19)	0.0438 (11)
C4	0.1085 (4)	0.9709 (2)	0.49376 (18)	0.0384 (10)
C5	0.1154 (4)	0.8596 (2)	0.51133 (17)	0.0319 (9)
C6	0.0872 (3)	0.7784 (2)	0.46227 (14)	0.0242 (7)
C7	0.1016 (3)	0.6594 (2)	0.48044 (14)	0.0227 (7)
C8	0.1543 (3)	0.4810 (2)	0.47720 (15)	0.0258 (8)
C9	0.0954 (4)	0.5061 (2)	0.54229 (16)	0.0291 (8)
C10	0.0741 (4)	0.4265 (2)	0.59273 (17)	0.0402 (10)
C11	0.1229 (5)	0.3191 (3)	0.57600 (19)	0.0490 (11)
C12	0.1883 (5)	0.2930 (2)	0.51132 (17)	0.0460 (10)
C13	0.2046 (4)	0.3719 (2)	0.46095 (16)	0.0369 (9)
O3W	0.9109 (3)	0.71925 (19)	0.19013 (13)	0.0457 (7)
H1A	0.01250	0.76050	0.30430	0.0420*
H1B	-0.09610	0.69770	0.35230	0.0420*
H1W	0.4867 (19)	0.504 (2)	0.3345 (15)	0.0350*
H2	0.01420	0.94290	0.33510	0.0460*
H2W	0.370 (4)	0.442 (2)	0.2948 (10)	0.0350*
H3	0.06840	1.07730	0.41700	0.0530*
H3A	0.02880	0.65930	0.57650	0.0340*
H3W	0.301 (2)	0.643 (2)	0.2281 (15)	0.0350*
H4	0.12890	1.02560	0.52650	0.0460*
H4W	0.115 (2)	0.644 (2)	0.2205 (15)	0.0350*
H5	0.13890	0.83890	0.55600	0.0380*
H10	0.02950	0.44480	0.63550	0.0480*
H11	0.11220	0.26270	0.60830	0.0590*
H12	0.22200	0.21950	0.50210	0.0550*
H13	0.24730	0.35330	0.41800	0.0440*
H5W	0.937 (3)	0.7886 (10)	0.1906 (16)	0.0350*
H6W	0.8012 (18)	0.710 (2)	0.2016 (16)	0.0350*

**Facteurs d'agitation thermiques anisotropes ( $\text{\AA}^2$ ).**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu	0.0239 (1)	0.0239 (1)	0.0230 (2)	0.0031 (1)	0.0010 (2)	-0.0029 (1)
O1	0.0398 (10)	0.0400 (10)	0.0274 (11)	-0.0097 (8)	0.0031 (11)	0.0009 (11)
O1W	0.0220 (8)	0.0318 (9)	0.0413 (13)	0.0043 (7)	0.0027 (10)	-0.0062 (10)
O2	0.0544 (14)	0.0457 (12)	0.0465 (15)	-0.0257 (10)	-0.0027 (12)	-0.0003 (11)
O2W	0.0345 (9)	0.0339 (10)	0.0287 (10)	-0.0005 (10)	0.0025 (10)	-0.0008 (9)
O3	0.0350 (10)	0.0470 (12)	0.0299 (12)	-0.0046 (9)	0.0021 (10)	-0.0089 (11)
O4	0.0373 (11)	0.0518 (15)	0.152 (3)	-0.0089 (10)	-0.0127 (15)	-0.0344 (18)
O5	0.0235 (9)	0.0383 (11)	0.074 (2)	-0.0043 (8)	0.0003 (11)	-0.0121 (12)
O6	0.0297 (9)	0.0487 (12)	0.0800 (19)	0.0040 (9)	0.0018 (13)	-0.0202 (14)
N1	0.0398 (12)	0.0392 (12)	0.0259 (13)	0.0138 (10)	-0.0066 (13)	-0.0010 (13)
N2	0.0283 (11)	0.0231 (10)	0.0256 (12)	0.0003 (8)	0.0014 (9)	-0.0015 (9)
N3	0.0358 (11)	0.0285 (12)	0.0214 (12)	0.0034 (9)	0.0016 (10)	-0.0006 (10)
N4	0.0260 (10)	0.0329 (11)	0.0282 (13)	-0.0008 (9)	-0.0035 (11)	-0.0006 (11)
N5	0.0237 (11)	0.0363 (12)	0.0451 (16)	-0.0046 (10)	0.0001 (12)	-0.0005 (11)
C1	0.0281 (12)	0.0299 (13)	0.0252 (15)	0.0068 (10)	0.0013 (12)	-0.0007 (12)
C2	0.0507 (17)	0.0345 (16)	0.0301 (17)	0.0108 (13)	0.0051 (14)	0.0095 (13)
C3	0.058 (2)	0.0273 (14)	0.046 (2)	0.0045 (14)	0.0052 (18)	0.0035 (15)
C4	0.0496 (17)	0.0273 (14)	0.0383 (19)	-0.0016 (13)	0.0017 (16)	-0.0059 (13)
C5	0.0348 (14)	0.0306 (13)	0.0303 (17)	-0.0004 (11)	0.0011 (13)	-0.0032 (12)
C6	0.0220 (11)	0.0238 (11)	0.0268 (15)	0.0034 (10)	0.0026 (11)	-0.0018 (11)
C7	0.0220 (11)	0.0249 (12)	0.0211 (14)	0.0020 (9)	-0.0006 (11)	0.0002 (11)
C8	0.0301 (14)	0.0234 (11)	0.0240 (14)	0.0007 (10)	-0.0027 (11)	0.0012 (11)
C9	0.0326 (13)	0.0275 (13)	0.0273 (15)	-0.0023 (11)	-0.0042 (12)	0.0016 (12)
C10	0.0538 (18)	0.0398 (17)	0.0269 (16)	-0.0021 (14)	-0.0007 (15)	0.0051 (13)
C11	0.073 (2)	0.0341 (15)	0.040 (2)	-0.0086 (15)	-0.006 (2)	0.0105 (15)
C12	0.072 (2)	0.0249 (12)	0.0411 (18)	-0.0013 (16)	-0.007 (2)	-0.0013 (13)
C13	0.0524 (17)	0.0255 (12)	0.0327 (16)	-0.0013 (13)	-0.0034 (16)	-0.0031 (11)
O3W	0.0331 (10)	0.0483 (12)	0.0558 (16)	0.0011 (10)	-0.0009 (12)	0.0107 (13)

**Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)).**

Cu—O1	2.551 (3)	N1—H1A	0.9000
Cu—O1W	1.991 (2)	N3—H3A	0.8600
Cu—O2W	1.981 (2)	C1—C6	1.391 (4)
Cu—O5	2.346 (2)	C1—C2	1.367 (4)
Cu—N1	2.006 (3)	C2—C3	1.382 (4)
Cu—N2	1.975 (3)	C3—C4	1.364 (5)
O1—N4	1.254 (3)	C4—C5	1.374 (4)
O2—N4	1.241 (3)	C5—C6	1.384 (4)
O3—N4	1.247 (3)	C6—C7	1.469 (4)
O4—N5	1.222 (4)	C8—C13	1.392 (4)
O5—N5	1.239 (3)	C8—C9	1.387 (4)
O6—N5	1.235 (3)	C9—C10	1.384 (4)
O1W—H1W	0.839 (16)	C10—C11	1.372 (4)
O1W—H2W	0.84 (2)	C11—C12	1.398 (5)
O2W—H3W	0.840 (18)	C12—C13	1.373 (4)
O2W—H4W	0.84 (2)	C2—H2	0.9300
O3W—H5W	0.850 (13)	C3—H3	0.9300
O3W—H6W	0.849 (16)	C4—H4	0.9300
N1—C1	1.439 (4)	C5—H5	0.9300
N2—C7	1.331 (3)	C10—H10	0.9300
N2—C8	1.394 (3)	C11—H11	0.9300
N3—C7	1.335 (4)	C12—H12	0.9300
N3—C9	1.380 (3)	C13—H13	0.9300
N1—H1B	0.9000		
O1—Cu—O1W	87.54 (7)	C7—N3—H3A	126.00
O1—Cu—O2W	85.46 (8)	N1—C1—C6	120.0 (2)
O1—Cu—O5	165.99 (8)	C2—C1—C6	119.9 (3)
O1—Cu—N1	88.14 (8)	N1—C1—C2	120.1 (3)
O1—Cu—N2	99.59 (8)	C1—C2—C3	120.0 (3)
O1W—Cu—O2W	86.02 (9)	C2—C3—C4	120.3 (2)
O1W—Cu—O5	83.31 (7)	C3—C4—C5	120.4 (3)
O1W—Cu—N1	174.95 (9)	C4—C5—C6	119.7 (3)
O1W—Cu—N2	95.77 (9)	C1—C6—C5	119.7 (2)
O2W—Cu—O5	83.35 (9)	C1—C6—C7	120.6 (2)
O2W—Cu—N1	91.03 (10)	C5—C6—C7	119.7 (2)
O2W—Cu—N2	174.70 (9)	N2—C7—N3	112.1 (2)
O5—Cu—N1	100.44 (8)	N2—C7—C6	124.7 (2)
O5—Cu—N2	91.89 (9)	N3—C7—C6	123.2 (2)
N1—Cu—N2	87.53 (10)	N2—C8—C13	130.9 (3)
Cu—O1—N4	125.84 (17)	N2—C8—C9	109.2 (2)
Cu—O5—N5	125.96 (17)	C9—C8—C13	119.9 (3)
Cu—O1W—H1W	114.9 (16)	N3—C9—C10	131.1 (3)
Cu—O1W—H2W	114.2 (19)	N3—C9—C8	105.4 (2)
H1W—O1W—H2W	111 (3)	C8—C9—C10	123.5 (2)
Cu—O2W—H4W	116.6 (19)	C9—C10—C11	116.1 (3)
H3W—O2W—H4W	111 (2)	C10—C11—C12	121.2 (3)
Cu—O2W—H3W	110 (2)	C11—C12—C13	122.4 (3)
H5W—O3W—H6W	110 (2)	C8—C13—C12	116.9 (3)
Cu—N1—C1	116.93 (18)	C1—C2—H2	120.00
Cu—N2—C8	129.88 (18)	C3—C2—H2	120.00
C7—N2—C8	105.2 (2)	C4—C3—H3	120.00

Cu—N2—C7	124.27 (18)	C2—C3—H3	120.00
C7—N3—C9	108.1 (2)	C3—C4—H4	120.00
O1—N4—O2	119.8 (2)	C5—C4—H4	120.00
O2—N4—O3	119.8 (2)	C6—C5—H5	120.00
O1—N4—O3	120.3 (2)	C4—C5—H5	120.00
O5—N5—O6	120.7 (2)	C9—C10—H10	122.00
O4—N5—O6	120.8 (2)	C11—C10—H10	122.00
O4—N5—O5	118.5 (2)	C12—C11—H11	119.00
C1—N1—H1A	108.00	C10—C11—H11	119.00
C1—N1—H1B	108.00	C11—C12—H12	119.00
H1A—N1—H1B	107.00	C13—C12—H12	119.00
Cu—N1—H1A	108.00	C8—C13—H13	122.00
Cu—N1—H1B	108.00	C12—C13—H13	122.00
C9—N3—H3A	126.00		



## Annexe 2



Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes ( $\text{\AA}^2$ ).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu	0.35582 (3)	0.53070 (3)	0.53108 (2)	0.0330 (1)
Cl1	0.34862 (6)	0.69969 (6)	0.58253 (4)	0.0386 (2)
Cl2	0.54677 (6)	0.47924 (7)	0.57286 (4)	0.0442 (3)
N1	0.19325 (19)	0.5676 (2)	0.48766 (12)	0.0336 (7)
N2	0.25354 (19)	0.4217 (2)	0.57793 (11)	0.0342 (7)
N3	0.1221 (2)	0.2870 (2)	0.58751 (14)	0.0502 (9)
C1	0.1364 (2)	0.4817 (2)	0.45241 (14)	0.0332 (9)
C2	0.0948 (3)	0.4982 (3)	0.38992 (17)	0.0491 (11)
C3	0.0345 (4)	0.4158 (4)	0.35758 (18)	0.0653 (14)
C4	0.0171 (3)	0.3187 (3)	0.38643 (19)	0.0587 (14)
C5	0.0621 (3)	0.3020 (3)	0.44798 (17)	0.0444 (10)
C6	0.1218 (2)	0.3819 (2)	0.48191 (14)	0.0323 (8)
C7	0.1668 (2)	0.3641 (2)	0.54803 (14)	0.0320 (8)
C8	0.2615 (3)	0.3823 (3)	0.64092 (15)	0.0434 (10)
C9	0.1801 (3)	0.2974 (4)	0.64627 (18)	0.0566 (13)
C10	0.1673 (4)	0.2401 (5)	0.7040 (2)	0.094 (2)
C11	0.2393 (5)	0.2740 (6)	0.7552 (2)	0.103 (2)
C12	0.3181 (4)	0.3613 (5)	0.7499 (2)	0.091 (2)
C13	0.3327 (3)	0.4167 (4)	0.69297 (17)	0.0630 (13)
H1A	0.13930	0.59030	0.51800	0.0400*
H1B	0.20660	0.62210	0.46020	0.0400*
H2	0.10690	0.56350	0.36970	0.0590*
H3	0.00560	0.42670	0.31570	0.0780*
H4	-0.02480	0.26460	0.36470	0.0700*
H5	0.05220	0.23550	0.46710	0.0530*
H10	0.11330	0.18250	0.70760	0.1120*
H11	0.23500	0.23740	0.79430	0.1230*
H12	0.36270	0.38320	0.78620	0.1100*
H13	0.38730	0.47400	0.68950	0.0750*
H31	0.06720	0.23990	0.57750	0.0600*

**Facteurs d'agitation thermiques anisotropes ( $\text{\AA}^2$ ).**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu	0.0211 (2)	0.0278 (2)	0.0502 (2)	-0.0019 (1)	-0.0057 (1)	-0.0003 (2)
Cl1	0.0356 (3)	0.0286 (4)	0.0515 (4)	-0.0051 (3)	0.0005 (3)	-0.0093 (3)
Cl2	0.0243 (3)	0.0641 (6)	0.0443 (4)	0.0056 (3)	-0.0029 (3)	0.0015 (4)
N1	0.0258 (10)	0.0248 (12)	0.0503 (15)	-0.0007 (10)	-0.0036 (9)	-0.0013 (11)
N2	0.0263 (10)	0.0357 (14)	0.0406 (14)	-0.0041 (10)	0.0010 (9)	-0.0007 (11)
N3	0.0349 (12)	0.0475 (17)	0.0682 (19)	-0.0157 (13)	0.0021 (12)	0.0107 (15)
C1	0.0182 (11)	0.0376 (17)	0.0438 (17)	0.0029 (11)	-0.0041 (10)	-0.0056 (13)
C2	0.0484 (18)	0.047 (2)	0.052 (2)	0.0033 (16)	-0.0047 (15)	0.0036 (17)
C3	0.065 (2)	0.088 (3)	0.043 (2)	0.008 (2)	-0.0152 (16)	-0.017 (2)
C4	0.0501 (19)	0.061 (3)	0.065 (2)	-0.0048 (19)	-0.0101 (17)	-0.033 (2)
C5	0.0313 (14)	0.0378 (18)	0.064 (2)	-0.0024 (14)	-0.0024 (13)	-0.0140 (16)
C6	0.0210 (11)	0.0314 (16)	0.0445 (16)	0.0015 (11)	0.0018 (10)	-0.0070 (13)
C7	0.0210 (11)	0.0298 (15)	0.0453 (16)	-0.0012 (11)	0.0034 (10)	0.0001 (13)
C8	0.0302 (13)	0.061 (2)	0.0391 (17)	0.0001 (15)	0.0024 (11)	0.0078 (16)
C9	0.0348 (15)	0.078 (3)	0.057 (2)	-0.0030 (18)	0.0023 (14)	0.019 (2)
C10	0.066 (3)	0.133 (5)	0.082 (3)	-0.027 (3)	0.009 (2)	0.058 (3)
C11	0.079 (3)	0.170 (6)	0.059 (3)	-0.008 (4)	0.009 (2)	0.053 (4)
C12	0.071 (3)	0.157 (6)	0.046 (2)	0.003 (3)	-0.0004 (19)	0.016 (3)
C13	0.0481 (18)	0.097 (3)	0.044 (2)	-0.003 (2)	-0.0027 (14)	0.001 (2)

**Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)).**

Cu—Cl1	2.3751 (14)	C4—C5	1.377 (5)
Cu—Cl2	2.3134 (13)	C5—C6	1.381 (4)
Cu—N1	2.014 (2)	C6—C7	1.466 (4)
Cu—N2	2.003 (3)	C8—C13	1.388 (5)
Cu—Cl2 <sup>1</sup>	2.3919 (14)	C8—C9	1.382 (6)
N1—C1	1.437 (4)	C9—C10	1.400 (6)
N2—C7	1.330 (3)	C10—C11	1.377 (7)
N2—C8	1.395 (4)	C11—C12	1.388 (9)
N3—C7	1.354 (4)	C12—C13	1.376 (6)
N3—C9	1.371 (5)	C2—H2	0.9300
N1—H1B	0.9000	C3—H3	0.9300
N1—H1A	0.9000	C4—H4	0.9300
N3—H31	0.8600	C5—H5	0.9300
C1—C2	1.382 (5)	C10—H10	0.9300
C1—C6	1.403 (4)	C11—H11	0.9300
C2—C3	1.391 (6)	C12—H12	0.9300
C3—C4	1.370 (6)	C13—H13	0.9300
Cl1—Cu—Cl2	96.39 (3)	C1—C6—C7	120.3 (2)
Cl1—Cu—N1	88.04 (7)	C5—C6—C7	121.0 (3)
Cl1—Cu—N2	112.11 (7)	N2—C7—N3	110.9 (2)
Cl1—Cu—Cl2 <sup>1</sup>	117.58 (3)	N2—C7—C6	125.5 (2)
Cl2—Cu—N1	174.86 (8)	N3—C7—C6	123.7 (2)
Cl2—Cu—N2	96.48 (7)	C9—C8—C13	121.7 (3)
Cl2—Cu—Cl2 <sup>1</sup>	86.25 (3)	N2—C8—C9	108.0 (3)
N1—Cu—N2	84.22 (9)	N2—C8—C13	130.3 (3)
Cl2 <sup>1</sup> —Cu—N1	89.39 (7)	N3—C9—C8	106.8 (3)
Cl2 <sup>1</sup> —Cu—N2	129.59 (7)	N3—C9—C10	131.4 (4)
Cu—Cl2—Cu <sup>1</sup>	93.75 (3)	C8—C9—C10	121.8 (4)
Cu—N1—C1	114.83 (17)	C9—C10—C11	116.2 (5)
Cu—N2—C7	121.97 (19)	C10—C11—C12	121.6 (5)
Cu—N2—C8	131.3 (2)	C11—C12—C13	122.4 (4)
C7—N2—C8	106.5 (2)	C8—C13—C12	116.3 (4)
C7—N3—C9	107.8 (3)	C1—C2—H2	120.00
C1—N1—H1A	109.00	C3—C2—H2	120.00
Cu—N1—H1A	109.00	C2—C3—H3	120.00
Cu—N1—H1B	109.00	C4—C3—H3	119.00
C1—N1—H1B	109.00	C3—C4—H4	120.00
H1A—N1—H1B	107.00	C5—C4—H4	120.00
C9—N3—H31	126.00	C4—C5—H5	119.00
C7—N3—H31	126.00	C6—C5—H5	119.00
N1—C1—C2	119.9 (3)	C9—C10—H10	122.00
N1—C1—C6	119.9 (2)	C11—C10—H10	122.00
C2—C1—C6	120.3 (3)	C10—C11—H11	119.00
C1—C2—C3	119.2 (3)	C12—C11—H11	119.00
C2—C3—C4	121.1 (4)	C11—C12—H12	119.00
C3—C4—C5	119.4 (3)	C13—C12—H12	119.00
C4—C5—C6	121.4 (3)	C8—C13—H13	122.00
C1—C6—C5	118.7 (3)	C12—C13—H13	122.00
Code de symétrie : (i) $-x+1, -y+1, -z+1$			

### Annexe 3



Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes ( $\text{\AA}^2$ ).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	0.24852 (2)	0.63295 (1)	0.67339 (1)	0.0175 (1)
O1W	0.53205 (13)	0.57709 (11)	0.69164 (8)	0.0372 (3)
O2W	-0.06029 (13)	0.67169 (9)	0.63107 (8)	0.0293 (3)
N1	0.15895 (13)	0.65200 (9)	0.81356 (7)	0.0187 (3)
N2	0.12185 (15)	0.60335 (10)	0.97558 (8)	0.0252 (3)
N3	0.22637 (13)	0.47300 (9)	0.71331 (7)	0.0195 (3)
N4	0.28519 (14)	0.78573 (9)	0.63194 (8)	0.0202 (3)
N5	0.27822 (15)	0.94917 (9)	0.54096 (9)	0.0250 (3)
N6	0.30770 (13)	0.61427 (9)	0.52753 (7)	0.0188 (3)
C1	0.05272 (16)	0.74009 (11)	0.85601 (9)	0.0210 (3)
C2	-0.02588 (18)	0.84455 (12)	0.81408 (10)	0.0273 (4)
C3	-0.1234 (2)	0.91511 (13)	0.87738 (12)	0.0364 (4)
C4	-0.1444 (2)	0.88400 (14)	0.97942 (13)	0.0426 (5)
C5	-0.0689 (2)	0.78063 (14)	1.02178 (11)	0.0379 (4)
C6	0.02999 (18)	0.70972 (11)	0.95812 (10)	0.0254 (3)
C7	0.19606 (15)	0.57180 (10)	0.88818 (9)	0.0190 (3)
C8	0.30762 (16)	0.46375 (10)	0.87827 (9)	0.0198 (3)
C9	0.32717 (16)	0.41757 (10)	0.79043 (9)	0.0200 (3)
C10	0.44556 (18)	0.32105 (11)	0.77768 (10)	0.0262 (4)
C11	0.54253 (19)	0.26861 (12)	0.85292 (11)	0.0304 (4)
C12	0.51830 (19)	0.31073 (12)	0.94222 (11)	0.0307 (4)
C13	0.40126 (18)	0.40769 (11)	0.95508 (10)	0.0255 (3)
C14	0.34421 (17)	0.85313 (11)	0.68396 (10)	0.0228 (3)
C15	0.40484 (19)	0.83096 (13)	0.77623 (10)	0.0294 (4)
C16	0.4528 (2)	0.91678 (14)	0.80943 (12)	0.0363 (5)
C17	0.4402 (2)	1.02104 (14)	0.75326 (13)	0.0390 (5)
C18	0.3841 (2)	1.04342 (12)	0.66102 (13)	0.0344 (4)
C19	0.33741 (17)	0.95619 (11)	0.62769 (10)	0.0253 (3)
C20	0.25031 (16)	0.84605 (10)	0.54597 (9)	0.0203 (3)
C21	0.18806 (15)	0.80760 (11)	0.46640 (9)	0.0203 (3)
C22	0.21263 (15)	0.69447 (10)	0.45907 (8)	0.0188 (3)
C23	0.14752 (17)	0.65995 (12)	0.38498 (9)	0.0246 (3)
C24	0.06053 (18)	0.73690 (13)	0.31652 (10)	0.0292 (4)
C25	0.03881 (19)	0.84883 (13)	0.32121 (10)	0.0300 (4)
C26	0.10151 (17)	0.88406 (12)	0.39571 (10)	0.0263 (3)
O3W	-0.23492 (17)	0.88658 (10)	0.61507 (9)	0.0395 (3)
Cl1	0.68956 (4)	0.65493 (3)	0.48089 (2)	0.0257 (1)
Cl2	-0.15913 (4)	0.50850 (3)	0.81131 (2)	0.0282 (1)
H2	0.13050	0.56390	1.03210	0.0300*
H2A	-0.01330	0.86590	0.74640	0.0330*
H3	-0.17660	0.98540	0.85140	0.0440*
H3A	0.11870	0.47170	0.73370	0.0230*
H3B	0.25680	0.43630	0.66040	0.0230*
H4	-0.21060	0.93410	1.01940	0.0510*
H5	0.26190	1.00100	0.49240	0.0300*
H5A	-0.08320	0.75930	1.08940	0.0460*

H6A	0.41630	0.61590	0.51150	0.0220*
H6B	0.29560	0.54680	0.51950	0.0220*
H10	0.46010	0.29140	0.71870	0.0310*
H11	0.62390	0.20510	0.84340	0.0360*
H11W	0.592 (2)	0.5510 (18)	0.7379 (11)	0.0550*
H12	0.58050	0.27400	0.99330	0.0370*
H12W	0.586 (2)	0.6062 (18)	0.6430 (11)	0.0550*
H13	0.38480	0.43570	1.01500	0.0310*
H15	0.41270	0.76190	0.81360	0.0350*
H16	0.49420	0.90480	0.87030	0.0440*
H17	0.47070	1.07700	0.77880	0.0470*
H18	0.37770	1.11230	0.62340	0.0410*
H21W	-0.103 (3)	0.6570 (18)	0.5832 (11)	0.0550*
H22W	-0.099 (3)	0.6376 (17)	0.6845 (9)	0.0550*
H23	0.16230	0.58480	0.38120	0.0290*
H24	0.01670	0.71310	0.26730	0.0350*
H25	-0.01770	0.90030	0.27450	0.0360*
H26	0.08600	0.95940	0.39890	0.0320*
H31W	-0.316 (2)	0.8885 (18)	0.6604 (13)	0.0550*
H32W	-0.190 (3)	0.8208 (10)	0.6071 (16)	0.0550*

