

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mentouri de Constantine
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre :.....

Série :.....

Mémoire de Magistère

Présenté par

Mme : NESSERINE NACER ép. MAIZA

Pour obtenir le diplôme de
Magistère en Chimie
Option : Cristallographie
Intitulé

« Complexes Mononucléaires et Polynucléaires à base de
Métaux de Transition, Synthèse et Caractérisation
structurale »

Soutenu le : 15 /12 / 2011 Devant le jury composé de :

Pr. ROUAG Djamil.Azzedine	Président
Professeur. Université Mentouri-Constantine	
Dr. BEGHIDJA Chahrazed	Rapporteur
Maître de Conférences A. Université Mentouri-Constantine	
Pr. CHEROUANA Aouatef	Examinatrice
Professeur Université Mentouri-Constantine	
Dr. BEGHIDJA Adel	Examineur
Maître de Conférences A. Université Mentouri-Constantine	
Dr. SETIFI Fatima	Examinatrice
Maître de Conférences A. Université Ferhat Abbas-Sétif	

Dédicace

Je dédie ce travail:

*À mes très chers parents pour le soutien, l'amour, la patience,
l'écoute, et la bonne humeur.*

*À mes sœurs et mes frères: Soulef, Nawal, Karima,
Sara, Azzedine, Saïf.*

À mes beaux-frères: Faysal, Chawki.

*À mon neveu et mes nièces : Ramzi, Takwa, Chaima,
Hidaya, Abde rahméne, et Anis.*

À toute ma famille.

À tous mes amis.

*Et enfin, mille mots ne seraient suffisants pour exprimer à
Boubaker ma gratitude pour son soutien, son aide, sa joie de
vivre et son amour ...*

*... mes **MERCI** énormément !!!*

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS) à l'université Mentouri de Constantine.

Je tiens à remercier vivement **Dr. Chahrazed Beghidja**, Maître de Conférence à l'université Mentouri de Constantine, qui a initié et dirigé mes travaux de recherche avec beaucoup de patience, de pédagogie et de bonne humeur et pour sa permanente disponibilité. Je la remercie aussi pour m'avoir transmis son savoir scientifique. **Je suis extrêmement fière d'avoir travaillé avec elle et avec son mari (Merci madame...).**

Je témoigne toute ma gratitude au **Pr. ROUAG**, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour avoir mobilisé son temps et sa compétence, afin d'accepter de présider le jury.

J'adresse ma profonde reconnaissance au **Pr. Aouatef Cherouana**, Professeur à l'université Mentouri de Constantine qui a accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier **Dr. Fatima Setifi** Maître de conférences à l'université Ferhat Abbas de Setif, pour sa participation à ce jury.

Toute ma gratitude revient à **Dr. Adel Beghidja**, maître de conférences à l'université Mentouri de Constantine, pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Je tiens également à remercier tout mes amies : Asma, Chahra (Rahaf), Insaf, Meriem (Lina), Sohaila, Hasna, Hannane, Amel, Mehdi,... mes amis de la promo de magistère 2008-2009 et tout les membres du laboratoire URCHEMS.

Merci à toutes ces personnes, et je remercie vivement mes parents et bien sur Mon mari Boubaker qui a été présent dans tous les moments difficiles.

MERCI à tous

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références :	4

Chapitre I : Généralités

I. Les hydrazides:	2
I.1. Définition:	2
I.2. étude biochimique et micro-analytique de quelques hydrazides.....	3
II. Salicylhydrazide:	5
II.1. complexe à base de salicylhydrazide :	7
III. Quelques dérivés de la salicylhydrazide :	9
III.1. Bis-hydrazides :	10
III.2. Dithiocarbazates :	13
III.3. Bases de schiff :	22
VI. Références:.....	28

Chapitre II : Synthèse et étude structurale du complexe $[Mn(H_2bshac)(MeOH)_2(Py)].$ MeOH

I. Introduction :	36
II. Synthèse du complexe $[Mn(H_2bshac)(MeOH)_2(Py)].MeOH$:	37
II.1. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :	39
II.2. Description de la structure:	40
III. Les liaisons hydrogènes :	43
III.1. Définition :	43
III. 2. Les liaisons hydrogène observées dans le complexe :	44
IV. Conclusion:	46
V. Références	47

Chapitre III :
Synthèse et étude structurale d'un
nouveau complexe à base de cuivre (II):
[Cu(II)(bsh)(Py)₂]_n

I. Introduction:.....	48
II. Synthèse et étude structurale du complexe [Cu(II)(bsh)(Py) ₂] _n :	49
II.1. Synthèse du complexe :	49
II.2. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :.....	50
II.3. Description de la structure:	52
III. Liaisons hydrogènes :.....	55
III.1. Les liaisons hydrogène observées dans le complexe [Cu(II)(bsh)(Py) ₂] _n :	55
IV. Conclusion:	57
V. Référence:.....	58
Conclusions générales et perspectives	59

Introduction générale


Les hydrazides sont utilisées dans la synthèse de nombreuses molécules organiques et beaucoup d'entre elles ont une importance pratique dans différents domaines. Ces composés sont utilisés dans l'industrie pharmaceutique comme le traitement antituberculeux, ainsi que dans les textiles comme teinture, et dans la photographie. Cette famille de ligand est aussi utilisée par les sportifs (laboratoires Muscletech) pour améliorer la musculature. Dans le domaine de l'agriculture l'hydrazide maléique est utilisé comme un régulateur de croissance végétale, qu'on applique au champ pour prévenir la germination des pommes de terre et des oignons lors de leur entreposage ou qu'on applique aux graminées et aux arbres pour en limiter la croissance.

La chimie de coordination de cette famille de ligand est peu exploitée, ce qui nous a motivé à travailler sur cet axe de recherche.


Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser la salicylhydrazide qui par réaction avec quelques composés organiques, conduit à une très grande variété de composés organiques parmi eux des bis hydrazides, des carbazates ou thiocarbazates ; et des bases de schiff.

La réaction de ce ligand avec différents sels des métaux de transitions tels que l'acétylacetonate de manganèse (II) et l'acétate de cuivre (II), conduit à l'obtention de deux complexes : dans le premier cas la réaction conduit à un monomère à base de Mn(II), et une base de schiff, et dans le deuxième cas conduit à un polymère de coordination unidimensionnel à base de Cu(II) et un ligand bis-hydrazide.

Ce travail a été réalisé à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS) et sera présenté dans ce mémoire de la façon suivante :

 **Chapitre I :** Ce chapitre résume une partie de recherche bibliographique qui donne les caractéristiques des hydrazides, et leurs dérivés ainsi que leur chimie de coordination en générale. Cette recherche bibliographique sera consacrée par la suite aux travaux réalisés précédemment avec le salicylhydrazide et quelques familles de ligands qui en dérivent avec leurs complexes de coordination.

Après la partie bibliographique, nous présentons la partie expérimentale en deux chapitres :

 **Chapitre II** : Ce chapitre est basé sur la synthèse in situ d'un ligands de type base de schiff [l'acétylacétone bis (salicylhydrazone)] noté (**H₄bshac**), et un complexe de coordination mononucléaire à base de Mn(II) ; [Mn(H₂bshac)(MeOH)₂Py]. MeOH avec la caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal de ce complexe.

Cette étude a montré que le complexe cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace C 2/c. Dans cette structure, l'ion métallique est dans un environnement bipyramidal pentagonal, Le plan équatorial de la bipyramide est occupé par quatre atomes donateurs [N₂O₂] du ligand [H₂bshac]²⁻ tétradentate, et un atome d'azote de la molécule de pyridine, tandis que les deux atomes des deux molécules de méthanol occupent les positions axiales.


Cette étude a mis en évidence des interactions intramoléculaires et intermoléculaires de type N—H...O et O—H...O respectivement.

Chapitre III : résume la synthèse et l'étude structurale d'un nouveau polymère de coordination à base de cuivre(II) et d'un ligand bis-hydrazide : *N, N'* disalicyloylhydrazine noté (H₄bsh), de formule générale [Cu₂(II)(bsh)(Py)₂]_n. Le complexe fera aussi l'objet d'une étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.

Cette étude a montré que ce polymère cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace C₂/c, et que l'ion cuivre(II) a une géométrie pyramidale à base carré légèrement déformée. Ce composé forme un système unidimensionnel (1D).

L'édifice cristallin est principalement basé sur deux types d'interactions :

- ❖ Liaisons hydrogène intermoléculaires de type C-H...O et intramoléculaires de type C-H...O.
- ❖ Interactions de type π-π stacking.

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

Chapitre I : Généralités

Ce chapitre est tout d'abord consacré aux hydrazides et leurs dérivés ainsi que leur chimie de coordination en générale. Nous présenterons par la suite quelques travaux réalisés à partir du salicylhydrazide et quelques familles de ligands qui en dérivent avec leurs complexes de coordination.

I. Les hydrazides:

I.1.Définition :

Les hydrazides présentent une classe de composés organiques possédant une fonction hydrazide, c'est-à-dire une liaison simple azote-azote (hydrazine) avec quatre substituant, l'un d'eux étant un groupe acyle. Leur structure générale est donc $(R_1C=O)R_2-N-NR_3R_4$ (*schéma 1*).

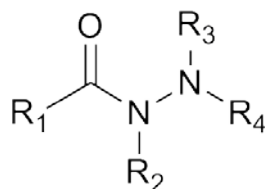


Schéma 1 : formule générale d'une hydrazide.

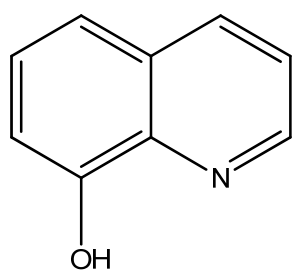
Les hydrazides sont utilisées dans la synthèse de nombreuses molécules organiques et beaucoup d'entre elles ont une importance pratique dans l'industrie pharmaceutique comme le traitement antituberculeux. Elle sont utilisées aussi dans l'agriculture comme l'hydrazide maléique qui est un régulateur de croissance végétale qu'on applique au champ pour prévenir la germination des pommes de terre et des oignons lors de leur entreposage ou qu'on applique aux graminées et aux arbres pour en limiter la croissance. Cette famille de ligand est aussi utilisée par les sportifs pour améliorer la musculature.

Au cours de ces dernières années, les hydrazides ont reçu beaucoup d'attention en raison de leurs applications en biologie, en synthèse organique et chimie analytique.

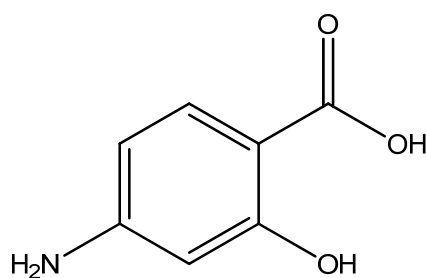
I.2. Étude biochimique et micro-analytique de quelques hydrazidestuberculostatiques :

Depuis 1946, la propriété tuberculostatique des hydrazides a fait l'objet de nombreuses recherches.^[1] Ces travaux ont abouti à l'introduction dans la thérapeutique antituberculeuse, de l'isonicotinhydrazide (*schéma 2.I*).^[2, 3]

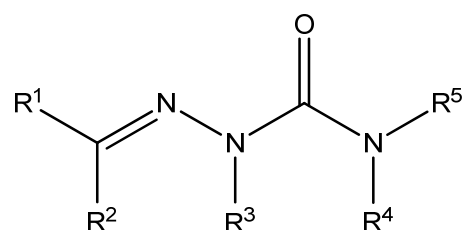
Le mécanisme d'action de l'isonicotinhydrazide est encore peu connu; Buu-Hoi et *al.*^[4] ont envisagé l'hypothèse qu'il serait plus ou moins lié à la faculté que possède le groupement hydrazide de fournir avec certains métaux à fonction biochimique. Cette hypothèse est étayée par le fait que des propriétés tuberculostatiques ont été retrouvées chez presque tous les hydrazides étudiées^[5] et qu'elles sont particulièrement accentuées chez ceux de la série salicylique. Des hypothèses analogues liant le pouvoir antibactérien des molécules organiques à leur activité complexante, ont été proposées par Albert^[6] pour l'hydroxy-quinoléine et par SorKinet Roth^[7] pour l'acide P-aminosalicylique ou les thiosemicarbazones.



hydroxy-quinoléine



P-aminosalicylique



thiosemicarbazones

En ce qui concerne les hydrazides, Aggarwal, Darbari et Rây^[8] ont montré dès 1929 qu'un dérivé de l'acide benzoïque donne avec le sulfate de cuivre un complexe peu soluble dans l'eau auquel ils attribuaient la formule $2(C_7H_8ON_2)+CuSO_4+2H_2O$. En 1952 Fallab et Erlenmeyer^[9] ont montré par analyse spectrophotométrie que le complexe cuivrique correspond bien à un complexe mononucléaire à base d'isonicotinhydrazide, présenté par la formule $C_6H_7ON_3$ (*schéma 2.II*).

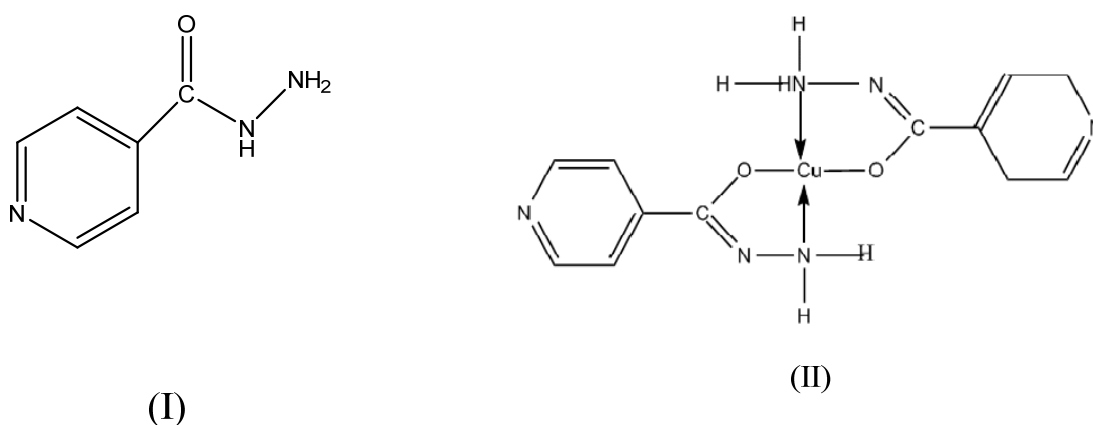
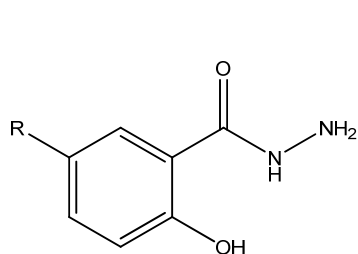


Schéma 2. (I)isonicotinhydrazide, (II) complexe cuivrique correspondant.

En 1953 Clément Dural et *al.* [10] ont jugé qu'il serait intéressant d'examiner le comportement *vis-à-vis* d'une série d'ions métalliques de plusieurs hydrazides de pouvoir tuberculostatique déterminé au préalable *in vitro*. Dans cette première étude, sont examinés les composés suivants:

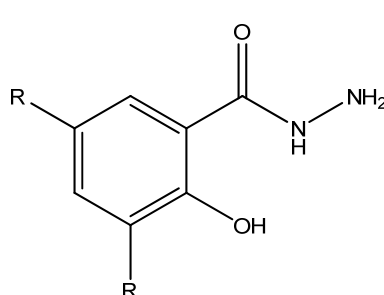
	Nom	Activité <i>in vitro</i> (concentration)
1	Salicilhydrazide(III)	10^{-4} à 10^{-5}
2	Chloro-5 Salicilhydrazide (IV)	10^{-5}
3	Dichloro-3,5 Salicilhydrazide (VI)	10^{-4}
4	Bromo-5 Salicilhydrazide (V)	10^{-4}
5	Dibromo-3,5 Salicilhydrazide (VII)	10^{-4}
6	Diiodo-3,5 Salicilhydrazide (VIII).	10^{-4}
7	Nicotinhydrazide (IX)	10^{-5}
8	Isonicotinhydrazide (I)	10^{-7} à 10^{-8}



III: R = H

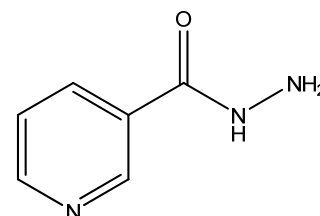
IV: R = Cl

V: R = Br



VII: R = Br

VIII: R = I



I

La conclusion de cette recherche montre que certains hydrazides étudiées sont des réactifs analytiques intéressants pour des cations déterminés. Les propriétés complexantes paraissent très sensibles à l'effet de la constitution moléculaire et pour les substances étudiées, elles semblent être également parallèles qualitativement à l'activité tuberculostatique *in vitro*. De ce point de vue, il serait intéressant d'étendre ces recherches à de nombreuses autres séries d'hydrazides et aussi à des familles voisines de composés azotés. Il est à noter que la solubilité, des complexes de chélation, ainsi que leur stabilité, doivent jouer également un rôle important dans le pouvoir tuberculostatique. Par exemple, le complexe de l'isonicotinhydrazide avec le sulfate de cuivre possède une activité *in vitro* de 10^{-7} alors que le dérivé se montre inactif.

La suite de ce chapitre sera consacrée à la chimie de la salicylhydrazide que nous avons choisi d'utiliser dans la partie expérimentale de ce travail.

II. Salicylhydrazide:

La salicylhydrazide [2-Hydroxybenzoylhydrazide] noté (HBH) est un composé disponible dans le commerce (Aldrich Chimie),^[11] avec un point de fusion à 147-150°C; la masse molaire est de 152,15 g/mol. La salicylhydrazide est très soluble dans l'acétone et soluble dans DMF, THF, Pyridine (*schéma 3*).

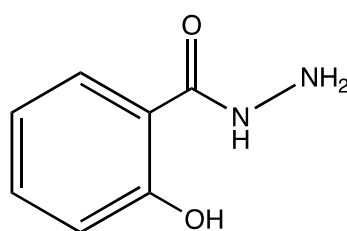


Schéma 3: salicylhydrazide(HBH).

En 1988 I. A. Krol & al^[12] ont effectué une étude structurale par diffraction des rayons X sur ce ligand. Les cristaux de ce composé de formule générale $C_7H_8N_2O_2$ ont une couleur beige clair et cristallisent dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/n$.

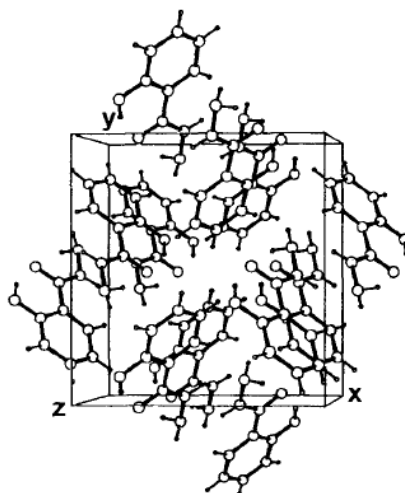


Figure 1 : Représentation de la maille de la structure de la salicylhydrazide(HBH).

Dans cette molécule, une liaison hydrogène intramoléculaire est observée entre H2 appartenant l'atome d'oxygène O2 du phénol et l'atome d'oxygène O1 du carbonyle: O2-H2....O1:[d(O1-O2):1.72Å] avec un angle [O2-H-O1:149°](**Figure 2**).

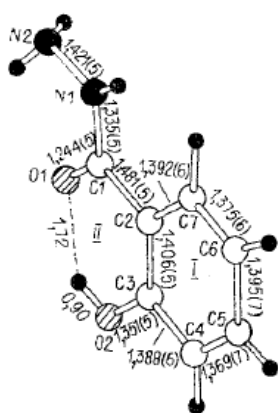


Figure 2: La liaison hydrogène intramoléculaires de salicylhydrazide.

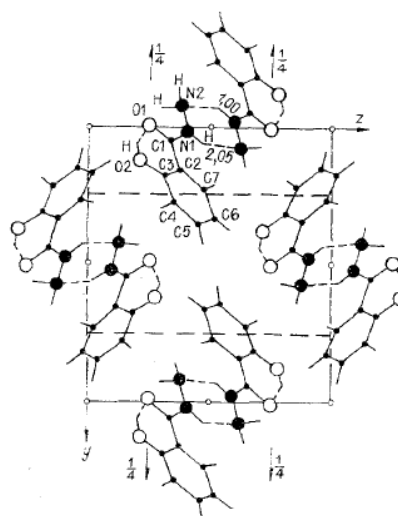


Figure 3: Projection de la structure le long de l'axe a.

La salicylhydrazide et ses dérivés sont importants pour la préparation d'autres produits pharmaceutiques, colorants, arômes et des conservateurs. Ce ligand, contenant plusieurs sites de coordination, pourra être un très bon candidat pour des réactions de complexation avec différents métaux de transition.

II.1.Complexes à base de salicylhydrazide :

Très peu de complexes ont été préparés avec ce ligand. Le premier complexe cité en littérature a été synthétisé en 2007 par Wei Luo & *al.*^[13] La réaction du ligand salicylhydrazide avec le sulfate de zinc $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ dans un mélange de N,N-diméthylformamide et méthanol conduit à un complexe mononucléaire à base de Zn(II) de formule $[Zn(SO_4)(C_7H_8N_2O_2)_2] \cdot H_2O$ (*schéma 4*).

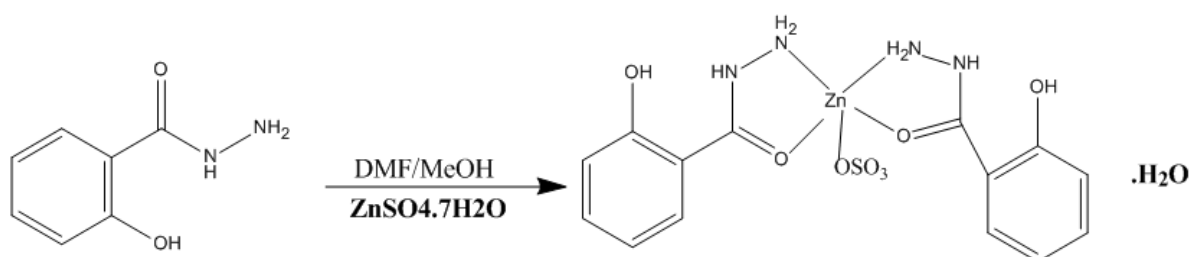


Schéma 4 : Synthèse du complexe $[Zn(SO_4)(C_7H_8N_2O_2)_2] \cdot H_2O$.

La structure de ce complexe a été caractérisée par diffraction des RX sur monocristal (*Figure 4*).

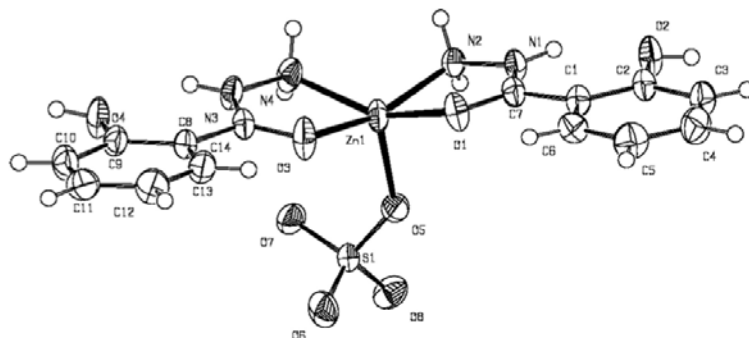


Figure 4 : Ortep du complexe $[Zn(SO_4)(C_7H_8N_2O_2)_2] \cdot H_2O$.