**Facteurs d'agitation thermiques anisotropes ( $\text{\AA}^2$ ).**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu1	0.0225 (1)	0.0175 (1)	0.0125 (1)	-0.0056 (1)	-0.0023 (1)	0.0001 (1)
O1W	0.0218 (5)	0.0540 (7)	0.0311 (6)	-0.0103 (5)	-0.0080 (4)	0.0167 (5)
O2W	0.0280 (5)	0.0326 (5)	0.0261 (5)	-0.0089 (4)	-0.0049 (4)	0.0051 (4)
N1	0.0229 (5)	0.0185 (5)	0.0147 (4)	-0.0047 (4)	-0.0031 (4)	-0.0007 (4)
N2	0.0342 (6)	0.0252 (5)	0.0140 (5)	-0.0038 (5)	-0.0019 (4)	-0.0005 (4)
N3	0.0239 (5)	0.0205 (5)	0.0146 (4)	-0.0060 (4)	-0.0026 (4)	-0.0018 (4)
N4	0.0248 (5)	0.0201 (5)	0.0166 (4)	-0.0069 (4)	-0.0040 (4)	-0.0006 (4)
N5	0.0305 (6)	0.0189 (5)	0.0252 (5)	-0.0048 (4)	-0.0076 (4)	0.0020 (4)
N6	0.0213 (5)	0.0181 (5)	0.0159 (4)	-0.0030 (4)	-0.0031 (4)	-0.0002 (4)
C1	0.0239 (6)	0.0225 (6)	0.0171 (5)	-0.0056 (5)	-0.0016 (4)	-0.0035 (4)
C2	0.0306 (7)	0.0250 (6)	0.0236 (6)	-0.0018 (5)	-0.0040 (5)	-0.0005 (5)
C3	0.0392 (8)	0.0267 (7)	0.0366 (8)	0.0046 (6)	-0.0020 (6)	-0.0033 (6)
C4	0.0505 (10)	0.0348 (8)	0.0349 (8)	0.0060 (7)	0.0049 (7)	-0.0124 (7)
C5	0.0490 (9)	0.0369 (8)	0.0217 (6)	0.0005 (7)	0.0040 (6)	-0.0065 (6)
C6	0.0308 (7)	0.0256 (6)	0.0186 (5)	-0.0040 (5)	-0.0021 (5)	-0.0027 (5)
C7	0.0226 (5)	0.0203 (5)	0.0147 (5)	-0.0062 (4)	-0.0038 (4)	-0.0005 (4)
C8	0.0241 (6)	0.0189 (5)	0.0168 (5)	-0.0065 (4)	-0.0039 (4)	0.0011 (4)
C9	0.0239 (6)	0.0185 (5)	0.0177 (5)	-0.0066 (4)	-0.0025 (4)	0.0006 (4)
C10	0.0324 (7)	0.0208 (6)	0.0241 (6)	-0.0035 (5)	-0.0027 (5)	-0.0030 (5)
C11	0.0321 (7)	0.0219 (6)	0.0343 (7)	0.0004 (5)	-0.0069 (6)	-0.0011 (5)
C12	0.0351 (7)	0.0268 (7)	0.0294 (7)	-0.0033 (6)	-0.0134 (6)	0.0028 (5)
C13	0.0327 (7)	0.0256 (6)	0.0185 (5)	-0.0065 (5)	-0.0077 (5)	0.0006 (5)
C14	0.0258 (6)	0.0224 (6)	0.0220 (6)	-0.0084 (5)	-0.0033 (5)	-0.0025 (5)
C15	0.0383 (7)	0.0316 (7)	0.0228 (6)	-0.0155 (6)	-0.0078 (5)	-0.0009 (5)
C16	0.0463 (9)	0.0402 (8)	0.0303 (7)	-0.0185 (7)	-0.0113 (7)	-0.0081 (6)
C17	0.0478 (9)	0.0326 (8)	0.0447 (9)	-0.0160 (7)	-0.0129 (7)	-0.0119 (7)
C18	0.0410 (8)	0.0227 (7)	0.0432 (8)	-0.0103 (6)	-0.0114 (7)	-0.0044 (6)
C19	0.0280 (6)	0.0209 (6)	0.0275 (6)	-0.0060 (5)	-0.0050 (5)	-0.0019 (5)
C20	0.0219 (5)	0.0185 (5)	0.0197 (5)	-0.0037 (4)	-0.0024 (4)	-0.0007 (4)
C21	0.0204 (5)	0.0231 (6)	0.0162 (5)	-0.0038 (4)	-0.0025 (4)	-0.0002 (4)
C22	0.0188 (5)	0.0225 (6)	0.0138 (5)	-0.0038 (4)	-0.0009 (4)	0.0001 (4)
C23	0.0289 (6)	0.0261 (6)	0.0194 (5)	-0.0055 (5)	-0.0050 (5)	-0.0032 (5)
C24	0.0319 (7)	0.0363 (7)	0.0205 (6)	-0.0061 (6)	-0.0100 (5)	-0.0028 (5)
C25	0.0316 (7)	0.0330 (7)	0.0228 (6)	-0.0021 (6)	-0.0106 (5)	0.0039 (5)
C26	0.0288 (6)	0.0241 (6)	0.0237 (6)	-0.0024 (5)	-0.0073 (5)	0.0025 (5)
O3W	0.0498 (7)	0.0276 (5)	0.0354 (6)	-0.0027 (5)	-0.0061 (5)	0.0065 (5)
Cl1	0.0303 (2)	0.0298 (2)	0.0202 (1)	-0.0123 (1)	0.0001 (1)	-0.0063 (1)
Cl2	0.0270 (2)	0.0421 (2)	0.0160 (1)	-0.0119 (1)	-0.0044 (1)	0.0038 (1)

**Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)).**

Cu1—O1W	2.3265 (18)	C8—C9	1.3992 (19)
Cu1—O2W	2.6202 (19)	C8—C13	1.402 (2)
Cu1—N1	2.0071 (16)	C9—C10	1.387 (2)
Cu1—N3	2.0386 (17)	C10—C11	1.390 (2)
Cu1—N4	1.9918 (16)	C11—C12	1.389 (2)
Cu1—N6	2.0453 (16)	C12—C13	1.386 (2)
O1W—H12W	0.837 (17)	C14—C15	1.400 (2)
O1W—H11W	0.843 (17)	C14—C19	1.394 (2)
O2W—H22W	0.855 (16)	C15—C16	1.389 (2)
O2W—H21W	0.854 (19)	C16—C17	1.402 (3)
O3W—H32W	0.840 (14)	C17—C18	1.383 (3)
O3W—H31W	0.852 (18)	C18—C19	1.400 (2)
N1—C7	1.3382 (18)	C20—C21	1.465 (2)
N1—C1	1.3953 (19)	C21—C22	1.403 (2)
N2—C6	1.377 (2)	C21—C26	1.404 (2)
N2—C7	1.3511 (19)	C22—C23	1.388 (2)
N3—C9	1.4362 (19)	C23—C24	1.388 (2)
N4—C14	1.396 (2)	C24—C25	1.383 (2)
N4—C20	1.3348 (18)	C25—C26	1.386 (2)
N5—C20	1.3547 (19)	C2—H2A	0.9300
N5—C19	1.379 (2)	C3—H3	0.9300
N6—C22	1.4384 (18)	C4—H4	0.9300
N2—H2	0.8600	C5—H5A	0.9300
N3—H3A	0.9000	C10—H10	0.9300
N3—H3B	0.9000	C11—H11	0.9300
N5—H5	0.8600	C12—H12	0.9300
N6—H6A	0.9000	C13—H13	0.9300
N6—H6B	0.9000	C15—H15	0.9300
C1—C2	1.395 (2)	C16—H16	0.9300
C1—C6	1.402 (2)	C17—H17	0.9300
C2—C3	1.384 (2)	C18—H18	0.9300
C3—C4	1.402 (3)	C23—H23	0.9300
C4—C5	1.379 (3)	C24—H24	0.9300
C5—C6	1.394 (2)	C25—H25	0.9300
C7—C8	1.466 (2)	C26—H26	0.9300
O1W—Cu1—O2W	170.24 (4)	N3—C9—C8	119.08 (11)
O1W—Cu1—N1	99.47 (4)	N3—C9—C10	120.83 (11)
O1W—Cu1—N3	88.97 (5)	C8—C9—C10	120.07 (12)
O1W—Cu1—N4	87.75 (5)	C9—C10—C11	120.12 (13)
O1W—Cu1—N6	87.92 (4)	C10—C11—C12	120.24 (14)
O2W—Cu1—N1	88.33 (4)	C11—C12—C13	119.87 (14)
O2W—Cu1—N3	85.88 (4)	C8—C13—C12	120.35 (13)
O2W—Cu1—N4	97.17 (4)	N4—C14—C19	108.70 (12)
O2W—Cu1—N6	84.12 (4)	C15—C14—C19	120.82 (13)
N1—Cu1—N3	84.80 (4)	N4—C14—C15	130.47 (13)
N1—Cu1—N4	97.09 (5)	C14—C15—C16	116.98 (14)
N1—Cu1—N6	172.36 (5)	C15—C16—C17	121.48 (15)
N3—Cu1—N4	176.44 (5)	C16—C17—C18	122.19 (16)
N3—Cu1—N6	93.48 (4)	C17—C18—C19	115.98 (14)
N4—Cu1—N6	85.04 (4)	N5—C19—C14	106.09 (12)
Cu1—O1W—H11W	137.3 (11)	N5—C19—C18	131.39 (13)

Cu1—O1W—H12W	109.0 (12)	C14—C19—C18	122.52 (13)
H11W—O1W—H12W	111.3 (16)	N5—C20—C21	123.41 (11)
H21W—O2W—H22W	109 (2)	N4—C20—C21	125.04 (12)
Cu1—O2W—H22W	96.6 (16)	N4—C20—N5	111.55 (11)
Cu1—O2W—H21W	132.1 (16)	C22—C21—C26	118.57 (12)
H31W—O3W—H32W	110 (2)	C20—C21—C26	120.25 (12)
C1—N1—C7	105.73 (10)	C20—C21—C22	121.18 (11)
Cu1—N1—C7	122.24 (9)	N6—C22—C23	119.99 (11)
Cu1—N1—C1	132.03 (8)	N6—C22—C21	119.91 (11)
C6—N2—C7	107.95 (11)	C21—C22—C23	120.10 (12)
Cu1—N3—C9	112.37 (8)	C22—C23—C24	120.39 (13)
Cu1—N4—C14	129.31 (9)	C23—C24—C25	120.24 (13)
Cu1—N4—C20	124.80 (9)	C24—C25—C26	119.78 (14)
C14—N4—C20	105.86 (11)	C21—C26—C25	120.90 (13)
C19—N5—C20	107.76 (11)	C1—C2—H2A	121.00
Cu1—N6—C22	116.63 (8)	C3—C2—H2A	121.00
C7—N2—H2	126.00	C4—C3—H3	119.00
C6—N2—H2	126.00	C2—C3—H3	119.00
Cu1—N3—H3A	109.00	C5—C4—H4	119.00
C9—N3—H3A	109.00	C3—C4—H4	119.00
C9—N3—H3B	109.00	C4—C5—H5A	122.00
Cu1—N3—H3B	109.00	C6—C5—H5A	122.00
H3A—N3—H3B	108.00	C9—C10—H10	120.00
C20—N5—H5	126.00	C11—C10—H10	120.00
C19—N5—H5	126.00	C12—C11—H11	120.00
C22—N6—H6A	108.00	C10—C11—H11	120.00
H6A—N6—H6B	107.00	C11—C12—H12	120.00
Cu1—N6—H6B	108.00	C13—C12—H12	120.00
C22—N6—H6B	108.00	C12—C13—H13	120.00
Cu1—N6—H6A	108.00	C8—C13—H13	120.00
C2—C1—C6	120.18 (12)	C14—C15—H15	122.00
N1—C1—C2	131.20 (12)	C16—C15—H15	121.00
N1—C1—C6	108.62 (11)	C17—C16—H16	119.00
C1—C2—C3	117.20 (13)	C15—C16—H16	119.00
C2—C3—C4	122.09 (15)	C16—C17—H17	119.00
C3—C4—C5	121.35 (16)	C18—C17—H17	119.00
C4—C5—C6	116.59 (14)	C19—C18—H18	122.00
N2—C6—C1	105.96 (12)	C17—C18—H18	122.00
N2—C6—C5	131.45 (13)	C22—C23—H23	120.00
C1—C6—C5	122.59 (13)	C24—C23—H23	120.00
N1—C7—N2	111.74 (11)	C25—C24—H24	120.00
N1—C7—C8	124.88 (11)	C23—C24—H24	120.00
N2—C7—C8	123.35 (11)	C24—C25—H25	120.00
C7—C8—C13	120.41 (11)	C26—C25—H25	120.00
C7—C8—C9	120.33 (11)	C21—C26—H26	120.00
C9—C8—C13	119.21 (12)	C25—C26—H26	120.00



## Annexe 4



**Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes (Å<sup>2</sup>).**

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U<sub>iso</sub>*/U<sub>eq</sub></b>
Cd	0.50000	0.59577 (1)	0.75000	0.0377 (1)
O1	0.42109 (12)	0.49479 (11)	0.7595 (2)	0.0769 (7)
O2	0.35418 (19)	0.50758 (15)	0.5292 (3)	0.1152 (13)
O3	0.30198 (14)	0.44661 (14)	0.6408 (3)	0.0926 (9)
N1	0.46589 (12)	0.62553 (11)	0.50136 (19)	0.0489 (6)
N2	0.39444 (10)	0.68699 (9)	0.65965 (17)	0.0346 (5)
N3	0.35269 (9)	0.81097 (9)	0.60546 (17)	0.0361 (5)
N4	0.35914 (15)	0.48162 (11)	0.6410 (2)	0.0596 (7)
C1	0.48516 (12)	0.70477 (12)	0.48815 (19)	0.0400 (6)
C2	0.53868 (14)	0.72168 (14)	0.4348 (2)	0.0501 (7)
C3	0.56178 (14)	0.79712 (15)	0.4280 (2)	0.0534 (8)
C4	0.53243 (13)	0.85868 (14)	0.4738 (2)	0.0504 (7)
C5	0.47904 (12)	0.84366 (12)	0.5269 (2)	0.0419 (6)
C6	0.45525 (11)	0.76709 (11)	0.53690 (19)	0.0347 (5)
C7	0.40117 (11)	0.75391 (11)	0.59942 (18)	0.0331 (5)
C8	0.31201 (11)	0.77995 (12)	0.6746 (2)	0.0373 (6)
C9	0.33818 (11)	0.70220 (11)	0.7071 (2)	0.0355 (6)
C10	0.30873 (13)	0.65370 (13)	0.7790 (2)	0.0452 (7)
C11	0.25471 (14)	0.68686 (14)	0.8176 (3)	0.0520 (8)
C12	0.22999 (13)	0.76479 (15)	0.7859 (3)	0.0523 (8)
C13	0.25766 (13)	0.81337 (13)	0.7136 (2)	0.0459 (7)
O4	0.34494 (12)	0.97629 (11)	0.5624 (2)	0.0740 (7)
C14	0.3678 (2)	1.00446 (18)	0.7029 (4)	0.0898 (11)
H1A	0.49330	0.59310	0.47230	0.0590*
H1B	0.41270	0.61740	0.44360	0.0590*
H2	0.55910	0.68070	0.40300	0.0600*
H3	0.34800	0.85810	0.57220	0.0430*
H3A	0.59770	0.80680	0.39210	0.0640*
H4	0.54830	0.91000	0.46910	0.0600*
H5	0.45850	0.88550	0.55670	0.0500*
H10	0.32480	0.60140	0.80000	0.0540*
H11	0.23420	0.65620	0.86630	0.0620*
H12	0.19360	0.78480	0.81430	0.0630*
H13	0.24090	0.86550	0.69210	0.0550*
H4A	0.30730	1.00280	0.50290	0.1110*
H14A	0.41860	0.98160	0.77020	0.1350*
H14B	0.32740	0.99020	0.73020	0.1350*
H14C	0.37290	1.06080	0.70420	0.1350*

**Facteurs d'agitation thermiques anisotropes ( $\text{\AA}^2$ ).**

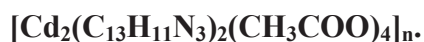
	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cd	0.0528 (1)	0.0246 (1)	0.0382 (1)	0.0000	0.0238 (1)	0.0000
O1	0.0808 (13)	0.0521 (11)	0.0771 (13)	-0.0159 (9)	0.0207 (11)	0.0211 (9)
O2	0.184 (3)	0.0983 (18)	0.0704 (14)	-0.0704 (18)	0.0661 (17)	-0.0121 (12)
O3	0.0966 (15)	0.0808 (15)	0.0955 (16)	-0.0428 (13)	0.0417 (13)	0.0085 (12)
N1	0.0718 (12)	0.0378 (9)	0.0405 (9)	0.0003 (9)	0.0295 (9)	-0.0060 (8)
N2	0.0407 (8)	0.0302 (8)	0.0336 (8)	-0.0030 (6)	0.0181 (7)	-0.0005 (6)
N3	0.0406 (9)	0.0294 (8)	0.0391 (8)	-0.0007 (6)	0.0196 (7)	0.0019 (6)
N4	0.0860 (15)	0.0357 (10)	0.0637 (13)	-0.0201 (10)	0.0408 (13)	-0.0057 (9)
C1	0.0473 (11)	0.0422 (11)	0.0279 (8)	0.0023 (9)	0.0158 (8)	0.0012 (8)
C2	0.0588 (13)	0.0617 (14)	0.0355 (10)	0.0128 (11)	0.0270 (10)	0.0080 (10)
C3	0.0512 (13)	0.0724 (16)	0.0430 (11)	0.0041 (11)	0.0277 (10)	0.0149 (11)
C4	0.0490 (12)	0.0520 (14)	0.0501 (12)	-0.0058 (10)	0.0234 (10)	0.0111 (10)
C5	0.0454 (11)	0.0378 (10)	0.0422 (10)	-0.0003 (9)	0.0206 (9)	0.0053 (8)
C6	0.0369 (9)	0.0358 (10)	0.0280 (8)	-0.0019 (8)	0.0126 (7)	0.0020 (7)
C7	0.0368 (10)	0.0304 (9)	0.0281 (8)	-0.0034 (7)	0.0122 (7)	-0.0027 (7)
C8	0.0385 (10)	0.0373 (10)	0.0348 (9)	-0.0069 (8)	0.0164 (8)	-0.0058 (8)
C9	0.0371 (10)	0.0351 (10)	0.0327 (9)	-0.0064 (8)	0.0152 (8)	-0.0039 (7)
C10	0.0519 (12)	0.0401 (11)	0.0478 (11)	-0.0077 (9)	0.0271 (10)	-0.0007 (9)
C11	0.0530 (13)	0.0575 (14)	0.0555 (13)	-0.0161 (11)	0.0338 (11)	-0.0045 (11)
C12	0.0444 (12)	0.0623 (15)	0.0582 (13)	-0.0075 (10)	0.0309 (11)	-0.0124 (11)
C13	0.0420 (11)	0.0436 (12)	0.0521 (12)	-0.0011 (9)	0.0223 (10)	-0.0066 (9)
O4	0.0842 (13)	0.0479 (10)	0.0822 (14)	0.0090 (9)	0.0332 (11)	0.0047 (9)
C14	0.110 (2)	0.0555 (17)	0.086 (2)	0.0095 (17)	0.032 (2)	0.0021 (16)

**Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)).**

Cd—O1	2.301 (2)	C3—C4	1.370 (4)
Cd—N1	2.419 (2)	C4—C5	1.383 (4)
Cd—N2	2.335 (2)	C5—C6	1.395 (3)
Cd—O1 <sup>1</sup>	2.301 (2)	C6—C7	1.464 (3)
Cd—N1 <sup>1</sup>	2.419 (2)	C8—C9	1.394 (3)
Cd—N2 <sup>1</sup>	2.335 (2)	C8—C13	1.389 (3)
O1—N4	1.255 (3)	C9—C10	1.395 (3)
O2—N4	1.212 (4)	C10—C11	1.379 (4)
O3—N4	1.228 (4)	C11—C12	1.390 (4)
O4—C14	1.405 (4)	C12—C13	1.377 (4)
O4—H4A	0.8200	C2—H2	0.9300
N1—C1	1.417 (3)	C3—H3A	0.9300
N2—C9	1.390 (3)	C4—H4	0.9300
N2—C7	1.334 (3)	C5—H5	0.9300
N3—C7	1.352 (3)	C10—H10	0.9300
N3—C8	1.383 (3)	C11—H11	0.9300
N1—H1B	0.9000	C12—H12	0.9300
N1—H1A	0.9000	C13—H13	0.9300
N3—H3	0.8600	C14—H14A	0.9600
C1—C6	1.403 (3)	C14—H14B	0.9600
C1—C2	1.393 (4)	C14—H14C	0.9600
C2—C3	1.365 (4)		
O1—Cd—N1	110.79 (7)	C1—C6—C5	118.5 (2)
O1—Cd—N2	94.00 (7)	C1—C6—C7	122.04 (18)
O1—Cd—O1 <sup>1</sup>	83.63 (8)	C5—C6—C7	119.44 (18)
O1—Cd—N1 <sup>1</sup>	87.50 (7)	N2—C7—N3	111.77 (19)
O1—Cd—N2 <sup>1</sup>	156.76 (6)	N2—C7—C6	125.66 (19)
N1—Cd—N2	71.67 (7)	N3—C7—C6	122.56 (17)
O1 <sup>1</sup> —Cd—N1	87.50 (7)	N3—C8—C9	105.64 (18)
N1—Cd—N1 <sup>1</sup>	155.89 (6)	N3—C8—C13	131.70 (19)
N1—Cd—N2 <sup>1</sup>	92.15 (6)	C9—C8—C13	122.6 (2)
O1 <sup>1</sup> —Cd—N2	156.76 (6)	N2—C9—C10	130.35 (19)
N1 <sup>1</sup> —Cd—N2	92.15 (6)	C8—C9—C10	120.4 (2)
N2—Cd—N2 <sup>1</sup>	96.90 (6)	N2—C9—C8	109.24 (18)
O1 <sup>1</sup> —Cd—N1 <sup>1</sup>	110.79 (7)	C9—C10—C11	117.0 (2)
O1 <sup>1</sup> —Cd—N2 <sup>1</sup>	94.00 (7)	C10—C11—C12	121.9 (2)
N1 <sup>1</sup> —Cd—N2 <sup>1</sup>	71.67 (7)	C11—C12—C13	122.0 (3)
Cd—O1—N4	113.94 (15)	C8—C13—C12	116.1 (2)
C14—O4—H4A	109.00	C1—C2—H2	119.00
Cd—N1—C1	110.71 (12)	C3—C2—H2	119.00
Cd—N2—C9	128.59 (12)	C4—C3—H3A	120.00
C7—N2—C9	105.64 (17)	C2—C3—H3A	120.00
Cd—N2—C7	120.21 (15)	C3—C4—H4	120.00
C7—N3—C8	107.72 (16)	C5—C4—H4	120.00
O1—N4—O3	119.3 (2)	C6—C5—H5	119.00
O2—N4—O3	120.6 (3)	C4—C5—H5	119.00
O1—N4—O2	120.0 (3)	C9—C10—H10	122.00
Cd—N1—H1A	109.00	C11—C10—H10	122.00
Cd—N1—H1B	109.00	C12—C11—H11	119.00
C1—N1—H1A	110.00	C10—C11—H11	119.00
C1—N1—H1B	110.00	C11—C12—H12	119.00

H1A—N1—H1B	108.00	C13—C12—H12	119.00
C7—N3—H3	126.00	C8—C13—H13	122.00
C8—N3—H3	126.00	C12—C13—H13	122.00
N1—C1—C6	121.0 (2)	O4—C14—H14A	110.00
C2—C1—C6	118.7 (2)	O4—C14—H14B	109.00
N1—C1—C2	120.1 (2)	O4—C14—H14C	109.00
C1—C2—C3	121.5 (2)	H14A—C14—H14B	109.00
C2—C3—C4	120.4 (2)	H14A—C14—H14C	
C3—C4—C5	119.3 (2)	H14B—C14—H14C	
C4—C5—C6	121.5 (2)		
Code de symétrie : (i) $-x+1, y, -z+3/2$			