Une nouvelle vague de molécules magnétiques est apparue avec pour objectif l'élaboration de nouvelles architectures moléculaires à base de co-ligands pontant favorisant le couplage magnétique entre les centres métalliques. Nous citons ci-dessous un exemple de ces molécules qui présente un système polynucléaire à base de salicylhydrazide et des ponts dicyanamides $[N(CN)_2]$ permettant la connexion entre les centres métalliques.^[14]

Le polymère de coordination $[Mn(\text{salicylh})_2(\text{dca})_2]_n$ a été obtenu par réaction du nitrate de manganèse $Mn(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ dans le méthanol avec une solution de salicylhydrazide et de dicianamide (dca) dans un volume minimum d'eau. La structure cristalline de ce complexe montre que c'est un polymère unidimensionnel, constitué de chaînes de manganèse(II). Chaque centre métallique est dans un environnement octaédrique (**Figure 5**).

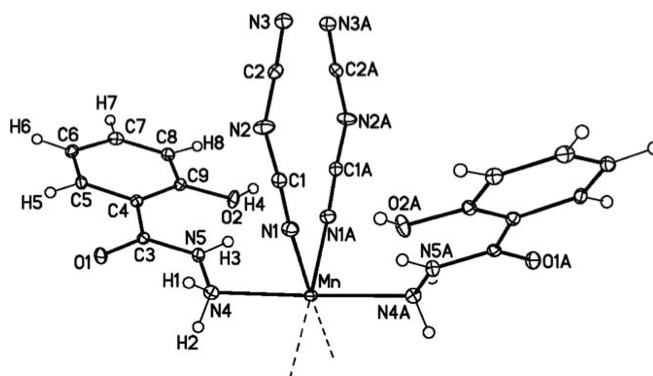


Figure 5 : Représentation ORTEP du complexe $[Mn(\text{salicylh})_2(\text{dca})_2]_n$.

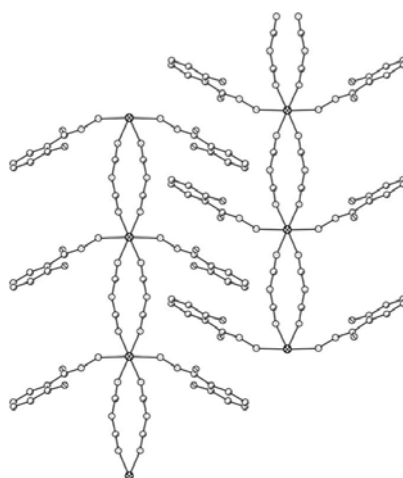


Figure 6 : Une vue en perspective des chaînes 1-D infinies du complexe $[Mn(\text{salicylh})_2(\text{dca})_2]_n$.

La structure de ce complexe consiste à des chaînes de formule $[Mn(\text{salicylh})_2(\text{dca})_2]_n$, où les ions $Mn^{(II)}$ sont liés par deux ponts du ligand dca avec la conformation End-to-End (**Figure 6**).

Une étude magnétique réalisée sur le complexe $[Mn(\text{salicylh})_2(\text{dca})_2]_n$ a révélé la présence d'une faible interaction magnétique entre les ions $Mn^{(II)}$ de nature antiferromagnétique avec une

valeur de constante de couplage, $J = -0,26 \text{ cm}^{-1}$ et un facteur de Landé $g = 2,02$ (**Figure 7**). Ces valeurs sont en accord avec celles observées en littérature pour des composés similaires.^[15]

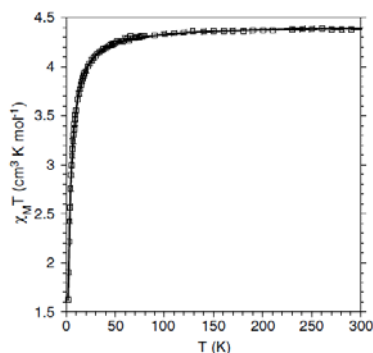


Figure 7 : Courbe de $\chi T = f(T)$ du complexe $[Mn(salicylh)_2(dca)_2]_n$. Les carrés (\square) correspondent aux points expérimentaux et le trait plein ($-$) correspond à l'ajustement de la loi théorique.

III. Quelques dérivés de la salicylhydrazide :

La réaction de la salicylhydrazide avec quelques composés organiques conduit à une très grande variété de composés organiques parmi eux des bis hydrazides, des dithiocarbazates et des bases de schiff (**schéma 5**).

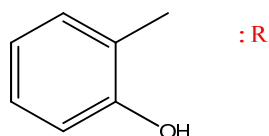
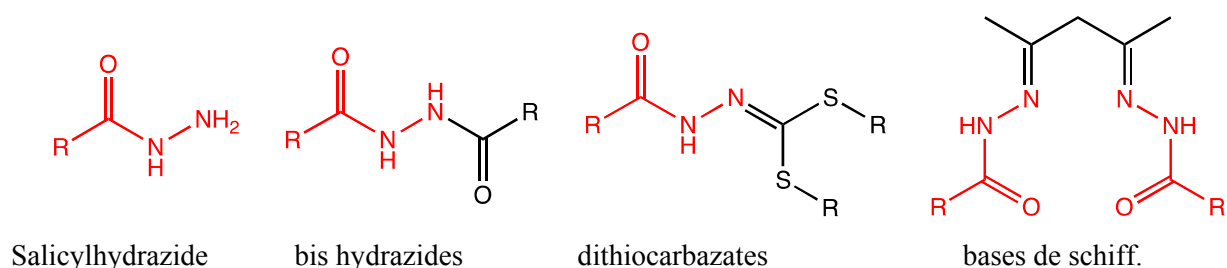


Schéma 5

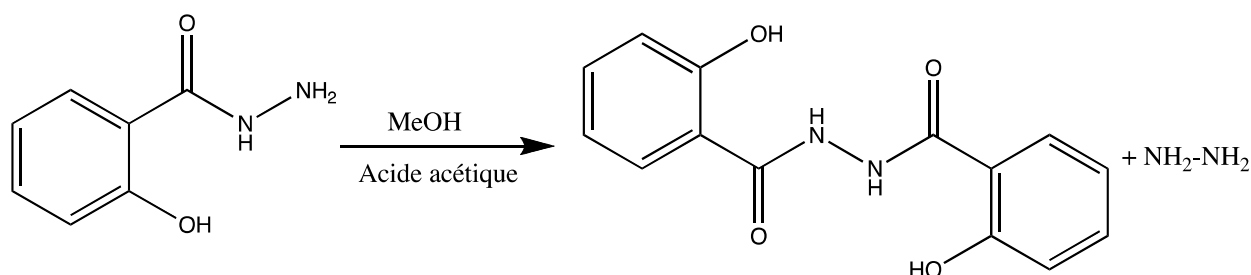
Tous ces dérivés présentent des propriétés biologiques très intéressantes telles que l'activité tuberculostatique, anti-bactérienne, anti-fongique et anti-cancérigène. Les dithiocarbazates présentent aussi des propriétés physiques telles que le dépôt sur surfaces d'Or.

Ces ligands sont des agents chélatants versatiles et réagissent avec les métaux de transitions pour donner des complexes de coordinations stables.^[16-17] Les complexes obtenus

présentent des propriétés biologiques, électrochimiques et physiques très intéressantes.

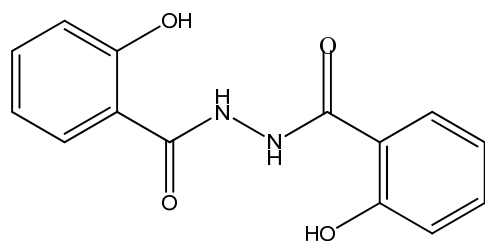
III.1. Bis-hydrazides :

Le ligand *N, N'* disalicyloylhydrazine ($C_{14}H_{12}N_2O_4$) a été synthétisé pour la première fois en 2007 par Yu-Ting Chen *& al.*^[18-19] Ce composé a été obtenu en faisant réagir deux moles de salicyloylhydrazine en présence d'acide acétique dans le méthanol. La structure de ce ligand a été caractérisée par diffraction des RX sur monocristal (*Schéma 6*).

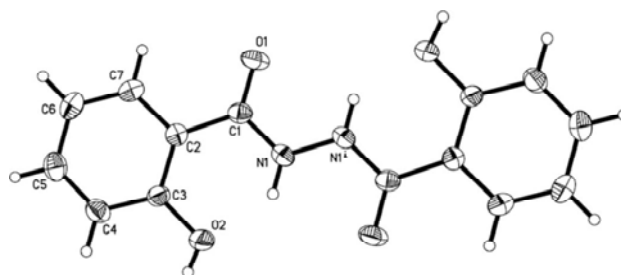


*Schéma 6 : Synthèse du ligand *N, N'* disalicyloylhydrazine.*

La molécule de formule $C_{14}H_{12}N_2O_4$, admet un centre de symétrie au milieu de la liaison N-N. Ce composé adopte la forme céto-amine avec des distances C=O et C-N de 1,233 (3) et 1,331 (4) Å respectivement (*Schéma 7*).



*Schéma 7 : *N, N'* disalicyloylhydrazine.*



*Figure 8: Ortep du composé *N, N'* disalicyloylhydrazine.*

Les molécules adjacentes sont assemblées dans une structure à deux dimensions supramoléculaires parallèles au plan (101) via des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H...O (*Figure 9*).

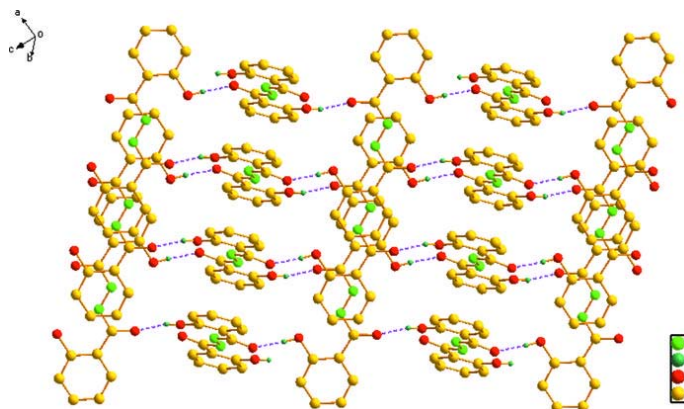
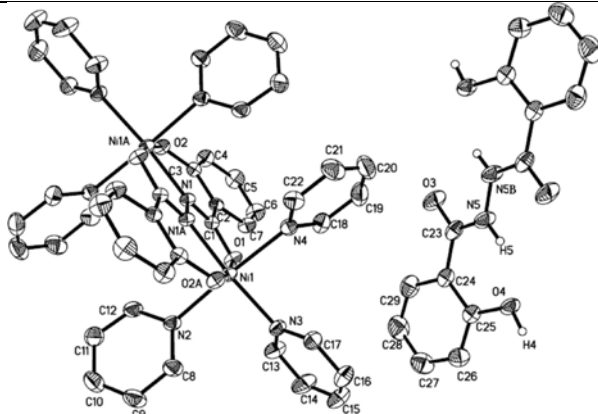
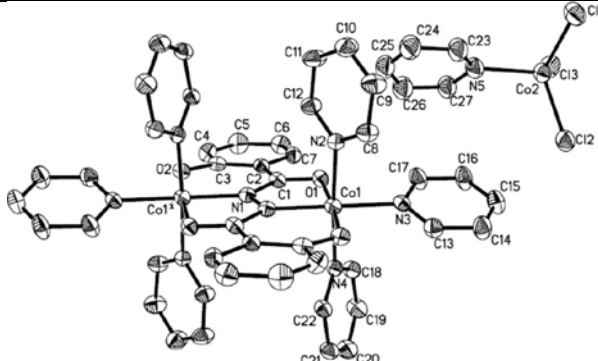
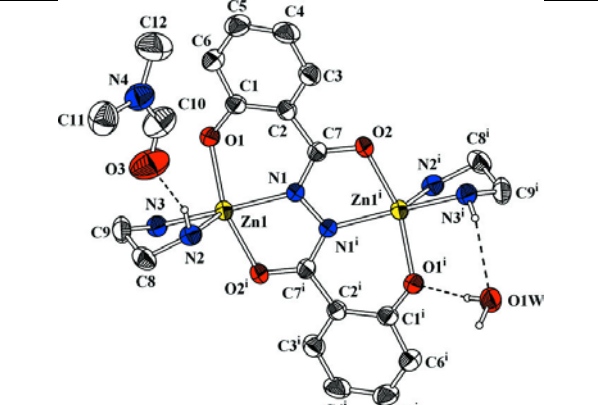


Figure 9 : Réseau bidimensionnel du composé *N, N'* disalicyloylhydrazine.

Ce ligand peut fournir jusqu'à six atomes donneurs avec différents modes de coordination conduisant à des complexes mononucléaires, binucléaires ou polynucléaires. Une recherche bibliographique sur la chimie de coordination de ce ligand a montré qu'à partir de ce ligand, quatre complexes binucléaires ont été préparés. Deux complexes à base de Ni(II) et un autre complexe à base Co(II), ont préparés par Yu-Ting Chen & *al.*^[19-20] La structure du quatrième complexe à base Zn(II) a été étudiée par Zeng-You Wang and Shi-Xiong Liu.^[21] Ces travaux ne présentent pas d'études de propriétés physiques montrant la nature de l'interaction magnétique entre les ions métalliques à travers ce ligand. Les représentations ORTEP de ces composés sont reportées dans le tableau 1 :

Tableau 1 : Différents complexes à base du ligand *N, N'* disalicyloylhydrazine

Complexes	Figures	Réf
$[\text{Ni}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6].2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$		[19]

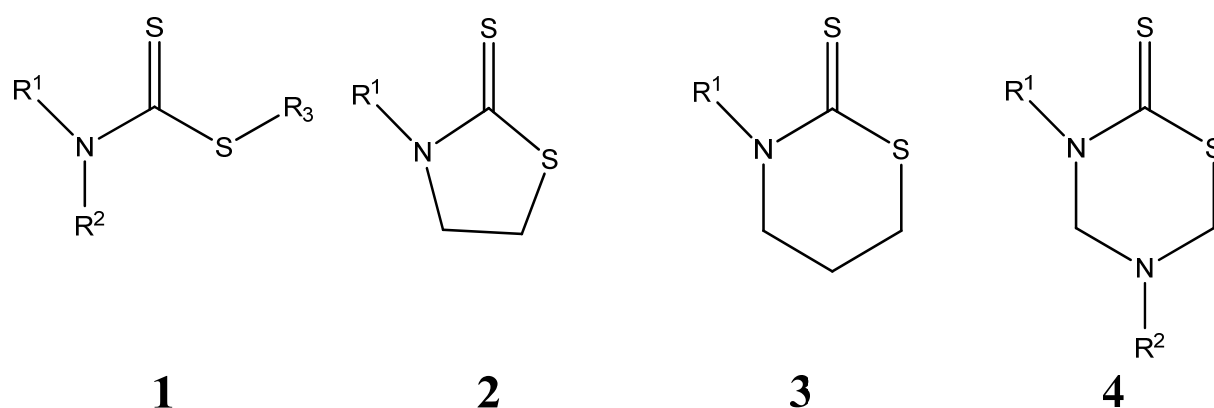
$[\text{Ni}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4)$ $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6].$ $(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4).$		[19]
$[\text{Co}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4)$ $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6].[\text{CoCl}_3$ $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$		[20]
$[\text{Zn}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4)(\text{C}_2\text{H}_8$ $\text{N}_2)_2].2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}.2\text{H}_2\text{O}$		[21]

III.2. Dithiocarbazates :

La majorité des réactions entre le disulfure de carbone et le N-nucléophiles implique l'addition de disulfure de carbone à une liaison N-H.



Les produits de ces réactions, les dithiocarbazates R-NHNHCS_2^- (DTC) ou dithiocarbamates R-NHCS_2^- peuvent être transformés en acides ou esters dithiocarbamique et qui trouvent leur application dans la synthèse d'une large gamme de composés organo-soufrés



Les S-alkyle dithiocarbamates avec une structure générale (1) y compris leurs dérivés cycliques (2-4) présentent une activité antibactérien ^[22-23], anthelminthique, ^[24-25] fongicide, ^[22-26-23-27-28] herbicide, ^[27-29] anti-salissure, ^[30] anti-dépresseur ^[31] et une activité algicide. ^[32] Ils sont aussi des catalyseurs efficaces pour la photopolymérisation ^[33] et la vulcanisation. ^[34-35]

Leurs propriétés chélatantes leur permettent d'être utilisés comme antidotes contre les intoxications au nickel et au cuivre et dans la détermination analytique des métaux lourds et aussi dans le traitement des eaux usées.

Dans le domaine de la médecine, ces composés sont utilisés dans le traitement de l'alcoolisme chronique et de maladies liées aux champignons et bactéries. Ils sont également utilisé comme auxiliaires potentiels de la chimiothérapie en cancérologie et dans la prévention de l'artériosclérose. ^[36]

Les dithiocarbamates présentent une faible toxicité aiguë et chronique chez les humains et les mammifères bien que leur grande réactivité, associée à leurs propriétés chélatantes et leurs affinités élevées pour les protéines contenant H-S, responsable d'effets indésirables comme la neurotoxicité, les propriétés anti-thyroïdiens, la sensibilisation de la peau et des yeux. ^[37]

Ces dernières années, les dithiocarbazates ont été utilisés comme une alternative très prometteuse dans le domaine de l'auto assemblage de monocouche (self-assembled monolayers « SAMs ») sur des surfaces d'Or. Plusieurs travaux ont démontré que les monocouches DTC présentent des propriétés physiques, chimiques, optiques et électroniques importantes conduisant ainsi à des molécules utilisés dans des dispositifs électroniques. ^[38-39]

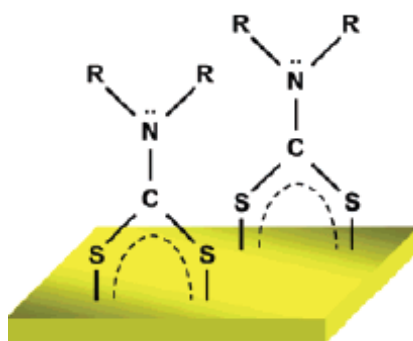


Figure 10 : Illustration de la formation d'une auto assemblage de monocouches (SAMs) Des dithiocarbamates (DTC) sur une surface d'Or.

La structure bidentate de la partie (N-C-S₂) avec une conjugaison- π favorise le couplage électronique avec la surface métallique assurant ainsi le transfert de charge à travers la molécule.^[40-41]

La réaction de substitution ou S-alkylations des dithiocarbamate conduit à différents composés organiques (*schéma 8*).

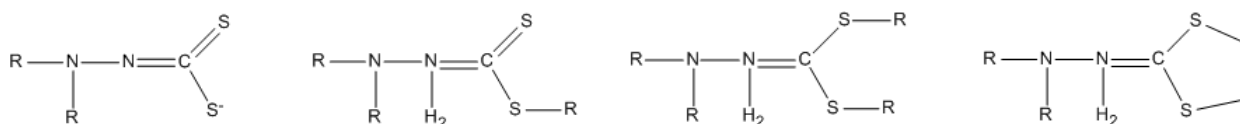


Schéma 8. Quelques dérivés de dithiocarbazates.

L'interaction de cette famille de ligands avec les ions métalliques conduit à une chimie de coordination très riche et les complexes formés subissent fréquemment à une réaction d'oxydoréduction à un électron facile et réversible ce qui permet leurs applications dans le domaine des cellules solaires photo-électrochimiques.^[42-43] Ces composés présentent aussi des propriétés de conductivités électriques et sont utilisés donc comme des conducteurs moléculaires.^[44-45]

Quelques complexes à base de dérivés dithiocarbazates^[46-47] comme les S-alkyldithiocarbazates,^[48] et leurs bases de Schiff^[49-50] ont fait l'objet de quelques études biologiques qui ont montré leurs activités anticancérigène, antibactérienne et anti-fongique.

Dans certains cas, les travaux réalisés précédemment ont montré que la complexation de quelques dérivés de dithiocarbazate est accompagnée d'une cyclisation qui conduit à des dérivés de 1,3,4-oxadiazoles (*Schéma 9*),^[51-52] ce qui est courant pour ce type de ligands.^[53-54]

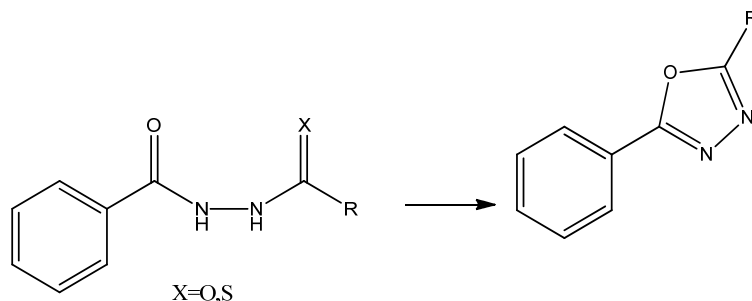


Schéma 9 : Cyclisation des carbazates ou thiocarbazates.

Parmi les travaux réalisés nous résumons dans la partie suivante les travaux réalisés à partir du sel dithiocarbazate de sodium [acide (2-hydroxy-2-dithiocarboxy)hydrazidebenzoïque]

L'acide (2-hydroxy-2-dithiocarboxy)hydrazidebenzoïque obtenu à partir de la salicylhydrazide (*Schéma 10*), ainsi que quelques ligands qui en dérivent ont été synthétisés en 2005 par C. Beghidja & al.^[55]

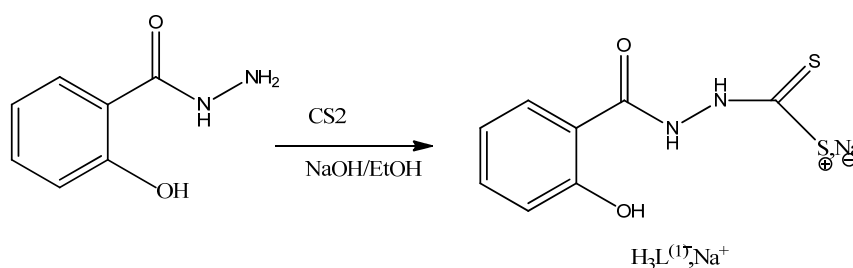


Schéma 10 : Synthèses du ligand acide (2-hydroxy-2-dithiocarboxy) hydrazide benzoïque.

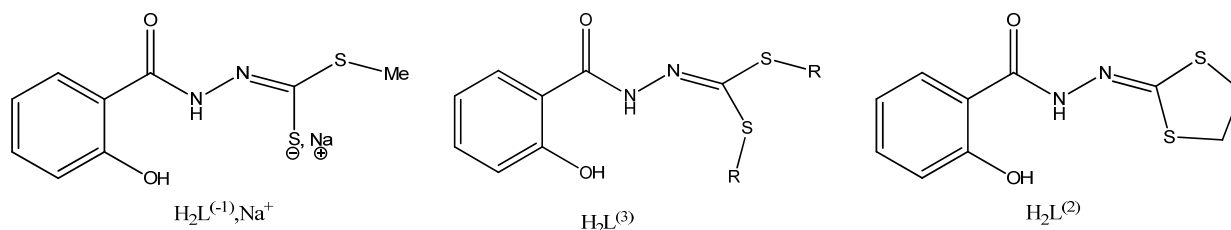


Schéma 11 : quelques dérivés du sel ($H_3L^{(1)-}, Na^+$).

Quelques synthèses effectuées avec ces ligands, dans différents solvants organiques et avec différents sels de métaux de transitions, ont conduit à différents complexes de coordination mononucléaires, binucléaires et polynucléaires.

La réaction du sel dithiocarbazate ($H_3L^{(1-)}, Na^+$) avec l'acétate de manganèse(II) tétrahydrate donne un complexe de formule $[Mn_5Na_2O_2(O_2CMe)_4(L')_4 (DMF)_4(H_2O)] \cdot 3DMF$ (*Figure 11*).

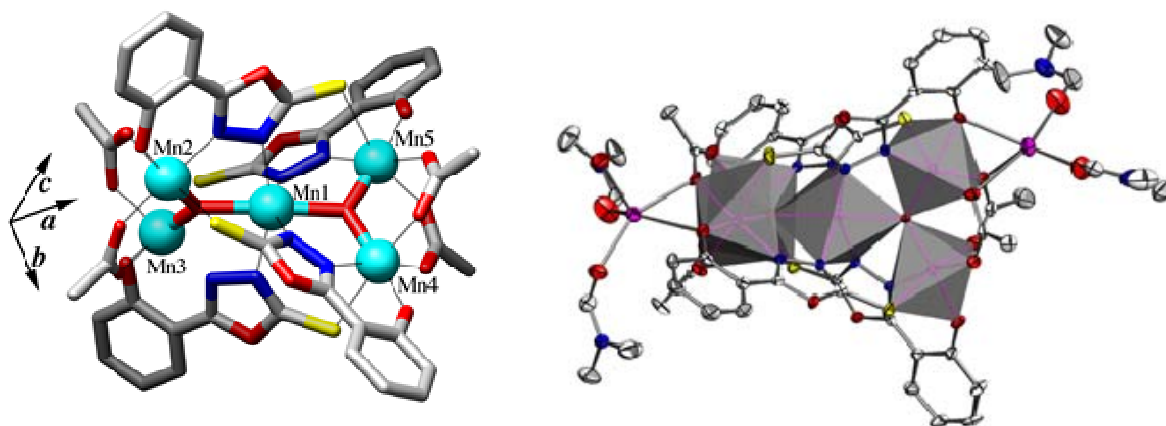


Figure 11 : Représentation *Ball and Stick* (gauche) et polyèdres (droite) du complexe pentanucléaire à base de $Mn^{III}4Mn^{II}$.

Cette réaction de complexation est accompagnée d'une cyclisation qui conduit au dérivé (1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione,(2-hydroxyphenyl)) résulte de l'attaque nucléophile de l'ion énolate de l'hydrazide sur le disulfure de carbone au sein du sel dithiocarbazate ($H_3L^{(1-)}, Na^+$) de départ (*schéma 12*).

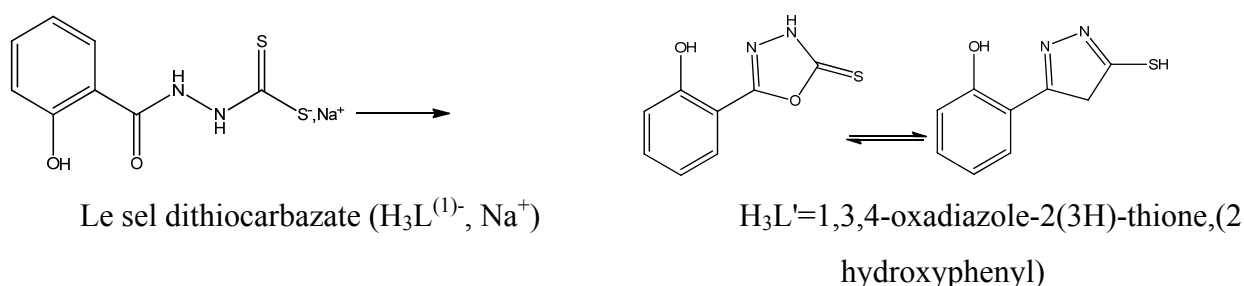


Schéma 12: Cyclisation au sein du ligand ($H_3L^{(1-)}, Na^+$).

L'étude de propriétés magnétiques de ce composé révèle la présence d'interactions antiferromagnétiques entre les ions manganèse. Bien que le complexe n'est pas parfaitement symétrique, les deux interactions $Mn^{III}Mn^{III}$ peuvent être considérés comme des égaux (J_1), ainsi que pour les quatre interactions entre l'ion central Mn^{II} et les Mn^{III} périphériques (J_2). Les

interactions entre les ions Mn^{III} via le ligand L^{2-} peuvent être négligées, conduisant ainsi d'envisager la topologie d'interaction papillon montrée ci-dessous. L'ajustement conduit aux valeurs de constantes de couplage suivantes: $J_1 = -6.8(1) \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 2.3(1) \text{ cm}^{-1}$.^[56]

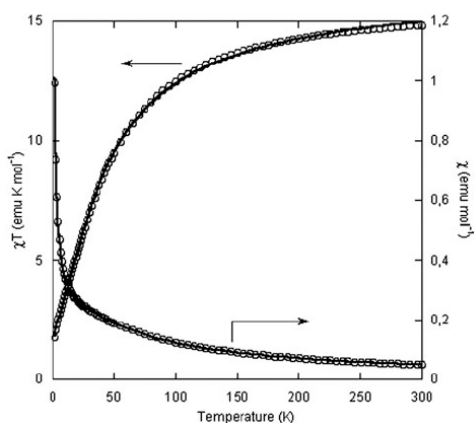


Figure 12 : $\chi T = f(T)$ pour $[\text{Mn}_5\text{Na}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{L}')_4(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})].3\text{DMF}$ sous un champ $H = 5000 \text{ Oe}$.

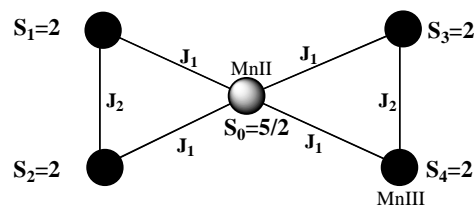


Figure 13 : Topologie de l'interaction magnétique intramoléculaire dans le complexe $[\text{Mn}_5\text{Na}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{L}')_4(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})].3\text{DMF}$.

Le même phénomène de cyclisation a été observé avec le ligand $\text{H}_2\text{L}^{(3)}$ en présence de chlorure de fer(II) anhydre dans la N,N-diméthylformamide, conduisant par lente oxydation, à des cristaux bruns du complexe $\text{Fe}(\text{L}^{(3)})_3$ (Schéma 13).^[57]

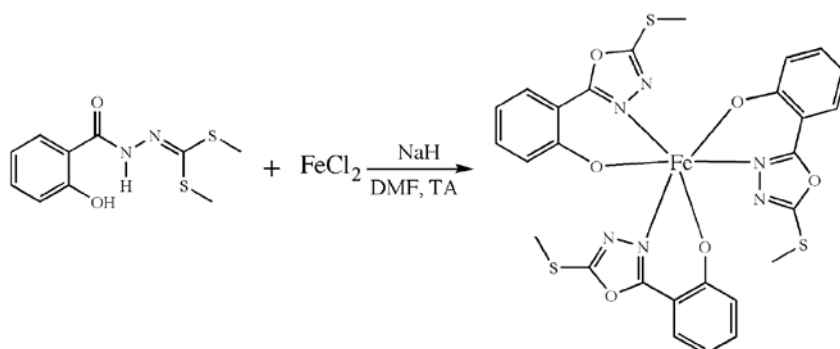


Schéma 13: Synthèses du complexe $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}^{(3)})_3$.
($\text{HL}^{(3)}$: Phenol-2-[5-(methylthio)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]).

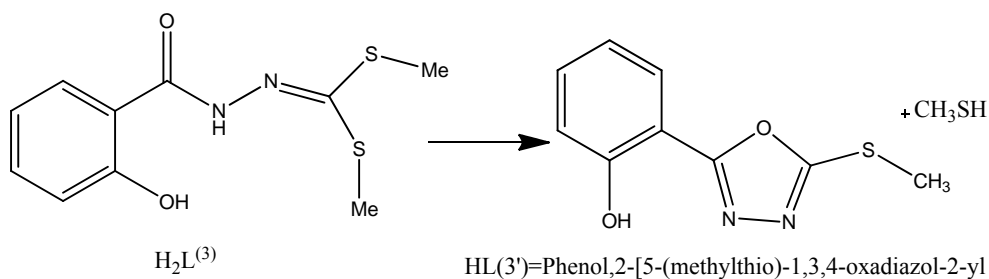


Schéma 14: Cyclisation du ligand ($H_2L^{(3)}$).

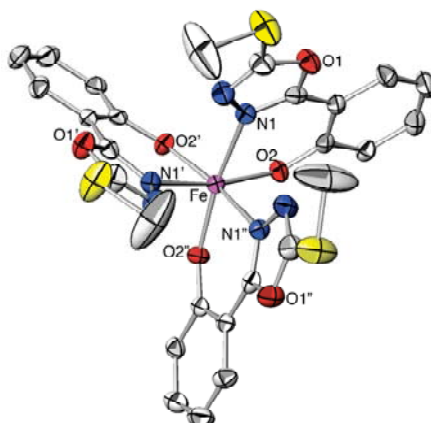


Figure 14 : ORTEP du complexe $Fe (HL^{(3')})_3$.

Pour protéger cette famille de ligand de ce phénomène de cyclisation le ligand $H_2L^{(2)}$ avec un hétérocycle soufré a été préparé. Les premiers essais de complexations de ce ligand avec l'acétate de manganèse (II) ont abouti à des complexes mononucléaires de formules $[Mn(HL^{(2)})_2L'_2]$ avec $L' : DMF, THF, Py$.^[58] L'utilisation l'acétate de manganèse (III) a conduit à deux autres complexes dont un complexe binucléaire de formule $[Mn_2(\mu\text{-OMe})_2(HL^{(2)})_4]$ et un autre mononucléaire de formule $[Mn (HL^{(2)})_3]$ (**Schéma 15**).^[59]

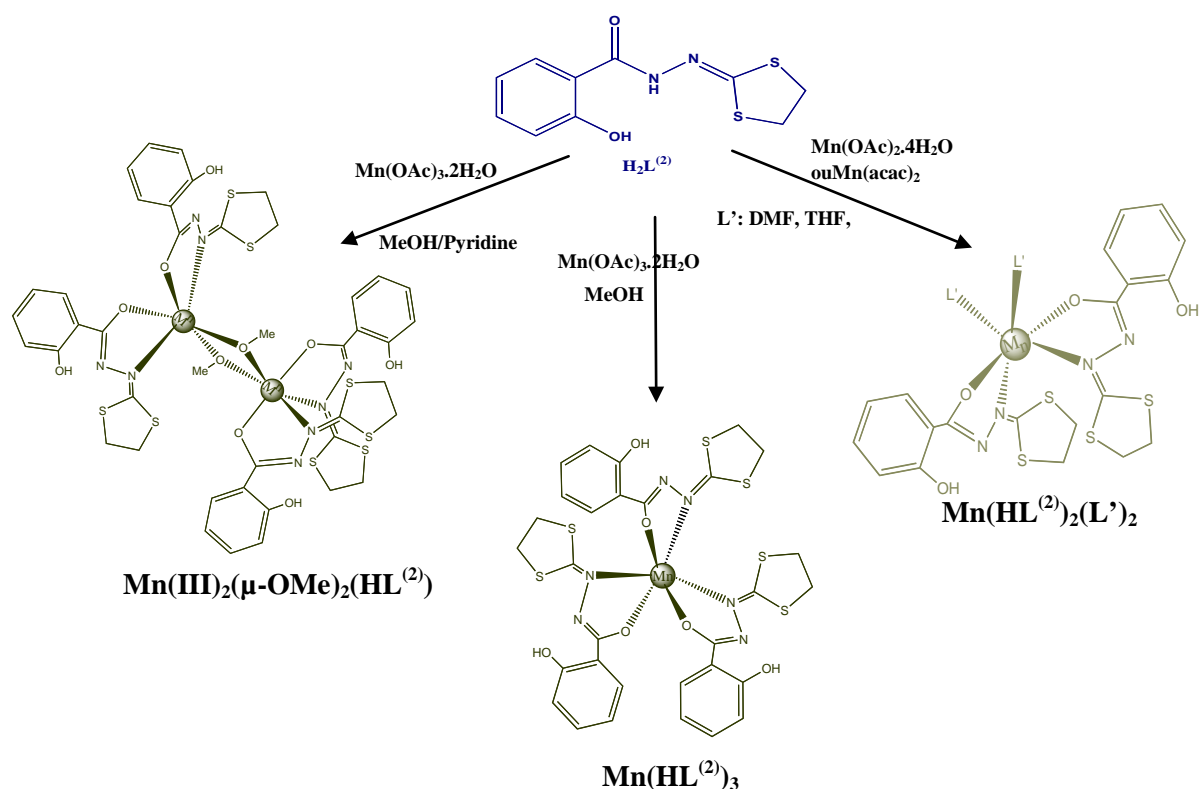


Schéma15: Synthèses des complexes à base de manganèse à partir du ligand (H_2L).

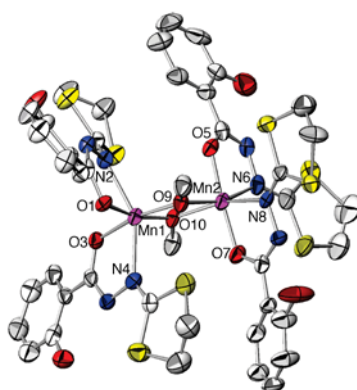


Figure 15 : ORTEP du complexe $Mn_2(\mu-OAc)_2(HL^{(2)})_4$.

Une étude magnétique réalisée sur le complexe $Mn_2(\mu-OAc)_2(HL^{(2)})_4$ (**Figure 16**) a révélé la présence d'une très forte interaction magnétique, entre les deux ions Mn^{III} , de nature ferromagnétique avec la plus grande valeur de constante de couplage, citée dans la littérature, $J = +19,7 \text{ cm}^{-1}$.

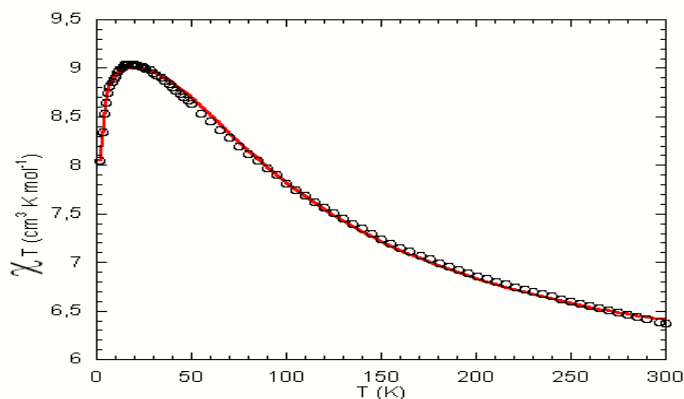


Figure 16 : Courbe de $\chi T = f(T)$ du composé $Mn_2(\mu-OMe)_2(HL^{(2)})_4$

Cette forte interaction ferromagnétique est justifiée par l'efficacité du chemin d'échange ferromagnétique mettant en jeu une interaction croisée entre une orbitale demi-pleine sur un ion Mn^{III} et une orbitale vide sur l'autre.

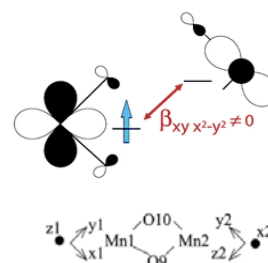


Figure 17 : Orbitales magnétiques du complexe $Mn_2(\mu-OMe)_2(HL^{(2)})_4$.

Cette situation exceptionnelle provient de l'arrangement asymétrique du ligand, dû aux liaisons hydrogènes intramoléculaires non classiques, entre l'hydrogène de l'hétérocycle et le centroïde du cycle aromatique.

Après les résultats très intéressants obtenus avec ce ligand, une suite de ces travaux a été réalisée avec un autre métal de transition tel que le fer dans le but d'étudier le changement du comportement magnétique.

La chimie de coordination de ce ligand a conduit cette fois à une nouvelle série de complexes, mono et binucléaires à base de Fe(II) et Fe(III) (*schéma 16*) qui présentent un phénomène de réduction spontanée ouvrant la voie vers une nouvelle chimie voir la photo-électrochimie.^[60-61]

Une des applications envisagée pour ce type de molécules est le domaine des cellules solaires photoélectriques.

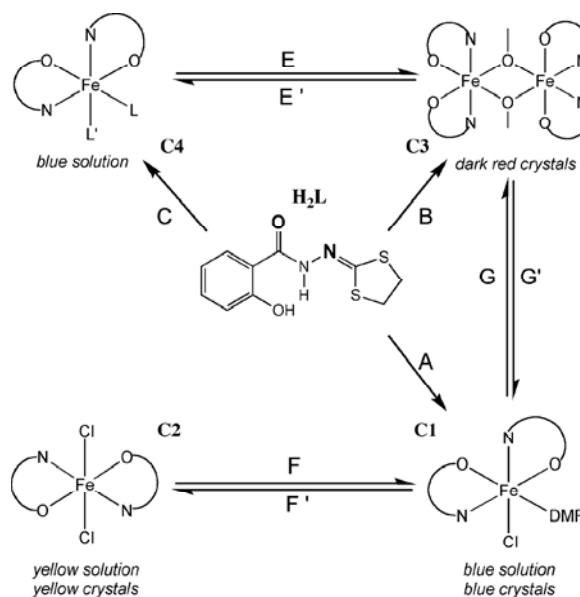


Schéma 16: Synthèses des complexes à base de fer à partir du ligand ($H_2L^{(2)}$).

Les trois complexes obtenus ont été caractérisés par diffraction des RX sur monocristal ; le complexe binucléaire présente une structure iso structurale avec le complexe binucléaire à base de manganèse $Mn_2(\mu-OMe)_2(HL)_4$.

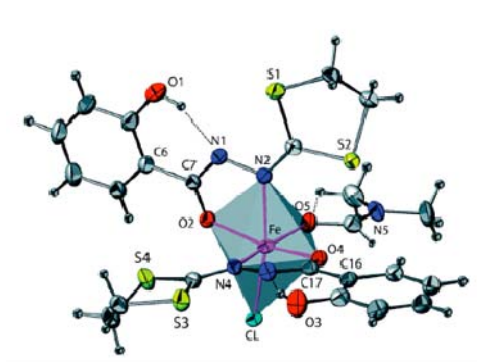


Figure 18 : ORTEP du complexe $Fe(HL)_2(DMF)(Cl)$.

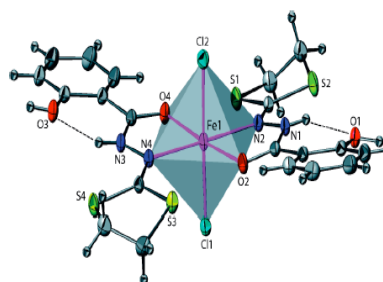


Figure 19 : ORTEP du complexe $Fe(H_2L)_2(Cl)_2$.

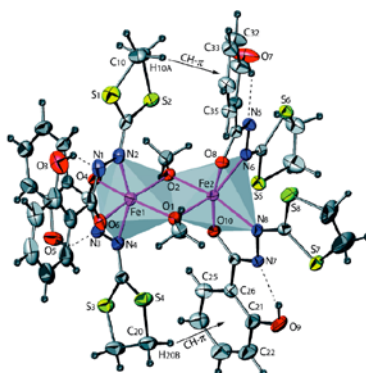


Figure 20: ORTEP du complexe $Fe_2(HL)_4(\mu-OCH_3)_2$.

En 2010, chahra bouchameni^[62] a apporté quelques modifications aux techniques de synthèses réalisées avec ce ligand en faisant intervenir un co-ligand pontant et favorisant le couplage ferromagnétique entre les centres métalliques. Ces travaux ont abouti a une nouvelle série de complexes mononucléaires et au premier polymère de coordination avec ce ligand de formule $[Mn(L^{(2)})]_n$.

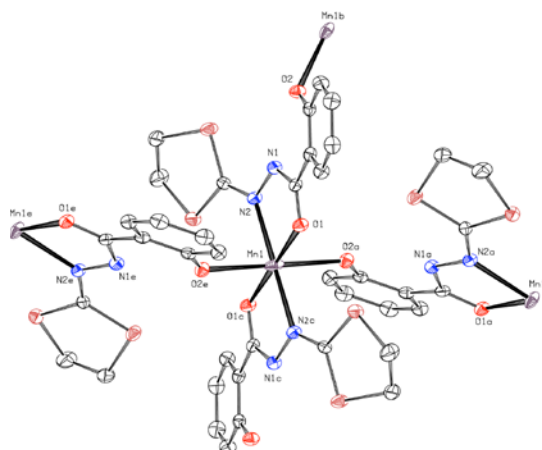


Figure 21 : Représentation du complexe $[Mn(L^{(2)})]_n$.

III.3. Bases de schiff :

Une base de Schiff est à l'origine le produit de la réaction entre un composé carbonylé et une amine primaire. Par extension, on appelle base de Schiff tout produit comportant une double liaison C=N issue de la réaction entre un azote nucléophile et un composé carbonylé (Schéma17).

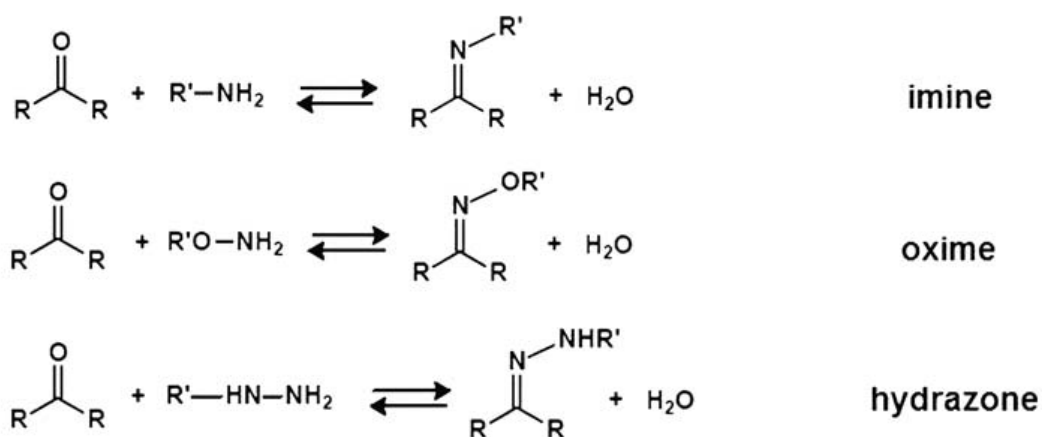


Schéma 17 : Formation des bases de Schiff.

L'addition d'un azote nucléophile sur un carbonyle, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau, conduit à des bases de Schiff (formation d'une double liaison C=N).

Les hydrazides sont plus réactifs que les amines, et les hydrazones sont plus stables que les imines *vis-à-vis* de l'hydrolyse.^[63]

Une recherche bibliographique a été réalisée sur les méthodes de synthèse essayées pour tenter d'obtenir des complexes de métaux de transition avec des bases de Schiff dérivées des hydrazides ainsi que les propriétés biologiques que peuvent présenter des composés de ce genre. Cette recherche nous a menés aux résultats suivants :

Manuel R. Bermejo &al.^[64] ont choisit la synthèse électrochimique pour la préparation de complexes à base de $\text{Mn}^{(\text{II})}$, $\text{Co}^{(\text{II})}$ et $\text{Ni}^{(\text{II})}$ avec le ligand [2,6-bis(1 salicyloylhydrazonoethyl)pyridine] notée (H_4daps) (*schéma 18*). Ce ligand est le produit d'une double condensation de la salicylhydrazide avec le composé 2,6-diacétylpyridine (**dap**).