## Annexe 5



**Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes ( $\text{\AA}^2$ ).**

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cd1	0.50000	0.33333 (3)	0.50000	0.0353 (2)
Cd2	0.50000	0.13308 (5)	1.00000	0.0433 (3)
O1	0.4530 (3)	0.2932 (4)	0.7480 (6)	0.0528 (19)
O2	0.3931 (3)	0.2369 (3)	0.9429 (7)	0.0482 (17)
O3	0.5980 (3)	-0.0005 (4)	0.9880 (7)	0.0627 (19)
O4	0.5089 (3)	0.0575 (4)	0.7410 (6)	0.0551 (17)
N1	0.3971 (4)	0.2236 (4)	0.3418 (8)	0.0428 (19)
N2	0.3934 (3)	0.4292 (4)	0.3294 (6)	0.0332 (17)
N3	0.2642 (3)	0.4761 (4)	0.1759 (7)	0.0430 (19)
C1	0.3175 (4)	0.2343 (5)	0.3707 (8)	0.045 (3)
C2	0.2833 (5)	0.1590 (5)	0.4389 (9)	0.058 (3)
C3	0.2067 (6)	0.1678 (8)	0.4675 (11)	0.074 (4)
C4	0.1627 (6)	0.2519 (10)	0.4272 (12)	0.076 (4)
C5	0.1968 (5)	0.3282 (10)	0.3626 (10)	0.062 (3)
C6	0.2754 (4)	0.3214 (5)	0.3344 (7)	0.041 (2)
C7	0.3116 (4)	0.4064 (5)	0.2796 (8)	0.0374 (19)
C8	0.3161 (4)	0.5468 (5)	0.1554 (8)	0.042 (2)
C9	0.3004 (5)	0.6338 (9)	0.0665 (10)	0.058 (3)
C10	0.3686 (6)	0.6891 (6)	0.0742 (10)	0.060 (3)
C11	0.4509 (5)	0.6605 (5)	0.1682 (10)	0.058 (3)
C12	0.4672 (5)	0.5753 (5)	0.2602 (9)	0.049 (3)
C13	0.3975 (4)	0.5173 (5)	0.2515 (8)	0.038 (2)
C14	0.4011 (4)	0.3005 (5)	0.8333 (8)	0.038 (2)
C15	0.3488 (5)	0.3888 (6)	0.8129 (10)	0.067 (3)
C16	0.5653 (4)	0.0012 (5)	0.8203 (11)	0.050 (3)
C17	0.5949 (6)	-0.0695 (7)	0.7049 (12)	0.088 (4)
H1A	0.38976	0.22931	0.22143	0.0511*
H1B	0.41630	0.16424	0.37548	0.0511*
H2	0.31251	0.10167	0.46582	0.0686*
H3	0.21033	0.47574	0.13039	0.0514*
H3A	0.18460	0.11666	0.51428	0.0884*
H4	0.11012	0.25720	0.44332	0.0912*
H5	0.16716	0.38535	0.33732	0.0741*
H9	0.24599	0.65368	0.00422	0.0693*
H10	0.36003	0.74780	0.01497	0.0715*
H11	0.49545	0.70016	0.16831	0.0695*
H12	0.52176	0.55685	0.32519	0.0589*
H15A	0.31237	0.38348	0.88698	0.1006*
H15B	0.31554	0.39637	0.68716	0.1006*
H15C	0.38485	0.44319	0.85127	0.1006*
H17A	0.56372	-0.06020	0.57835	0.1313*
H17B	0.58613	-0.13328	0.74048	0.1313*
H17C	0.65371	-0.05980	0.72265	0.1313*

**Facteurs d'agitation thermiques anisotropes ( $\text{\AA}^2$ ).**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cd1	0.0298 (4)	0.0415 (4)	0.0342 (4)	0.0000	0.0094 (3)	0.0000
Cd2	0.0365 (5)	0.0535 (5)	0.0432 (5)	0.0000	0.0171 (4)	0.0000
O1	0.044 (3)	0.081 (4)	0.039 (3)	0.003 (2)	0.021 (2)	0.001 (2)
O2	0.044 (3)	0.058 (3)	0.044 (3)	-0.002 (2)	0.016 (2)	0.009 (2)
O3	0.041 (3)	0.086 (4)	0.056 (3)	0.009 (3)	0.008 (2)	-0.001 (3)
O4	0.054 (3)	0.063 (3)	0.049 (3)	0.026 (3)	0.017 (2)	0.003 (2)
N1	0.047 (4)	0.044 (3)	0.039 (3)	-0.008 (3)	0.016 (3)	-0.005 (3)
N2	0.023 (3)	0.043 (3)	0.030 (3)	0.005 (2)	0.003 (2)	0.002 (2)
N3	0.025 (3)	0.062 (4)	0.036 (3)	0.005 (3)	0.001 (2)	-0.006 (3)
C1	0.039 (4)	0.060 (5)	0.038 (4)	-0.012 (4)	0.017 (3)	-0.008 (3)
C2	0.066 (5)	0.065 (5)	0.043 (4)	-0.017 (4)	0.019 (4)	-0.003 (3)
C3	0.068 (6)	0.104 (8)	0.057 (5)	-0.036 (6)	0.031 (5)	0.002 (5)
C4	0.043 (5)	0.138 (11)	0.054 (5)	-0.034 (7)	0.026 (4)	-0.026 (6)
C5	0.037 (4)	0.096 (7)	0.056 (5)	-0.012 (5)	0.020 (4)	-0.027 (6)
C6	0.031 (3)	0.061 (5)	0.032 (3)	-0.012 (3)	0.011 (2)	-0.010 (3)
C7	0.031 (3)	0.048 (4)	0.032 (3)	0.001 (3)	0.008 (3)	-0.007 (3)
C8	0.044 (4)	0.047 (4)	0.033 (3)	0.010 (3)	0.011 (3)	-0.001 (3)
C9	0.049 (5)	0.065 (5)	0.050 (4)	0.014 (5)	0.002 (4)	0.004 (5)
C10	0.080 (7)	0.050 (5)	0.037 (4)	0.002 (5)	0.001 (4)	0.010 (3)
C11	0.064 (5)	0.057 (5)	0.050 (4)	-0.017 (4)	0.014 (4)	0.007 (4)
C12	0.040 (4)	0.062 (5)	0.040 (4)	-0.001 (4)	0.005 (3)	0.005 (3)
C13	0.040 (4)	0.042 (4)	0.031 (3)	0.002 (3)	0.008 (3)	-0.004 (3)
C14	0.028 (3)	0.056 (5)	0.026 (3)	0.001 (3)	0.003 (2)	-0.005 (3)
C15	0.072 (6)	0.073 (6)	0.059 (5)	0.031 (5)	0.024 (4)	0.002 (4)
C16	0.037 (4)	0.054 (5)	0.061 (5)	-0.006 (4)	0.017 (4)	-0.011 (4)
C17	0.086 (7)	0.088 (6)	0.088 (6)	0.026 (6)	0.025 (5)	-0.015 (5)

**Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)).**

Cd1—O1	2.352 (5)	C3—C4	1.373 (17)
Cd1—N1	2.346 (6)	C4—C5	1.377 (17)
Cd1—N2	2.291 (5)	C5—C6	1.403 (11)
Cd1—O1 <sup>i</sup>	2.352 (5)	C6—C7	1.458 (10)
Cd1—N1 <sup>i</sup>	2.346 (6)	C8—C9	1.383 (14)
Cd1—N2 <sup>i</sup>	2.291 (5)	C8—C13	1.395 (10)
Cd2—O2	2.241 (5)	C9—C10	1.366 (14)
Cd2—O3	2.510 (6)	C10—C11	1.400 (13)
Cd2—O4	2.305 (5)	C11—C12	1.372 (10)
Cd2—O2 <sup>ii</sup>	2.241 (5)	C12—C13	1.407 (11)
Cd2—O3 <sup>ii</sup>	2.510 (6)	C14—C15	1.496 (11)
Cd2—O4 <sup>ii</sup>	2.305 (5)	C16—C17	1.515 (12)
O1—C14	1.247 (8)	C2—H2	0.9300
O2—C14	1.264 (8)	C3—H3A	0.9300
O3—C16	1.236 (10)	C4—H4	0.9300
O4—C16	1.236 (9)	C5—H5	0.9300
N1—C1	1.426 (10)	C9—H9	0.9300
N2—C7	1.340 (9)	C10—H10	0.9300
N2—C13	1.384 (9)	C11—H11	0.9300
N3—C7	1.351 (9)	C12—H12	0.9300
N3—C8	1.359 (9)	C15—H15A	0.9600
N1—H1A	0.9000	C15—H15B	0.9600
N1—H1B	0.9000	C15—H15C	0.9600
N3—H3	0.8600	C17—H17A	0.9600
C1—C6	1.394 (10)	C17—H17B	0.9600
C1—C2	1.381 (10)	C17—H17C	0.9600
C2—C3	1.373 (13)		
O1—Cd1—N1	83.5 (2)	C2—C1—C6	120.1 (7)
O1—Cd1—N2	102.00 (18)	N1—C1—C6	120.0 (6)
O1—Cd1—O1 <sup>i</sup>	152.32 (19)	C1—C2—C3	120.8 (8)
O1—Cd1—N1 <sup>i</sup>	78.4 (2)	C2—C3—C4	120.2 (9)
O1—Cd1—N2 <sup>i</sup>	94.17 (17)	C3—C4—C5	119.7 (10)
N1—Cd1—N2	76.9 (2)	C4—C5—C6	121.2 (11)
O1 <sup>i</sup> —Cd1—N1	78.4 (2)	C5—C6—C7	119.0 (8)
N1—Cd1—N1 <sup>i</sup>	98.1 (2)	C1—C6—C7	123.0 (6)
N1—Cd1—N2 <sup>i</sup>	174.8 (2)	C1—C6—C5	117.9 (8)
O1 <sup>i</sup> —Cd1—N2	94.17 (17)	N2—C7—N3	110.8 (6)
N1 <sup>i</sup> —Cd1—N2	174.82 (19)	N2—C7—C6	126.3 (6)
N2—Cd1—N2 <sup>i</sup>	108.19 (19)	N3—C7—C6	122.8 (6)
O1 <sup>i</sup> —Cd1—N1 <sup>i</sup>	83.5 (2)	N3—C8—C9	132.2 (7)
O1 <sup>i</sup> —Cd1—N2 <sup>i</sup>	102.00 (18)	N3—C8—C13	106.0 (6)
N1 <sup>i</sup> —Cd1—N2 <sup>i</sup>	76.9 (2)	C9—C8—C13	121.8 (7)
O2—Cd2—O3	165.52 (17)	C8—C9—C10	116.9 (8)
O2—Cd2—O4	113.11 (18)	C9—C10—C11	122.3 (8)
O2—Cd2—C16	139.6 (2)	C10—C11—C12	121.4 (8)
O2—Cd2—O2 <sup>ii</sup>	99.01 (17)	C11—C12—C13	116.8 (7)
O2—Cd2—O3 <sup>ii</sup>	90.03 (17)	C8—C13—C12	120.8 (6)
O2—Cd2—O4 <sup>ii</sup>	101.79 (19)	N2—C13—C8	108.8 (6)
O2—Cd2—C16 <sup>ii</sup>	96.7 (2)	N2—C13—C12	130.4 (6)
O3—Cd2—O4	53.50 (17)	O1—C14—C15	119.6 (6)
O3—Cd2—C16	26.8 (2)	O1—C14—O2	122.1 (6)

O2 <sup>ii</sup> —Cd2—O3	90.03 (17)	O2—C14—C15	118.2 (6)
O3—Cd2—O3 <sup>ii</sup>	83.53 (18)	Cd2—C16—O3	66.4 (4)
O3—Cd2—O4 <sup>ii</sup>	84.79 (18)	Cd2—C16—O4	56.9 (4)
O3—Cd2—C16 <sup>ii</sup>	83.34 (19)	Cd2—C16—C17	174.7 (6)
O4—Cd2—C16	26.7 (2)	O3—C16—O4	123.3 (7)
O2 <sup>ii</sup> —Cd2—O4	101.79 (19)	O3—C16—C17	118.8 (7)
O3 <sup>ii</sup> —Cd2—O4	84.79 (18)	O4—C16—C17	117.9 (7)
O4—Cd2—O4 <sup>ii</sup>	125.28 (19)	C1—C2—H2	120.00
O4—Cd2—C16 <sup>ii</sup>	105.8 (2)	C3—C2—H2	120.00
O2 <sup>ii</sup> —Cd2—C16	96.7 (2)	C2—C3—H3A	120.00
O3 <sup>ii</sup> —Cd2—C16	83.34 (19)	C4—C3—H3A	120.00
O4 <sup>ii</sup> —Cd2—C16	105.8 (2)	C3—C4—H4	120.00
C16—Cd2—C16 <sup>ii</sup>	94.9 (2)	C5—C4—H4	120.00
O2 <sup>ii</sup> —Cd2—O3 <sup>ii</sup>	165.52 (17)	C4—C5—H5	119.00
O2 <sup>ii</sup> —Cd2—O4 <sup>ii</sup>	113.11 (18)	C6—C5—H5	119.00
O2 <sup>ii</sup> —Cd2—C16 <sup>ii</sup>	139.6 (2)	C8—C9—H9	122.00
O3 <sup>ii</sup> —Cd2—O4 <sup>ii</sup>	53.50 (17)	C10—C9—H9	122.00
O3 <sup>ii</sup> —Cd2—C16 <sup>ii</sup>	26.8 (2)	C9—C10—H10	119.00
O4 <sup>ii</sup> —Cd2—C16 <sup>ii</sup>	26.7 (2)	C11—C10—H10	119.00
Cd1—O1—C14	151.0 (5)	C10—C11—H11	119.00
Cd2—O2—C14	110.1 (4)	C12—C11—H11	119.00
Cd2—O3—C16	86.8 (4)	C11—C12—H12	122.00
Cd2—O4—C16	96.4 (4)	C13—C12—H12	122.00
Cd1—N1—C1	114.8 (4)	C14—C15—H15A	109.00
Cd1—N2—C7	124.6 (4)	C14—C15—H15B	109.00
Cd1—N2—C13	129.5 (4)	C14—C15—H15C	110.00
C7—N2—C13	105.9 (5)	H15A—C15—H15B	109.00
C7—N3—C8	108.5(5)	H15A—C15—H15C	110.00
C1—N1—H1A	109.00	H15B—C15—H15C	109.00
Cd1—N1—H1A	109.00	C16—C17—H17A	109.00
Cd1—N1—H1B	109.00	C16—C17—H17B	110.00
C1—N1—H1B	109.00	C16—C17—H17C	109.00
H1A—N1—H1B	107.00	H17A—C17—H17B	109.00
C8—N3—H3	126.00	H17A—C17—H17C	109.00
C7—N3—H3	126.00	H17B—C17—H17C	109.00
N1—C1—C2	119.9(6)		
Code de symétrie : (i) $-x+1, y, -z+1$ ; (ii) $-x+1, y, -z+2$ ; (iii) $x, y, z+1$ ; (iv) $x+1/2, y-1/2, z+1$ ; (v) $-x+1/2, y-1/2, -z+1$ ; (vi) $x, y, z-1$ ; (vii) $x-1/2, y+1/2, z-1$ ; (viii) $-x+1/2, y+1/2, -z+1$ ; (ix) $-x+1, y, -z$ ; (x) $-x+1/2, y-1/2, -z$ ; (xi) $x-1/2, y-1/2, z$ ; (xii) $-x+1, y+1, -z+1$ ; (xiii) $-x+1/2, y+1/2, -z$ ; (xiv) $x+1/2, y+1/2, z$ ; (xv) $-x+1, y-1, -z+1$ .			



## Annexe 6



### Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes ( $\text{\AA}^2$ ).

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Co	0.5000	0.54113 (2)	0.2500	0.02571 (14)
N6	0.34145 (19)	0.5000	0.0000	0.0263 (4)
N5	0.33908 (17)	0.54047 (7)	0.09287 (16)	0.0356 (3)
N2	0.5000	0.19754 (14)	0.2500	0.0357 (7)
N1	0.5000	0.42512 (14)	0.2500	0.0279 (6)
N3	0.5000	0.65580 (13)	0.2500	0.0267 (6)
C5	0.5000	0.69433 (12)	0.3670 (2)	0.0311 (5)
H5	0.5000	0.6690	0.4496	0.037*
C6	0.5000	0.76928 (12)	0.3722 (3)	0.0315 (5)
H6	0.5000	0.7929	0.4566	0.038*
N4	0.5000	0.88379 (15)	0.2500	0.0383 (7)
C3	0.5000	0.27101 (16)	0.2500	0.0264 (6)
C7	0.5000	0.80994 (16)	0.2500	0.0280 (7)
C1	0.3822 (2)	0.38619 (12)	0.2500	0.0314 (5)
H1	0.2986	0.4115	0.2500	0.038*
C2	0.3763 (2)	0.31204 (12)	0.2500	0.0318 (5)
H2	0.2907	0.2886	0.2500	0.038*
C4	0.6285 (3)	0.15718 (14)	0.2500	0.0513 (8)
H4A	0.6086	0.1061	0.2500	0.077*
H4B	0.6812	0.1693	0.3305	0.077*
H4C	0.6812	0.1693	0.1695	0.077*
C8	0.5000	0.92442 (14)	0.3760 (4)	0.0537 (8)
H8A	0.5000	0.9755	0.3557	0.081*
H8B	0.5814	0.9125	0.4282	0.081*
H8C	0.4186	0.9125	0.4282	0.081*

### Facteurs d'agitation thermiques anisotropes ( $\text{\AA}^2$ ).

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Co	0.0357 (3)	0.0196 (2)	0.0218 (2)	0.000	0.000	0.000
N6	0.0260 (9)	0.0259 (8)	0.0271 (11)	0.000	0.000	0.0017 (8)
N5	0.0438 (8)	0.0333 (7)	0.0297 (8)	0.0070 (6)	-0.0062 (7)	-0.0079 (6)
N2	0.0355 (15)	0.0209 (12)	0.051 (2)	0.000	0.000	0.000
N1	0.0291 (14)	0.0221 (12)	0.0325 (16)	0.000	0.000	0.000
N3	0.0357 (15)	0.0222 (11)	0.0222 (14)	0.000	0.000	0.000
C5	0.0450 (13)	0.0274 (10)	0.0210 (12)	0.000	0.000	0.0016 (9)
C6	0.0423 (13)	0.0266 (10)	0.0256 (12)	0.000	0.000	-0.0048 (9)
N4	0.0531 (19)	0.0233 (13)	0.0386 (18)	0.000	0.000	0.000
C3	0.0277 (15)	0.0242 (13)	0.0273 (17)	0.000	0.000	0.000
C7	0.0266 (15)	0.0234 (13)	0.0341 (19)	0.000	0.000	0.000
C1	0.0242 (11)	0.0287 (10)	0.0412 (14)	0.0036 (8)	0.000	0.000
C2	0.0227 (10)	0.0283 (10)	0.0445 (15)	-0.0021 (8)	0.000	0.000
C4	0.0459 (16)	0.0291 (12)	0.079 (2)	0.0094 (11)	0.000	0.000
C8	0.074 (2)	0.0299 (13)	0.057 (2)	0.000	0.000	-0.0100 (13)

**Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)).**

Co—N3	2.110 (3)	N1—C1 <sup>ii</sup>	1.341 (3)
Co—N1	2.135 (3)	N3—C5 <sup>iii</sup>	1.342 (3)
Co—N5 <sup>i</sup>	2.1774 (17)	N3—C5	1.342 (3)
Co—N5	2.1774 (17)	C5—C6	1.380 (3)
Co—N5 <sup>ii</sup>	2.1774 (17)	C6—C7	1.406 (3)
Co—N5 <sup>iii</sup>	2.1774 (17)	N4—C7	1.359 (4)
N6—N5	1.1719 (15)	N4—C8 <sup>iii</sup>	1.437 (3)
N6—N5 <sup>iv</sup>	1.1719 (15)	N4—C8	1.437 (3)
N2—C3	1.352 (4)	C3—C2 <sup>ii</sup>	1.410 (3)
N2—C4	1.443 (3)	C3—C2	1.410 (3)
N2—C4 <sup>ii</sup>	1.443 (3)	C7—C6 <sup>iii</sup>	1.406 (3)
N1—C1	1.341 (3)	C1—C2	1.366 (3)
N3—Co—N1	180.0	C1—N1—C1 <sup>ii</sup>	115.4 (3)
N3—Co—N5 <sup>i</sup>	90.32 (4)	C1—N1—Co	122.30 (13)
N1—Co—N5 <sup>i</sup>	89.68 (4)	C1 <sup>ii</sup> —N1—Co	122.30 (13)
N3—Co—N5	90.32 (4)	C5 <sup>iii</sup> —N3—C5	116.2 (3)
N1—Co—N5	89.68 (4)	C5 <sup>iii</sup> —N3—Co	121.88 (13)
N5 <sup>i</sup> —Co—N5	179.36 (7)	C5—N3—Co	121.88 (13)
N3—Co—N5 <sup>ii</sup>	90.32 (4)	N3—C5—C6	124.0 (2)
N1—Co—N5 <sup>ii</sup>	89.68 (4)	C5—C6—C7	120.1 (2)
N5 <sup>i</sup> —Co—N5 <sup>ii</sup>	89.30 (10)	C7—N4—C8 <sup>iii</sup>	121.36 (15)
N5—Co—N5 <sup>ii</sup>	90.70 (10)	C7—N4—C8	121.36 (15)
N3—Co—N5 <sup>iii</sup>	90.32 (4)	C8 <sup>iii</sup> —N4—C8	117.3 (3)
N1—Co—N5 <sup>iii</sup>	89.68 (4)	N2—C3—C2 <sup>ii</sup>	122.39 (13)
N5 <sup>i</sup> —Co—N5 <sup>iii</sup>	90.70 (10)	N2—C3—C2	122.39 (13)
N5—Co—N5 <sup>iii</sup>	89.30 (10)	C2 <sup>ii</sup> —C3—C2	115.2 (3)
N5 <sup>ii</sup> —Co—N5 <sup>iii</sup>	179.36 (7)	N4—C7—C6	122.16 (13)
N5—N6—N5 <sup>iv</sup>	177.8 (2)	N4—C7—C6 <sup>iii</sup>	122.16 (13)
N6—N5—Co	122.15 (13)	C6—C7—C6 <sup>iii</sup>	115.7 (3)
C3—N2—C4	120.98 (14)	N1—C1—C2	124.7 (2)
C3—N2—C4 <sup>ii</sup>	120.98 (14)	C1—C2—C3	120.0 (2)
C4—N2—C4 <sup>ii</sup>	118.0 (3)		

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

## Annexe 7



### Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes (Å<sup>2</sup>).