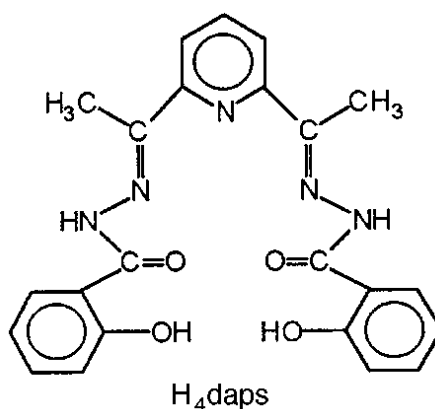
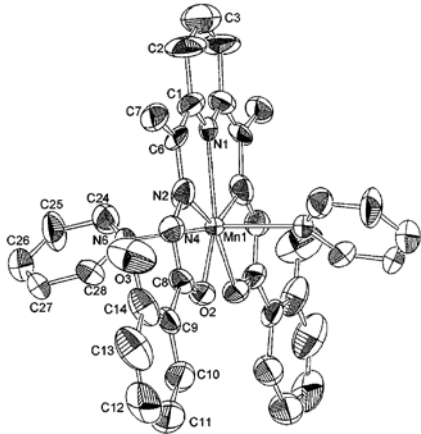
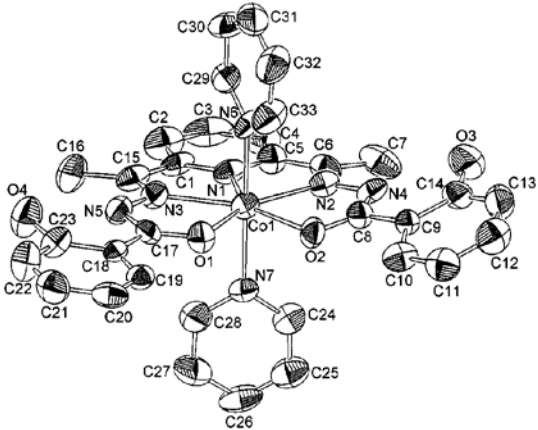


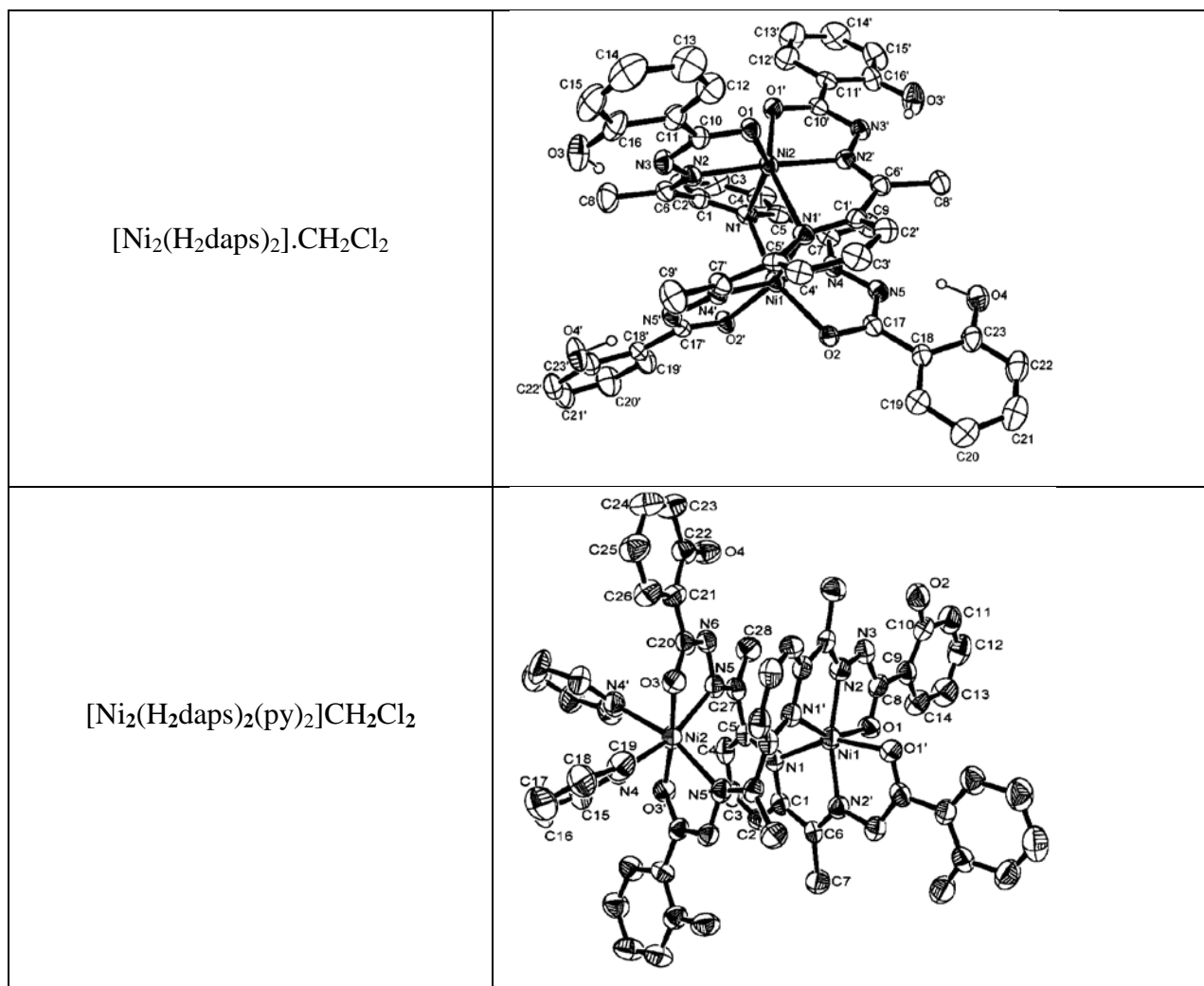
Schéma 18: Le ligand (H_4daps).

Les quatre complexes ont été caractérisés par différentes méthodes spectroscopiques. L'étude structurale des complexes $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{daps})(\text{py})_2]$ (**1**), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{daps})(\text{py})_2]$ (**2**), $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{daps})_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**3**) et $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{py})_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**4**), a montré que le ligand dianionique $[\text{H}_2\text{daps}]^{2-}$ pentadentement montre différents modes de coordination : les complexes (**1**) et (**2**) mononucléaires avec l'ion métallique dans un environnement pentagonale bipyramidale. Avec un mode de coordination pontant du ligand, les complexes (**3**) et (**4**) obtenus sont binucléaire avec un environnement octaédrique de l'atome central $\text{Ni}^{(\text{II})}$.

Dans le tableau 2 sont reportés cette série des complexes à base de ligand [2,6-bis (1-salicyloylhydrazonoethyl) pyridine] : (H_4daps):

Tableau 2 : Différents complexes à base de [2,6-bis (1-salicyloylhydrazonoethyl) pyridine] : (H_4daps):

Complexes	Figures
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{daps})(\text{py})_2]$	
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{daps})(\text{py})_2]$	



D'autres travaux ont été réalisés par Subhendu Naskar & *al* avec le ligand **H₄daps** : 2,6-diacétylpyridine et d'autres dérivés de la même famille de ligand à savoir : DAP (AH)₂, DAP (SH)₂, SH = salicyloyl hydrazide) (*schéma 19*).^[65]

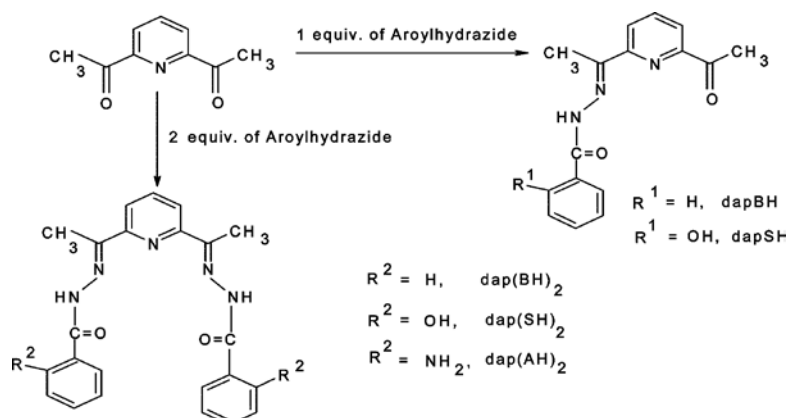
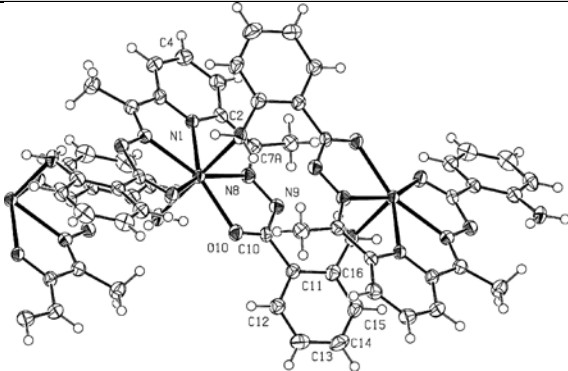
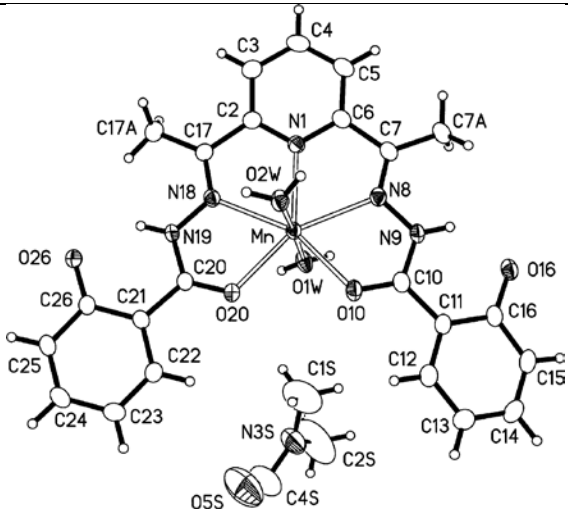


Schéma 19: Formation du ligand 2,6-diacétylpyridine.

Ces travaux ont aboutie à l'obtention des complexes suivants: $[\text{Mn}(\text{dapA}_2)]_n$, $[\text{Mn}(\text{dapB}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Mn}(\text{dapS}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF}$, $[\text{Mn}(\text{dapS}_2)] \cdot \text{DMF}$ et $[\text{Mn}(\text{dapB}_2)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. ces composés, synthétisés à partir des bases de bis-Schiff de 2,6-diacétylpyridine, ont été caractérisés par analyse élémentaire et par IR, UV-Vis., Masse FAB, et spectroscopie RPE.

Ces travaux ont montré qu'un simple changement du groupement phénol du ligand H_4daps par un groupement NH_2 dans le ligand $\text{DAP}(\text{AH})_2$, permet d'améliorer l'architecture moléculaire des complexes obtenus en polymère unidimensionnel tel que le composé $[\text{Mn}(\text{dapA}_2)]_n$ qui présente de faibles interactions antiferromagnétiques entre les ions $\text{Mn}(\text{II})$.

Tableau 3 : Différents complexes à base de ligand 2,6-diacétylpyridine .

Complexes	Figures
$[\text{Mn}(\text{dapA}_2)]_n$	
$[\text{Mn}(\text{dapS}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF}$.	

Le rôle important dans la chimie bio-inorganique que présente cette famille de ligand fait que d'autres travaux de recherche sur ce type de composés ont été réalisés conduisant a de nouveaux résultats.

En faisant réagir la salicylhydrazide avec un aldéhyde aromatique ou une cétone aliphatique, BetLiang, Xiangrong Liu, & al.^[66] ont pu synthétiser deux nouveaux complexes mononucléaires à base de Ni (II), de formules $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{NO}_3)_2$ (**1**) et $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (**2**). Ces complexes ont été caractérisés par analyse élémentaire, infrarouge, spectroscopie UV-Vis, et par diffraction des rayons X. (*Schéma 20*).

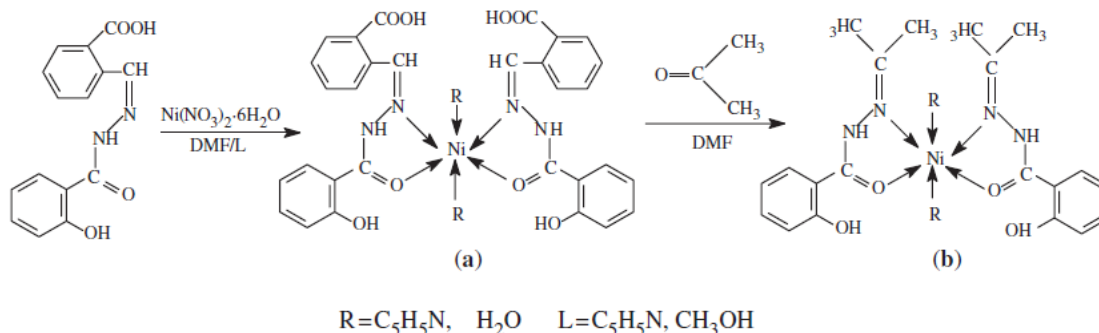


Schéma 20: Formation de deux complexes $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$

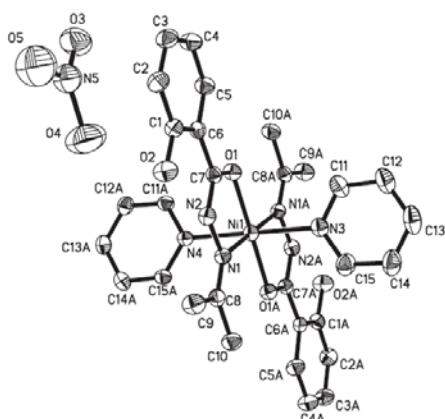


Figure 22: ORTEP du complexe $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{NO}_3)_2$.

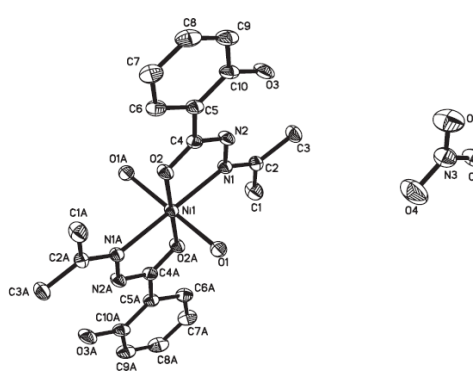


Figure 23: ORTEP du complexe $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$.

En 2001, Mooshin Moon & al.^[67] ont élaboré un complexe mononucléaire de formule chimique $\text{VO}(\text{Hacshz})(\text{OEt})$, [Hacshz^{2-} : anion acétylacétylsalicylhydrazone]. La réaction du ligand salicylhydrazide avec l'acétylacétyl vanadium (III) dans l'éthanol a conduit à un complexe mononucléaire avec une nouvelle base de schiff coordonnée à un ion Vanadium(V). La formation de cette base de schiff (H_3acshz), résulte d'une condensation entre le groupement NH_2 du salicylhydrazide avec un groupement carbonyle de l'acétylacétyl in situ (*Schéma 21*).

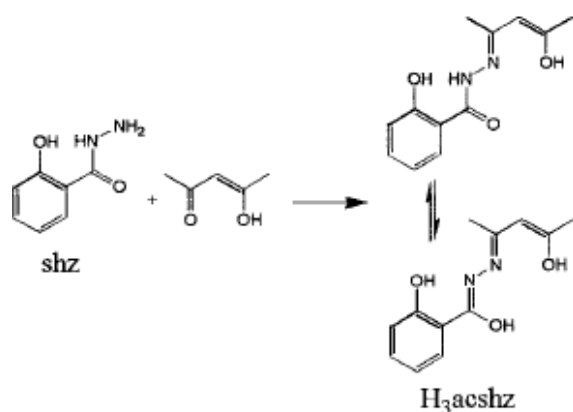


Schéma 21: Formation du ligand (H_3acshz).

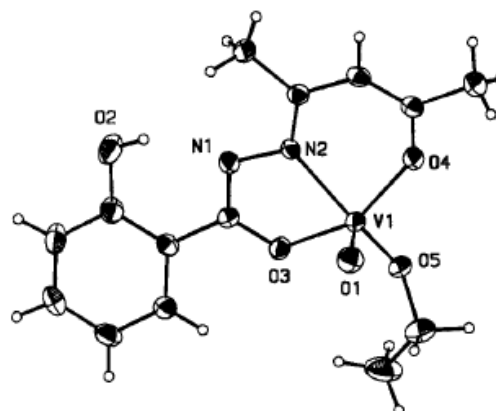


Figure 24: ORTEP du complexe $VO(Hacshz)(OEt)$.

Les mesures de susceptibilité magnétique de ce complexe ont montré que le complexe est diamagnétique d^0 avec un vanadium(V). Pendant la réaction, l'ion vanadium a été oxydé de V(III) en dialkoxo-boundmonooxo-vanadium(V). Ce type de composés présente des systèmes biologiques très importants.^[68]

VI. Références:

- [1]. (a). j. Jouin, N. P. Buu-Hoi', *Ann. inst. Pasteur* 72, 580, (1946).
(b). N. P. Buu-Hog, H. Le Bihan, F. Binon, *Rec. tray. chim. Pays-'Bas* 70, 1099, (1951),
- [2]. (a). H. A. Offe, W. Siefken, G. Domagk. *Naturwiss.* 39, 118, (1952),
(b). *Z. Naturforsch.* 7 B, 464, (1952).
- [3]. H. Fox, *Science* 116, 129, (1952).
- [4]. N. P. Buu-Hoi, N.D. Xuong, & al. *Paris* 235, 329, (1952).
- [5]. N. P. Buu-Hog, M. Welsch, & al. *Paris* 234, 1925, (1952).
- [6]. A. Albert. *The Acridines*. Londres: Arnold, (1951).
- [7]. E. Sorkin, W. Roth, *IKelv.Chim. Acta* 34, 427, (1951).
- [8]. J. S. Aggarwal, N. L. Darbari, & al. *J. Chem. Soc. London* 1929, (1945).
- [9]. S. Fallab, H. Erlenmeyer, *Exper*, 8, 298, (1952).
- [10]. C. Dural, N. P. Buu-Hoi, & al. *Paris*, (1953).
- [11]. W. Mikenda, F. Pertlik, & al. *Monatshefte flit Chemie*, 124, 867- 875, (1993).
- [12]. I. A. Krol, V. M. Agre, & al. *Strukturnoi Khimii*, 29, 194-195, (1988).
- [13]. W. Luo, X. Meng, & al, *Acta Cryst*, 63, 2482, (2007).
- [14]. S. Sen, P. Talukder, & al, *Inorganica Chimica Acta* , 358, 4534–4540, (2005).
- [15]. C. Paraschiv, J.-P. Sutter, & al, *Polyhedron*, 1611, (2003).
- [16]. M.B. Ferrari, S. Capacchi, & al. *Inorg Chim Acta*, 286, 134, (1999).
- [17]. G.M. de Lima, J.L. Neto, & al, *Struct*, 604, 287, (2002).
- [18]. C. Yu-Ting, Da-Cheng, & al, *Acta Cryst E* 64, m120, (2008).
- [19]. C. Yu-Ting, D Jian-Min, & al, *Acta Cryst*, E63, m2118, (2007).
- [20]. C. Yu-Ting, D. Jian-Min, & al, *Acta Cryst*, E63, m2503–m2504, (2007).
- [21]. W. Zeng-You, L. Shi-Xiong, *Acta Cryst*, E63, m3105–m3106, (2007).
- [22]. A. Rieche, D. Martin, W. Schade. *Arch. Pharm.*, 296, 770, (1963).
- [23]. A.-N. El-Shorbagi. *Arch. Pharm.*, 333, 281, (2000).
- [24]. H. Farbwerke A.-G., *Fr. patent*, 2015026; *Chem. Abstr.*, 75, 5534, (1970).
- [25]. M. Schorr, W. Duerckheimer, & al, *Chem. Abstr.*, 75, 5531, (1971).
- [26]. M. Schorr, W. Duerckheimer, & al, *Arzneim.-Forsch.* 19, 1807, (1969).
- [27]. J. J. D'Amico, M.W. Harman, & al, *Chem. Abstr*, 51, 68492, (1957).
- [28]. T. Aboul-Fadl, M.A. Hussein, & al, *Arch. Pharm.*, 335, 438, (2002).
- [29]. T. Zsolnai. *Zentralblatt für Bakteriologie. 1. Abt. Originale. A: Medizinische Mikrobiologie, Infektionskrankheiten und Parasitologie*, 247, 410, (1980).
- [30]. K. Nishimura, T. Yasunaga, S. Kanada, & al, *Chem. Abstr*, 89, 101949, (1978).
- [31]. W. Toepfl. *Ger. Offen. DE 2018731*, *Chem. Abstr*, 74, 22458, (1970).

- [32]. Henkel und Cie., G.m.b.H. French patent FR 1600071, Chem. Abstr, 74, 98852, (1970).
- [33]. L.M. Richards, US patent 2423520, Chem. Abstr, 41, 30335, (1947).
- [34]. F.A.V. Sullivan, A.C. Lindaw, US patent 3215703, Chem. Abstr, 64, 11503, (1965).
- [35]. R.C. Kinstler, US patent 3215704, Chem. Abstr, 64, 19347, (1965).
- [36]. C.H. Kim, J.H. Kim, & al. *Chem*, 384, 143, (2003).
- [37]. A. Vaccari, P. Saba, I. Mocci, *J. Pharmacol. Exp. Ther*, 288, 1, (1999).
- [38]. Y.Zhao, W.P. Segarra, & al, *A. J. Am. Chem. Soc*, 127, 7328, (2005).
- [39]. J.M. Wessels, & al, *J. Am. Chem. Soc*, 126, 3349, (2004).
- [40]. L.Z. Kosov, D. S. *J. Phys. Chem. B*, 110, 9893, (2006).
- [41]. D. P. Long, A. Troisi, *J. AM. CHEM. SOC*, 129, 15303, (2007).
- [42]. L. Bahadur, J.P. Pandey, *J. Electrochem. Soc*, 137 3755, (1990).
- [43]. N. Singh, N.K. Singh, P. Agrawal, *Transition Met. Chem*, 15, 325, (1990).
- [44]. N. Singh, S. Gupta, *Synth. React. Inorg. Met.-Org Nano-metal Chem*, 30, 1429, (2000).
- [45]. N. Singh, S. Gupta, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-metal Chem*, 32, 189, (2002).
- [46]. M.A. Ali, S.E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev*, 13, 10, (1974).
- [47]. M. Das, S.E. Livingstone, *Inorg. Chim. Acta*, 5, 19, (1976).
- [48]. M. Das, S.E. Livingstone, *Br. J. Cancer*, 37, 463, (1978).
- [49]. D.L. Kalaymann, J.P. Scovill, J.F. Bartosevich, J. Bruce, *J. Med. Chem*, 26, 35, (1983).
- [50]. S. Gou, Z. Yu, K. Xu, Z. Zou, *Polyhedron*, 9, 2981, (1990).
- [51]. C. Beghidja, G. Rogez, R. Welter, *New. J. Chem.*, 31, 1403, (2007).
- [52]. C. Beghidja, N. Bouslimani, R. Welter, *Comptes Rendus Chimie*, 10, 590, (2007).
- [53]. R. W. Young, K. H. Wood, *J. Am. Chem. Soc*, 77, 400, (1955).
- [54]. S. J. Dolman, F. Gosselin, P. D. O'Shea, I. W. Davies, *J. Org. Chem*, 71, 9548, (2006).
- [55]. C. Beghidja, thèse de doctorat, université Louis Pasteur. France, (2005).
- [56]. J.O. Hill, R.J. Magee. *Inorg. Chem*, 3, 141, (1981).
- [57]. J. D. Martin, R. F. Hess. *Chem. Commun*, 2419, (1996).
- [58]. C. Beghidja, M. Wesolek, R. Welter, *Inorganica Chimica Acta*, 358, 3881, (2005).
- [59]. C. Beghidja, G. Rogez, J. Kortus, & al, *J. AM. CHEM. SOC*. 128, 3140, (2006).
- [60]. N. Bouslimani, N. Clément, G. Rogez, & al, *Inorg. Chem*. 47, 7623, (2008).
- [61]. N. Bouslimani, thèse de doctorat, université Louis Pasteur. France, (2008).
- [62]. C. Bouchameni, mémoire de magistère, Université Mentouri de Constantine, (2010).
- [63]. Carey, Sundberg, *Chimie Organique Avancée. De Boeck Université Vol. 2*, p 38, (1997).
- [64]. R Manuel, F Matilde, & al. *J. Chem. Soc, Dalton Trans*, 2211–2217, (1999).
- [65]. S. Naskar, D. Mishra, & al, *Dalton Trans*, 2428–2435, (2005).

[66]. B.Liang, X. Liu, & al. Journal of Coordination Chemistry, 63, No. 11, 10, 1951–1959, (2010).

[67]. M. Moon, M Pyo, & al, Inorganic Chemistry, 40, No. 3, (2001).

[68]. M. Moon, M Pyo, & al. Inorganic Chemistry, 40, No. 3, (2001).

Chapitre II :

Synthèse et étude structurale du complexe



I. Introduction :

Les ligands bases de Schiff représentent une classe importante de chélatants dans la chimie de coordination. Ces composés ont toujours joué un rôle important dans différents domaines de la chimie.

La chimie des complexes de métaux de transition avec des ligands multidentés type base de Schiff a attiré une attention particulière parce que ces ions métalliques peuvent présenter plusieurs états d'oxydation.^[1] De tels complexes avec différents états d'oxydation ont un rôle important dans la chimie bio-inorganique et des systèmes enzymatiques d'oxydoréduction^[2-3] et peuvent fournir des modèles pour des systèmes biologiques ^[4, 5] ou d'agir comme catalyseurs.^[6-7] Ces bases de Schiff jouent un rôle important dans la chimie de coordination, même après près d'un siècle depuis leur découverte.^[8-9] Les complexes de base de Schiff ont reçu une attention croissante en raison de leur applications potentielles dans la biotechnologie,^[10-11] et aussi sont d'intérêt pour des raisons structurelles.

Grâce à leurs importances dans la vie humaine, les complexes de base de schiff sont exploités dans divers domaines, parmi les quels nous citons leurs utilisations dans : Le traitement de quelques maladies accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau et les reins ou certaines formes de cancer, activités biologique (activité antifongique, antibactérienne).^[12] Ces composés sont aussi utilisés dans le domaine d'optimisation du taux de décharge des batteries^[13] et dans la domaine de la chimie analytique (titration, précipitation et séparation des métaux dans les mélanges).^[14-15]

Un des objectifs de notre travail de recherche est de mettre au point de nouveaux complexes à base de métaux de transitions avec de nouveaux ligands résultants de la salicylhydrazide.

La condensation de l'acétylacétone avec une arylhydrazine conduit à une base de schiff type arylhydrazone ou bis (arylhydrazone).

Une recherche bibliographique sur ce type de composés, nous a mené au travail réalisé en 2004 par Abhik Mukhopadhyay & *al.*^[16] Ce travail montre que la condensation de l'acétylacétone avec la benzoylhydrazine dans le méthanol, pour préparer bis acétylacétone (benzoylhydrazone) (H_3bbhac), conduit à la formation du produit cyclisé 1-benzoyl-3,5-diméthyl-5-(10-benzoylhydrazido)-pyrazoline (bzpyzn) (*Schéma 1*). Le traitement du bzpyzn avec l'acétate de Nickel conduit à l'ouverture du cycle pyrazoline et à la formation d'un complexe avec le ligand bis acétylacétone (benzoylhydrazone) ($bbhac^{3-}$).

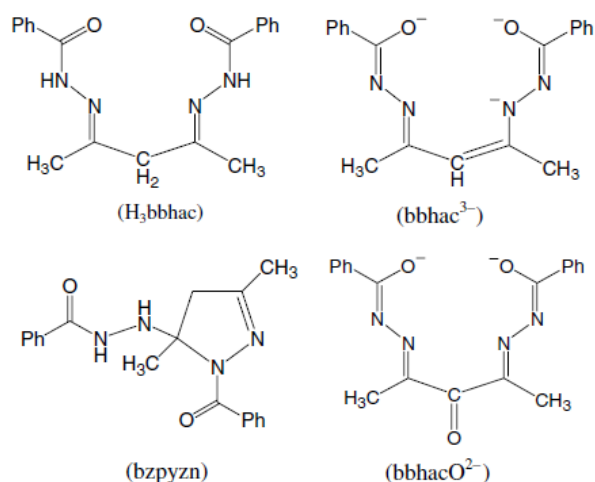


Schéma 1 : Formation des ligands.

Le complexe obtenu, laissé à l'air à température ambiante, donne un complexe avec le bis acétylacétone (benzoylhydrazone) sous sa forme oxydée ($bbhacO^{2-}$).

Nous présentons dans ce chapitre, la synthèse et la caractérisation structurale par la diffraction des rayons x sur monocristal d'un complexe mononucléaire à base de manganèse (II) et d'acétylacétone bis (salicylhydrazone), synthétisé *in situ*.

II. Synthèse du complexe $[Mn(H_2bshac)(MeOH)_2(Py)].MeOH$:

Ce complexe est obtenu par réaction du ligand salicylhydrazide (0.025g, 10^{-4} mole) avec l'acétylacétonate de manganèse(II) (0.035g, 10^{-4} mole) dans un mélange de solvant méthanol/pyridine (10/1). Par lente évaporation de la solution, il se forme des cristaux orange. L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal de ces cristaux a conduit à une structure d'un complexe mononucléaire avec une nouvelle base de schiff [l'acétylacétonate bis (salicylhydrazone)](H_4bshac) coordonnée à un ion $Mn(II)$, $[Mn(H_2bshac)(MeOH)_2Py]MeOH$ (*schéma 2*).

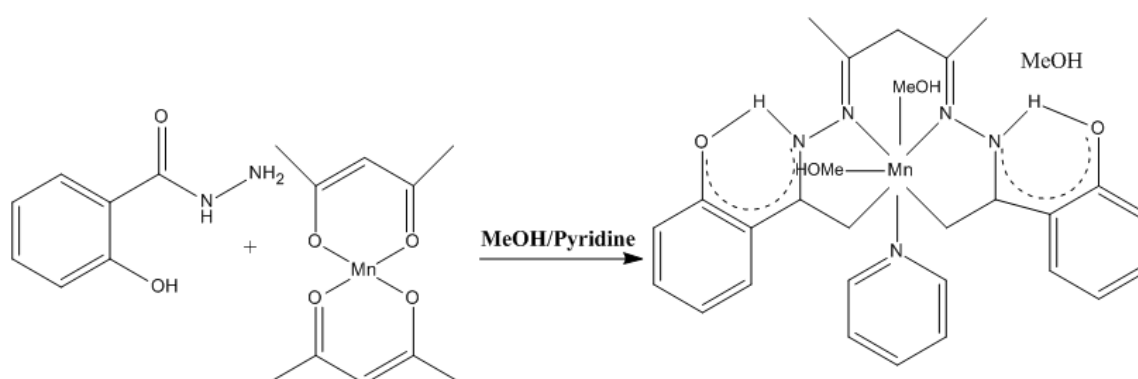


Schéma 2 : Synthèses du complexe $[Mn(H_2bshac)(MeOH)_2(Py)].MeOH$.

La formation de l'acétylacétonate bis (salicylhydrazone) (H_4bshac), est le résultat d'une double condensation du groupement NH_2 de deux molécules de salicylhydrazide avec les deux groupements carbonyle de l'acétylacétonate provenant du sel de manganèse(II) (*Schéma 3*).

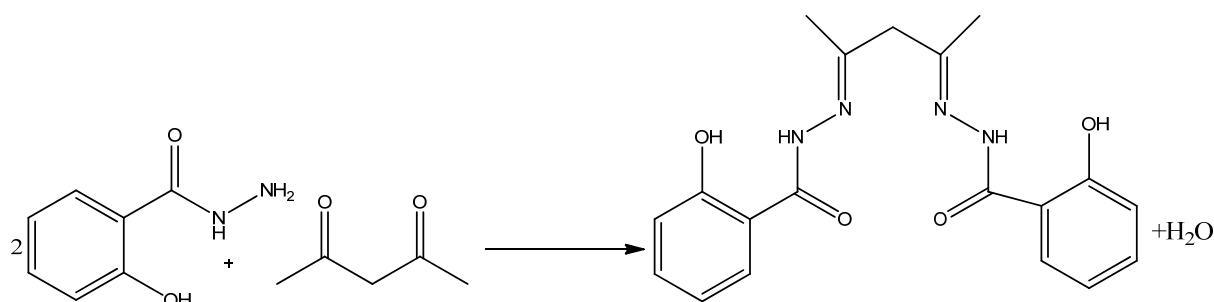


Schéma 3 : Formation du ligand (H_4bshac).

L'acétylacétonate bis (salicylhydrazone) peut présenter différentes formes déprotonnées avant et après oxydation [deux fois déprotonnées; trois fois déprotonnées et conjugué (forme oxydée)] (*Schéma 4*). Ce ligand peut aussi perdre les deux protons des deux groupements phénol et être (quatre fois déprotonnées ou cinq fois déprotonnées).

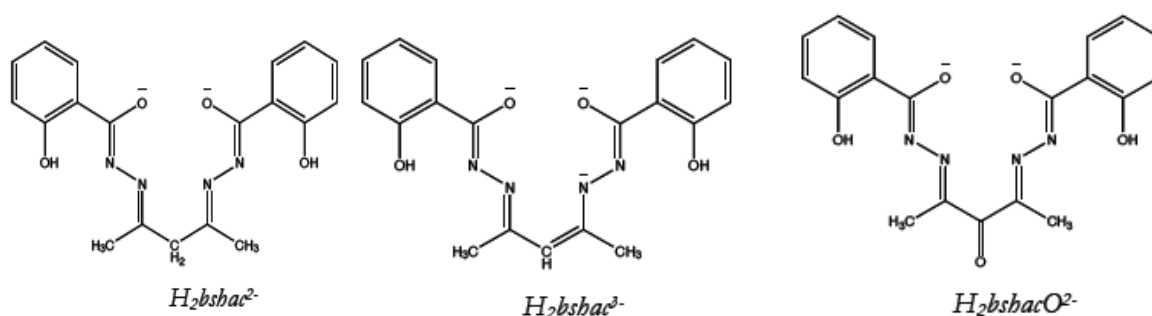


Schéma 4 : Quelques différentes formes déprotonnées du ligand H_4bshac avant et après oxydation.

II.1. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

Les cristaux du composé ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD (Mo $K\alpha_1$ $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle Denzo.^[17]

Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées collectées sur 10 images (pas de $1,0^\circ$ en rotation Phi) exposées 20 secondes chacune. La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes (SHELXS97), puis affinée sur la base de F^2 à l'aide du logiciel SHELXL97.^[18] Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène (sauf pour l'atome d'hydrogène porté par l'atome d'azote) ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec SHELXL97. Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement de la structure sont reportées dans le tableau 1.

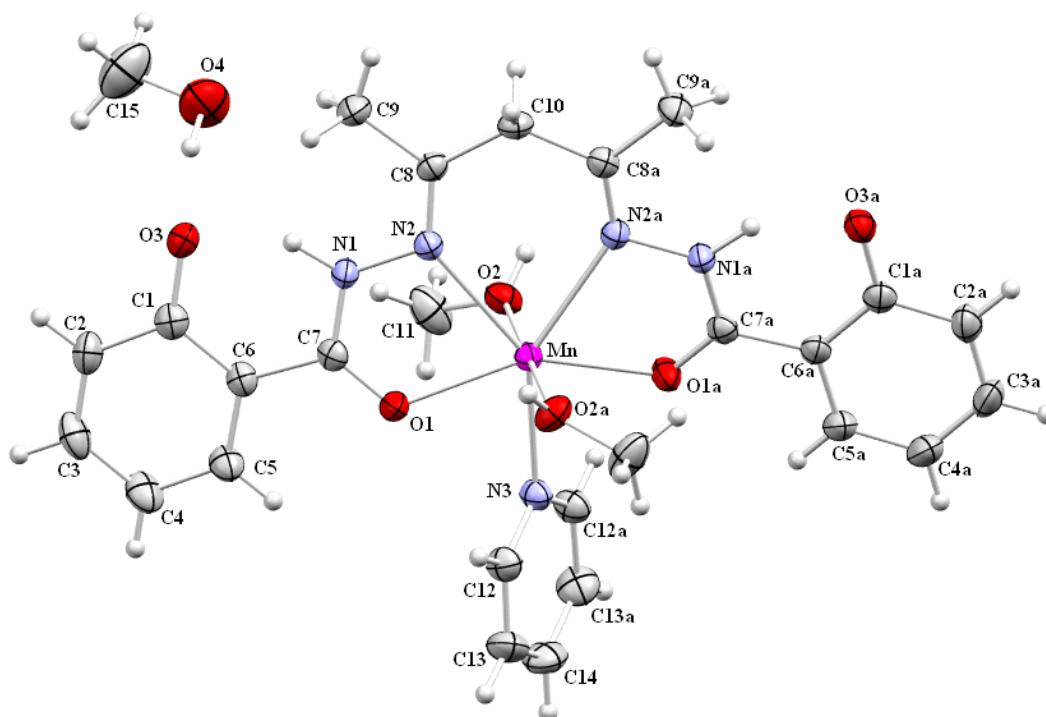
Tableau 1: Données Cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe
 $[\text{Mn}(\text{II})(\text{H}_2\text{bshac})(\text{MeOH})_2(\text{py})].\text{MeOH}$.

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	$\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_6\text{Mn}$
Masse moléculaire	628.6 g/mole
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace (N°)	C 2/c (4)
Paramètres de maille	a = 16.431(5) Å b = 17.475(5) Å c = 13.411(5) Å $\beta = 126.372(5)^\circ$
Volume	3100.5(17) Å ³
Z	4
d _c	1.35 g.cm ⁻¹
Coefficient d'absorption	0.480
F(000)	1323.7
<i>Condition d'enregistrement</i>	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Réflexions mesurées	9178
Réflexions indépendantes	3164
réflexions $I > 2\sigma(I)$; R _{int}	2630 ; 0.0478
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$	2.3 – 26.4°
h ; k ; l	-20/20 ; -21/20 ; -16/13
<i>Affinement</i>	
R ₁ (all data) ; wR ₂ (all data)	0.063 ; 0.092
R ₁ (obs data) ; wR ₂ (obs)	0.044 ; 0.087
S (GooF) ; Min, max. resd. dens. [e/Å ³]	1.055 ; - 0.2600, 268,
Réflexions ; Paramètres	3164 ; 224

II.2. Description de la structure:

Ce complexe cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$ et les paramètres de maille $a = 16,431(5) \text{ \AA}$; $b = 17,475(5) \text{ \AA}$; $c = 13,411(5) \text{ \AA}$; $\beta = 126,372(5)$; $V = 3100,5(17) \text{ \AA}^3$.

La structure moléculaire du complexe $[\text{Mn(II)}(\text{H}_2\text{bshac})(\text{MeOH})_2(\text{py})].\text{MeOH}$ montre que l'ion manganèse (II) est hepta coordonné dans un environnement bipyramidal pentagonal $[\text{MnO}_4\text{N}_3]$. Le plan équatorial de la bipyramide est occupé par trois atomes donneurs N(2), N(2a), O(1) et O(1a) du ligand $[\text{H}_2\text{bshac}]^{2-}$ tetradentate donnant lieu à trois cycle chélates à quatre chaîons et cinq chaîons, et un atome d'azote N(3) de la molécule de pyridine. Les deux atomes d'oxygène O(2) et O(2a) des deux molécules de méthanol occupent les positions axiales (**Figure 1**).



Code de symétrie $a = -x, y, 3/2-z$

Figure 1 : Représentation Ortep du $[\text{Mn(II)}(\text{H}_2\text{bshac})(\text{MeOH})_2(\text{py})].\text{MeOH}$.

Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique.

Distances sélectionnées en (Å) et angles (deg): Mn-O1: 2.208(2); Mn-O2: 2.173(3); Mn-N2: 2.461(2); Mn-N3: 2.355(3); O1-C7: 1.245(3); O2-C11: 1.412(4); N1-N2: 1.386(3); N1-C7: 1.340(3); N2-C8: 1.292(3); N3-C12: 1.337(4); O1-Mn-O2: 90.69(8); O1-Mn-N2:

69.4(5); O1-Mn-N3: 74.99(5); O1-Mn-O1a: 149.98(7); O2-Mn-N2: 94.68(8); O2-Mn-N3: 90.24(6); O2-Mn-O2: 179.51(8); N2-Mn-N3: 21.44.03(52); N2-Mn-N2: 71.94(7).

Dans la sphère de coordination du complexe, nous remarquons une légère différence dans les distances présentées sur la figure 2. Les distances Mn-N sont : 2.462(2)Å avec H₂bshac²⁻ et 2.355(3)Å avec la pyridine et les distances Mn-O sont : 2.208(2)Å avec H₂bshac²⁻ et 2.173(3)Å avec le méthanol, dans les deux cas les distances métal-ligand (H₂bshac²⁻) sont un peu élonguées. Les différents angles entre les liaisons M-ligand (**Figure 2**) ont des valeurs proches de la valeur normale pour une géométrie bipyramide pentagonale (72°), elles sont en accord avec celles observées en littérature.^[19]

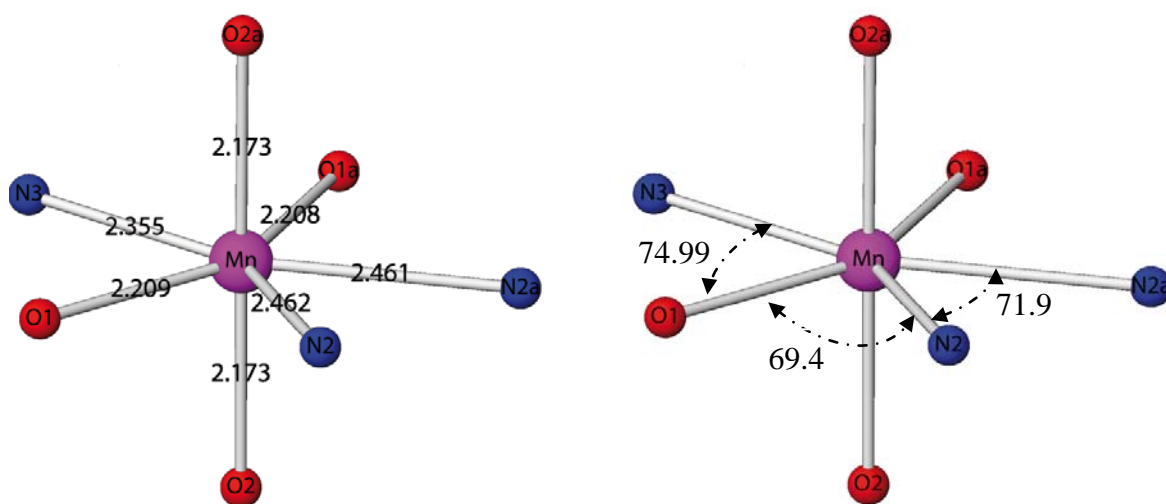


Figure 2 : Sphère de coordination du complexe.

L'étude des différentes distances dans la structure montre que la distance C1-O3 de 1.328Å est en accord avec un caractère d'une simple liaison C-O. La distance [d(C8-C10) = 1.487(1)Å] confirme le caractère d'une simple liaison entre le carbone du fragment provenant de l'acétylacétonate. La longueur de la liaison C8-N2 de 1.29Å confirme la nature double de cette liaison. Pareil pour la liaison C7-O1 avec une valeur 1.245Å d'une double liaison. Ces données sont en accord avec la nature bis-déprotonée du ligand (H₂bshd²⁻),^[20] montrée sur le Schéma 5.

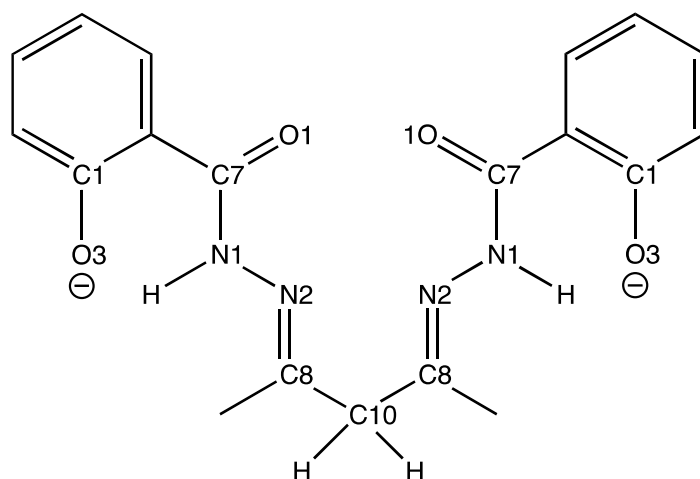


Schéma 5 : *Forme bis-déprotonnée du ligand H_2bshac^{2-} .*

Le groupe d'espace $C2/c$ admet un axe 2 suivant l'axe $[010]$ à $(0,0,1/4)$; $(0,0,3/4)$; $(1/2,0,3/4)$; $(1/2,0,1/4)$ et un plan de glissement du type «C» parallèle au plan (010) à $(0,1/4,0)$; $(0,1/2,0)$; $(0,3/4,0)$ et un centre d'inversion «i» à $(0,0,0)$; $(1/2,0,0)$; $(0,1/2,0)$; $(0,0,1/2)$; $(1/2,0,1/2)$; $(1/4,1/4,0)$; $(3/4,1/4,0)$; $(1/4,1/4,1/2)$; $(3/4,1/4,1/2)$; $(1/2,1/2,1/2)$; $(1/4,1/4,0)$; $(3/4,1/4,0)$; $(1/4,3/4,1/2)$; $(3/4,3/4,1/2)$; $(1/4,3/4,0)$; $(3/4,3/4,0)$; et un l'axe 2_1 suivant l'axe $[010]$ engendré par la combinaison du plan de glissement C et l'axe 2; à $(1/4,0,1/4)$; $(1/4,0,3/4)$; $(3/4,0,3/4)$; $(3/4,0,1/4)$.

La figure 3 résume les différents éléments de symétrie présents dans cette structure. Cette figure montre clairement que chaque axe 2 passe au milieu de chaque molécule par les atomes : C10, Mn, N3 et C14.

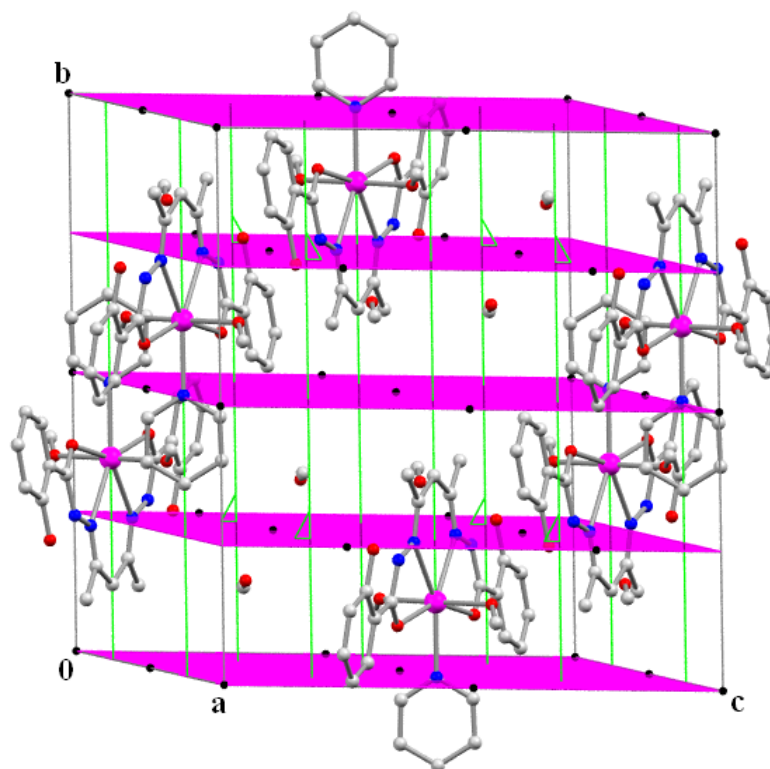


Figure 3 : Les éléments de symétrie dans la maille du complexe $[Mn(II)(H_2bshac)(MeOH)_2Py].MeOH$. Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour plus clarté.