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U<sub>iso</sub><sup>*</sup>/U<sub>éq</sub></b>
Co	0.97567 (3)	-0.05454 (3)	0.75509 (1)	0.0213 (1)
Cl1	1.17207 (6)	0.08718 (6)	0.73814 (3)	0.0306 (1)
Cl2	1.12085 (6)	-0.34664 (5)	0.80434 (3)	0.0341 (1)
Cl3	0.80521 (6)	-0.03086 (6)	0.63092 (3)	0.0309 (1)
N1	0.4028 (2)	0.28626 (19)	1.01267 (9)	0.0296 (4)
N2	0.78837 (18)	0.06985 (17)	0.83537 (9)	0.0226 (4)
C1	0.2121 (2)	0.2955 (3)	1.00244 (12)	0.0344 (5)
C2	0.4620 (3)	0.3238 (3)	1.09356 (12)	0.0404 (6)
C3	0.5268 (2)	0.2194 (2)	0.95499 (10)	0.0240 (5)
C4	0.4763 (2)	0.1638 (2)	0.88186 (10)	0.0247 (5)
C5	0.6070 (2)	0.0912 (2)	0.82633 (10)	0.0235 (5)
C6	0.8363 (2)	0.1278 (2)	0.90386 (11)	0.0261 (5)
C7	0.7166 (2)	0.1992 (2)	0.96373 (11)	0.0279 (5)
N3	0.5958 (2)	0.6338 (2)	0.60387 (10)	0.0348 (5)
N4	0.8714 (2)	0.4027 (2)	0.40501 (11)	0.0345 (5)
C8	0.4455 (3)	0.8064 (3)	0.58671 (16)	0.0464 (7)
C9	0.6493 (4)	0.5499 (4)	0.69593 (13)	0.0620 (9)
C10	0.6871 (2)	0.5610 (2)	0.53913 (11)	0.0242 (5)
C11	0.6388 (2)	0.6428 (2)	0.44901 (11)	0.0261 (5)
C12	0.7323 (3)	0.5605 (3)	0.38523 (11)	0.0318 (6)
C13	0.9237 (3)	0.3224 (2)	0.48886 (14)	0.0359 (6)
C14	0.8384 (2)	0.3958 (2)	0.55592 (12)	0.0309 (5)
H1A	0.14222	0.34572	1.04879	0.0515*
H1B	0.21388	0.17984	1.00525	0.0515*
H1C	0.15458	0.36701	0.94653	0.0515*
H2A	0.35548	0.37006	1.12652	0.0605*
H2B	0.51870	0.40810	1.07920	0.0605*
H2C	0.55093	0.21800	1.12820	0.0605*
H4A	0.35311	0.17666	0.87136	0.0296*
H5	0.56902	0.05397	0.77929	0.0281*
H6	0.95919	0.11843	0.91068	0.0313*
H7	0.75922	0.23461	1.01020	0.0334*
H4	0.92757	0.35268	0.36341	0.0414*
H8A	0.39712	0.83607	0.64133	0.0696*
H8B	0.34751	0.80547	0.54908	0.0696*
H8C	0.49274	0.89144	0.55842	0.0696*
H9A	0.56759	0.62160	0.73266	0.0929*
H9B	0.77569	0.53523	0.71003	0.0929*
H9C	0.63979	0.43749	0.70578	0.0929*
H11	0.54315	0.75273	0.43378	0.0313*
H12	0.69889	0.61485	0.32650	0.0382*
H13	1.02129	0.21331	0.50122	0.0430*
H14	0.87896	0.33776	0.61367	0.0371*

### Facteurs d'agitation thermiques anisotropes ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Co	0.0182 (1)	0.0204 (1)	0.0238 (1)	-0.0059 (1)	0.0025 (1)	-0.0039 (1)
C11	0.0251 (2)	0.0346 (2)	0.0351 (2)	-0.0161 (2)	0.0011 (2)	-0.0038 (2)
C12	0.0423 (3)	0.0219 (2)	0.0288 (2)	-0.0039 (2)	0.0040 (2)	-0.0005 (2)
C13	0.0260 (2)	0.0317 (2)	0.0315 (2)	-0.0057 (2)	-0.0046 (2)	-0.0092 (2)
N1	0.0294 (8)	0.0294 (8)	0.0233 (7)	-0.0030 (6)	0.0043 (6)	-0.0069 (6)
N2	0.0194 (7)	0.0225 (7)	0.0245 (7)	-0.0061 (5)	0.0014 (5)	-0.0054 (5)
C1	0.0273 (9)	0.0329 (10)	0.0304 (9)	0.0003 (7)	0.0098 (7)	-0.0014 (8)
C2	0.0501 (12)	0.0379 (11)	0.0266 (9)	-0.0065 (9)	0.0054 (8)	-0.0130 (8)
C3	0.0259 (8)	0.0168 (8)	0.0229 (8)	-0.0021 (6)	0.0010 (7)	-0.0015 (6)
C4	0.0187 (8)	0.0278 (9)	0.0251 (8)	-0.0068 (7)	0.0005 (6)	-0.0037 (7)
C5	0.0225 (8)	0.0251 (8)	0.0223 (8)	-0.0084 (7)	-0.0003 (6)	-0.0050 (7)
C6	0.0207 (8)	0.0256 (9)	0.0312 (9)	-0.0080 (7)	-0.0019 (7)	-0.0055 (7)
C7	0.0289 (9)	0.0257 (9)	0.0279 (9)	-0.0081 (7)	-0.0038 (7)	-0.0077 (7)
N3	0.0380 (9)	0.0459 (9)	0.0282 (8)	-0.0206 (7)	0.0062 (7)	-0.0161 (7)
N4	0.0364 (8)	0.0359 (9)	0.0430 (9)	-0.0214 (7)	0.0158 (7)	-0.0202 (7)
C8	0.0357 (11)	0.0520 (13)	0.0636 (14)	-0.0192 (10)	0.0152 (10)	-0.0358 (11)
C9	0.0711 (17)	0.097 (2)	0.0253 (10)	-0.0384 (15)	0.0099 (10)	-0.0160 (12)
C10	0.0245 (8)	0.0268 (9)	0.0269 (8)	-0.0157 (7)	0.0010 (7)	-0.0063 (7)
C11	0.0248 (8)	0.0235 (8)	0.0301 (9)	-0.0107 (7)	-0.0021 (7)	-0.0022 (7)
C12	0.0394 (10)	0.0409 (11)	0.0248 (9)	-0.0269 (9)	0.0027 (8)	-0.0047 (8)
C13	0.0287 (9)	0.0245 (9)	0.0568 (12)	-0.0121 (7)	0.0048 (9)	-0.0093 (9)
C14	0.0323 (9)	0.0274 (9)	0.0330 (9)	-0.0153 (8)	-0.0053 (8)	0.0026 (7)

**Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°))**

Co—C11	2.2482 (6)	C2—H2C	0.9600
Co—C12	2.2642 (5)	C2—H2A	0.9600
Co—C13	2.2680 (5)	C2—H2B	0.9600
Co—N2	2.0154 (14)	C4—H4A	0.9300
N1—C1	1.457 (2)	C5—H5	0.9300
N1—C2	1.459 (2)	C6—H6	0.9300
N1—C3	1.344 (2)	C7—H7	0.9300
N2—C5	1.352 (2)	C10—C11	1.422 (2)
N2—C6	1.349 (2)	C10—C14	1.420 (2)
N3—C9	1.456 (3)	C11—C12	1.358 (3)
N3—C10	1.331 (2)	C13—C14	1.347 (3)
N3—C8	1.457 (3)	C8—H8A	0.9600
N4—C12	1.339 (3)	C8—H8B	0.9600
N4—C13	1.336 (3)	C8—H8C	0.9600
N4—H4	0.8600	C9—H9A	0.9600
C3—C7	1.419 (2)	C9—H9B	0.9600
C3—C4	1.407 (2)	C9—H9C	0.9600
C4—C5	1.363 (2)	C11—H11	0.9300
C6—C7	1.363 (2)	C12—H12	0.9300
C1—H1B	0.9600	C13—H13	0.9300
C1—H1A	0.9600	C14—H14	0.9300
C1—H1C	0.9600		
C11—Co—C12	113.59 (2)	C11—C10—C14	115.84 (15)
C11—Co—C13	115.11 (2)	N3—C10—C11	122.27 (15)
C11—Co—N2	104.37 (4)	N3—C10—C14	121.88 (16)
C12—Co—C13	104.29 (2)	C10—C11—C12	120.02 (16)
C12—Co—N2	114.18 (4)	N4—C12—C11	121.46 (16)
C13—Co—N2	105.29 (4)	N4—C13—C14	121.57 (17)
C1—N1—C2	118.24 (16)	C10—C14—C13	120.53 (17)
C1—N1—C3	119.92 (15)	C4—C3—C7	115.53 (14)
C2—N1—C3	121.09 (17)	N1—C3—C7	122.61 (15)
Co—N2—C5	121.29 (11)	C3—C4—C5	120.32 (15)
Co—N2—C6	122.80 (12)	N2—C5—C4	124.10 (15)
C5—N2—C6	115.81 (14)	N2—C6—C7	124.37 (16)
C9—N3—C10	121.60 (18)	C3—C7—C6	119.83 (15)
C8—N3—C9	116.52 (19)	N1—C3—C4	121.87 (15)
C8—N3—C10	121.76 (16)	C12—N4—C13	120.55 (16)
N1—C2—H2C	109.00	C3—C4—H4A	120.00
C5—C4—H4A	120.00	N2—C5—H5	118.00
C4—C5—H5	118.00	C7—C6—H6	118.00
N2—C6—H6	118.00	C6—C7—H7	120.00
C3—C7—H7	120.00	N3—C8—H8A	109.00
C12—N4—H4	120.00	N3—C8—H8B	109.00
N3—C8—H8C	109.00	H8A—C8—H8B	109.00
H8A—C8—H8C	109.00	H8B—C8—H8C	109.00
N3—C9—H9A	109.00	N3—C9—H9B	109.00
N3—C9—H9C	109.00	H9A—C9—H9B	109.00
H1A—C1—H1B	109.00	H1A—C1—H1C	109.00
H9A—C9—H9C	109.00	N1—C1—H1C	109.00
H9B—C9—H9C	109.00	N1—C1—H1A	109.00

C10—C11—H11	120.00	C12—C11—H11	120.00
N1—C1—H1B	109.00	N4—C12—H12	119.00
H1B—C1—H1C	109.00	C11—C12—H12	119.00
H2B—C2—H2C	109.00	N4—C13—H13	119.00
N1—C2—H2B	109.00	C14—C13—H13	119.00
N1—C2—H2A	109.00	C10—C14—H14	120.00
H2A—C2—H2B	109.00	C13—C14—H14	120.00
H2A—C2—H2C	109.00		

## Annexe 8

### [Zn(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DMAP)<sub>2</sub>].

#### Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes (Å<sup>2</sup>).

	x	y	z	U <sub>iso</sub> */U <sub>éq</sub>
Zn	0.71191 (2)	-0.27848 (3)	0.61121 (2)	0.0523 (1)
N1A	0.77350 (13)	-0.40503 (19)	0.73790 (13)	0.0500 (5)
N1B	0.69230 (13)	-0.40145 (19)	0.49076 (13)	0.0504 (5)
N2A	0.89709 (15)	-0.6937 (2)	0.98096 (15)	0.0595 (6)
N2B	0.64450 (14)	-0.6645 (2)	0.24262 (14)	0.0571 (6)
N3	0.57850 (19)	-0.2334 (3)	0.5965 (2)	0.0873 (10)
N4	0.52367 (14)	-0.1422 (2)	0.59095 (14)	0.0545 (6)
N5	0.4650 (2)	-0.0614 (3)	0.5847 (2)	0.0865 (10)
N6	0.81913 (18)	-0.1468 (2)	0.62440 (17)	0.0693 (8)
N7	0.87832 (14)	-0.0916 (2)	0.70190 (16)	0.0531 (6)
N8	0.93719 (16)	-0.0315 (3)	0.77445 (17)	0.0734 (8)
C1A	0.9886 (2)	-0.7725 (3)	0.9999 (2)	0.0752 (10)
C1B	0.7054 (2)	-0.6558 (3)	0.1887 (2)	0.0721 (9)
C2A	0.8539 (2)	-0.7179 (3)	1.05133 (19)	0.0660 (9)
C2B	0.5557 (2)	-0.7569 (3)	0.1963 (2)	0.0751 (9)
C3A	0.85764 (15)	-0.5982 (2)	0.90434 (15)	0.0475 (6)
C3B	0.66005 (15)	-0.5783 (2)	0.32121 (15)	0.0470 (6)
C4A	0.90324 (17)	-0.5695 (3)	0.84037 (18)	0.0570 (7)
C4B	0.73862 (17)	-0.4775 (2)	0.36129 (17)	0.0557 (7)
C5A	0.85983 (17)	-0.4761 (3)	0.76167 (18)	0.0583 (8)
C5B	0.75054 (17)	-0.3949 (3)	0.44220 (17)	0.0565 (7)
C6A	0.73042 (16)	-0.4308 (2)	0.80006 (16)	0.0515 (7)
C6B	0.61798 (16)	-0.4982 (2)	0.45299 (18)	0.0535 (7)
C7A	0.76869 (16)	-0.5216 (2)	0.88114 (16)	0.0511 (7)
C7B	0.59908 (16)	-0.5840 (2)	0.37233 (18)	0.0541 (7)
H1A2	0.97840	-0.81574	0.93625	0.1128*
H1A1	1.00122	-0.84274	1.05144	0.1128*
H1A3	1.04621	-0.71070	1.02438	0.1128*
H1B1	0.68314	-0.57774	0.14203	0.1081*
H4A	0.96322	-0.61489	0.85225	0.0684*
H4B	0.78234	-0.46748	0.33231	0.0668*
H1B2	0.69720	-0.73974	0.14972	0.1081*
H5A	0.89213	-0.45992	0.72125	0.0699*
H5B	0.80265	-0.32898	0.46580	0.0677*
H1B3	0.77621	-0.64426	0.23863	0.1081*
H6A	0.67072	-0.38324	0.78634	0.0618*
H6B	0.57653	-0.50671	0.48472	0.0642*
H2A1	0.86978	-0.64053	1.09819	0.0990*
H7A	0.73584	-0.53312	0.92153	0.0613*
H7B	0.54548	-0.64750	0.35014	0.0650*
H2A2	0.88255	-0.80139	1.09057	0.0990*
H2A3	0.78097	-0.72765	1.01151	0.0990*
H2B1	0.55497	-0.81535	0.24940	0.1128*
H2B2	0.55951	-0.81363	0.14396	0.1128*
H2B3	0.49417	-0.70223	0.16501	0.1128*

### Facteurs d'agitation thermiques anisotropes ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Zn	0.0535 (2)	0.0544 (2)	0.0550 (2)	0.0003 (1)	0.0306 (1)	0.0062 (1)
N1A	0.0505 (9)	0.0562 (10)	0.0507 (9)	0.0035 (8)	0.0299 (8)	0.0048 (8)
N1B	0.0488 (9)	0.0563 (10)	0.0493 (9)	-0.0028 (8)	0.0259 (8)	0.0053 (8)
N2A	0.0636 (11)	0.0677 (12)	0.0524 (10)	0.0111 (9)	0.0316 (9)	0.0107 (9)
N2B	0.0592 (11)	0.0567 (10)	0.0543 (10)	-0.0101 (9)	0.0260 (9)	-0.0023 (9)
N3	0.0676 (14)	0.0791 (15)	0.133 (2)	0.0182 (12)	0.0619 (16)	0.0337 (15)
N4	0.0539 (10)	0.0610 (11)	0.0555 (10)	-0.0035 (9)	0.0315 (9)	0.0063 (9)
N5	0.0932 (17)	0.0744 (15)	0.119 (2)	0.0149 (14)	0.0724 (16)	0.0096 (14)
N6	0.0831 (14)	0.0720 (14)	0.0663 (13)	-0.0223 (12)	0.0464 (12)	-0.0047 (11)
N7	0.0517 (10)	0.0619 (11)	0.0593 (11)	0.0050 (9)	0.0374 (10)	0.0141 (9)
N8	0.0582 (12)	0.1026 (17)	0.0617 (12)	-0.0082 (12)	0.0301 (10)	0.0011 (12)
C1A	0.0760 (17)	0.0805 (17)	0.0680 (16)	0.0282 (14)	0.0331 (14)	0.0180 (13)
C1B	0.0857 (17)	0.0749 (17)	0.0660 (15)	-0.0100 (14)	0.0442 (14)	-0.0078 (13)
C2A	0.0845 (17)	0.0680 (15)	0.0526 (13)	0.0008 (13)	0.0382 (13)	0.0065 (11)
C2B	0.0756 (17)	0.0686 (15)	0.0731 (17)	-0.0221 (13)	0.0284 (14)	-0.0147 (13)
C3A	0.0468 (10)	0.0538 (11)	0.0436 (10)	0.0001 (9)	0.0227 (9)	-0.0029 (9)
C3B	0.0429 (10)	0.0474 (11)	0.0465 (10)	-0.0017 (8)	0.0176 (9)	0.0104 (8)
C4A	0.0506 (11)	0.0679 (14)	0.0637 (13)	0.0142 (10)	0.0362 (10)	0.0113 (11)
C4B	0.0547 (12)	0.0661 (13)	0.0554 (12)	-0.0146 (11)	0.0335 (10)	-0.0008 (10)
C5A	0.0559 (12)	0.0734 (14)	0.0602 (13)	0.0069 (11)	0.0395 (11)	0.0087 (11)
C5B	0.0521 (11)	0.0654 (13)	0.0575 (12)	-0.0201 (10)	0.0305 (10)	-0.0037 (10)
C6A	0.0484 (11)	0.0582 (12)	0.0559 (12)	0.0064 (9)	0.0313 (10)	0.0020 (10)
C6B	0.0462 (10)	0.0581 (12)	0.0643 (13)	-0.0008 (9)	0.0327 (10)	0.0113 (10)
C7A	0.0530 (11)	0.0616 (13)	0.0503 (11)	0.0022 (10)	0.0340 (10)	-0.0006 (9)
C7B	0.0435 (10)	0.0530 (12)	0.0670 (13)	-0.0089 (9)	0.0270 (10)	0.0053 (10)



**Paramètres géométriques (Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°))**

Zn—N1A	2.031 (2)	C4B—C5B	1.361 (3)
Zn—N1B	2.018 (2)	C6A—C7A	1.358 (3)
Zn—N3	1.935 (3)	C6B—C7B	1.351 (3)
Zn—N6	1.969 (3)	N1A—C6A	1.354 (3)
N1A—C5A	1.344 (4)	N1B—C6B	1.345 (3)
N1B—C5B	1.351 (3)	N2A—C2A	1.460 (4)
N2A—C1A	1.461 (4)	N2A—C3A	1.346 (3)
N2B—C1B	1.451 (4)	N2B—C2B	1.462 (4)
N2B—C3B	1.341 (3)	N3—N4	1.172 (4)
N4—N5	1.137 (4)	N6—N7	1.179 (3)
N7—N8	1.158 (3)	C3A—C4A	1.412 (4)
C3A—C7A	1.405 (3)	C3B—C4B	1.412 (3)
C3B—C7B	1.417 (4)	C4A—C5A	1.355 (4)
C1B—H1B3	0.9600	C2A—H2A1	0.9600
C2A—H2A2	0.9600	C2A—H2A3	0.9600
C2B—H2B1	0.9600	C2B—H2B2	0.9600
C2B—H2B3	0.9600	C4A—H4A	0.9300
C4B—H4B	0.9300	C5A—H5A	0.9300
C5B—H5B	0.9300	C6A—H6A	0.9300
C6B—H6B	0.9300	C7A—H7A	0.9300
C7B—H7B	0.9300	C1A—H1A3	0.9600
C1B—H1B1	0.9600	C1B—H1B2	0.9600
C1A—H1A2	0.9600	C1A—H1A1	0.9600
N1A—Zn—N1B	104.89 (7)	N1A—Zn—N3	103.45 (10)
N1A—Zn—N6	107.47 (9)	N1B—Zn—N3	108.32 (10)
N1B—Zn—N6	103.88 (9)	N3—Zn—N6	127.05 (11)
Zn—N1A—C5A	120.24 (16)	Zn—N1A—C6A	124.39 (16)
C5A—N1A—C6A	115.28 (19)	Zn—N1B—C5B	124.17 (16)
Zn—N1B—C6B	120.96 (16)	C5B—N1B—C6B	114.9 (2)
C1A—N2A—C2A	117.4 (2)	C1A—N2A—C3A	120.7 (2)
C2A—N2A—C3A	121.8 (2)	C1B—N2B—C2B	116.1 (2)
C1B—N2B—C3B	121.7 (2)	C2B—N2B—C3B	121.6 (2)
Zn—N3—N4	144.5 (2)	N3—N4—N5	174.7 (3)
Zn—N6—N7	125.8 (2)	N6—N7—N8	176.0 (3)
N2A—C3A—C4A	121.6 (2)	N2A—C3A—C7A	123.2 (2)
C4A—C3A—C7A	115.21 (19)	N2B—C3B—C4B	123.5 (2)
N2B—C3B—C7B	121.9 (2)	C4B—C3B—C7B	114.55 (19)
C3A—C4A—C5A	120.2 (2)	C3B—C4B—C5B	120.2 (2)
N1A—C5A—C4A	124.7 (2)	N1B—C5B—C4B	124.9 (2)
N1A—C6A—C7A	124.3 (2)	N1B—C6B—C7B	124.8 (2)
C3A—C7A—C6A	120.4 (2)	C3B—C7B—C6B	120.7 (2)
N2A—C1A—H1A3	109.00	H1A2—C1A—H1A1	109.00
H1A2—C1A—H1A3	109.00	H1A1—C1A—H1A3	110.00
N2B—C1B—H1B1	110.00	N2B—C1B—H1B2	109.00
N2B—C1B—H1B3	109.00	H1B1—C1B—H1B2	109.00
H1B1—C1B—H1B3	109.00	H1B2—C1B—H1B3	109.00
N2A—C2A—H2A1	109.00	N2A—C2A—H2A2	109.00
N2A—C2A—H2A3	109.00	H2A1—C2A—H2A2	109.00
H2A1—C2A—H2A3	109.00	H2A2—C2A—H2A3	109.00
N2B—C2B—H2B1	110.00	N2B—C2B—H2B2	109.00

N2B—C2B—H2B3	109.00	H2B1—C2B—H2B2	110.00
H2B1—C2B—H2B3	109.00	H2B2—C2B—H2B3	109.00
C3A—C4A—H4A	120.00	C5A—C4A—H4A	120.00
C3B—C4B—H4B	120.00	C5B—C4B—H4B	120.00
N1A—C5A—H5A	118.00	C4A—C5A—H5A	118.00
N1B—C5B—H5B	118.00	C4B—C5B—H5B	118.00
N1A—C6A—H6A	118.00	C7A—C6A—H6A	118.00
N1B—C6B—H6B	118.00	C7B—C6B—H6B	118.00
C3A—C7A—H7A	120.00	C6A—C7A—H7A	120.00
N2A—C1A—H1A2	109.00	C3B—C7B—H7B	120.00
N2A—C1A—H1A1	109.00	C6B—C7B—H7B	120.00

# **PUBLICATIONS**

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: W. T. A. Harrison, H. Stoeckli-Evans,

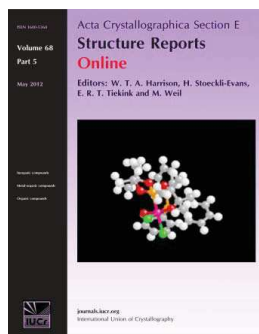
E. R. T. Tiekink and M. Weil

## *catena*-Poly[[bis[4-(dimethylamino)pyridine- $\kappa$ N<sup>1</sup>]cobalt(II)]-di- $\mu$ -azido- $\kappa$ <sup>4</sup>N<sup>1</sup>:N<sup>3</sup>]

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

*Acta Cryst.* (2013). E69, m175

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)

# catena-Poly[[bis[4-(dimethylamino)pyridine- $\kappa$ N<sup>1</sup>]]cobalt(II)]-di- $\mu$ -azido- $\kappa^4$ N<sup>1</sup>:N<sup>3</sup>]

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

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

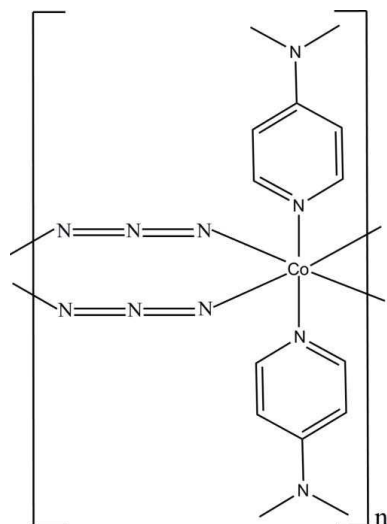
Received 10 February 2013; accepted 22 February 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 293$  K; mean  $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.003$  Å; some non-H atoms missing;  $R$  factor = 0.032;  $wR$  factor = 0.086; data-to-parameter ratio = 17.6.

The title layered polymer,  $[\text{Co}(\text{N}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]_n$ , contains  $\text{Co}^{\text{II}}$ , azide and 4-(dimethylamino)pyridine (4-DMAP) species with site symmetries  $m2m$ ,  $2$  and  $m$ , respectively. The  $\text{Co}^{2+}$  ion adopts an octahedral coordination geometry in which four N atoms from azide ligands lie in the equatorial plane and two 4-DMAP N atoms occupy the axial positions. The  $\text{Co}^{\text{II}}$  atoms are connected by two bridging azide ligands, resulting in a chain parallel to the  $c$  axis.

## Related literature

For applications of coordination polymers, see: Fujita *et al.* (1994); Hagrman *et al.* (1999); Hoskins & Robson (1990); Yaghi & Li (1995). For a related Cu complex, see: Dalai *et al.* (2002).



## Experimental

### Crystal data

$[\text{Co}(\text{N}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$   
 $M_r = 387.33$   
Orthorhombic,  $Cmcm$   
 $a = 9.622$  (5) Å  
 $b = 18.404$  (5) Å  
 $c = 9.734$  (5) Å

$V = 1723.7$  (13) Å<sup>3</sup>  
 $Z = 4$   
Mo  $K\alpha$  radiation  
 $\mu = 1.02$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 293$  K  
 $0.1 \times 0.09 \times 0.08$  mm

### Data collection

Bruker APEXII diffractometer  
5192 measured reflections  
1393 independent reflections

1099 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.031$

### Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.032$   
 $wR(F^2) = 0.086$   
 $S = 1.07$   
1393 reflections

79 parameters  
H-atom parameters constrained  
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.43$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.37$  e Å<sup>-3</sup>

**Table 1**

Selected bond lengths (Å).

Co—N1	2.1764 (19)	Co—N1B	2.135 (3)
Co—N1A	2.110 (3)		

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

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

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: VM2189).

## References

- Bruker (2006). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Burla, M. C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 1103.
- Dalai, S., Mukherjee, P. S., Mallah, T., Drew, M. G. B. & Chaudhuri, N. R. (2002). *Inorg. Chem. Commun.* **5**, 472–474.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Fujita, M., Kwan, Y. J., Washizu, S. & Ogura, K. (1994). *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1151–1152.
- Hagrman, P. J., Hagrman, D. & Zubieta, J. (1999). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38**, 2638–2684.
- Hoskins, B. F. & Robson, R. (1990). *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 1564–1575.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J. (2006). *J. Appl. Cryst.* **39**, 453–457.
- Persistence of Vision Team (2004). *POV-RAY*. Persistence of Vision Raytracer Pty Ltd, Victoria, Australia. URL: <http://www.povray.org/>.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Yaghi, O. M. & Li, J. (1995). *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10401–10402.

## supplementary materials

*Acta Cryst.* (2013). E69, m175 [doi:10.1107/S1600536813005205]

**catena-Poly[[bis[4-(dimethylamino)pyridine- $\kappa$ N<sup>1</sup>]]cobalt(II)]-di- $\mu$ -azido- $\kappa^4$ N<sup>1</sup>:N<sup>3</sup>]**

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

**Comment**

The chemistry of coordination polymers has evolved rapidly in recent years and a variety of topologies has been constructed through ligand design and the use of different transition metal geometries. These polymers may have interesting properties and applications, *e.g.* adsorption, ion exchange, non-linear optical and magnetic materials (Hoskins *et al.*, 1990; Fujita *et al.*, 1994; Yaghi & Li, 1995; Hagrman *et al.*, 1999).