III. Les liaisons hydrogènes :

III.1. Définition :

La liaison hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogène. Cette liaison hydrogène est notée D-H...A où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur.

On définit la liaison hydrogène par trois variables :

- ✓ La distance donneur-hydrogène : D-H.
- ✓ L'interaction hydrogène-accepteur : H...A.
- ✓ L'angle donneur-hydrogène-accepteur : D-H...A.

Il existe une relation entre l'interaction H...A et l'angle D-H...A ; plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D-H...A est grand et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit. Ces types de liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires lorsqu'ils font partie de deux molécules différentes.

III. 2. Les liaisons hydrogène observées dans le complexe :

La cohésion dans le cristal est assurée par deux types d'interaction : liaisons hydrogène de type intramoléculaire et intermoléculaire (présentés à l'aide du programme PLATON^[22]).

La bis déprotonation du ligand au niveau des groupements phénols est confirmée par l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'hydrogène H5 lié à l'atome d'azote N1 et l'atome d'oxygène O3 du phénol: O3-H5...N1 [d(N1-O3):2.552(3)Å] avec un angle [N1-H5-O3:144°] (**Figure.4**). Cette interaction confirme la déprotonation du ligand au niveau des deux groupements phénol.

Une autre liaison intermoléculaire, entre l'hydrogène du méthanol de solvation H18 et l'oxygène O4 du groupement phénol est observée : O3-H18...O4 [dO3-O4):7.73Å] avec un angle [O3-H18-O4:128.14°] (**Figure.4**).

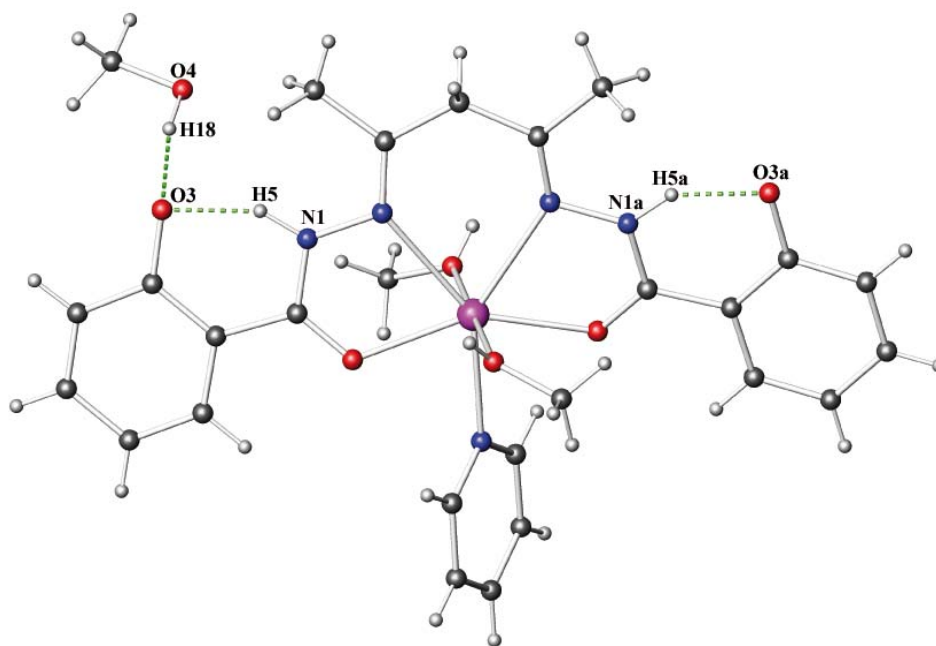


Figure 4 : Les liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires dans la structure du complexe $[Mn(II)(H_2bshac)(MeOH)_2py].MeOH$ (O3-H5...N1 et O3-H18...O4).

Du point de vue supramoléculaire, cette structure peut être décrite comme des chaînes de molécules connectées entre elles via des liaisons hydrogène suivant le plan (ac), entre l'oxygène O3 du groupement phénol et l'atome d'hydrogène porté par l'oxygène O2 du méthanol de coordination de la molécule adjacente ($1/2-x, 1/2-y, 1-z$), [d(O3-O2) : 2,580(3) Å avec un angle O2-H11-O3:144°]. Une autre liaison hydrogène est observée entre l'oxygène

O3 du groupement phénol et l'hydrogène porté par l'oxygène O4 du méthanol de solvataion, [d (O4-O3) : 2,758(4) Å avec un angle O4-H11-O3 : 168°] (*Figure.5*).

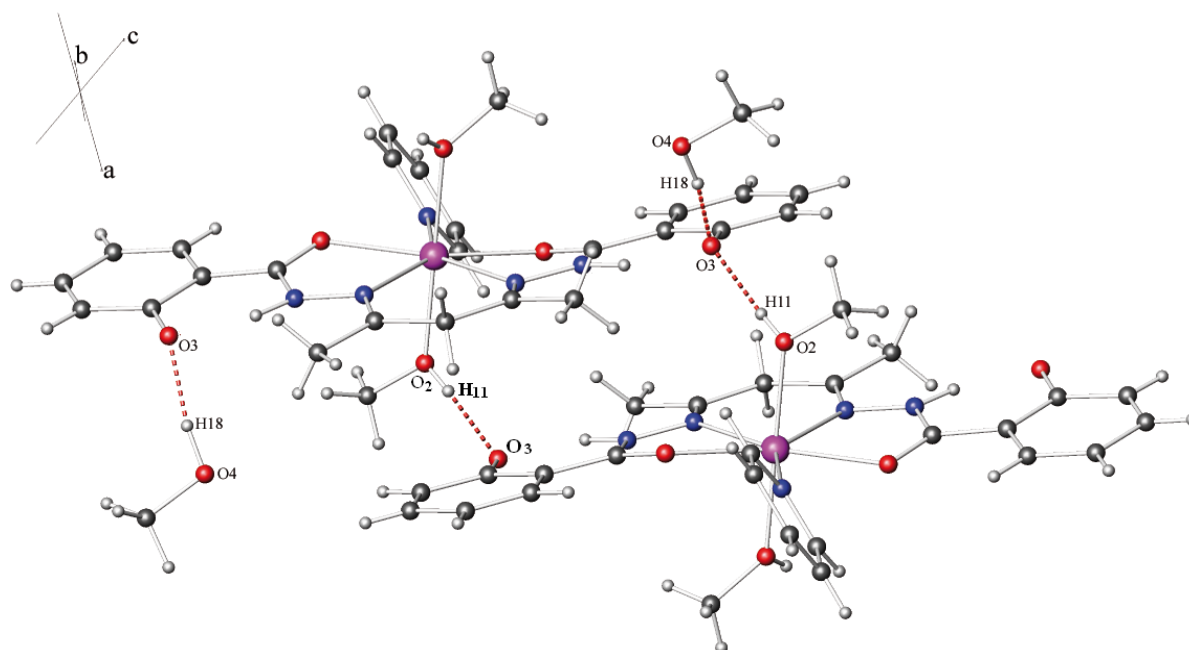


Figure 5 : Une vue supramoléculaire du complexe $[Mn(H_2bshac)(MeOH)_2(py)]$. MeOH montrant les liaisons hydrogène intermoléculaires (O4-H11...O3 et O2-H11...O3) entre molécules adjacentes.

IV. Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons montré que la réaction de complexation du ligand salicylhydrazide avec l'acétylacétonate de manganèse(II) conduit à la formation *in situ* d'une nouvelle base de schiff [l'acétylacétonate bis (salicylhydrazone)] : (H_4bshac). L'obtention de ce complexe sous sa forme monocristalline nous a permis de l'analyser par diffraction des R.X. sur monocristal.

Cette étude a montré que ce composé cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ du système monoclinique avec une structure d'un complexe mononucléaire formé d'une base de schiff (H_4bshac) coordonnée à un ion $Mn(II)$ via quatre sites de coordination deux atomes d'oxygène et deux atomes d'azote, un cinquième atome d'azote de la molécule de pyridine vient compléter la base pentagonale de la géométrie bipyramidale Pentagonale de l'ion manganèse(II), les deux positions axiales sont occupées par deux molécules de méthanol conduisant à la formule $[Mn (H_2bshac)(MeOH)_2(Py)].MeOH$.

L'étude détaillée des différentes liaisons entre les atomes du ligand H_4bshac nous a aidés à déterminer la forme bis-déprotonée de ce ligand.

Cette étude a mis en évidence une interaction intramoléculaire et intermoléculaire du type $N-H\dots O$ et $O-H\dots O$ respectivement.

V. Références

- [1]. Berkessel, M. Botle, & al. Chem. Ber, 129, B1183, (1996).
- [2]. J. R. Lancaster. The Bioinorganic Chemistry of Nickel, VCH, B New York, (1988).
- [3]. F. Kolodziej, Prog. Inorg. Chem, 41, 493, (1994).
- [4]. R. K. Parashar, R. C. Sharma, & al. Inorg. Chim Acta, 151, 201, (1988).
- [5]. D. X. West, H. Gebremedhin, & al. Polyhedron, 12, 2489, (1993).
- [6]. M. Beley, J. P. Collin, & al. J. Am. Chem. Soc, 108, 7461, (1986).
- [7]. E. Kimura, S. Wada, & al. Inorg. Chem, 33, 770, (1994).
- [8]. L. Sacconi, Coord. Chem. Rev, 1, 126, (1966).
- [9]. M. Nath, S. Goyal, Main Group Met.Chem, 19, 75, (1996).
- [10]. R. S. Collinson, D. E. Ferton, Coord. Chem. Rev, 148, 19, (1996).
- [11]. K. C. Joshi, V. N. Pathak, & al. Chem, 41, 543, (1977).
- [12]. Prakash P. Dholakiya and M. N. Patel Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry, Vol. 34, no. 2, pp. 383, (2004).
- [13]. T. Daniel Thangadurai and K. Natarajan Transition Metal Chemistry 27: 485, (2002).
- [14]. M. Orlandi, B. Rindone, & al. Tetrahedron 57, 371, (2001).
- [15]. A. Ahmed Isse, M. Grazia Ferlin, & al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 541, 93, (2003).
- [16]. M. Abhik, S. Pal, Polyhedron 23, 1997, (2004).
- [17]. Kappa CCD Operation Manual, Nonius B.V, Delft, the Netherlands, (1997).
- [18]. G. M. Sheldrick, SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, (1997).
- [19]. R. M. Bermejo, M. Fondo, & al. J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2211, 2217, (1999).
- [20]. S. Naskar, D. Mishra, S. K. Chattopadhyay, & al, Dalton Trans, 2428, (2005).
- [22]. A. L. Spek, J. Appl, Crystallogr, 36, 7, (2003).

Chapitre III :

Synthèse et étude structurale d'un nouveau
complexe à base de cuivre (II):



I. Introduction:

Le polymère de coordination a été employé pour la première fois en 1967 par J. C. Bailar qu'il comparait les polymères organiques avec des composés inorganiques pouvant être considérés comme des espèces polymériques. Il énuméra alors les différentes caractéristiques aux quelles devaient répondre ces nouvelles espèces comprenant des ions métalliques et des ligands organiques.^[1]

Les polymères de coordination ont été énormément développés durant la dernière décennie, grâce notamment à leur chimie très riche et à leurs nombreuses applications éventuelles dans plusieurs domaines scientifiques tels que la chimie organique et inorganique, la biologie la science des matériaux, l'électrochimie, et la pharmacologie.^[2]

L'architecture des polymères de Coordination comprennent des ions métalliques fonctionnant comme des nœuds, l'ion métallique joue un rôle d'élément connecteur et structurante fait partie intégrante du squelette du réseau. Il peut assurer la génération de propriétés physiques locales ou amplifiées, par un "effet coopératif" au sein du réseau résultant de l'assemblage des ligands organiques, fonctionnant comme des ponts (*Figure 1*). Enfin, la dimensionnalité finale de l'édifice (réseau 1-D, 2-D ou 3-D) dépendra à la fois de la géométrie du ligand organique, de sa connectivité, ainsi que de la géométrie de coordination qu'adoptera l'ion métallique.

Le terme « polymère de coordination » est abondamment utilisé dans la littérature, il est cependant défini différemment dans le domaine de la chimie inorganique et dans celui de la chimie supramoléculaire^[3] : pour le chimiste inorganicien, cette expression décrit des réseaux de coordination infinis, mono-, bi- ou tridimensionnels. Ces systèmes sont très majoritairement des matériaux cristallins à l'état solide, mais qui se fragmentent en leurs espèces unitaires sous l'effet de la dissolution en raison de la trop faible énergie des liaisons, assurant la cohésion de ces édifices. Ces composés sont également désignés en tant que réseaux organométalliques de coordination (*Métal-Organic Coordination Network*) ou structures organométalliques (*Métal-Organic Framework: MOF*)^[4] et leurs structures est maintenue uniquement par des énergies de réseau.

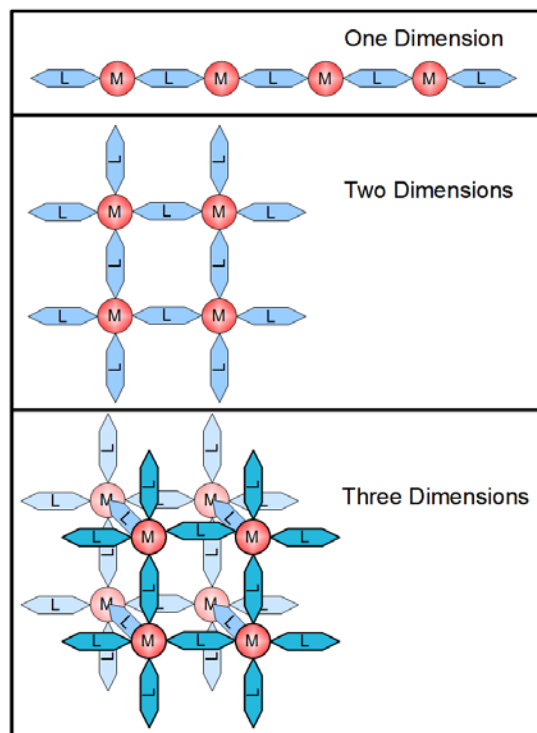


Figure 1 : Topologies de certains polymères de coordination.

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse et l'étude de la structure par diffraction des RX sur monocristal du premier polymère de coordination à base du ligand N, N' disalicyloylhydrazine de formule $[\text{Cu}_2(\text{II})(\text{bsh})(\text{Py})_2]_n$.

II. Synthèse et étude structurale du complexe $[\text{Cu}_2(\text{II})(\text{bsh})(\text{Py})_2]_n$:

II.1. Synthèse du complexe :

Le ligand salicylhydrazide (0.2mmol, 0.30g) est solubilisé dans un mélange DMF/Pyridine (1/1). A cette solution est ajoutée à un équivalent d'acétate de cuivre(II) tétrahydraté (0.1mmol, 0.024g) dissout dans un mélange DMF/Pyridine (1/1). Après 15 minutes d'agitation, une solution verte est ainsi obtenue. Par lente évaporation de la solution, il se forme des cristaux verts (*Schéma 2*).

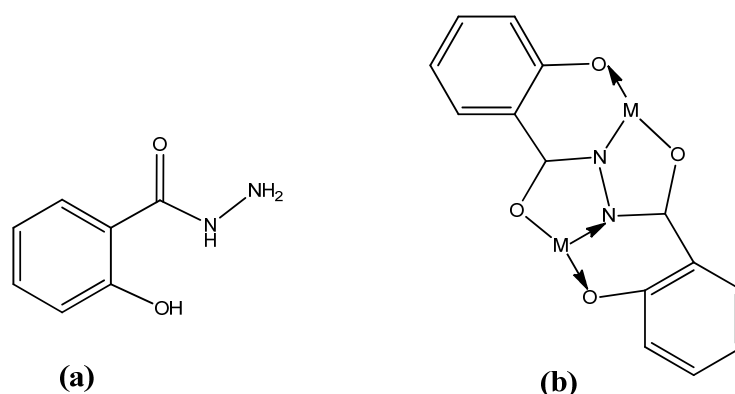


Schéma 1 : Le produit de départ : salicylhydrazide (a) et les sites de coordination du ligand *N, N'* disalicyloylhydrazine noté (H_4bsh) (b).

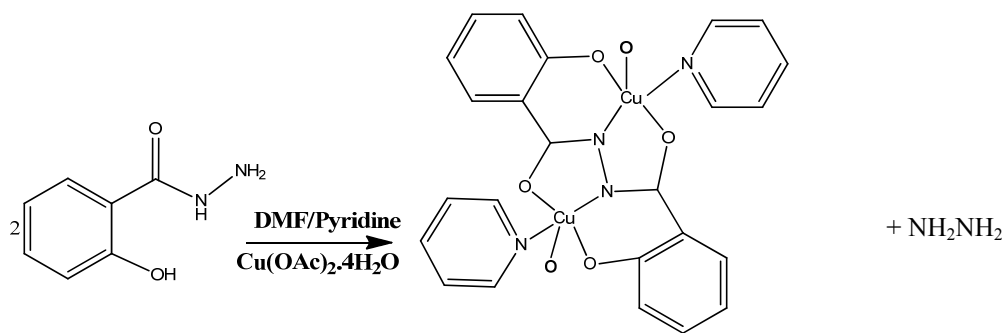


Schéma 2: Synthèses du complexe $[Cu_2(II)(bsh)(Py)_2]_n$.

II.2. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

Les cristaux du composé ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD (Mo $K\alpha_1$ $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle Denzo.^[5] Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées collectées sur 10 images (pas de $1,0^\circ$ en rotation Phi) exposées 20 secondes chacune. La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes (SHELXS97), puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du logiciel SHELXL97.^[6] L'absorption n'a pas été corrigée.

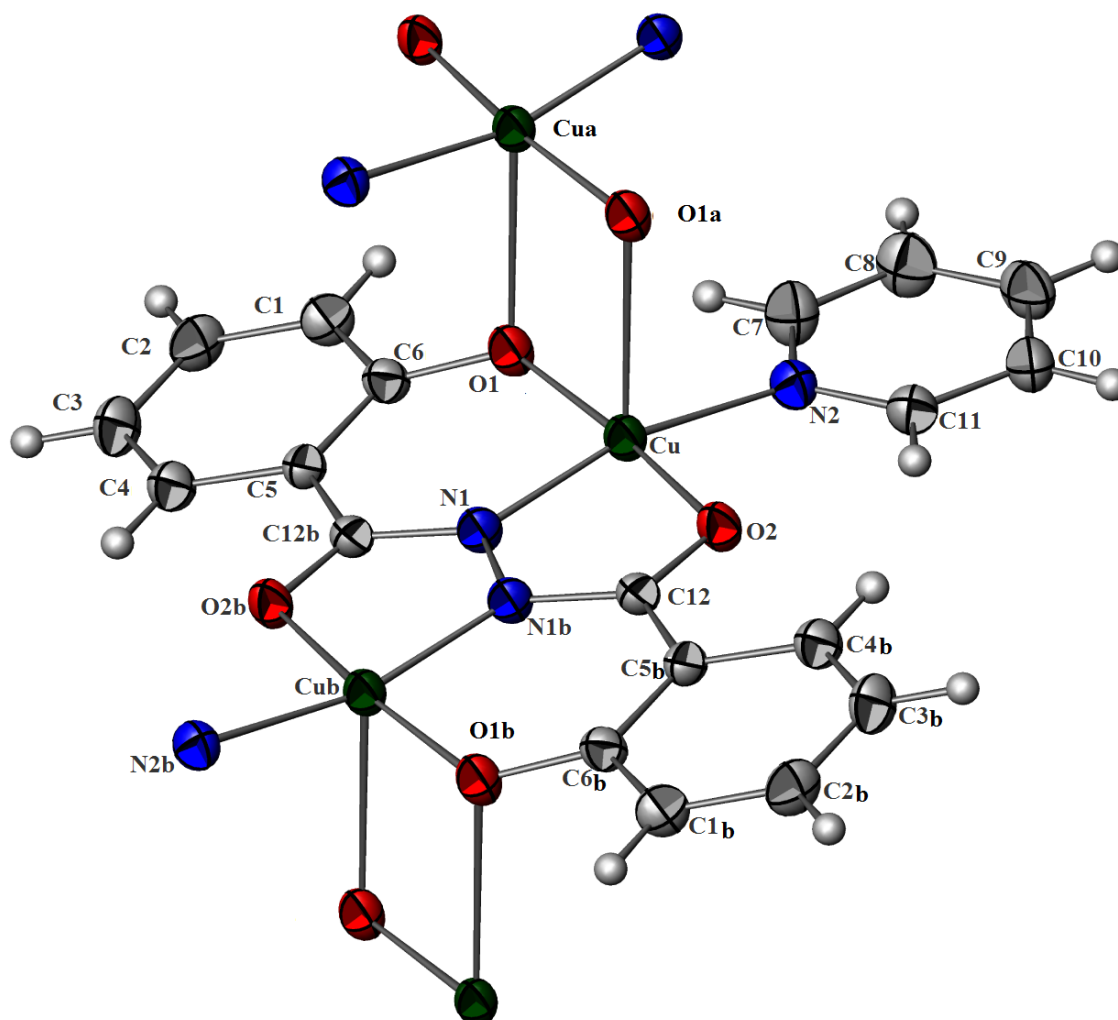
Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec SHELXL97. Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement de la structure sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1: Données Cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe $[\text{Cu}_2(\text{II})(\text{bsh})(\text{Py})_2]$.

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	$\text{CuC}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$
Masse moléculaire	265.7 g/mole
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace (N°)	$P2_1/c$ (14)
Paramètres de maille	$a = 6.5408(2) \text{ \AA}$ $b = 22.8282(10) \text{ \AA}$ $c = 7.1247(2) \text{ \AA}$ $\beta = 98.874(2)^\circ$
Volume	$1051.09(3) \text{ \AA}^3$
Z	4
d_c	1.68 g.cm^{-1}
Coefficient d'absorption	$2.077. \text{ mm}^{-1}$
F(000)	543.8
<i>Condition d'enregistrement</i>	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Réflexions mesurées	8416
Réflexions indépendantes	3028
réflexions $I > 2\sigma(I)$	2540
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	$1.8 - 30.0^\circ$
h ; k ; l	-9/9 ; -32/32 ; -7/9
<i>Affinement</i>	
$R_1(\text{all data}) ; wR_2(\text{all data})$	0.060 ; 0.125
$R_1(\text{obs data}) ; wR_2(\text{obs})$	0.048 ; 0.119
S (GooF); Min, max. resd. Dens. [e/A^3]	1.068 ; -0.751, 0.733
Réflexions ; Paramètres	3036 ; 156

II.3. Description de la structure:

La structure cristallographique montre que ce produit forme un polymère de coordination. La représentation ORTEP d'une partie de la molécule est montrée sur la figure 2.



Code de symétrie : $a=-x, -y, -z$.

Figure 2 : Représentation Ortep du $[Cu_2(II)(bsh)(Py)_2]_n$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique. Distances sélectionnées en (Å) et angles (deg): Cu-O1:1.9194(19); Cu-O2:1.9695(19); Cu-N1:1.890(2); Cu-N2:1.995(2); N1-C12b:1.322(3); O1-C6:1.323(3); N2-C7:1.346(4); N2-C11:1.347(4); O2-C12:1.289(3). O1-Cu-O2 :171.37(9) ; O1-Cu-N1 :91.25(9) ; O1-Cu-N2 :94.80(9) ; O2-Cu-N1 :81.49(8) ; O2-Cu-N2 :93.33(9) ; N1-Cu-N2 :165.67(9).

Ce complexe cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$ et les paramètres de maille $a= 6.5408(2) \text{ \AA}$; $b=22.8282(10) \text{ \AA}$; $c= 7.1247(2) \text{ \AA}$; $\beta= 98.874(2)$; $V= 1051.09(3) \text{ \AA}^3$. Chaque atome de Cu(II) est entouré par trois atomes d'oxygènes et deux atomes d'azotes formant une pyramide à base carrée $[\text{CuN}_2\text{O}_3]$. Le ligand N, N' disalicyloylhydrazine apporte trois atomes d'oxygènes (O1, O2, O1a) et un atome d'azote (N1) (le premier et le dernier appartenant aux deux groupements phénol, le second au groupement carbonyle, et l'azote du groupement hydrazine), une molécule de pyridine apporte un azote (N2) comme le montre la figure 2. Le complexe est centrosymétrique, avec un centre de symétrie situé au milieu de la liaison N-N du ligand N, N' disalicyloylhydrazine.

Dans la sphère de coordination du complexe, nous remarquons une légère différence dans les distances et angles présentés sur la figure 3.

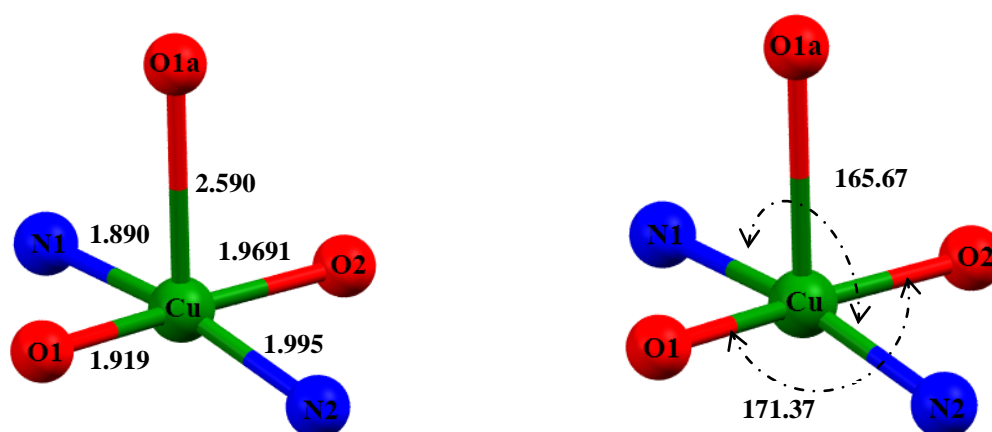


Figure 3. Sphère de coordination du complexe.

Les distances des positions équatoriales cuivre-azote sont comprises entre 1.890 \AA et 1.995 \AA et cuivre-oxygène sont comprises entre 1.919 \AA et 1.969 \AA ; une élongation de la position axiale avec une distance Cu-O de 2.590 \AA est observée, ces distances sont en accord avec celles trouvées en littérature.^[7] Nous constatons que le site pyramidal est légèrement déformé avec des angles de liaisons $[\text{N1-Cu1-N2}=165.67(9)$, $\text{O1-Cu1-O2}=171.37(9)]$ au lieu de 180° (*Figure 3*).

Le groupe d'espace $P2_1/c$ admet un axe 2_1 suivant l'axe $[010]$ á $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 3/4)$ et un plan de glissement du type «C» parallèle au plan (010) á $(0, 1/4, 0)$; $(0, 3/4, 0)$ et un centre d'inversion «i» á $(0, 0, 0)$; $(1/2, 0, 0)$; $(0, 1/2, 0)$; $(0, 0, 1/2)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(1/4, 1/4, 0)$; $(3/4, 1/4, 0)$; $(1/4, 1/4, 1/2)$; $(3/4, 1/4, 1/2)$; et $(1/2, 1/2, 1/2)$ en positions spéciales. La figure ci-dessous montre clairement le centre de symétrie au milieu de la liaison N-N (*Figure 4*).

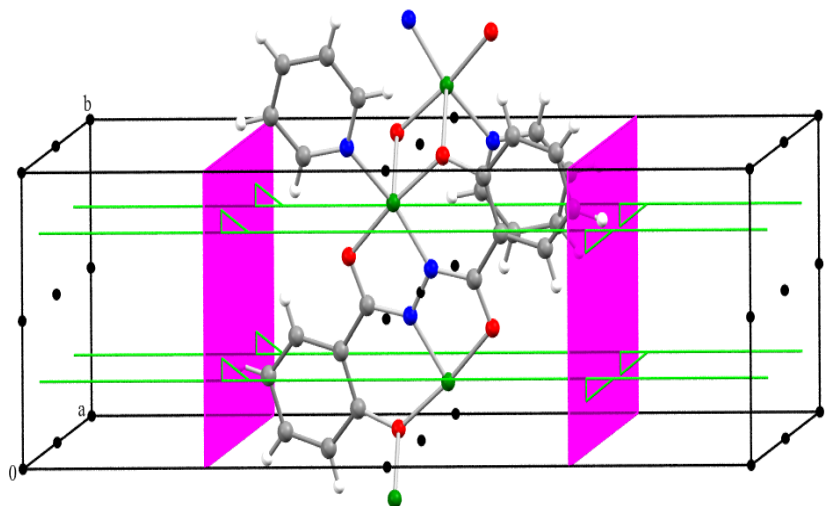


Figure 4 : Les éléments de symétrie dans la maille du complexe $[Cu_2(II)(bsh)(Py)_2]_n$.

Dans le plan (ab) , Chaque ion métallique Cu(II) est connecté à un autre ion Cu(II) par l'ion bsh^{4-} , formant un dimère de cuivre avec un pont Cu-N-N-Cu- avec des distances d_{Cu-Cu} de $4.535(3)$ Å (*Figure.5*). Ces dimères sont interconnectés via les atomes d'oxygène O1 et O1a des groupements phénoliques avec une distance d_{Cu-Cu} de $3,368(3)$ Å.

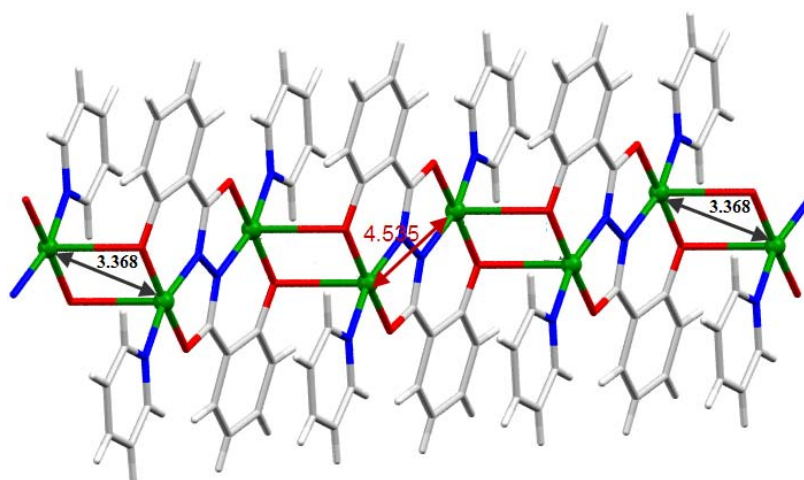


Figure 5: Représentation Mercury de l'enchaînement des dimères Cu-Cu.

III. Liaisons hydrogènes :

III.1. Les liaisons hydrogène observées dans le complexe

$[\text{Cu}_2(\text{II})(\text{bsh})(\text{Py})_2]_n$:

La cohésion dans le cristal est assurée par deux types d'interactions :

- ❖ Trois Liaisons hydrogène intermoléculaire de type C-H...O (présentés à l'aide du programme PLATON^[8]).
- ❖ Interaction de type π - π stacking.

Les liaisons hydrogène interamoléculaires et intramoléculaires sont observée entre l'hydrogène H4 et l'atome d'oxygène O2 du l'hydrazide: O2-H4...C4 [d(C4-O2):2.778(3)Å°] avec un angle [C4-H4-O:101°], entre l'hydrogène H11 du la pyridine et l'atome d'oxygène O2 du l'hydrazide: O2-H11...C11 [d(O2-C11):2.910(3)Å°] avec un angle [C11-H11-O2:121°]et un liaison hydrogène intermoléculaires entre l'hydrogène H7 du la pyridine et l' oxygène du groupement phénol O1:O1-H7...C7 [d(O1-C7):2.957(4)Å°] avec un angle [C7-H7-O1:118°] (*Figure 6*).

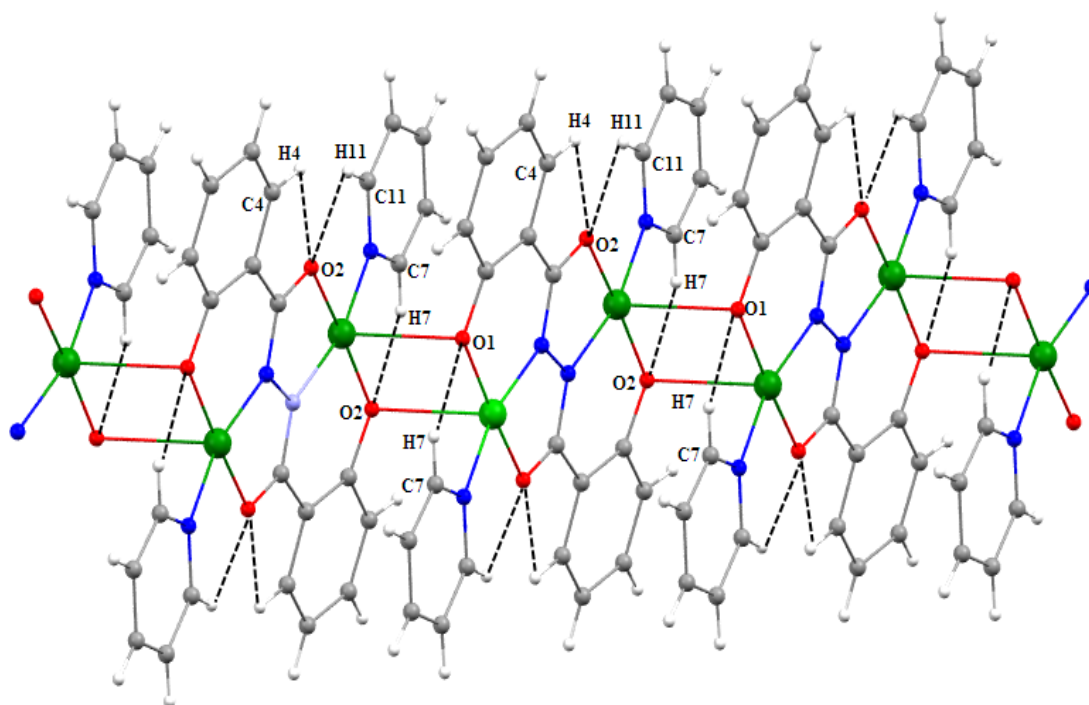


Figure 6. Les liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires dans la structure du complexe $[\text{Cu}_2(\text{II})(\text{bsh})(\text{Py})_2]_n$: (C4-H4...O2, C11-H11...O2 et C7-H7...O2).

L'interaction de type π - π stacking est observée entre l'hétérocycle de la pyridine et le cycle aromatique de la N, N' disalicyloylhydrazine d'une molécule adjacente avec des distances de 3.789 Å (*Figure 7*).

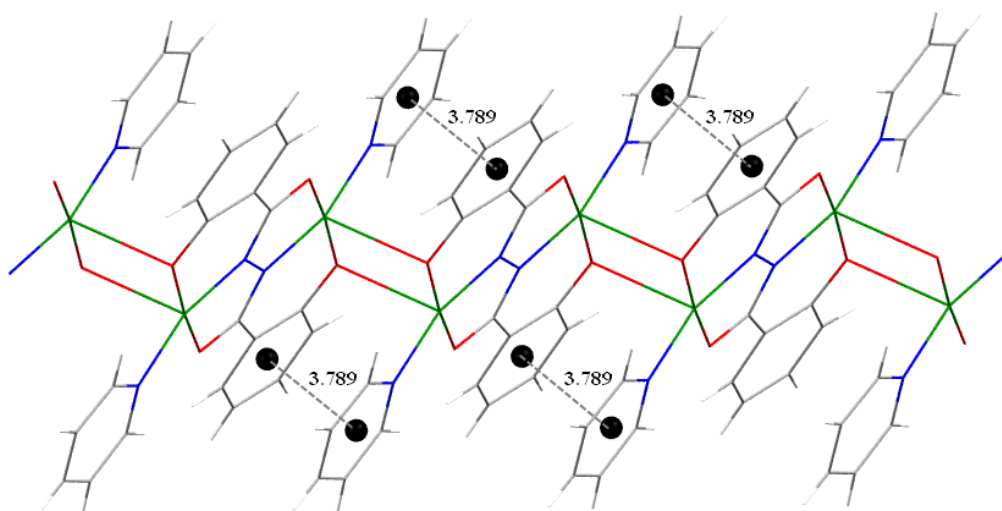


Figure 7. Interaction de type π - π stacking dans le complexe $[Cu_2(II)(bsh)(Py)_2]_n$.

La *Figure 8* présente l'enchaînement des pyramides CuO_3N_2 où ils sont connectés entre eux par les arêtes *via* les atomes d'oxygène (O1, O1a).

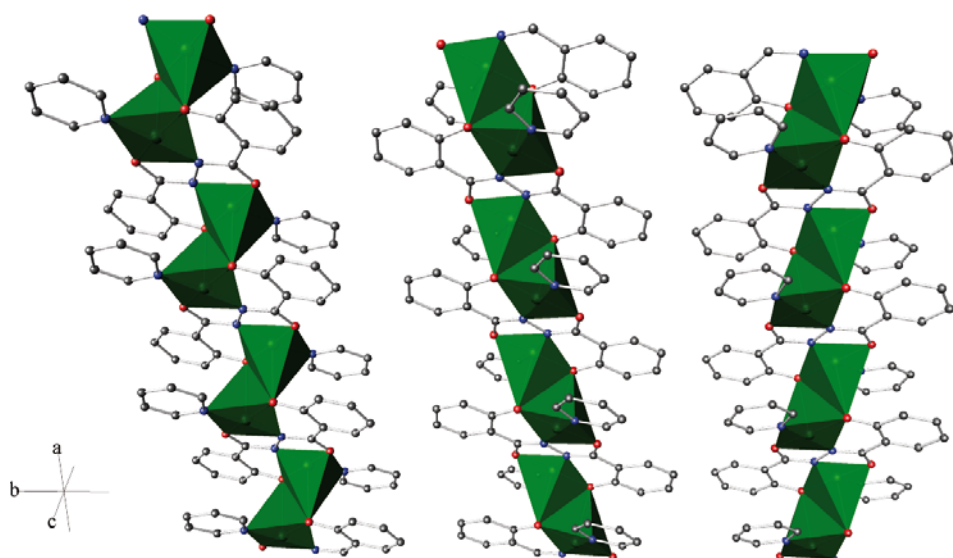


Figure 8: Représentation de l'enchaînement des pyramides CuN_3O_2 dans la structure $[Cu_2(II)(bsh)(Py)_2]_n$.

IV. Conclusion:

À partir d'une réaction classique entre l'acétate de cuivre(II) tétrahydraté et un ligand salicylhydrazide, nous avons obtenu le premier polymère de coordination à base du bis-hydrazide : N, N' Disalicyloylhydrazinenoté (H_4bsh).

La structure de ce complexe de formule $[Cu_2(II)(bsh)(Py)_2]_n$, étudiée par diffraction des rayons X sur monocristal, montre que ce composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique et que l'ion cuivre (II) a une géométrie pyramidale à base carrée légèrement déformée.

Chaque ion métallique Cu(II) est connecté à un autre ion Cu(II) par l'anion bsh^{4-} , formant un dimère de cuivre avec un pont Cu-N-N-Cu- avec des distances $d_{Cu-Cu} = 4.535(3) \text{ \AA}$. Ces dimères sont interconnectés via les atomes d'oxygène O1 et O1a des groupements phénoliques avec une distance d_{Cu-Cu} de $3,368(3) \text{ \AA}$.

L'édifice cristallin est principalement basé sur deux types d'interactions :

- ❖ Les Liaisons hydrogènes de type intermoléculaires et intramoléculaires du type (C4-H4 \cdots O2, C11-H11 \cdots O2, et C7-H7 \cdots O1).
- ❖ Interaction de type π - π stacking entre l'hétérocycle de la molécule de pyridine et le cycle aromatique du ligand N, N' disalicyloylhydrazine.

V. Référence:

- [1]. J. C. Bailar Jr., Preparative Inorganic Reactions, vol. 1. Interscience, New-York, (1964).
- [2]. M. Katharina. Fromm, Coord. Chem. Rev. 252, 856, (2007).
- [3]. R. Dobrawa, F. Würthner, & al., J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem, 43, 4981, (2005).
- [4]. C. Janiak, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 14, 2781, (2003).
- [5]. Kappa CCD Operation Manual, Nonius B.V., Delft, the Netherlands, (1997).
- [6]. G. M. Sheldrick, SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, (1997).
- [7]. L. Gasque, R. Morino-Espaza, & al, Acta Cryst, C54, 1848, (1998).
- [8]. A. L. Spek, J. Appl, Crystallogr. 36, 7, (2003).

Conclusions générales et perspectives

Dans ce mémoire, nous avons présenté un travail de chimie de synthèse et de cristallographie dans le cadre d'une thématique qui ambitionne la mise au point de complexes de coordination à propriétés biologiques. Pour y parvenir, nous avons utilisé comme ligand la salicylhydrazide connu par sa propriété tuberculostatique

Au cours de ce travail, nous avons obtenus un nouveau complexe mononucléaire à base de Mn(II) de formule $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{bshac})(\text{MeOH})_2(\text{Py})].\text{MeOH}$, en utilisant l'acétylacétonate de manganèse(II) comme sel de départ. Un deuxième composé sous forme de polymère de coordination à base de Cu(II) de formule $[\text{Cu}(\text{bsh})(\text{Py})_2]_n$ est obtenu en utilisant l'acétate de cuivre (II) comme sel de départ.

- ❖ Le premier composé $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{bshac})(\text{MeOH})_2\text{Py}].\text{MeOH}$, est obtenu par réaction du ligand salicylhydrazide avec l'acétylacétonate de manganèse(II) dans un mélange de solvants méthanol/pyridine. L'analyse structurale de ce composé a montré que c'est un complexe de coordination mononucléaire à base d'une nouvelle base de schiff tétradente : [l'acétylacétonate bis (salicylhydrazone)] (H_4bshac), coordonnée à un ion Mn(II). Ce composé cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace $C 2/c$ où l'ion métallique est dans un environnement bipyramidal pentagonal. La cohésion dans le cristal est assurée par différentes liaisons hydrogène intermoléculaires du type $\text{O}—\text{H}\dots\text{O}$.

Après la maîtrise de synthèse de ce complexe nous espérons pouvoir collaborer avec un laboratoire de biologie pour l'étude des propriétés biologiques que peut présenter ce composé.

Le grand succès que la chimie de coordination des hydrazones a connu, plus particulièrement dans le domaine de la biochimie et récemment dans le domaine du magnétisme moléculaire, nous encourage à continuer à travailler sur cet axe en développant des dérivés de (H_4bshac) présentant une chimie de coordination avec des propriétés intéressantes.

- ❖ Pour le deuxième composé, nous avons montré qu' à partir d'une réaction classique entre l'acétate de cuivre (II) tétrahydraté et un ligand salicylhydrazide, nous avons obtenus le premier polymère de coordination a base du bis-hydrazide : N, N' disalicyloylhydrazine noté (H₄bsh).

La structure de ce complexe de formule [Cu₂(bsh)(Py)₂]_n, étudiée par diffraction des rayons X, montre qu'il cristallise dans le groupe d'espace P2₁/c du système monoclinique et que l'ion cuivre (II) a une géométrie pyramidale à base carrée, légèrement déformée.

Les ions métalliques Cu(II) est combiné à un autre ion Cu(II) par l'ion bsh⁴⁻, formant des chaines de dimères linéaires de cuivre avec un pont Cu-N-N-Cu- le long de l'axe a. la distance la plus courte Cu-Cu est égale a 3.368Å.

L'édifice cristallin est principalement basé sur deux types d'interactions :

- ✓ Liaisons hydrogènes intermoléculaires et intramoléculaires du type (C-H...O, C-H...O et C-H...O).
- ✓ Interaction de type π-π stacking.

Après l'étude structurale de ce composé qui a montré qu'il y a deux chemins d'échanges entre les ions métalliques avec des distances Cu-Cu de 3,368Å et 4,535Å, nous espérons compléter ce travail avec une étude des propriétés magnétiques montrant les différents types d'interactions entre les centres métalliques.