Pseudohalide anions are excellent ligands for obtaining discrete, one-dimensional, two-dimensional or three-dimensional systems. Among these, the azido ligand is the most versatile in linking divalent metal ions. When the azide group acts as bridging ligand there are two typical coordination modes: end-to-end (EE or  $\mu$ -1,3) in which the resulting complexes usually shows ferromagnetic behavior, and end-on (EO or  $\mu$ -1,1) which results in antiferromagnetic behavior.

In the course of our investigation of functional coordination complexes and polymers, a new azide-bridged coordination polymer with 4-dimethylaminopyridine has been prepared and structurally characterized.

Part of the structure of (I) with the atom numbering scheme is shown in Figure 1. The structure consists of layers of cobalt atoms linked by double end-to-end (EE) azido bridges, placed along the [001] direction at  $b = 0$  and  $b = 1/2$ , forming a one-dimensional polymeric chain with each cobalt(II) ion in an octahedral environment (Fig. 2). In the crystal, parallel one-dimensional polymers form a three-dimensional network. The minimum interdinuclear Co...Co distance bridged by the EE-azido ligands is 5.097 (2) Å. In this structure, the ligand *L* displays monodentate binding to Co<sup>II</sup>.

The octahedral coordination around the cobalt(II) atoms (Fig. 3, Table 1) consists of two *L* ligands coordinated *via* the pyridine nitrogen atom which occupy the axial positions (Co—N1A = 2.110 (3) Å and Co—N1B = 2.135 (3) Å) and four azide bridges in the equatorial plane (Co—N1 = 2.1764 (19) Å) which act as symmetrical end-to-end ( $\mu$ -1,3) double bridges between two neighboring cobalt atoms.

This structure can be compared with that observed for [Cu(*L*)<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (*L*: 4-dimethylaminopyridine (Dalai *et al.*, 2002), which shows also double end-to-end (EE) azido bridges. Here each copper is bonded to two nitrogen atoms of the pyridine ligands (1.999 (7) Å, 2.014 (7) Å) and two nitrogen atoms of the azide (2.029 (5) Å). There are also two weak attachments to two nitrogen atoms of the azide (2.611 (6) Å) in axial positions to create a double EE-bridged one-dimensional polymer with each copper(II) ion in a pseudo-octahedral environment. The distance between two neighboring copper ions is 5.20 (1) Å.

**Experimental**

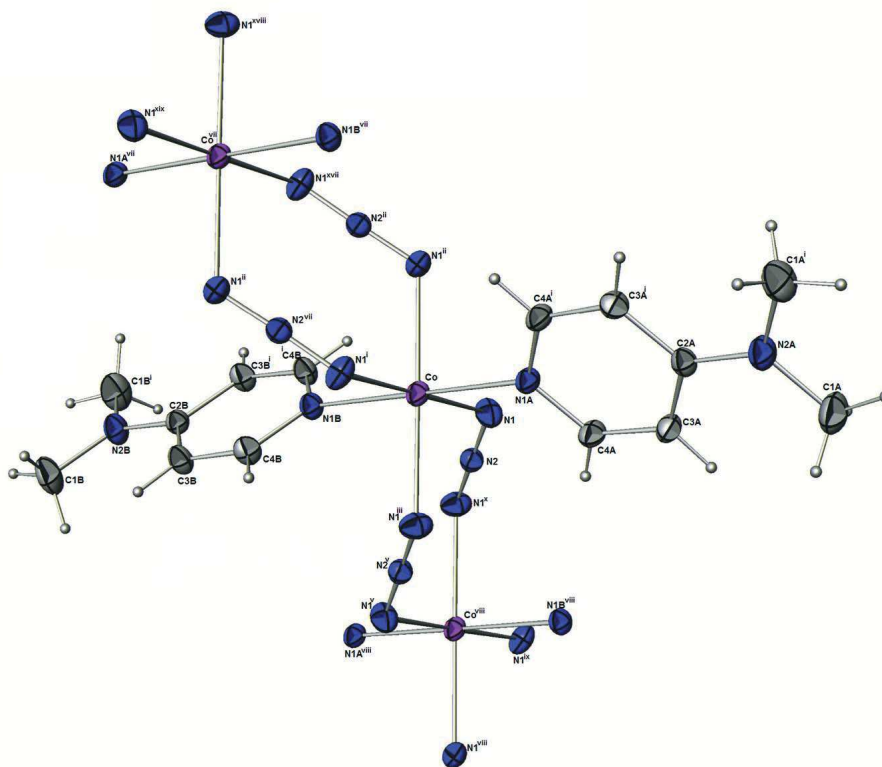
A mixture of NaN<sub>3</sub> and CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O in methanol was stirred for half an hour, then 4-dimethylaminopyridine was added to the solution and the reaction continued to stir for one hour. After filtration, the pink filtrate was allowed to stand at room temperature. Pink crystals were obtained by slow evaporation.

## Refinement

The aromatic H atoms were placed at calculated positions with C—H = 0.93 and 0.96 Å, for aromatic and methyl H atoms, respectively, with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ .

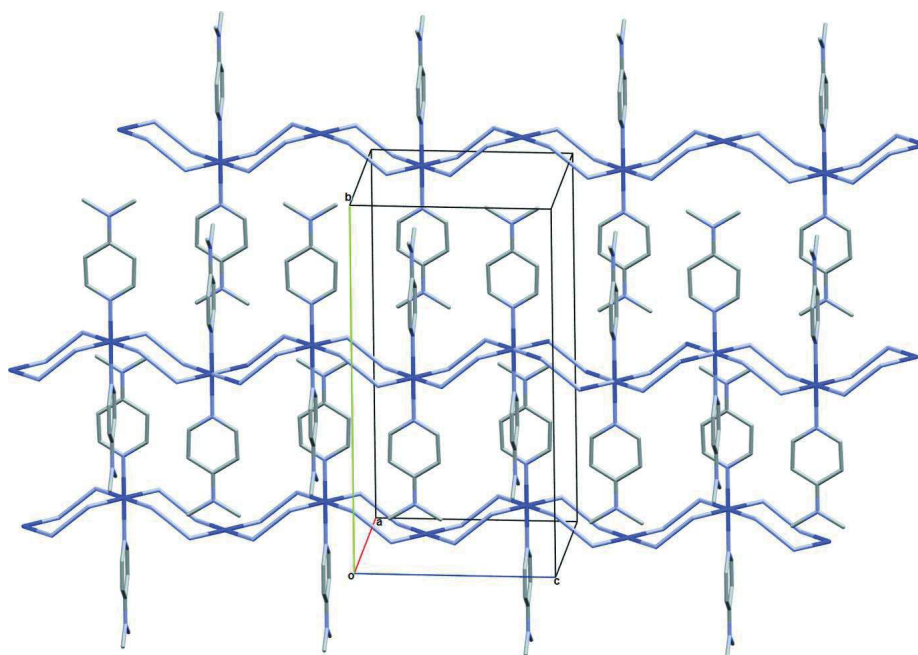
## Computing details

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



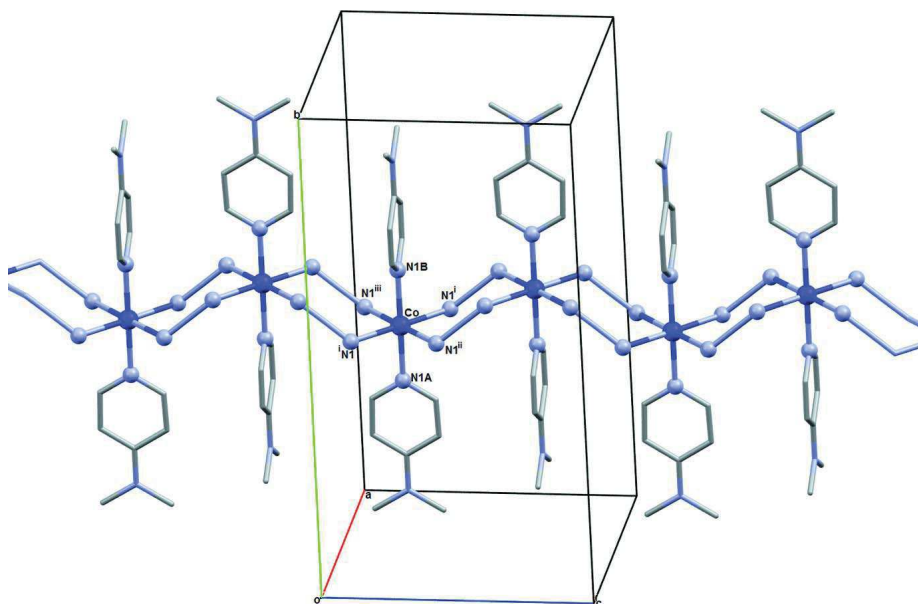
**Figure 1**

View of the structure of (I), showing the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are represented as spheres of arbitrary radii [symmetry codes: (i)  $x + 1, y, -z + 1/2$ ; (ii)  $x, y, -z + 1/2$ ; (iii)  $x + 1, y, z$ ; (v)  $x + 1, -y + 1, -z$ ; (vii)  $x + 1, -y + 1, z + 1/2$ ; (viii)  $x + 1, -y + 1, z - 1/2$ ; (ix)  $x, -y + 1, z - 1/2$ ; (x)  $x, -y + 1, -z$ ; (xvii)  $x, -y + 1, z + 1/2$ ; (xviii)  $x, -y + 1, -z + 1$ ; (xix)  $x + 1, -y + 1, -z + 1$ ].



**Figure 2**

View of part of the crystal structure of (I), showing layers along the [001] direction. Hydrogen atoms are omitted for clarity.



**Figure 3**

Part of the crystal structure, showing the octahedral coordination around the cobalt(II) atoms. Hydrogen atoms are omitted for clarity [symmetry codes: (i):  $-x + 1, y, -z + 1/2$ ; (ii):  $x, y, -z + 1/2$ ; (iii):  $-x + 1, y, z$ ].



**catena-Poly[[bis[4-(dimethylamino)pyridine- $\kappa$ N<sup>1</sup>]]cobalt(II)]-di- $\mu$ -azido- $\kappa^4$ N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>]**

*Crystal data*

[Co(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

$M_r = 387.33$

Orthorhombic, *Cmcm*

Hall symbol: -C 2c 2

$a = 9.622$  (5) Å

$b = 18.404$  (5) Å

$c = 9.734$  (5) Å

$V = 1723.7$  (13) Å<sup>3</sup>

$Z = 4$

$F(000) = 804$

$D_x = 1.493$  Mg m<sup>-3</sup>

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å

Cell parameters from 1393 reflections

$\theta = 3.1$ – $30.0^\circ$

$\mu = 1.02$  mm<sup>-1</sup>

$T = 293$  K

Needle, pink

$0.1 \times 0.09 \times 0.08$  mm

*Data collection*

Bruker APEXII

diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

$\varphi$  scans

5192 measured reflections

1393 independent reflections

1099 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.031$

$\theta_{\text{max}} = 30.0^\circ$ ,  $\theta_{\text{min}} = 3.1^\circ$

$h = -11 \rightarrow 13$

$k = -25 \rightarrow 25$

$l = -9 \rightarrow 13$

*Refinement*

Refinement on  $F^2$

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.032$

$wR(F^2) = 0.086$

$S = 1.07$

1393 reflections

79 parameters

0 restraints

H-atom parameters constrained

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0383P)^2 + 1.0521P]$

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

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

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.43$  e Å<sup>-3</sup>

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.37$  e Å<sup>-3</sup>

*Special details*

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

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

*Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>)*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Co	0.50000	0.45887 (2)	0.25000	0.0257 (1)	
N1	0.33908 (16)	0.45953 (7)	0.09288 (16)	0.0355 (4)	
N1A	0.50000	0.34420 (13)	0.25000	0.0267 (8)	
N1B	0.50000	0.57488 (14)	0.25000	0.0279 (8)	
N2	0.34145 (19)	0.50000	0.00000	0.0263 (5)	
N2A	0.50000	0.11621 (15)	0.25000	0.0383 (10)	
N2B	0.50000	0.80246 (14)	0.25000	0.0358 (9)	
C1A	0.50000	0.07558 (14)	0.1240 (3)	0.0536 (10)	
C1B	0.6285 (3)	0.84282 (14)	0.25000	0.0514 (9)	
C2A	0.50000	0.19006 (16)	0.25000	0.0280 (9)	

C2B	0.50000	0.72899 (16)	0.25000	0.0264 (9)	
C3A	0.50000	0.23072 (12)	0.1278 (3)	0.0315 (7)	
C3B	0.6237 (2)	0.68797 (12)	0.25000	0.0318 (7)	
C4A	0.50000	0.30567 (12)	0.1330 (3)	0.0311 (7)	
C4B	0.6178 (2)	0.61381 (12)	0.25000	0.0313 (7)	
H1B1	0.60862	0.89393	0.25000	0.0769*	
H1B2	0.68126	0.83069	0.16947	0.0769*	0.500
H1B3	0.68126	0.83069	0.33053	0.0769*	0.500
H3A	0.50000	0.20711	0.04332	0.0377*	
H3B	0.70933	0.71138	0.25000	0.0382*	
H1A1	0.50000	0.02454	0.14436	0.0805*	
H4A	0.50000	0.33101	0.05031	0.0373*	
H4B	0.70142	0.58851	0.25000	0.0376*	
H1A2	0.58146	0.08752	0.07175	0.0805*	0.500
H1A3	0.41854	0.08752	0.07175	0.0805*	0.500

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Co	0.0356 (3)	0.0196 (2)	0.0218 (2)	0.0000	0.0000	0.0000
N1	0.0437 (8)	0.0333 (7)	0.0296 (8)	-0.0070 (6)	-0.0062 (7)	0.0078 (6)
N1A	0.0357 (15)	0.0223 (11)	0.0222 (14)	0.0000	0.0000	0.0000
N1B	0.0291 (14)	0.0221 (12)	0.0324 (16)	0.0000	0.0000	0.0000
N2	0.0259 (9)	0.0259 (8)	0.0270 (10)	0.0000	0.0000	-0.0017 (8)
N2A	0.0530 (19)	0.0234 (13)	0.0385 (18)	0.0000	0.0000	0.0000
N2B	0.0355 (15)	0.0209 (12)	0.051 (2)	0.0000	0.0000	0.0000
C1A	0.074 (2)	0.0299 (13)	0.057 (2)	0.0000	0.0000	-0.0100 (13)
C1B	0.0459 (16)	0.0292 (12)	0.079 (2)	-0.0094 (11)	0.0000	0.0000
C2A	0.0265 (15)	0.0234 (13)	0.0341 (19)	0.0000	0.0000	0.0000
C2B	0.0277 (15)	0.0242 (13)	0.0272 (17)	0.0000	0.0000	0.0000
C3A	0.0422 (13)	0.0266 (10)	0.0256 (12)	0.0000	0.0000	-0.0049 (9)
C3B	0.0227 (10)	0.0283 (10)	0.0445 (15)	-0.0022 (8)	0.0000	0.0000
C4A	0.0450 (13)	0.0274 (10)	0.0209 (12)	0.0000	0.0000	0.0016 (9)
C4B	0.0242 (11)	0.0287 (10)	0.0411 (14)	0.0036 (8)	0.0000	0.0000

Geometric parameters ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

Co—N1	2.1764 (19)	C2A—C3A	1.405 (3)
Co—N1A	2.110 (3)	C2A—C3A <sup>i</sup>	1.405 (3)
Co—N1B	2.135 (3)	C2B—C3B	1.410 (3)
Co—N1 <sup>i</sup>	2.1764 (19)	C2B—C3B <sup>i</sup>	1.410 (3)
Co—N1 <sup>ii</sup>	2.1764 (19)	C3A—C4A	1.380 (3)
Co—N1 <sup>iii</sup>	2.1764 (19)	C3B—C4B	1.366 (3)
N1—N2	1.1716 (16)	C1A—H1A1	0.9600
N1A—C4A	1.342 (3)	C1A—H1A2	0.9600
N1A—C4A <sup>i</sup>	1.342 (3)	C1A—H1A3	0.9600
N1B—C4B	1.341 (3)	C1B—H1B1	0.9600
N1B—C4B <sup>i</sup>	1.340 (3)	C1B—H1B2	0.9600
N2A—C1A	1.437 (3)	C1B—H1B3	0.9600

## supplementary materials

N2A—C2A	1.359 (4)	C3A—H3A	0.9300
N2A—C1A <sup>i</sup>	1.437 (3)	C3B—H3B	0.9300
N2B—C1B	1.442 (3)	C4A—H4A	0.9300
N2B—C2B	1.352 (4)	C4B—H4B	0.9300
N2B—C1B <sup>i</sup>	1.442 (3)		
N1—Co—N1A	90.32 (4)	N2A—C2A—C3A <sup>i</sup>	122.17 (14)
N1—Co—N1B	89.68 (4)	C3A—C2A—C3A <sup>i</sup>	115.7 (2)
N1—Co—N1 <sup>i</sup>	179.36 (5)	N2B—C2B—C3B	122.39 (13)
N1—Co—N1 <sup>ii</sup>	89.29 (6)	N2B—C2B—C3B <sup>i</sup>	122.39 (13)
N1—Co—N1 <sup>iii</sup>	90.70 (6)	C3B—C2B—C3B <sup>i</sup>	115.2 (2)
N1A—Co—N1B	180.00	C2A—C3A—C4A	120.1 (3)
N1 <sup>i</sup> —Co—N1A	90.32 (4)	C2B—C3B—C4B	120.00 (19)
N1 <sup>ii</sup> —Co—N1A	90.32 (4)	N1A—C4A—C3A	124.0 (3)
N1 <sup>iii</sup> —Co—N1A	90.32 (4)	N1B—C4B—C3B	124.68 (19)
N1 <sup>i</sup> —Co—N1B	89.68 (4)	N2A—C1A—H1A1	109.00
N1 <sup>ii</sup> —Co—N1B	89.68 (4)	N2A—C1A—H1A2	109.00
N1 <sup>iii</sup> —Co—N1B	89.68 (4)	N2A—C1A—H1A3	109.00
N1 <sup>i</sup> —Co—N1 <sup>ii</sup>	90.70 (6)	H1A1—C1A—H1A2	109.00
N1 <sup>i</sup> —Co—N1 <sup>iii</sup>	89.29 (6)	H1A1—C1A—H1A3	109.00
N1 <sup>ii</sup> —Co—N1 <sup>iii</sup>	179.36 (5)	H1A2—C1A—H1A3	109.00
Co—N1—N2	122.14 (12)	N2B—C1B—H1B1	110.00
Co—N1A—C4A	121.91 (14)	N2B—C1B—H1B2	109.00
Co—N1A—C4A <sup>i</sup>	121.91 (14)	N2B—C1B—H1B3	109.00
C4A—N1A—C4A <sup>i</sup>	116.2 (2)	H1B1—C1B—H1B2	109.00
Co—N1B—C4B	122.30 (13)	H1B1—C1B—H1B3	109.00
Co—N1B—C4B <sup>i</sup>	122.32 (13)	H1B2—C1B—H1B3	109.00
C4B—N1B—C4B <sup>i</sup>	115.4 (2)	C2A—C3A—H3A	120.00
N1—N2—N1 <sup>iv</sup>	177.8 (2)	C4A—C3A—H3A	120.00
C1A—N2A—C2A	121.37 (14)	C2B—C3B—H3B	120.00
C1A—N2A—C1A <sup>i</sup>	117.3 (2)	C4B—C3B—H3B	120.00
C1A <sup>i</sup> —N2A—C2A	121.37 (14)	N1A—C4A—H4A	118.00
C1B—N2B—C2B	121.00 (14)	C3A—C4A—H4A	118.00
C1B—N2B—C1B <sup>i</sup>	118.0 (2)	N1B—C4B—H4B	118.00
C1B <sup>i</sup> —N2B—C2B	121.00 (14)	C3B—C4B—H4B	118.00
N2A—C2A—C3A	122.17 (14)		

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

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: W. T. A. Harrison, H. Stoeckli-Evans,

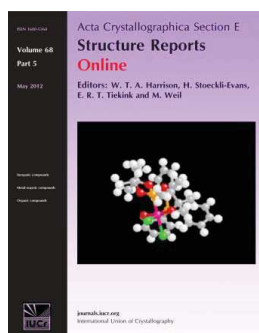
E. R. T. Tiekink and M. Weil

## Bis(azido- $\kappa$ N)bis[4-(dimethylamino)pyridine- $\kappa$ N]zinc

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

*Acta Cryst.* (2013). E69, m169

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)

## Bis(azido- $\kappa$ N)bis[4-(dimethylamino)-pyridine- $\kappa$ N]zinc

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

Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Faculté des Sciences Exactes, Campus Chaabet Ersas, Université Constantine I, 25000 Constantine, Algeria

Correspondence e-mail: Lamiabendjeddou@yahoo.fr

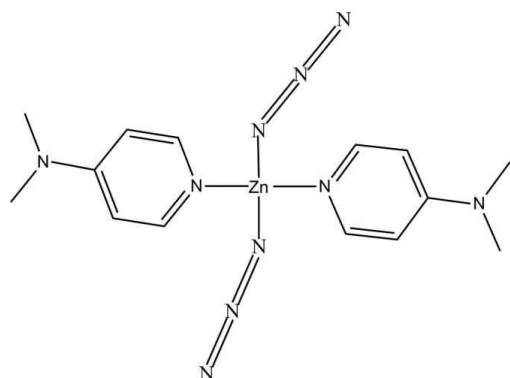
Received 10 February 2013; accepted 18 February 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 293$  K; mean  $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.003$  Å;  $R$  factor = 0.033;  $wR$  factor = 0.098; data-to-parameter ratio = 18.7.

In the title complex,  $[\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$ , the  $\text{Zn}^{\text{II}}$  atom is coordinated by two N atoms from two 4-(dimethylamino)-pyridine (DMAP) ligands and by two N atoms from two azide anions in a distorted tetrahedral coordination geometry. In the crystal, weak  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$  hydrogen bonds between the DMAP and azide ligands link these discrete complex molecules into a three-dimensional supramolecular network.

### Related literature

For the property of complexes with a dimethylaminopyridine ligand, see: Araki *et al.* (2005). For weak hydrogen-bonding modes, see: Bernstein *et al.* (1995). For related compounds, see: Fu (2000); Tyrra *et al.* (2003).



### Experimental

#### Crystal data

$[\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$

$M_r = 393.79$

Monoclinic,  $P2_1/c$

$a = 14.819$  (5) Å

$b = 9.610$  (5) Å

$c = 14.555$  (5) Å

$\beta = 118.158$  (5)°

$V = 1827.5$  (13) Å<sup>3</sup>

$Z = 4$

Mo  $K\alpha$  radiation

$\mu = 1.36$  mm<sup>-1</sup>

$T = 293$  K

$0.3 \times 0.2 \times 0.2$  mm

#### Data collection

Nonius KappaCCD diffractometer

15768 measured reflections

4302 independent reflections

3323 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.019$

#### Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.033$

$wR(F^2) = 0.098$

$S = 1.03$

4302 reflections

230 parameters

H-atom parameters constrained

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.31$  e Å<sup>-3</sup>

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.45$  e Å<sup>-3</sup>

**Table 1**

Selected bond lengths (Å).

Zn—N1A	2.031 (2)	Zn—N3	1.935 (3)
Zn—N1B	2.018 (2)	Zn—N6	1.969 (3)

**Table 2**

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C1A—H1A1 $\cdots$ N8 <sup>i</sup>	0.96	2.56	3.484 (4)	163
C5A—H5A $\cdots$ N8 <sup>ii</sup>	0.93	2.59	3.332 (4)	137
C7B—H7B $\cdots$ N3 <sup>iii</sup>	0.93	2.58	3.367 (4)	143
C7B—H7B $\cdots$ N4 <sup>iii</sup>	0.93	2.59	3.382 (4)	143

Symmetry codes: (i)  $-x + 2, -y - 1, -z + 2$ ; (ii)  $-x + 2, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$ ; (iii)  $-x + 1, -y - 1, -z + 1$ .

Data collection: *KappaCCD Reference Manual* (Nonius, 1998); cell refinement: *DENZO* and *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); data reduction: *DENZO* and *SCALEPACK*; program(s) used to solve structure: *SIR2002* (Burla *et al.*, 2003); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012), *Mercury* (Macrae *et al.*, 2006) and *POVRay* (Persistence of Vision Team, 2004).

Technical support (X-ray measurements at SCDRX) by Université Henry Poincaré, Nancy 1, is gratefully acknowledged.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: XU5676).

### References

- Araki, H., Tsuge, K., Sasaki, Y., Ishizaka, S. & Kitamura, N. (2005). *Inorg. Chem.* **44**, 9667–9675.
- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. & Chang, N.-L. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1555–1573.
- Burla, M. C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 1103.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Fu, G.-C. (2000). *Acc. Chem. Res.* **33**, 412–420.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J. (2006). *J. Appl. Cryst.* **39**, 453–457.
- Nonius (1998). *KappaCCD Reference Manual*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
- Persistence of Vision Team (2004). *POV-RAY*. Persistence of Vision Raytracer Pty Ltd, Victoria, Australia. URL: <http://www.povray.org/>.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Tyrra, W., Naumann, D. & Pantenburg, I. (2003). *J. Fluorine Chem.* **120**, 13–19.

## supplementary materials

*Acta Cryst.* (2013). E69, m169 [doi:10.1107/S1600536813004686]

**Bis(azido- $\kappa$ N)bis[4-(dimethylamino)pyridine- $\kappa$ N]zinc**

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

**Comment**

Pyridine derivatives are an important class of ligand for constructing metal-organic frameworks. 4-Dimethylamino-pyridine (DMAP) has good coordination ability, but there are few reports on its complexes (Tyrre *et al.*, 2003) except a lot of reports on its nucleophilic properties (Fu *et al.*, 2000). The DMAP complexes which exhibit luminescence properties were reported (Araki *et al.*, 2005). In our systematic studies on transition metal complexes with the pyridine derivatives and other ligands, the title compound  $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2(\text{N}_3)_2]$  was prepared and its X-ray structure is presented here.

The title complex (I), is a mononuclear Zn(II) complex, consisting of two 4-dimethylaminopyridine (DMAP) ligands and two azide anions (Figure 1), all ligands coordinating in a monodentate manner. The title compound exhibits a distorted tetrahedral coordination involving two N atoms from two 4-dimethylaminopyridine (DMAP) ligands at 2.031 (2), 2.018 (2) Å and two N atoms from two azide anions at 1.934 (3), 1.968 (2) Å, all coordinated in a monodentate fashion (Figure 1). The bond angles around Zn atom vary from 103.45 (13) to 127.06 (11)°.

The crystal structure can be described as double layers which stack along the *b* axis, at *c* = 1/4 and 3/4, where each layer is formed of pairs of monomers (Figure 2). In the structure of (I), mononuclear units are held together with weak intermolecular C—H $\cdots$ N hydrogen bonds between the 4-dimethylaminopyridine and the azide, forming an alternating centrosymmetric rings in two-dimensional network which can be described by the graph-set motif  $R^2_2(12)$  and  $R^6_6(44)$  (Bernstein *et al.*, 1995) (Figure 3). The combination of the four intermolecular C—H $\cdots$ N hydrogen bonds generates a three-dimensional network.

**Experimental**

The title compound is prepared by reaction of methanolic solution containing  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaN}_3$  and 4-dimethylaminopyridine in a 1:1:1 stoichiometric ratio. The solution was maintained in 293 K under agitation during one hour. Colorless crystals were appeared by evaporation of the solution at room temperature over the course of a few days.

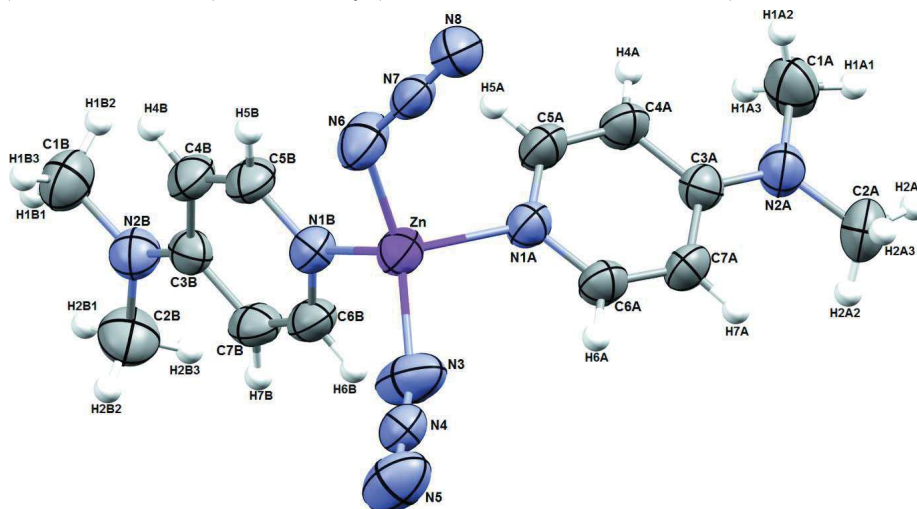
**Refinement**

The H atoms were placed at calculated positions with C—H = 0.93 and 0.96 Å, for aromatic and methyl H atoms, respectively, and refined in riding mode with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$  for aromatic H atoms and  $1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$  for methyl H atoms.

**Computing details**

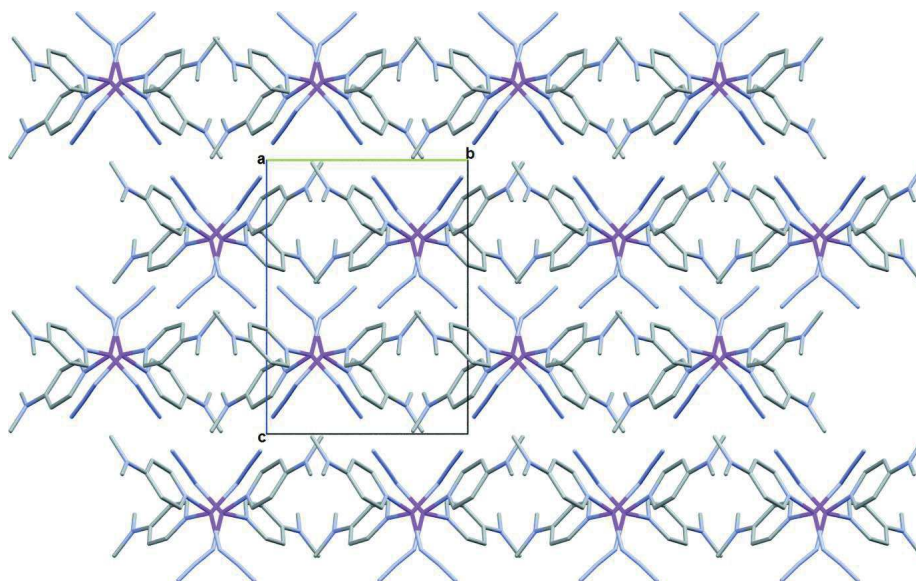
Data collection: *KappaCCD Reference Manual* (Nonius, 1998); cell refinement: *DENZO* and *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); data reduction: *DENZO* and *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); program(s) used to solve structure: *SIR2002* (Burla *et al.*, 2003); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia,

2012), Mercury (Macrae *et al.*, 2006) and POVRay (Persistence of Vision Team, 2004).



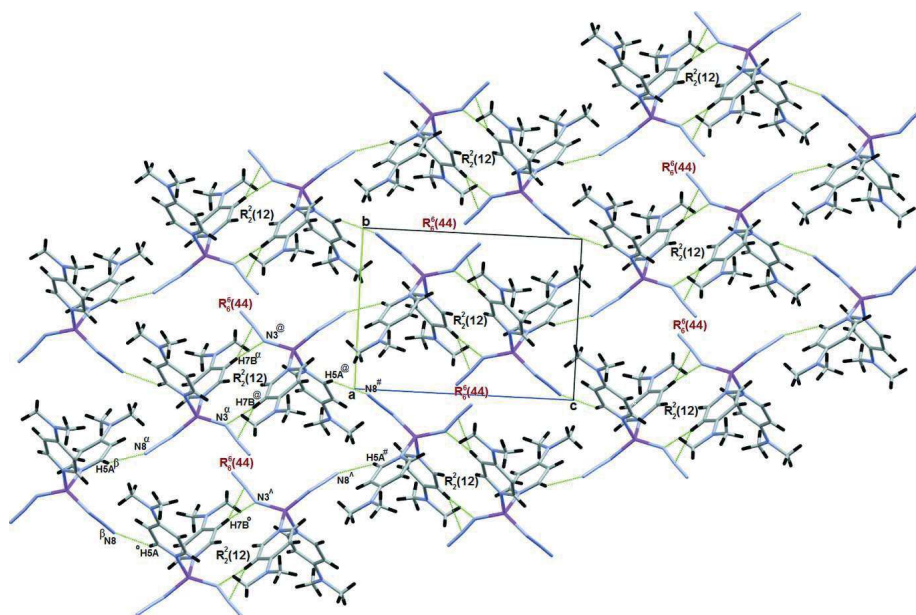
**Figure 1**

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



**Figure 2**

view of the crystal structure of title compound, showing double layers along the *b* axis. Hydrogen atoms are omitted for clarity.


**Figure 3**

Part of the crystal structure, showing the aggregation of  $R^2_2(12)$  and  $R^6_6(44)$  hydrogen-bonding motifs. [Symmetry codes: ( $\alpha$ )  $-x+1/2, y-1/2, -z$ ; ( $\beta$ )  $-x, -y, -z-1$ ; ( $@$ )  $-x+1/2, y-1/2, -z$ ; ( $\#$ )  $x, y-1, z$ ; ( $^\circ$ )  $x-1/2, -y-1/2, z-1$ ; ( $^\wedge$ )  $-x+1/2, y-3/2, -z$ ].

**Bis(azido- $\kappa$ N)bis[4-(dimethylamino)pyridine- $\kappa$ N]zinc**
*Crystal data*
 $[\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$ 
 $M_r = 393.79$ 

 Monoclinic,  $P2_1/c$ 

 Hall symbol:  $-P\ 2_1ybc$ 
 $a = 14.819\ (5)\ \text{\AA}$ 
 $b = 9.610\ (5)\ \text{\AA}$ 
 $c = 14.555\ (5)\ \text{\AA}$ 
 $\beta = 118.158\ (5)^\circ$ 
 $V = 1827.5\ (13)\ \text{\AA}^3$ 
 $Z = 4$ 
 $F(000) = 816$ 
 $D_x = 1.431\ \text{Mg m}^{-3}$ 

 Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073\ \text{\AA}$ 

Cell parameters from 4302 reflections

 $\theta = 2.7\text{--}27.8^\circ$ 
 $\mu = 1.36\ \text{mm}^{-1}$ 
 $T = 293\ \text{K}$ 

Prism, colourless

 $0.3 \times 0.2 \times 0.2\ \text{mm}$ 
*Data collection*

Nonius KappaCCD

diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

 $\varphi$  scans

15768 measured reflections

4302 independent reflections

 3323 reflections with  $I > 2\sigma(I)$ 
 $R_{\text{int}} = 0.019$ 
 $\theta_{\text{max}} = 27.8^\circ, \theta_{\text{min}} = 2.7^\circ$ 
 $h = -18 \rightarrow 19$ 
 $k = -12 \rightarrow 12$ 
 $l = -19 \rightarrow 17$ 
*Refinement*

 Refinement on  $F^2$ 

Least-squares matrix: full

 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.033$ 
 $wR(F^2) = 0.098$ 
 $S = 1.03$ 

4302 reflections

230 parameters

0 restraints



H-atom parameters constrained  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0512P)^2 + 0.563P]$   
 where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.006$   
 $\Delta\rho_{\max} = 0.31 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\min} = -0.45 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

*Special details*

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

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

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Zn	0.71191 (2)	-0.27848 (3)	0.61121 (2)	0.0523 (1)
N1A	0.77350 (13)	-0.40503 (19)	0.73790 (13)	0.0500 (5)
N1B	0.69230 (13)	-0.40145 (19)	0.49076 (13)	0.0504 (5)
N2A	0.89709 (15)	-0.6937 (2)	0.98096 (15)	0.0595 (6)
N2B	0.64450 (14)	-0.6645 (2)	0.24262 (14)	0.0571 (6)
N3	0.57850 (19)	-0.2334 (3)	0.5965 (2)	0.0873 (10)
N4	0.52367 (14)	-0.1422 (2)	0.59095 (14)	0.0545 (6)
N5	0.4650 (2)	-0.0614 (3)	0.5847 (2)	0.0865 (10)
N6	0.81913 (18)	-0.1468 (2)	0.62440 (17)	0.0693 (8)
N7	0.87832 (14)	-0.0916 (2)	0.70190 (16)	0.0531 (6)
N8	0.93719 (16)	-0.0315 (3)	0.77445 (17)	0.0734 (8)
C1A	0.9886 (2)	-0.7725 (3)	0.9999 (2)	0.0752 (10)
C1B	0.7054 (2)	-0.6558 (3)	0.1887 (2)	0.0721 (9)
C2A	0.8539 (2)	-0.7179 (3)	1.05133 (19)	0.0660 (9)
C2B	0.5557 (2)	-0.7569 (3)	0.1963 (2)	0.0751 (9)
C3A	0.85764 (15)	-0.5982 (2)	0.90434 (15)	0.0475 (6)
C3B	0.66005 (15)	-0.5783 (2)	0.32121 (15)	0.0470 (6)
C4A	0.90324 (17)	-0.5695 (3)	0.84037 (18)	0.0570 (7)
C4B	0.73862 (17)	-0.4775 (2)	0.36129 (17)	0.0557 (7)
C5A	0.85983 (17)	-0.4761 (3)	0.76167 (18)	0.0583 (8)
C5B	0.75054 (17)	-0.3949 (3)	0.44220 (17)	0.0565 (7)
C6A	0.73042 (16)	-0.4308 (2)	0.80006 (16)	0.0515 (7)
C6B	0.61798 (16)	-0.4982 (2)	0.45299 (18)	0.0535 (7)
C7A	0.76869 (16)	-0.5216 (2)	0.88114 (16)	0.0511 (7)
C7B	0.59908 (16)	-0.5840 (2)	0.37233 (18)	0.0541 (7)
H1A2	0.97840	-0.81574	0.93625	0.1128*
H1A1	1.00122	-0.84274	1.05144	0.1128*
H1A3	1.04621	-0.71070	1.02438	0.1128*
H1B1	0.68314	-0.57774	0.14203	0.1081*
H4A	0.96322	-0.61489	0.85225	0.0684*
H4B	0.78234	-0.46748	0.33231	0.0668*
H1B2	0.69720	-0.73974	0.14972	0.1081*
H5A	0.89213	-0.45992	0.72125	0.0699*
H5B	0.80265	-0.32898	0.46580	0.0677*
H1B3	0.77621	-0.64426	0.23863	0.1081*

H6A	0.67072	-0.38324	0.78634	0.0618*
H6B	0.57653	-0.50671	0.48472	0.0642*
H2A1	0.86978	-0.64053	1.09819	0.0990*
H7A	0.73584	-0.53312	0.92153	0.0613*
H7B	0.54548	-0.64750	0.35014	0.0650*
H2A2	0.88255	-0.80139	1.09057	0.0990*
H2A3	0.78097	-0.72765	1.01151	0.0990*
H2B1	0.55497	-0.81535	0.24940	0.1128*
H2B2	0.55951	-0.81363	0.14396	0.1128*
H2B3	0.49417	-0.70223	0.16501	0.1128*

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Zn	0.0535 (2)	0.0544 (2)	0.0550 (2)	0.0003 (1)	0.0306 (1)	0.0062 (1)
N1A	0.0505 (9)	0.0562 (10)	0.0507 (9)	0.0035 (8)	0.0299 (8)	0.0048 (8)
N1B	0.0488 (9)	0.0563 (10)	0.0493 (9)	-0.0028 (8)	0.0259 (8)	0.0053 (8)
N2A	0.0636 (11)	0.0677 (12)	0.0524 (10)	0.0111 (9)	0.0316 (9)	0.0107 (9)
N2B	0.0592 (11)	0.0567 (10)	0.0543 (10)	-0.0101 (9)	0.0260 (9)	-0.0023 (9)
N3	0.0676 (14)	0.0791 (15)	0.133 (2)	0.0182 (12)	0.0619 (16)	0.0337 (15)
N4	0.0539 (10)	0.0610 (11)	0.0555 (10)	-0.0035 (9)	0.0315 (9)	0.0063 (9)
N5	0.0932 (17)	0.0744 (15)	0.119 (2)	0.0149 (14)	0.0724 (16)	0.0096 (14)
N6	0.0831 (14)	0.0720 (14)	0.0663 (13)	-0.0223 (12)	0.0464 (12)	-0.0047 (11)
N7	0.0517 (10)	0.0619 (11)	0.0593 (11)	0.0050 (9)	0.0374 (10)	0.0141 (9)
N8	0.0582 (12)	0.1026 (17)	0.0617 (12)	-0.0082 (12)	0.0301 (10)	0.0011 (12)
C1A	0.0760 (17)	0.0805 (17)	0.0680 (16)	0.0282 (14)	0.0331 (14)	0.0180 (13)
C1B	0.0857 (17)	0.0749 (17)	0.0660 (15)	-0.0100 (14)	0.0442 (14)	-0.0078 (13)
C2A	0.0845 (17)	0.0680 (15)	0.0526 (13)	0.0008 (13)	0.0382 (13)	0.0065 (11)
C2B	0.0756 (17)	0.0686 (15)	0.0731 (17)	-0.0221 (13)	0.0284 (14)	-0.0147 (13)
C3A	0.0468 (10)	0.0538 (11)	0.0436 (10)	0.0001 (9)	0.0227 (9)	-0.0029 (9)
C3B	0.0429 (10)	0.0474 (11)	0.0465 (10)	-0.0017 (8)	0.0176 (9)	0.0104 (8)
C4A	0.0506 (11)	0.0679 (14)	0.0637 (13)	0.0142 (10)	0.0362 (10)	0.0113 (11)
C4B	0.0547 (12)	0.0661 (13)	0.0554 (12)	-0.0146 (11)	0.0335 (10)	-0.0008 (10)
C5A	0.0559 (12)	0.0734 (14)	0.0602 (13)	0.0069 (11)	0.0395 (11)	0.0087 (11)
C5B	0.0521 (11)	0.0654 (13)	0.0575 (12)	-0.0201 (10)	0.0305 (10)	-0.0037 (10)
C6A	0.0484 (11)	0.0582 (12)	0.0559 (12)	0.0064 (9)	0.0313 (10)	0.0020 (10)
C6B	0.0462 (10)	0.0581 (12)	0.0643 (13)	-0.0008 (9)	0.0327 (10)	0.0113 (10)
C7A	0.0530 (11)	0.0616 (13)	0.0503 (11)	0.0022 (10)	0.0340 (10)	-0.0006 (9)
C7B	0.0435 (10)	0.0530 (12)	0.0670 (13)	-0.0089 (9)	0.0270 (10)	0.0053 (10)

Geometric parameters ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

Zn—N1A	2.031 (2)	C4B—C5B	1.361 (3)
Zn—N1B	2.018 (2)	C6A—C7A	1.358 (3)
Zn—N3	1.935 (3)	C6B—C7B	1.351 (3)
Zn—N6	1.969 (3)	C1A—H1A2	0.9600
N1A—C5A	1.344 (4)	C1A—H1A1	0.9600
N1A—C6A	1.354 (3)	C1A—H1A3	0.9600
N1B—C5B	1.351 (3)	C1B—H1B1	0.9600
N1B—C6B	1.345 (3)	C1B—H1B2	0.9600

N2A—C1A	1.461 (4)	C1B—H1B3	0.9600
N2A—C2A	1.460 (4)	C2A—H2A1	0.9600
N2A—C3A	1.346 (3)	C2A—H2A2	0.9600
N2B—C1B	1.451 (4)	C2A—H2A3	0.9600
N2B—C2B	1.462 (4)	C2B—H2B1	0.9600
N2B—C3B	1.341 (3)	C2B—H2B2	0.9600
N3—N4	1.172 (4)	C2B—H2B3	0.9600
N4—N5	1.137 (4)	C4A—H4A	0.9300
N6—N7	1.179 (3)	C4B—H4B	0.9300
N7—N8	1.158 (3)	C5A—H5A	0.9300
C3A—C4A	1.412 (4)	C5B—H5B	0.9300
C3A—C7A	1.405 (3)	C6A—H6A	0.9300
C3B—C4B	1.412 (3)	C6B—H6B	0.9300
C3B—C7B	1.417 (4)	C7A—H7A	0.9300
C4A—C5A	1.355 (4)	C7B—H7B	0.9300
Zn <sup>iii</sup> …H1B1 <sup>i</sup>	3.5000	C7B <sup>iii</sup> …H2B3	2.9000
N1A <sup>iii</sup> …N1B	3.210 (3)	C7B <sup>iii</sup> …H2B1	2.7300
N1A <sup>iii</sup> …N3	3.113 (4)	C7B <sup>iii</sup> …H2A3 <sup>xi</sup>	3.0800
N1A <sup>iii</sup> …N6	3.225 (3)	H1A2 <sup>iii</sup> …C4A	2.7100
N1B <sup>iii</sup> …N1A	3.210 (3)	H1A2 <sup>iii</sup> …H4A	2.2400
N1B <sup>iii</sup> …N3	3.205 (4)	H1A1 <sup>iii</sup> …H2A2	2.1300
N1B <sup>iii</sup> …N6	3.139 (3)	H1A1 <sup>iii</sup> …N8 <sup>vii</sup>	2.5600
N3 <sup>iii</sup> …N1A	3.113 (4)	H1A3 <sup>iii</sup> …C4A	2.8500
N3 <sup>iii</sup> …N1B	3.205 (4)	H1A3 <sup>iii</sup> …H4A	2.3900
N3 <sup>iii</sup> …C6A	3.339 (4)	H1A3 <sup>iii</sup> …H5B <sup>ix</sup>	2.4500
N3 <sup>iii</sup> …C7B <sup>ii</sup>	3.367 (4)	H1B1 <sup>iii</sup> …C4B	3.0500
N4 <sup>iii</sup> …N5 <sup>iii</sup>	3.286 (4)	H1B1 <sup>iii</sup> …Zn <sup>vi</sup>	3.5000
N4 <sup>iii</sup> …C7B <sup>ii</sup>	3.382 (4)	H4A <sup>iii</sup> …C1A	2.5100
N5 <sup>iii</sup> …C2B <sup>i</sup>	3.427 (4)	H4A <sup>iii</sup> …H1A2	2.2400
N5 <sup>iii</sup> …N4 <sup>iii</sup>	3.286 (4)	H4A <sup>iii</sup> …H1A3	2.3900
N6 <sup>iii</sup> …N1B	3.139 (3)	H4A <sup>iii</sup> …N7 <sup>ix</sup>	2.8200
N6 <sup>iii</sup> …C5B	3.348 (4)	H4B <sup>iii</sup> …C1B	2.5900
N6 <sup>iii</sup> …N1A	3.225 (3)	H4B <sup>iii</sup> …H1B3	2.1500
N7 <sup>iii</sup> …C1B <sup>i</sup>	3.434 (4)	H4B <sup>iii</sup> …N7 <sup>vi</sup>	2.9100
N8 <sup>iii</sup> …C5A <sup>iv</sup>	3.332 (4)	H4B <sup>iii</sup> …N8 <sup>vi</sup>	2.7900
N3 <sup>iii</sup> …H6A	2.8300	H1B2 <sup>iii</sup> …H2B2	2.1200
N3 <sup>iii</sup> …H7B <sup>ii</sup>	2.5800	H5A <sup>iii</sup> …N8 <sup>ix</sup>	2.5900
N4 <sup>iii</sup> …H7B <sup>ii</sup>	2.5900	H5B <sup>iii</sup> …N6	2.8100
N5 <sup>iii</sup> …H2B1 <sup>ii</sup>	2.8300	H5B <sup>iii</sup> …C1A <sup>iv</sup>	2.9400
N5 <sup>iii</sup> …H7A <sup>v</sup>	2.9500	H5B <sup>iii</sup> …H1A3 <sup>iv</sup>	2.4500
N5 <sup>iii</sup> …H2B3 <sup>i</sup>	2.7400	H1B3 <sup>iii</sup> …C4B	2.6500
N6 <sup>iii</sup> …H2A1 <sup>vi</sup>	2.9300	H1B3 <sup>iii</sup> …H4B	2.1500
N6 <sup>iii</sup> …H5B	2.8100	H1B3 <sup>iii</sup> …N7 <sup>vi</sup>	2.9100
N7 <sup>iii</sup> …H4A <sup>iv</sup>	2.8200	H1B3 <sup>iii</sup> …N8 <sup>vi</sup>	2.7600
N7 <sup>iii</sup> …H1B3 <sup>i</sup>	2.9100	H6A <sup>iii</sup> …N3	2.8300
N7 <sup>iii</sup> …H2A1 <sup>vi</sup>	2.6600	H6B <sup>iii</sup> …H6B <sup>ii</sup>	2.5100
N7 <sup>iii</sup> …H4B <sup>i</sup>	2.9100	H2A1 <sup>iii</sup> …C7A	3.0100
N8 <sup>iii</sup> …H5A <sup>iv</sup>	2.5900	H2A1 <sup>iii</sup> …N6 <sup>i</sup>	2.9300

N8...H1A1 <sup>vii</sup>	2.5600	H2A1...N7 <sup>i</sup>	2.6600
N8...H2A2 <sup>vii</sup>	2.9400	H2A1...N8 <sup>i</sup>	2.8100
N8...H4B <sup>i</sup>	2.7900	H7A...C2A	2.5800
N8...H1B3 <sup>i</sup>	2.7600	H7A...H2A3	2.2000
N8...H2A1 <sup>vi</sup>	2.8100	H7A...N5 <sup>xiii</sup>	2.9500
C1B...N7 <sup>vi</sup>	3.434 (4)	H7B...C2B	2.5400
C2B...N5 <sup>vi</sup>	3.427 (4)	H7B...H2B1	2.2300
C2B...C6B <sup>viii</sup>	3.383 (4)	H7B...H2B3	2.4900
C5A...N8 <sup>ix</sup>	3.332 (4)	H7B...N3 <sup>ii</sup>	2.5800
C6B...C2B <sup>x</sup>	3.383 (4)	H7B...N4 <sup>ii</sup>	2.5900
C7B...N3 <sup>ii</sup>	3.367 (4)	H2A2...H1A1	2.1300
C7B...N4 <sup>ii</sup>	3.382 (4)	H2A2...N8 <sup>vii</sup>	2.9400
C1A...H5B <sup>ix</sup>	2.9400	H2A3...C7A	2.6900
C1A...H4A	2.5100	H2A3...H7A	2.2000
C1B...H4B	2.5900	H2A3...C7B <sup>xiii</sup>	3.0800
C2A...H7A	2.5800	H2B1...C7B	2.7300
C2B...H7B	2.5400	H2B1...H7B	2.2300
C4A...H1A2	2.7100	H2B1...N5 <sup>ii</sup>	2.8300
C4A...H1A3	2.8500	H2B2...H1B2	2.1200
C4B...H1B3	2.6500	H2B2...C6B <sup>viii</sup>	2.9200
C4B...H1B1	3.0500	H2B3...C7B	2.9000
C6B...H2B2 <sup>x</sup>	2.9200	H2B3...H7B	2.4900
C7A...H2A1	3.0100	H2B3...N5 <sup>vi</sup>	2.7400
C7A...H2A3	2.6900		
N1A—Zn—N1B	104.89 (7)	N2A—C1A—H1A3	109.00
N1A—Zn—N3	103.45 (10)	H1A2—C1A—H1A1	109.00
N1A—Zn—N6	107.47 (9)	H1A2—C1A—H1A3	109.00
N1B—Zn—N3	108.32 (10)	H1A1—C1A—H1A3	110.00
N1B—Zn—N6	103.88 (9)	N2B—C1B—H1B1	110.00
N3—Zn—N6	127.05 (11)	N2B—C1B—H1B2	109.00
Zn—N1A—C5A	120.24 (16)	N2B—C1B—H1B3	109.00
Zn—N1A—C6A	124.39 (16)	H1B1—C1B—H1B2	109.00
C5A—N1A—C6A	115.28 (19)	H1B1—C1B—H1B3	109.00
Zn—N1B—C5B	124.17 (16)	H1B2—C1B—H1B3	109.00
Zn—N1B—C6B	120.96 (16)	N2A—C2A—H2A1	109.00
C5B—N1B—C6B	114.9 (2)	N2A—C2A—H2A2	109.00
C1A—N2A—C2A	117.4 (2)	N2A—C2A—H2A3	109.00
C1A—N2A—C3A	120.7 (2)	H2A1—C2A—H2A2	109.00
C2A—N2A—C3A	121.8 (2)	H2A1—C2A—H2A3	109.00
C1B—N2B—C2B	116.1 (2)	H2A2—C2A—H2A3	109.00
C1B—N2B—C3B	121.7 (2)	N2B—C2B—H2B1	110.00
C2B—N2B—C3B	121.6 (2)	N2B—C2B—H2B2	109.00
Zn—N3—N4	144.5 (2)	N2B—C2B—H2B3	109.00
N3—N4—N5	174.7 (3)	H2B1—C2B—H2B2	110.00
Zn—N6—N7	125.8 (2)	H2B1—C2B—H2B3	109.00
N6—N7—N8	176.0 (3)	H2B2—C2B—H2B3	109.00
N2A—C3A—C4A	121.6 (2)	C3A—C4A—H4A	120.00
N2A—C3A—C7A	123.2 (2)	C5A—C4A—H4A	120.00

C4A—C3A—C7A	115.21 (19)	C3B—C4B—H4B	120.00
N2B—C3B—C4B	123.5 (2)	C5B—C4B—H4B	120.00
N2B—C3B—C7B	121.9 (2)	N1A—C5A—H5A	118.00
C4B—C3B—C7B	114.55 (19)	C4A—C5A—H5A	118.00
C3A—C4A—C5A	120.2 (2)	N1B—C5B—H5B	118.00
C3B—C4B—C5B	120.2 (2)	C4B—C5B—H5B	118.00
N1A—C5A—C4A	124.7 (2)	N1A—C6A—H6A	118.00
N1B—C5B—C4B	124.9 (2)	C7A—C6A—H6A	118.00
N1A—C6A—C7A	124.3 (2)	N1B—C6B—H6B	118.00
N1B—C6B—C7B	124.8 (2)	C7B—C6B—H6B	118.00
C3A—C7A—C6A	120.4 (2)	C3A—C7A—H7A	120.00
C3B—C7B—C6B	120.7 (2)	C6A—C7A—H7A	120.00
N2A—C1A—H1A2	109.00	C3B—C7B—H7B	120.00
N2A—C1A—H1A1	109.00	C6B—C7B—H7B	120.00
N1B—Zn—N1A—C5A	55.4 (2)	C6B—N1B—C5B—C4B	-0.3 (3)
N1B—Zn—N1A—C6A	-120.80 (17)	Zn—N1B—C6B—C7B	179.51 (18)
N3—Zn—N1A—C5A	168.85 (19)	C5B—N1B—C6B—C7B	-0.6 (3)
N3—Zn—N1A—C6A	-7.35 (19)	C1A—N2A—C3A—C4A	-0.6 (3)
N6—Zn—N1A—C5A	-54.7 (2)	C1A—N2A—C3A—C7A	178.6 (2)
N6—Zn—N1A—C6A	129.09 (17)	C2A—N2A—C3A—C4A	176.3 (2)
N1A—Zn—N1B—C5B	-107.05 (19)	C2A—N2A—C3A—C7A	-4.5 (3)
N1A—Zn—N1B—C6B	72.84 (18)	C1B—N2B—C3B—C4B	-3.1 (3)
N3—Zn—N1B—C5B	143.0 (2)	C1B—N2B—C3B—C7B	178.3 (2)
N3—Zn—N1B—C6B	-37.13 (19)	C2B—N2B—C3B—C4B	-173.3 (2)
N6—Zn—N1B—C5B	5.6 (2)	C2B—N2B—C3B—C7B	8.1 (3)
N6—Zn—N1B—C6B	-174.48 (17)	N2A—C3A—C4A—C5A	177.8 (2)
N1A—Zn—N3—N4	124.7 (4)	C7A—C3A—C4A—C5A	-1.5 (3)
N1B—Zn—N3—N4	-124.4 (3)	N2A—C3A—C7A—C6A	-177.3 (2)
N6—Zn—N3—N4	0.1 (4)	C4A—C3A—C7A—C6A	2.0 (3)
N1A—Zn—N6—N7	-40.6 (3)	N2B—C3B—C4B—C5B	-179.1 (2)
N1B—Zn—N6—N7	-151.4 (2)	C7B—C3B—C4B—C5B	-0.4 (3)
N3—Zn—N6—N7	82.3 (3)	N2B—C3B—C7B—C6B	178.4 (2)
Zn—N1A—C5A—C4A	-175.6 (2)	C4B—C3B—C7B—C6B	-0.4 (3)
C6A—N1A—C5A—C4A	0.9 (4)	C3A—C4A—C5A—N1A	0.0 (4)
Zn—N1A—C6A—C7A	176.03 (16)	C3B—C4B—C5B—N1B	0.8 (4)
C5A—N1A—C6A—C7A	-0.3 (3)	N1A—C6A—C7A—C3A	-1.1 (3)
Zn—N1B—C5B—C4B	179.65 (19)	N1B—C6B—C7B—C3B	0.9 (4)

Symmetry codes: (i)  $x, -y-1/2, z+1/2$ ; (ii)  $-x+1, -y-1, -z+1$ ; (iii)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (iv)  $-x+2, y+1/2, -z+3/2$ ; (v)  $-x+1, y+1/2, -z+3/2$ ; (vi)  $x, -y-1/2, z-1/2$ ; (vii)  $-x+2, -y-1, -z+2$ ; (viii)  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ ; (ix)  $-x+2, y-1/2, -z+3/2$ ; (x)  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ; (xi)  $x, -y-3/2, z-1/2$ ; (xii)  $-x+1, y-1/2, -z+3/2$ ; (xiii)  $x, -y-3/2, z+1/2$ .

Hydrogen-bond geometry ( $\text{\AA}, ^\circ$ )

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C1A—H1A1 $\cdots$ N8 <sup>vii</sup>	0.9600	2.5600	3.484 (4)	163.00
C5A—H5A $\cdots$ N8 <sup>ix</sup>	0.9300	2.5900	3.332 (4)	137.00

## supplementary materials

---

$C7B—H7B\cdots N3^{ii}$	0.9300	2.5800	3.367 (4)	143.00
$C7B—H7B\cdots N4^{ii}$	0.9300	2.5900	3.382 (4)	143.00

---

Symmetry codes: (ii)  $-x+1, -y-1, -z+1$ ; (vii)  $-x+2, -y-1, -z+2$ ; (ix)  $-x+2, y-1/2, -z+3/2$ .

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

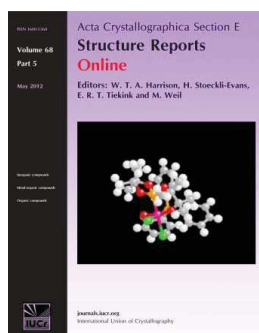
ISSN 1600-5368

## 4-(Dimethylamino)pyridinium trichlorido[4-(dimethylamino)pyridine- $\kappa$ N]cobaltate(II)

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

*Acta Cryst.* (2013). E69, m379–m380

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)

## 4-(Dimethylamino)pyridinium trichlorido[4-(dimethylamino)pyridine- $\kappa$ N]cobaltate(II)

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

Unité de Recherche Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, 'CHEMS', Faculté des Sciences Exactes, Campus Chaabet Ersas, Université Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria

Correspondence e-mail: Lamiabendjeddou@yahoo.fr

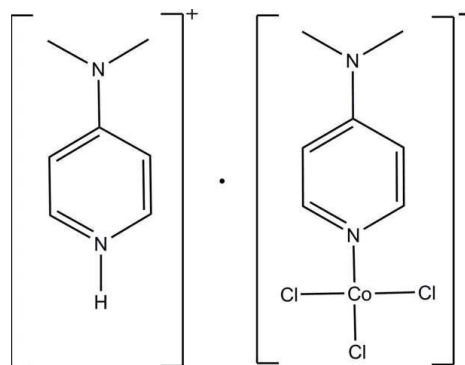
Received 21 May 2013; accepted 4 June 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 293$  K; mean  $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.002$  Å;  $R$  factor = 0.021;  $wR$  factor = 0.054; data-to-parameter ratio = 16.2.

In the anion of the title compound,  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)[\text{CoCl}_3(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)]$ , the  $\text{Co}^{\text{II}}$  ion is coordinated by one N atom from a 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP) ligand and three Cl atoms, forming a  $\text{CoNCl}_3$  polyhedron with a distorted tetrahedral geometry. In the crystal, cations and anions are linked *via* weak  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  and  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  hydrogen bonds. Double layers of complex anions stack along the  $b$ -axis direction, which alternate with double layers of 4-(dimethylamino)-pyridinium cations.

### Related literature

For applications and properties of DMAP, see: Araki *et al.* (2005); Satgé *et al.* (2004). For Co—N and Co—Cl bond lengths and angles in related compounds, see: Akbarzadeh Torbati *et al.* (2010); Baker *et al.* (1988). For hydrogen-bond motifs, see: Bernstein *et al.* (1995);



### Experimental

#### Crystal data

$(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)[\text{CoCl}_3(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)]$	$\gamma = 67.889$ (2)°
$M_r = 410.63$	$V = 916.02$ (4) Å <sup>3</sup>
Triclinic, $P\bar{1}$	$Z = 2$
$a = 7.7468$ (2) Å	Mo $K\alpha$ radiation
$b = 8.4036$ (2) Å	$\mu = 1.38$ mm <sup>-1</sup>
$c = 15.4765$ (4) Å	$T = 293$ K
$\alpha = 79.732$ (2)°	$0.1 \times 0.09 \times 0.08$ mm
$\beta = 89.983$ (2)°	

#### Data collection

Bruker APEXII diffractometer	2982 reflections with $I > 2\sigma(I)$
7932 measured reflections	$R_{\text{int}} = 0.012$
3230 independent reflections	

#### Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.021$	199 parameters
$wR(F^2) = 0.054$	H-atom parameters constrained
$S = 1.04$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.31$ e Å <sup>-3</sup>
3230 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.24$ e Å <sup>-3</sup>

Table 1

Selected bond lengths (Å).

Co—Cl1	2.2482 (6)	Co—Cl3	2.2680 (5)
Co—Cl2	2.2642 (5)	Co—N2	2.0154 (14)

Table 2

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-\text{H}\cdots A$	$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	$D-\text{H}\cdots A$
$\text{N4}-\text{H4}\cdots\text{Cl3}^i$	0.86	2.64	3.3535 (17)	142
$\text{N4}-\text{H4}\cdots\text{Cl3}^i$	0.86	2.70	3.3279 (17)	131
$\text{Cl13}-\text{H13}\cdots\text{Cl3}^i$	0.93	2.81	3.4048 (19)	123

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

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

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

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: VM2195).



### References

- Akbarzadeh Torbati, N., Rezvani, A. R., Safari, N., Amani, V. & Khavasi, H. R. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, m1236.
- Araki, H., Tsuge, K., Sasaki, Y., Ishizaka, S. & Kitamura, N. (2005). *Inorg. Chem.* **44**, 9667–9675.
- Baker, G. L., Fronczek, F. R., Kiefer, G. E., Marston, C. R., Modenbach, C. L., Newkome, G. R., Puckett, W. E. & Watkins, S. F. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1668–1669.
- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimon, L. & Chang, N.-L. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1555–1573.
- Bruker (2006). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giovacazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 381–388.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J. (2006). *J. Appl. Cryst.* **39**, 453–457.
- Persistence of Vision Team (2004). *POV-RAY*. Persistence of Vision Raytracer Pty Ltd, Victoria, Australia. URL: <http://www.povray.org/>.
- Satgé, C., Granet, R., Verneuil, B., Branland, P. & Krausz, P. (2004). *C. R. Chim.* **7**, 135–142.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.

## supplementary materials

*Acta Cryst.* (2013). E69, m379–m380 [doi:10.1107/S1600536813015602]

## 4-(Dimethylamino)pyridinium trichlorido[4-(dimethylamino)pyridine- $\kappa$ N]cobaltate(II)

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

### Comment

The N-heteroaromatic ligand 4-(dimethylamino) pyridine (DMAP) finds use as a homogeneous catalyst in cellulose acylation in the synthesis of biodegradable plastics (Satgé *et al.*, 2004). DMAP is also known to form transition metal complexes which exhibit luminescence properties (Araki *et al.*, 2005). We report here the synthesis and crystal structure of such a cobalt(II) complex with 4-(dimethylamino)pyridine.

The title compound (I) consists of one complex anion  $[\text{CoCl}_3(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)]^-$  and one 4-(dimethylamino)-pyridinium cation (Figure 1). In the structure of (I), each cobalt(II) is coordinated by one N atom from the DMAP ligand and three Cl atoms, forming a distorted tetrahedral coordination geometry. The Co—N and Co—Cl bond lengths and angles (Table 1) are within normal range as observed in: dichloro(6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridyl)cobalt(II) hemibenzene solvate (Baker *et al.*, 1988) and dichlorido(6,6'-dimethyl-2, 2'-bipyridine- $\kappa^2$ N,N')cobalt(II) (Akbarzadeh Torbati *et al.*, 2010).

The crystal structure of the title compound (I) is formed by double layers of complex anions  $[\text{CoCl}_3(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)]^-$  stacking along the b axis, at  $c = 0$  and 1, which alternate with double layers of 4-(dimethylamino)-pyridinium cations placed along the [010] direction at  $c = 1/2$  (Figure 2). The crystal packing is consolidated by two N—H $\cdots$ Cl and one C—H $\cdots$ Cl hydrogen bonds established between cations and anions, forming rings in two-dimensional network which can be described by the graph-set motif  $R^1_2(5)$  and  $R^2_1(4)$  (Bernstein *et al.*, 1995) (Figure 3).

### Experimental

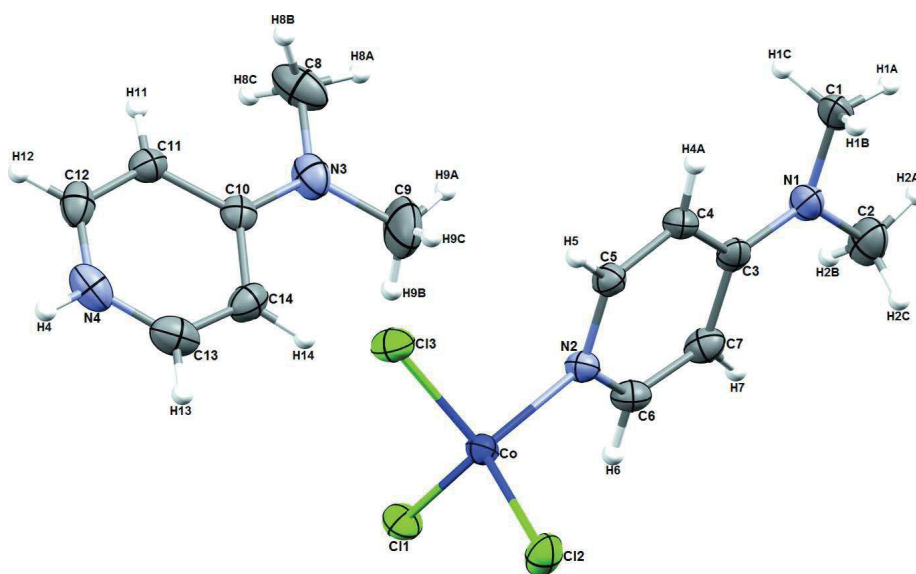
A mixture of  $\text{NaN}_3$  and  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in methanol was stirred for half an hour, then 4-dimethylaminopyridine was added to the solution and the reaction continued to stir for one hour. After filtration, the pink filtrate was allowed to stand at room temperature. Blue crystals were obtained by slow evaporation.

### Refinement

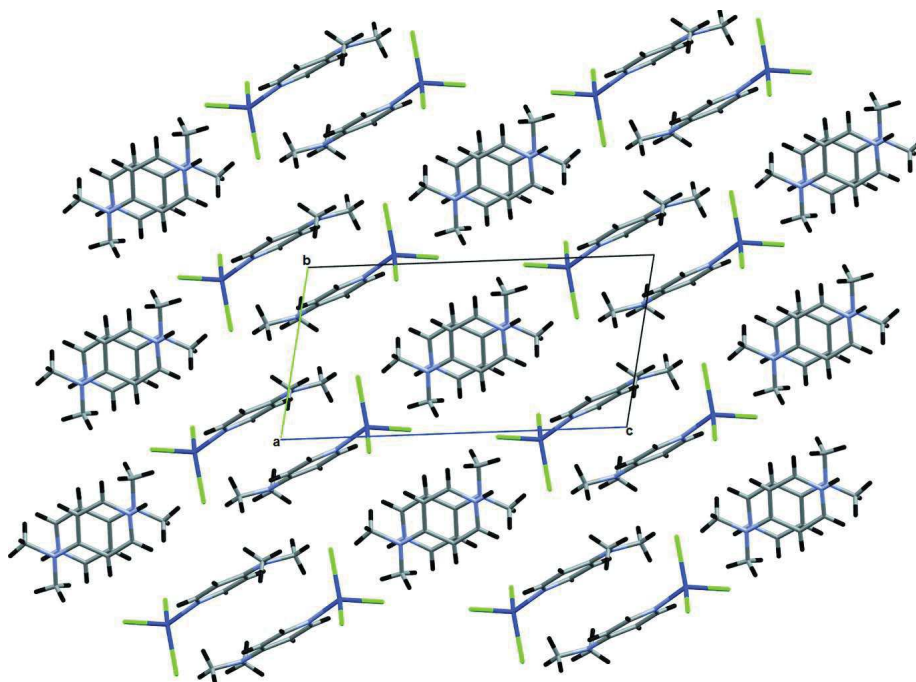
The H atoms were placed at calculated positions with C—H = 0.93 and 0.96 Å, for aromatic and methyl H atoms, respectively, with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$  for aromatic H atoms and  $1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$  for methyl H atoms.

### Computing details

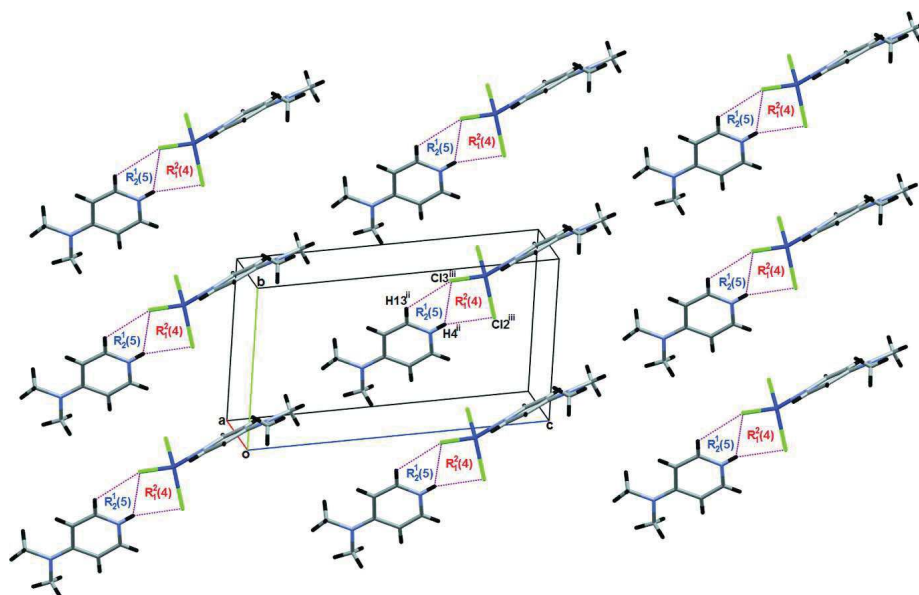
Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *S SAINT* (Bruker, 2006); data reduction: *S SAINT* (Bruker, 2006); program(s) used to solve structure: *SIR2002* (Burla *et al.*, 2005); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows*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

**Figure 1**

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

**Figure 2**

View of the crystal structure of (I), showing the alternating double layers of cations and anions along the *b* axis.


**Figure 3**

Part of the crystal structure, showing the aggregation of  $R_2(5)$  and  $R_2(4)$  hydrogen-bonding motifs. [Symmetry codes: (ii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (iii)  $-1+x, 1+y, z$ ]

#### 4-(Dimethylamino)pyridinium trichlorido[4-(dimethylamino)pyridine- $\kappa N$ ]cobaltate(II)

##### Crystal data

$(C_7H_{11}N_2)[CoCl_3(C_7H_{10}N_2)]$

$M_r = 410.63$

Triclinic,  $P\bar{1}$

Hall symbol:  $-P\ 1$

$a = 7.7468\ (2)\ \text{\AA}$

$b = 8.4036\ (2)\ \text{\AA}$

$c = 15.4765\ (4)\ \text{\AA}$

$\alpha = 79.732\ (2)^\circ$

$\beta = 89.983\ (2)^\circ$

$\gamma = 67.889\ (2)^\circ$

$V = 916.02\ (4)\ \text{\AA}^3$

$Z = 2$

$F(000) = 422$

$D_x = 1.489\ \text{Mg m}^{-3}$

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073\ \text{\AA}$

Cell parameters from 3230 reflections

$\theta = 2.7\text{--}25.0^\circ$

$\mu = 1.38\ \text{mm}^{-1}$

$T = 293\ \text{K}$

Prism, blue

$0.1 \times 0.09 \times 0.08\ \text{mm}$

##### Data collection

Bruker APEXII

diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

$\varphi$  scans

7932 measured reflections

3230 independent reflections

2982 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.012$

$\theta_{\text{max}} = 25.0^\circ$ ,  $\theta_{\text{min}} = 2.7^\circ$

$h = -9 \rightarrow 9$

$k = -9 \rightarrow 9$

$l = -18 \rightarrow 18$

##### Refinement

Refinement on  $F^2$

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.021$

$wR(F^2) = 0.054$

$S = 1.04$

3230 reflections

199 parameters

0 restraints

H-atom parameters constrained

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0266P)^2 + 0.4298P]$$

where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.002$

$$\Delta\rho_{\max} = 0.31 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0.24 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

*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 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  $F^2 > \sigma(F^2)$  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>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Co	0.97567 (3)	-0.05454 (3)	0.75509 (1)	0.0213 (1)
Cl1	1.17207 (6)	0.08718 (6)	0.73814 (3)	0.0306 (1)
Cl2	1.12085 (6)	-0.34664 (5)	0.80434 (3)	0.0341 (1)
Cl3	0.80521 (6)	-0.03086 (6)	0.63092 (3)	0.0309 (1)
N1	0.4028 (2)	0.28626 (19)	1.01267 (9)	0.0296 (4)
N2	0.78837 (18)	0.06985 (17)	0.83537 (9)	0.0226 (4)
C1	0.2121 (2)	0.2955 (3)	1.00244 (12)	0.0344 (5)
C2	0.4620 (3)	0.3238 (3)	1.09356 (12)	0.0404 (6)
C3	0.5268 (2)	0.2194 (2)	0.95499 (10)	0.0240 (5)
C4	0.4763 (2)	0.1638 (2)	0.88186 (10)	0.0247 (5)
C5	0.6070 (2)	0.0912 (2)	0.82633 (10)	0.0235 (5)
C6	0.8363 (2)	0.1278 (2)	0.90386 (11)	0.0261 (5)
C7	0.7166 (2)	0.1992 (2)	0.96373 (11)	0.0279 (5)
N3	0.5958 (2)	0.6338 (2)	0.60387 (10)	0.0348 (5)
N4	0.8714 (2)	0.4027 (2)	0.40501 (11)	0.0345 (5)
C8	0.4455 (3)	0.8064 (3)	0.58671 (16)	0.0464 (7)
C9	0.6493 (4)	0.5499 (4)	0.69593 (13)	0.0620 (9)
C10	0.6871 (2)	0.5610 (2)	0.53913 (11)	0.0242 (5)
C11	0.6388 (2)	0.6428 (2)	0.44901 (11)	0.0261 (5)
C12	0.7323 (3)	0.5605 (3)	0.38523 (11)	0.0318 (6)
C13	0.9237 (3)	0.3224 (2)	0.48886 (14)	0.0359 (6)
C14	0.8384 (2)	0.3958 (2)	0.55592 (12)	0.0309 (5)
H1A	0.14222	0.34572	1.04879	0.0515*
H1B	0.21388	0.17984	1.00525	0.0515*
H1C	0.15458	0.36701	0.94653	0.0515*
H2A	0.35548	0.37006	1.12652	0.0605*
H2B	0.51870	0.40810	1.07920	0.0605*
H2C	0.55093	0.21800	1.12820	0.0605*
H4A	0.35311	0.17666	0.87136	0.0296*
H5	0.56902	0.05397	0.77929	0.0281*
H6	0.95919	0.11843	0.91068	0.0313*
H7	0.75922	0.23461	1.01020	0.0334*
H4	0.92757	0.35268	0.36341	0.0414*
H8A	0.39712	0.83607	0.64133	0.0696*
H8B	0.34751	0.80547	0.54908	0.0696*

H8C	0.49274	0.89144	0.55842	0.0696*
H9A	0.56759	0.62160	0.73266	0.0929*
H9B	0.77569	0.53523	0.71003	0.0929*
H9C	0.63979	0.43749	0.70578	0.0929*
H11	0.54315	0.75273	0.43378	0.0313*
H12	0.69889	0.61485	0.32650	0.0382*
H13	1.02129	0.21331	0.50122	0.0430*
H14	0.87896	0.33776	0.61367	0.0371*

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Co	0.0182 (1)	0.0204 (1)	0.0238 (1)	-0.0059 (1)	0.0025 (1)	-0.0039 (1)
C11	0.0251 (2)	0.0346 (2)	0.0351 (2)	-0.0161 (2)	0.0011 (2)	-0.0038 (2)
C12	0.0423 (3)	0.0219 (2)	0.0288 (2)	-0.0039 (2)	0.0040 (2)	-0.0005 (2)
C13	0.0260 (2)	0.0317 (2)	0.0315 (2)	-0.0057 (2)	-0.0046 (2)	-0.0092 (2)
N1	0.0294 (8)	0.0294 (8)	0.0233 (7)	-0.0030 (6)	0.0043 (6)	-0.0069 (6)
N2	0.0194 (7)	0.0225 (7)	0.0245 (7)	-0.0061 (5)	0.0014 (5)	-0.0054 (5)
C1	0.0273 (9)	0.0329 (10)	0.0304 (9)	0.0003 (7)	0.0098 (7)	-0.0014 (8)
C2	0.0501 (12)	0.0379 (11)	0.0266 (9)	-0.0065 (9)	0.0054 (8)	-0.0130 (8)
C3	0.0259 (8)	0.0168 (8)	0.0229 (8)	-0.0021 (6)	0.0010 (7)	-0.0015 (6)
C4	0.0187 (8)	0.0278 (9)	0.0251 (8)	-0.0068 (7)	0.0005 (6)	-0.0037 (7)
C5	0.0225 (8)	0.0251 (8)	0.0223 (8)	-0.0084 (7)	-0.0003 (6)	-0.0050 (7)
C6	0.0207 (8)	0.0256 (9)	0.0312 (9)	-0.0080 (7)	-0.0019 (7)	-0.0055 (7)
C7	0.0289 (9)	0.0257 (9)	0.0279 (9)	-0.0081 (7)	-0.0038 (7)	-0.0077 (7)
N3	0.0380 (9)	0.0459 (9)	0.0282 (8)	-0.0206 (7)	0.0062 (7)	-0.0161 (7)
N4	0.0364 (8)	0.0359 (9)	0.0430 (9)	-0.0214 (7)	0.0158 (7)	-0.0202 (7)
C8	0.0357 (11)	0.0520 (13)	0.0636 (14)	-0.0192 (10)	0.0152 (10)	-0.0358 (11)
C9	0.0711 (17)	0.097 (2)	0.0253 (10)	-0.0384 (15)	0.0099 (10)	-0.0160 (12)
C10	0.0245 (8)	0.0268 (9)	0.0269 (8)	-0.0157 (7)	0.0010 (7)	-0.0063 (7)
C11	0.0248 (8)	0.0235 (8)	0.0301 (9)	-0.0107 (7)	-0.0021 (7)	-0.0022 (7)
C12	0.0394 (10)	0.0409 (11)	0.0248 (9)	-0.0269 (9)	0.0027 (8)	-0.0047 (8)
C13	0.0287 (9)	0.0245 (9)	0.0568 (12)	-0.0121 (7)	0.0048 (9)	-0.0093 (9)
C14	0.0323 (9)	0.0274 (9)	0.0330 (9)	-0.0153 (8)	-0.0053 (8)	0.0026 (7)

Geometric parameters ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

Co—C11	2.2482 (6)	C2—H2C	0.9600
Co—C12	2.2642 (5)	C2—H2A	0.9600
Co—C13	2.2680 (5)	C2—H2B	0.9600
Co—N2	2.0154 (14)	C4—H4A	0.9300
N1—C1	1.457 (2)	C5—H5	0.9300
N1—C2	1.459 (2)	C6—H6	0.9300
N1—C3	1.344 (2)	C7—H7	0.9300
N2—C5	1.352 (2)	C10—C11	1.422 (2)
N2—C6	1.349 (2)	C10—C14	1.420 (2)
N3—C9	1.456 (3)	C11—C12	1.358 (3)
N3—C10	1.331 (2)	C13—C14	1.347 (3)
N3—C8	1.457 (3)	C8—H8A	0.9600
N4—C12	1.339 (3)	C8—H8B	0.9600

N4—C13	1.336 (3)	C8—H8C	0.9600
N4—H4	0.8600	C9—H9A	0.9600
C3—C7	1.419 (2)	C9—H9B	0.9600
C3—C4	1.407 (2)	C9—H9C	0.9600
C4—C5	1.363 (2)	C11—H11	0.9300
C6—C7	1.363 (2)	C12—H12	0.9300
C1—H1B	0.9600	C13—H13	0.9300
C1—H1A	0.9600	C14—H14	0.9300
C1—H1C	0.9600		
Co...H4 <sup>i</sup>	3.2300	C13...H8B <sup>viii</sup>	2.8000
C11...N2	3.3714 (16)	C14...H9B	2.8000
C11...C4 <sup>ii</sup>	3.5458 (17)	C14...H9C	2.7800
C11...C5 <sup>ii</sup>	3.6498 (17)	H1A...H2A	2.1400
C11...C6	3.6194 (17)	H1A...C12 <sup>vii</sup>	3.0500
C11...C12 <sup>iii</sup>	3.549 (2)	H1B...C7 <sup>vii</sup>	2.9700
C12...N4 <sup>i</sup>	3.3535 (17)	H1B...H4A	2.3400
C12...C13	3.5783 (7)	H1B...C4	2.7700
C13...N2	3.4083 (14)	H1B...C6 <sup>vii</sup>	2.8800
C13...C12	3.5783 (7)	H1B...N2 <sup>vii</sup>	2.9400
C13...C8 <sup>iv</sup>	3.648 (3)	H1B...C5 <sup>vii</sup>	3.0700
C13...C13 <sup>i</sup>	3.4048 (19)	H1C...C12 <sup>xii</sup>	2.8900
C13...N4 <sup>i</sup>	3.3279 (17)	H1C...C4	2.7400
C13...C5	3.5318 (16)	H1C...H4A	2.2600
C11...H5 <sup>ii</sup>	3.0400	H2A...H1A	2.1400
C11...H14	2.8700	H2A...C9 <sup>xi</sup>	2.9400
C11...H12 <sup>iii</sup>	3.0400	H2A...H9A <sup>xi</sup>	2.2800
C11...H4A <sup>ii</sup>	2.8500	H2B...H7	2.2900
C11...H8A <sup>v</sup>	2.8400	H2B...C7	2.7800
C11...H6	3.1400	H2B...C3 <sup>xi</sup>	2.9600
C11...H2C <sup>vi</sup>	3.0700	H2B...C7 <sup>xi</sup>	3.0600
C12...H1C <sup>v</sup>	2.8900	H2B...C12 <sup>vi</sup>	3.1500
C12...H1A <sup>vii</sup>	3.0500	H2C...C11 <sup>vi</sup>	3.0700
C12...H2B <sup>vi</sup>	3.1500	H2C...C7	2.8500
C12...H4 <sup>i</sup>	2.6400	H2C...H7	2.4600
C13...H8C <sup>iv</sup>	3.0000	H4...C12 <sup>i</sup>	2.6400
C13...H5	2.9500	H4...Co <sup>i</sup>	3.2300
C13...H4 <sup>i</sup>	2.7000	H4...C13 <sup>i</sup>	2.7000
C13...H8B <sup>viii</sup>	3.0300	H4A...C11 <sup>ix</sup>	2.8500
C13...H11 <sup>viii</sup>	2.8600	H4A...H1C	2.2600
C13...H13 <sup>i</sup>	2.8100	H4A...H1B	2.3400
N2...C11	3.3714 (16)	H4A...C1	2.4900
N2...C13	3.4083 (14)	H5...C11 <sup>ix</sup>	3.0400
N4...C14 <sup>iii</sup>	3.394 (2)	H5...C13	2.9500
N4...C12 <sup>i</sup>	3.3535 (17)	H6...C11	3.1400
N4...C13 <sup>i</sup>	3.3279 (17)	H7...C2	2.5600
N2...H1B <sup>vii</sup>	2.9400	H7...H2B	2.2900
N4...H8B <sup>viii</sup>	2.8700	H7...H2C	2.4600
C4...C11 <sup>ix</sup>	3.5458 (17)	H8A...C11 <sup>xii</sup>	2.8400

C5...C11 <sup>ix</sup>	3.6498 (17)	H8A...H9A	2.0700
C8...C13 <sup>x</sup>	3.648 (3)	H8B...C11	2.7900
C10...C13 <sup>iii</sup>	3.509 (3)	H8B...H11	2.3400
C10...C11 <sup>viii</sup>	3.533 (2)	H8B...C13 <sup>viii</sup>	3.0300
C11...C10 <sup>viii</sup>	3.533 (2)	H8B...N4 <sup>viii</sup>	2.8700
C12...C11 <sup>iii</sup>	3.549 (2)	H8B...C13 <sup>viii</sup>	2.8000
C13...C10 <sup>iii</sup>	3.509 (3)	H8C...C13 <sup>x</sup>	3.0000
C13...C13 <sup>i</sup>	3.4048 (19)	H8C...C11	2.8300
C13...C14 <sup>iii</sup>	3.491 (3)	H8C...H11	2.3900
C14...C13 <sup>iii</sup>	3.491 (3)	H8C...H8C <sup>xiii</sup>	2.3600
C14...N4 <sup>iii</sup>	3.394 (2)	H9A...H8A	2.0700
C1...H4A	2.4900	H9A...C2 <sup>xi</sup>	2.8000
C2...H9A <sup>xi</sup>	2.8000	H9A...H2A <sup>xi</sup>	2.2800
C2...H7	2.5600	H9B...C14	2.8000
C3...H2B <sup>xi</sup>	2.9600	H9B...H14	2.3500
C4...H1B	2.7700	H9C...C14	2.7800
C4...H1C	2.7400	H9C...H14	2.3300
C5...H1B <sup>vii</sup>	3.0700	H11...C8	2.5500
C6...H1B <sup>vii</sup>	2.8800	H11...H8B	2.3400
C7...H2B <sup>xi</sup>	3.0600	H11...H8C	2.3900
C7...H2B	2.7800	H11...C13 <sup>viii</sup>	2.8600
C7...H2C	2.8500	H12...C11 <sup>iii</sup>	3.0400
C7...H1B <sup>vii</sup>	2.9700	H13...C13 <sup>i</sup>	2.8100
C8...H11	2.5500	H14...C11	2.8700
C9...H2A <sup>xi</sup>	2.9400	H14...C9	2.5300
C9...H14	2.5300	H14...H9B	2.3500
C11...H8B	2.7900	H14...H9C	2.3300
C11...H8C	2.8300		
C11—Co—C12	113.59 (2)	N1—C2—H2C	109.00
C11—Co—C13	115.11 (2)	C3—C4—H4A	120.00
C11—Co—N2	104.37 (4)	C5—C4—H4A	120.00
C12—Co—C13	104.29 (2)	N2—C5—H5	118.00
C12—Co—N2	114.18 (4)	C4—C5—H5	118.00
C13—Co—N2	105.29 (4)	C7—C6—H6	118.00
C1—N1—C2	118.24 (16)	N2—C6—H6	118.00
C1—N1—C3	119.92 (15)	C6—C7—H7	120.00
C2—N1—C3	121.09 (17)	C3—C7—H7	120.00
Co—N2—C5	121.29 (11)	C11—C10—C14	115.84 (15)
Co—N2—C6	122.80 (12)	N3—C10—C11	122.27 (15)
C5—N2—C6	115.81 (14)	N3—C10—C14	121.88 (16)
C9—N3—C10	121.60 (18)	C10—C11—C12	120.02 (16)
C8—N3—C9	116.52 (19)	N4—C12—C11	121.46 (16)
C8—N3—C10	121.76 (16)	N4—C13—C14	121.57 (17)
C12—N4—C13	120.55 (16)	C10—C14—C13	120.53 (17)
C13—N4—H4	120.00	N3—C8—H8A	109.00
C12—N4—H4	120.00	N3—C8—H8B	109.00
N1—C3—C4	121.87 (15)	N3—C8—H8C	109.00
C4—C3—C7	115.53 (14)	H8A—C8—H8B	109.00



N1—C3—C7	122.61 (15)	H8A—C8—H8C	109.00
C3—C4—C5	120.32 (15)	H8B—C8—H8C	109.00
N2—C5—C4	124.10 (15)	N3—C9—H9A	109.00
N2—C6—C7	124.37 (16)	N3—C9—H9B	109.00
C3—C7—C6	119.83 (15)	N3—C9—H9C	109.00
H1A—C1—H1B	109.00	H9A—C9—H9B	109.00
H1A—C1—H1C	109.00	H9A—C9—H9C	109.00
N1—C1—H1C	109.00	H9B—C9—H9C	109.00
N1—C1—H1A	109.00	C10—C11—H11	120.00
N1—C1—H1B	109.00	C12—C11—H11	120.00
H1B—C1—H1C	109.00	N4—C12—H12	119.00
H2B—C2—H2C	109.00	C11—C12—H12	119.00
N1—C2—H2B	109.00	N4—C13—H13	119.00
N1—C2—H2A	109.00	C14—C13—H13	119.00
H2A—C2—H2B	109.00	C10—C14—H14	120.00
H2A—C2—H2C	109.00	C13—C14—H14	120.00
C11—Co—N2—C5	144.99 (11)	C9—N3—C10—C14	1.6 (3)
C11—Co—N2—C6	-38.86 (13)	C8—N3—C10—C11	-2.9 (3)
C12—Co—N2—C5	-90.41 (12)	C12—N4—C13—C14	0.5 (3)
C12—Co—N2—C6	85.75 (13)	C13—N4—C12—C11	-0.8 (3)
C13—Co—N2—C5	23.37 (13)	C7—C3—C4—C5	1.9 (2)
C13—Co—N2—C6	-160.48 (12)	N1—C3—C4—C5	-177.79 (15)
C1—N1—C3—C4	2.7 (2)	N1—C3—C7—C6	178.90 (16)
C1—N1—C3—C7	-176.94 (16)	C4—C3—C7—C6	-0.8 (2)
C2—N1—C3—C4	172.62 (16)	C3—C4—C5—N2	-1.1 (2)
C2—N1—C3—C7	-7.0 (3)	N2—C6—C7—C3	-1.3 (3)
Co—N2—C5—C4	175.57 (12)	N3—C10—C11—C12	-177.82 (19)
C6—N2—C5—C4	-0.8 (2)	C14—C10—C11—C12	1.8 (3)
Co—N2—C6—C7	-174.29 (13)	N3—C10—C14—C13	177.53 (18)
C5—N2—C6—C7	2.1 (2)	C11—C10—C14—C13	-2.1 (3)
C8—N3—C10—C14	177.51 (18)	C10—C11—C12—N4	-0.4 (3)
C9—N3—C10—C11	-178.8 (2)	N4—C13—C14—C10	1.0 (3)

Symmetry codes: (i)  $-x+2, -y, -z+1$ ; (ii)  $x+1, y, z$ ; (iii)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (iv)  $x, y-1, z$ ; (v)  $x+1, y-1, z$ ; (vi)  $-x+2, -y, -z+2$ ; (vii)  $-x+1, -y, -z+2$ ; (viii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (ix)  $x-1, y, z$ ; (x)  $x, y+1, z$ ; (xi)  $-x+1, -y+1, -z+2$ ; (xii)  $x-1, y+1, z$ ; (xiii)  $-x+1, -y+2, -z+1$ .

Hydrogen-bond geometry ( $\text{\AA}, ^\circ$ )

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N4—H4 $\cdots$ C12 <sup>i</sup>	0.8600	2.6400	3.3535 (17)	142.00
N4—H4 $\cdots$ C13 <sup>i</sup>	0.8600	2.7000	3.3279 (17)	131.00
C13—H13 $\cdots$ C13 <sup>i</sup>	0.9300	2.8100	3.4048 (19)	123.00

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

# RESUMES

## Résumé

Ce travail de thèse concerne la synthèse, la caractérisation par des méthodes spectroscopiques, l'étude structurale par diffraction des rayons X, les propriétés magnétiques et photoluminescentes de nouveaux complexes de métaux de transition en utilisant les deux ligands 2-(2-aminophényle) benzimidazole (2-ampb) et 4-(diméthylamino) pyridine (DMAP).

Cinq complexes de coordination mono, di et polynucléaires à base de cuivre (II) et de cadmium (II) ont été obtenus avec le ligand 2-(2-aminophényle) benzimidazole :

- \*  $[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , **(I)**.
- \*  $[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{Cl})_2]_2$ , **(II)**.
- \*  $([\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}, 2\text{Cl}^-) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , **(III)**.
- \*  $[\text{Cd}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ , **(IV)**.
- \*  $[\text{Cd}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]_n$ , **(V)**.

L'étude de leurs propriétés magnétiques concourt à une meilleure connaissance des facteurs responsables de la nature et de l'intensité de l'interaction magnétique.

Avec le ligand 4-(diméthylamino) pyridine, nous avons obtenu trois nouveaux complexes de coordination mono et polynucléaires avec le cobalt (II) et le zinc (II) :

- \*  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2(\text{N}_3)_2]_n$ , **(I)**.
- \*  $([\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)]_2[\text{CoCl}_3(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)])$ , **(II)**.
- \*  $[\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$ , **(III)**.

**Mots clefs :** Métaux de transition, diffraction des RX sur monocristal, complexes de coordination, propriétés magnétiques.

## Abstract

This thesis work presents the synthesis, the structural study by spectroscopic methods, X-ray diffraction, magnetic and photoluminescent properties of new transition metal complexes using the two ligands 2-(2-aminophenyl) benzimidazole (2-ampb) and 4-(dimethylamino) pyridine (DMAP).

Five mono, di and polynuclear coordination complexes based on copper (II) and cadmium (II) were obtained with 2-(2-aminophenyl) benzimidazole ligand:

- \*  $[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , **(I)**.
- \*  $[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{Cl})_2]_2$ , **(II)**.
- \*  $([\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}, 2\text{Cl}^-) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , **(III)**.
- \*  $[\text{Cd}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ , **(IV)**.
- \*  $[\text{Cd}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]_n$ , **(V)**.

The study of their magnetic properties contributes to a better understanding of the factors responsible for the nature and intensity of magnetic interactions.

With the 4-(dimethylamino) pyridine ligand, we have obtained three new mono and polynuclear coordination complexes with cobalt (II) and zinc (II):

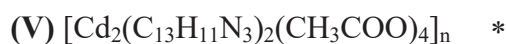
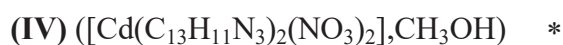
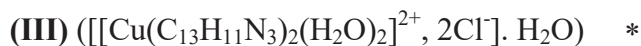
- \*  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2(\text{N}_3)_2]_n$ , **(I)**.
- \*  $([\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2][\text{CoCl}_3(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)])$ , **(II)**.
- \*  $[\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$ , **(III)**.

**Keywords:** Transition metals, X-ray diffraction, coordination complexes, magnetic properties.

## ملخص

هذه الأطروحة تتركز على التحضير، الدراسة البنيوية عن طريق الطيفية و عن طريق انحراف الأشعة X و دراسة الخواص المغناطيسية و الإشعاعية الضوئية لمركبات معقدة جديدة باستخدام المعادن الانتقالية مع المخلبين-2-(2-aminophenyl) benzimidazole (2-ampb) و 4-(diméthylamino) pyridine (DMAP).

تحصلنا على خمس مركبات معقدة أحادية، ثنائية و متعددة النوى باستخدام معدني النحاس (II) و الكاديوم (II) مع 2-(2-aminophenyl) benzimidazole :



دراسة الخصائص المغناطيسية لهذه المركبات تساعد على معرفة أدق العوامل المسؤولة على طبيعة و شدة التفاعل المغناطيسي.

مع المخلب 4-(diméthylamino) pyridine تحصلنا على ثلاث مركبات معقدة أحادية و متعددة النوى باستخدام معدني الكوبالت (II) و الزنك (II):



**الكلمات الدالة:** المعادن الانتقالية، انكسار الأشعة السينية (DRX)، مركبات معقدة، الخصائص المغناطيسية.

## Résumé

Ce travail de thèse concerne la synthèse, la caractérisation par des méthodes spectroscopiques, l'étude structurale par diffraction des rayons X, les propriétés magnétiques et photoluminescentes de nouveaux complexes de métaux de transition en utilisant les deux ligands 2-(2-aminophényle) benzimidazole (2-ampb) et 4-(diméthylamino) pyridine (DMAP).

Cinq complexes de coordination mono, di et polynucléaires à base de cuivre (II) et de cadmium (II) ont été obtenus avec le ligand 2-(2-aminophényle) benzimidazole:

- \*  $[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , **(I)**.
- \*  $[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{Cl})_2]_2$ , **(II)**.
- \*  $([\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}, 2\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O})$ , **(III)**.
- \*  $[\text{Cd}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ , **(IV)**.
- \*  $[\text{Cd}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]_n$ , **(V)**.

L'étude de leurs propriétés magnétiques concourt à une meilleure connaissance des facteurs responsables de la nature et de l'intensité de l'interaction magnétique.

Avec le ligand 4-(diméthylamino) pyridine, nous avons obtenu trois nouveaux complexes de coordination mono et polynucléaires avec le cobalt (II) et le zinc (II) :

- \*  $([\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2(\text{N}_3)_2]_n)$ , **(I)**.
- \*  $([(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)[\text{CoCl}_3^- (\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)])$ , **(II)**.
- \*  $([\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2])$ , **(III)**.

**Mots clefs :** Métaux de transition, diffraction des RX sur monocristal, complexes de coordination, propriétés magnétiques.

## Abstract

This thesis work presents the synthesis, the structural study by spectroscopic methods, X-ray diffraction, magnetic and photoluminescent properties of new transition metal complexes using the two ligands 2-(2-aminophenyl) benzimidazole (2-ampb) and 4-(dimethylamino) pyridine (DMAP).

Five mono, di and polynuclear coordination complexes based on copper (II) and cadmium (II) were obtained with 2-(2-aminophenyl) benzimidazole ligand:

- \*  $[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , **(I)**.
- \*  $[\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{Cl})_2]_2$ , **(II)**.
- \*  $([\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}, 2\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O})$ , **(III)**.
- \*  $[\text{Cd}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ , **(IV)**.
- \*  $[\text{Cd}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]_n$ , **(V)**.

The study of their magnetic properties contributes to a better understanding of the factors responsible for the nature and intensity of magnetic interactions.

With the 4-(dimethylamino) pyridine ligand, we have obtained three new mono and polynuclear coordination complexes with cobalt (II) and zinc (II):

- \*  $([\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2(\text{N}_3)_2]_n)$ , **(I)**.
- \*  $([(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)[\text{CoCl}_3^- (\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)])$ , **(II)**.
- \*  $([\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2])$ , **(III)**.

**Keywords:** Transition metals, X-ray diffraction, coordination complexes, magnetic properties.