Annexes

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination for:
{Mn(H₂bshac)(MeOH)₂(Py)}.MeOH**

Crystal Data

Formula	C ₂₆ H ₃₁ Mn N ₅ O ₆ , 2(C H ₄ O)		
Formula Weight	628.58		
Crystal System	Monoclinic		
Space group	C2/c	(No. 15)	
a, b, c [Angstrom]	16.4307(4)	17.4747(5)	13.4109(4)
alpha, beta, gamma [deg]	90	126.3720(10)	90
V [Ang**3]	3100.41(15)		
Z	4		
D(calc) [g/cm**3]	1.347		
Mu(MoKa) [/mm]	0.480		
F(000)	1324		
Crystal Size [mm]	0.00 x 0.00 x 0.00		

Data Collection

Temperature (K)	293		
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073	
Theta Min-Max [Deg]	2.3, 26.4		
Dataset	-20: 20 ; -21: 20 ; -16: 13		
Tot., Uniq. Data, R(int)	9178,	3164,	0.048
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	2630		

Refinement

Nref, Npar	3164, 224		
R, wR2, S	0.0441, 0.0901, 1.05		
w = 1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0520P)^2^+ 2.9922P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3			
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00		
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.26, 0.27		

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: {Mn(H₂bshac)(MeOH)₂(Py)}.MeOH

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
----	---	---	---	-----
Mn	1/2	0.13895(3)	3/4	0.0216(2)
O1	0.36767(12)	0.10621(10)	0.56295(16)	0.0299(6)
O2	0.40764(14)	0.13948(12)	0.81692(17)	0.0315(6)
O3	0.23371(12)	0.25946(10)	0.26706(15)	0.0284(6)
N1	0.35218(14)	0.22791(12)	0.49753(18)	0.0247(6)
N2	0.41949(14)	0.25293(11)	0.61865(18)	0.0227(6)
N3	1/2	0.00416(17)	3/4	0.0259(9)
C1	0.21265(18)	0.18512(15)	0.2471(2)	0.0258(8)
C2	0.14359(19)	0.15698(17)	0.1259(2)	0.0322(9)
C3	0.1231(2)	0.08012(17)	0.1032(3)	0.0383(9)
C4	0.1685(2)	0.02703(17)	0.1999(3)	0.0381(9)
C5	0.23466(19)	0.05321(15)	0.3190(2)	0.0311(8)
C6	0.25784(17)	0.13129(14)	0.3453(2)	0.0238(8)
C7	0.32979(17)	0.15322(14)	0.4766(2)	0.0233(8)
C8	0.43216(17)	0.32624(14)	0.6284(2)	0.0233(8)
C9	0.3795(2)	0.37950(17)	0.5193(3)	0.0315(9)
C10	1/2	0.3650(2)	3/4	0.0255(11)
C11	0.4334(2)	0.1132(2)	0.9319(3)	0.0477(11)
C12	0.58217(19)	-0.03569(16)	0.7839(2)	0.0309(8)
C13	0.5850(2)	-0.11430(17)	0.7840(3)	0.0387(10)
C14	1/2	-0.1544(2)	3/4	0.0417(16)
O4	0.1148(2)	0.17412(15)	0.7339(2)	0.0624(10)
C15	0.1458(4)	0.1559(3)	0.8538(4)	0.0711(19)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: {Mn(H₂bshac)(MeOH)₂(Py)}.MeOH

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang ²]
H1	0.11120	0.19110	0.05990	0.0390
H2	0.07810	0.06320	0.02200	0.0460
H3	0.15430	-0.02490	0.18390	0.0460
H4	0.26490	0.01830	0.38410	0.0370
H5	0.31410	0.25780	0.42470	0.0500
H6	0.305(2)	0.3734(16)	0.467(3)	0.043(8)
H7	0.400(2)	0.3689(16)	0.466(3)	0.037(8)
H8	0.394(2)	0.431(2)	0.547(3)	0.057(10)
H9	0.45690	0.39840	0.75800	0.0310
H10	0.54310	0.39840	0.74200	0.0310
H11	0.365(3)	0.171(2)	0.789(3)	0.062(12)
H12	0.37720	0.12090	0.93540	0.0720
H13	0.44940	0.05970	0.94070	0.0720
H14	0.49090	0.14110	0.99780	0.0720
H15	0.64030	-0.00890	0.80870	0.0370
H16	0.64330	-0.13990	0.80670	0.0460
H17	1/2	-0.20760	3/4	0.0500
H18	0.175(4)	0.193(3)	0.742(5)	0.15(2)
H19	0.191(4)	0.196(3)	0.916(5)	0.15(2)
H20	0.196(4)	0.120(3)	0.896(5)	0.113(19)
H21	0.080(4)	0.135(3)	0.838(5)	0.14(2)

Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters for: {Mn(H₂bshac)(MeOH)₂(Py)}.MeOH

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Mn	0.0198(3)	0.0203(3)	0.0200(3)	0	0.0093(2)	0
O1	0.0285(10)	0.0229(10)	0.0243(9)	0.0032(8)	0.0080(8)	-0.0016(8)
O2	0.0343(11)	0.0306(11)	0.0341(10)	0.0093(9)	0.0227(9)	0.0091(9)
O3	0.0291(9)	0.0286(11)	0.0253(9)	0.0042(8)	0.0150(8)	0.0028(8)
N1	0.0259(11)	0.0220(11)	0.0181(10)	0.0010(9)	0.0087(9)	0.0010(9)
N2	0.0215(10)	0.0235(12)	0.0208(10)	-0.0010(9)	0.0113(9)	-0.0013(9)
N3	0.0217(15)	0.0234(16)	0.0274(16)	0	0.0118(13)	0
C1	0.0238(13)	0.0298(15)	0.0276(14)	-0.0012(12)	0.0174(11)	0.0031(11)
C2	0.0307(14)	0.0418(18)	0.0216(13)	0.0006(12)	0.0141(11)	0.0051(12)
C3	0.0335(15)	0.0470(19)	0.0270(15)	-0.0137(14)	0.0139(12)	0.0008(13)
C4	0.0405(16)	0.0303(16)	0.0371(16)	-0.0106(13)	0.0196(14)	0.0025(13)
C5	0.0312(14)	0.0247(15)	0.0310(14)	-0.0028(12)	0.0150(12)	0.0041(11)
C6	0.0213(12)	0.0255(14)	0.0237(13)	-0.0020(11)	0.0129(10)	0.0028(10)
C7	0.0186(12)	0.0239(14)	0.0262(13)	-0.0002(11)	0.0127(10)	0.0023(10)
C8	0.0234(13)	0.0227(14)	0.0254(13)	0.0015(10)	0.0154(11)	0.0014(10)
C9	0.0367(17)	0.0248(16)	0.0291(15)	0.0036(12)	0.0174(13)	0.0004(12)
C10	0.0300(19)	0.0198(18)	0.0309(19)	0	0.0203(16)	0
C11	0.0443(18)	0.061(2)	0.0459(18)	0.0223(16)	0.0311(15)	0.0107(15)
C12	0.0259(14)	0.0306(15)	0.0347(15)	-0.0014(12)	0.0171(12)	-0.0004(11)
C13	0.0414(17)	0.0305(16)	0.0471(18)	0.0003(13)	0.0278(15)	0.0101(13)
C14	0.059(3)	0.021(2)	0.050(3)	0	0.035(2)	0
O4	0.0688(16)	0.0767(19)	0.0605(16)	-0.0026(14)	0.0486(14)	-0.0129(14)
C15	0.081(3)	0.086(4)	0.068(3)	0.023(3)	0.056(3)	0.019(3)

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) for: {Mn(H₂bshac)(MeOH)₂(Py)}.MeOH

Mn	-O1	2.2087(18)	C5	-C6	1.404(4)
Mn	-O2	2.173(3)	C6	-C7	1.475(3)
Mn	-N2	2.461(2)	C8	-C10	1.485(3)
Mn	-N3	2.355(3)	C8	-C9	1.501(4)
Mn	-O1_a	2.2087(18)	C12	-C13	1.374(4)
Mn	-O2_a	2.173(3)	C13	-C14	1.376(4)
Mn	-N2_a	2.461(2)	C2	-H1	0.9300

O1	-C7	1.244(3)	C3	-H2	0.9300
O2	-C11	1.412(4)	C4	-H3	0.9300
O3	-C1	1.330(3)	C5	-H4	0.9300
O2	-H11	0.79(4)	C9	-H6	0.99(4)
O4	-C15	1.405(5)	C9	-H7	0.97(4)
O4	-H18	0.99(8)	C9	-H8	0.95(4)
N1	-N2	1.386(3)	C10	-H9	0.9700
N1	-C7	1.340(3)	C10	-H10	0.9700
N2	-C8	1.292(3)	C11	-H13	0.9600
N3	-C12	1.337(4)	C11	-H14	0.9600
N3	-C12_a	1.337(4)	C11	-H12	0.9600
N1	-H5	0.9500	C12	-H15	0.9300
C1	-C6	1.418(3)	C13	-H16	0.9300
C1	-C2	1.409(3)	C14	-H17	0.9300
C2	-C3	1.374(4)	C15	-H19	1.00(6)
C3	-C4	1.397(4)	C15	-H20	0.92(6)
C4	-C5	1.372(4)	C15	-H21	1.04(7)

Table S6 - Bond Angles (Degrees) for: {Mn(H₂bshac)(MeOH)₂(Py)}.MeOH

O1	-Mn	-O2	90.69(8)	N1	-N2	-C8	113.58(19)
O1	-Mn	-N2	69.36(7)	Mn	-N2	-N1	107.46(13)
O1	-Mn	-N3	74.99(5)	Mn	-N3	-C12	121.40(17)
O1	-Mn	-O1_a	149.98(7)	C12	-N3	-C12_a	117.2(3)
O1	-Mn	-O2_a	89.44(8)	Mn	-N3	-C12_a	121.40(17)
O1	-Mn	-N2_a	140.52(7)	C7	-N1	-H5	113.00
O2	-Mn	-N2	94.68(8)	N2	-N1	-H5	128.00
O2	-Mn	-N3	90.24(6)	O3	-C1	-C2	120.6(2)
O1_a	-Mn	-O2	89.44(8)	C2	-C1	-C6	117.4(2)
O2	-Mn	-O2_a	179.51(8)	O3	-C1	-C6	122.0(2)
O2	-Mn	-N2_a	84.93(8)	C1	-C2	-C3	121.4(2)
N2	-Mn	-N3	144.03(5)	C2	-C3	-C4	121.2(3)
O1_a	-Mn	-N2	140.52(7)	C3	-C4	-C5	118.5(3)
O2_a	-Mn	-N2	84.93(8)	C4	-C5	-C6	121.7(2)
N2	-Mn	-N2_a	71.94(7)	C1	-C6	-C5	119.8(2)
O1_a	-Mn	-N3	74.99(5)	C5	-C6	-C7	117.3(2)
O2_a	-Mn	-N3	90.24(6)	C1	-C6	-C7	123.0(2)
N2_a	-Mn	-N3	144.03(5)	O1	-C7	-C6	123.0(2)
O1_a	-Mn	-O2_a	90.69(8)	N1	-C7	-C6	115.4(2)
O1_a	-Mn	-N2_a	69.36(7)	O1	-C7	-N1	121.6(2)
O2_a	-Mn	-N2_a	94.68(8)	N2	-C8	-C10	122.3(2)
Mn	-O1	-C7	119.88(16)	C9	-C8	-C10	114.3(2)
Mn	-O2	-C11	128.3(2)	N2	-C8	-C9	123.4(2)
C11	-O2	-H11	111(3)	C8	-C10	-C8_a	125.7(3)
Mn	-O2	-H11	117(4)	N3	-C12	-C13	123.2(3)
C15	-O4	-H18	107(3)	C12	-C13	-C14	118.8(3)
N2	-N1	-C7	118.80(19)	C13	-C14	-C13_a	118.8(3)
Mn	-N2	-C8	138.08(16)	C3	-C2	-H1	119.00

Table S6 - Bond Angles (Degrees) (continued) for: {Mn(H₂bshac)(MeOH)₂(Py)}.MeOH

C1	-C2	-H1	119.00	O2	-C11	-H12	109.00
C4	-C3	-H2	119.00	O2	-C11	-H13	110.00
C2	-C3	-H2	119.00	H12	-C11	-H13	109.00
C3	-C4	-H3	121.00	H12	-C11	-H14	109.00
C5	-C4	-H3	121.00	O2	-C11	-H14	110.00
C6	-C5	-H4	119.00	H13	-C11	-H14	109.00
C4	-C5	-H4	119.00	C13	-C12	-H15	118.00
C8	-C9	-H6	112.3(19)	N3	-C12	-H15	118.00
C8	-C9	-H8	110(2)	C12	-C13	-H16	121.00
H6	-C9	-H7	106(3)	C14	-C13	-H16	121.00
H6	-C9	-H8	107(3)	C13	-C14	-H17	121.00
H7	-C9	-H8	111(3)	C13_a	-C14	-H17	121.00
C8	-C9	-H7	110.4(19)	O4	-C15	-H19	112(3)
C8	-C10	-H9	106.00	O4	-C15	-H20	116(4)
C8	-C10	-H10	106.00	O4	-C15	-H21	103(3)
C8_a	-C10	-H9	106.00	H19	-C15	-H20	91(5)

C8_a	-C10	-H10	106.00	H19	-C15	-H21	126(5)
H9	-C10	-H10	106.00	H20	-C15	-H21	109(5)

Table S7 - Torsion Angles (Degrees) for: {Mn(H₂bshac)(MeOH)₂(Py)}.MeOH

O2	-Mn	-O1	-C7	109.5(2)
N2	-Mn	-O1	-C7	14.7(2)
N3	-Mn	-O1	-C7	-160.5(2)
O1_a	-Mn	-O1	-C7	-160.5(2)
O2_a	-Mn	-O1	-C7	-70.1(2)
N2_a	-Mn	-O1	-C7	26.6(3)
O1	-Mn	-O2	-C11	140.3(2)
N2	-Mn	-O2	-C11	-150.3(2)
N3	-Mn	-O2	-C11	65.3(2)
O1_a	-Mn	-O2	-C11	-9.7(2)
N2_a	-Mn	-O2	-C11	-79.0(2)
O1	-Mn	-N2	-N1	-12.77(18)
O1	-Mn	-N2	-C8	179.3(3)
O2	-Mn	-N2	-N1	-101.74(19)
O2	-Mn	-N2	-C8	90.3(3)
N3	-Mn	-N2	-N1	-4.9(3)
N3	-Mn	-N2	-C8	-172.8(3)
O1_a	-Mn	-N2	-N1	163.44(16)
O1_a	-Mn	-N2	-C8	-4.5(4)
O2_a	-Mn	-N2	-N1	78.55(19)
O2_a	-Mn	-N2	-C8	-89.4(3)
N2_a	-Mn	-N2	-N1	175.2(2)
N2_a	-Mn	-N2	-C8	7.2(3)
O1	-Mn	-N3	-C12	127.49(13)
O1	-Mn	-N3	-C12_a	-52.51(13)
O2	-Mn	-N3	-C12	-141.87(13)
O2	-Mn	-N3	-C12_a	38.14(13)
N2	-Mn	-N3	-C12	119.81(16)

Table S7 - Torsion Angles (Degrees) (continued) for: {Mn(H₂bshac)(MeOH)₂(Py)}.MeOH

N2	-Mn	-N3	-C12_a	-60.19(16)
O1_a	-Mn	-N3	-C12	-52.51(13)
O2_a	-Mn	-N3	-C12	38.14(13)
N2_a	-Mn	-N3	-C12	-60.19(16)
Mn	-O1	-C7	-N1	-14.6(4)
Mn	-O1	-C7	-C6	165.5(2)
C7	-N1	-N2	-Mn	11.6(3)
C7	-N1	-N2	-C8	-177.1(3)
N2	-N1	-C7	-O1	0.2(5)
N2	-N1	-C7	-C6	-179.8(3)
Mn	-N2	-C8	-C9	167.3(3)
Mn	-N2	-C8	-C10	-13.4(5)
N1	-N2	-C8	-C9	-0.2(5)
N1	-N2	-C8	-C10	179.2(2)
Mn	-N3	-C12	-C13	-179.3(2)
C12_a	-N3	-C12	-C13	0.7(3)
O3	-C1	-C2	-C3	178.1(3)
C6	-C1	-C2	-C3	-2.0(5)
O3	-C1	-C6	-C5	-178.6(3)
O3	-C1	-C6	-C7	1.2(5)
C2	-C1	-C6	-C5	1.5(5)
C2	-C1	-C6	-C7	-178.8(3)
C1	-C2	-C3	-C4	1.4(6)
C2	-C3	-C4	-C5	-0.1(6)
C3	-C4	-C5	-C6	-0.4(6)
C4	-C5	-C6	-C1	-0.3(5)
C4	-C5	-C6	-C7	179.9(3)
C1	-C6	-C7	-O1	178.3(3)

Table S7 - Torsion Angles (Degrees) (continued) for:
{Mn(H₂bshac)(MeOH)₂(Py)}.MeOH

C1	-C6	-C7	-N1	-1.7(5)
C5	-C6	-C7	-O1	-1.9(5)
C5	-C6	-C7	-N1	178.1(3)
N2	-C8	-C10	-C8_a	6.2(4)
C9	-C8	-C10	-C8_a	-174.4(2)
N3	-C12	-C13	-C14	-1.3(4)
C12	-C13	-C14	-C13_a	0.6(4)
O1	.O2	3.117(3)	O4	.H17

Table S8 - Contact Distances (Angstrom) for: {Mn(H₂bshac)(MeOH)₂(Py)}.MeOH

		<u> </u> O		2.8900	
O1	.N1	2.257(3)	N1	.O3	2.552(3)
O1	.N2	2.665(3)	N1	.O1	2.257(3)
O1	.N3	2.781(3)	N2	.O1	2.665(3)
O1	.C12_a	3.006(3)	N2	.C7	2.347(3)
O1	.O2_a	3.084(3)	N2	.O2_a	3.136(3)
O1	.C11_a	3.230(5)	N2	.N2_a	2.891(3)
O2	.N3	3.212(3)	N2	.C8_a	3.047(3)
O2	.O3_b	2.584(3)	N3	.O2	3.212(3)
O2	.O1_a	3.084(3)	N3	.O1_a	2.781(3)
O2	.O1	3.117(3)	N3	.O2_a	3.212(3)
O2	.C12_a	3.390(4)	N3	.O1	2.781(3)
O2	.N2_a	3.136(3)	N1	.H7	2.70(3)
O3	.N1	2.552(3)	N1	.H6	2.62(3)
O3	.O4_c	2.753(4)	C2	.C8_e	3.506(5)
O3	.O2_b	2.584(3)	C3	.C9_e	3.527(6)
O3	.C11_b	3.305(4)	C6	.C8_b	3.425(4)
O4	.O3_b	2.753(4)	C7	.C9_b	3.518(5)
O1	.H15_a	2.7000	C7	.C11_a	3.387(5)
O1	.H4	2.4800	C8	.C2_f	3.506(5)
O1	.H6_b	2.64(4)	C8	.C6_b	3.425(4)
O3	.H11_b	1.80(4)	C9	.C3_f	3.527(6)
O3	.H18_c	1.78(7)	C9	.C7_b	3.518(5)
O3	.H5	1.7000	C11	.O3_b	3.305(4)
O4	.H17_p	2.8900	C11	.C7_a	3.387(5)
O4	.H7_b	2.65(3)	C1	.H16_d	2.9600
O4	.H21_m	2.83(7)	C1	.H5	2.3100
O4	.H3_n	2.8600	C1	.H11_b	2.73

Table S8 - Contact Distances(Angstrom) (continued) for:
{Mn(H₂bshac)(MeOH)₂(Py)}.MeOH

C1	.H18_c	2.77(6)	H5	.H18_c	2.5000
C2	.H16_d	3.0700	H6	.O1_b	2.64(4)
C2	.H10_e	3.0200	H6	.C7_b	2.77(4)
C2	.H9_b	3.0200	H6	.H5	2.1300
C3	.H10_e	2.8700	H6	.N1	2.62(3)
C3	.H9_b	2.8700	H7	.H3_g	2.4800
C4	.H10_e	2.7600	H7	.N1	2.70(3)
C4	.H9_b	2.7600	H7	.H5	2.2700
C5	.H10_e	2.8000	H7	.O4_c	2.65(3)
C5	.H9_b	2.8000	H7	.H18_c	2.53(6)
C6	.H9_b	2.9700	H8	.H9	2.4400
C6	.H10_e	2.9700	H8	.H10	2.3600
C7	.H6_b	2.77(4)	H8	.H10	2.3600
C7	.H14_a	2.7600	H8	.H9	2.4400
C9	.H3_g	2.9500	H9	.H8	2.4400
C9	.H5	2.3800	H9	.C3_b	2.8700
C15	.H21_m	3.03(7)	H9	.C4_b	2.7600
C15	.H17_p	3.0700	H9	.C5_b	2.8000
C15	.H17_o	3.0700	H9	.C6_b	2.9700
H3	.C9_i	2.9500	H9	.H8_a	2.3600
H3	.O4_h	2.8600	H9	.C2_b	3.0200
H3	.H7_i	2.4800	H10	.C2_f	3.0200

H4	.O1	2.4800	H10	.H8	2.3600
H5	.O3	1.7000	H10	.H8_a	2.4400
H5	.C1	2.3100	H10	.C4_f	2.7600
H5	.H6	2.1300	H10	.C5_f	2.8000
H5	.H7	2.2700	H10	.C6_f	2.9700
H5	.C9	2.3800	H10	.C3_f	2.8700

Table S9 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg)
for: {Mn(H₂bshac)(MeOH)₂(Py)}.MeOH

N1	-- H5	.. O3	0.9500	1.7000	2.552(3)	147.00	.
O2	-- H11	.. O3	0.79(4)	1.80(4)	2.584(3)	176(5)	7_556
O4	-- H18	.. O3	0.99(8)	1.78(7)	2.753(4)	168(5)	7_556
C5	-- H4	.. O1	0.9300	2.4800	2.803(3)	100.00	.

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	= [2656.00]	= 1-x, y, 3/2-z
b	= [7556.00]	= 1/2-x, 1/2-y, 1-z
d	= [3656.00]	= 1-x, -y, 1-z
e	= [8454.00]	= -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z
f	= [8555.00]	= 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z
g	= [6555.00]	= 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z
h	= [4554.00]	= x, -y, -1/2+z
i	= [6545.00]	= 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z
j	= [3657.00]	= 1-x, -y, 2-z
k	= [5545.00]	= 1/2+x, -1/2+y, z
l	= [6546.00]	= 1/2-x, -1/2+y, 3/2-z
m	= [2556.00]	= -x, y, 3/2-z
n	= [4555.00]	= x, -y, 1/2+z

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination for:
{Cu₂(II)(bsh)(Py)₂}_n**

Crystal Data

Formula	C12 H9 Cu N2 O2	
Formula Weight		276.76
Crystal System		Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	(No. 14)
a, b, c [Angstrom]	6.5408(2) 22.8282(10)	7.1247(2)
alpha, beta, gamma [deg]	90 98.874(2)	90
V [Ang**3]		1051.09(6)
Z		4
D(calc) [g/cm**3]		1.749
Mu(MoKa) [/mm]		2.066
F(000)		560
Crystal Size [mm]	0.20 x 0.13 x	0.10

Data Collection

Temperature (K)		293
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073
Theta Min-Max [Deg]		1.8, 30.0
Dataset	-9: 9 ; -32: 32 ; -7: 9	
Tot., Uniq. Data, R(int)	8416, 3028,	0.000
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]		2540

Refinement

Nref, Npar		3036, 156
R, wR2, S	0.0481, 0.1256,	1.06
w = 1/[s ² (Fo ²)+(0.0662P) ² +0.3912P]	where P=(Fo ² +2Fc ²)/3	
Max. and Av. Shift/Error		0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]		-0.78, 0.73

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: {Cu₂(II)(bsh)(Py)₂}_n

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
----	---	---	---	-----
Cu	0.17375(4)	0.02453(1)	0.36701(5)	0.0213(1)
O1	0.0118(3)	-0.04596(8)	0.3444(3)	0.0239(5)
O2	0.3643(3)	0.09121(8)	0.4239(3)	0.0243(5)
N1	0.4149(3)	-0.01769(9)	0.4661(3)	0.0210(6)
N2	-0.0417(3)	0.07287(10)	0.2090(3)	0.0240(6)
C1	-0.0592(4)	-0.14589(12)	0.3044(4)	0.0252(7)
C2	-0.0005(4)	-0.20400(12)	0.3181(4)	0.0269(8)
C3	0.2022(5)	-0.21991(12)	0.3900(4)	0.0287(8)
C4	0.3440(4)	-0.17625(11)	0.4464(4)	0.0244(7)
C5	0.2914(4)	-0.11658(10)	0.4327(3)	0.0193(6)
C6	0.0838(4)	-0.10015(11)	0.3599(4)	0.0208(7)
C7	-0.2235(5)	0.04952(14)	0.1292(4)	0.0311(8)
C8	-0.3823(5)	0.08335(14)	0.0365(5)	0.0345(9)
C9	-0.3560(5)	0.14295(14)	0.0220(4)	0.0320(8)
C10	-0.1691(4)	0.16707(13)	0.1009(4)	0.0297(8)
C11	-0.0164(4)	0.13114(12)	0.1934(4)	0.0273(8)
C12	0.5443(4)	0.07395(11)	0.5044(4)	0.0198(6)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: {Cu₂(II)(bsh)(Py)₂}_n

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang ²]
H1	-0.19590	-0.13650	0.25750	0.0300
H2	-0.09760	-0.23300	0.27870	0.0320
H3	0.24100	-0.25910	0.39980	0.0340
H4	0.47920	-0.18670	0.49520	0.0290
H7	-0.24250	0.00930	0.13680	0.0370
H8	-0.50670	0.06600	-0.01590	0.0410
H9	-0.46190	0.16640	-0.03970	0.0380
H10	-0.14630	0.20710	0.09190	0.0360
H11	0.10880	0.14780	0.24710	0.0330

Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters for: {Cu₂(II)(bsh)(Py)₂}_n

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Cu	0.0164(2)	0.0163(2)	0.0308(2)	0.0017(1)	0.0027(1)	-0.0004(1)
O1	0.0167(8)	0.0160(8)	0.0382(10)	-0.0008(8)	0.0014(7)	-0.0015(7)
O2	0.0168(8)	0.0176(8)	0.0383(10)	0.0026(8)	0.0033(8)	0.0002(6)
N1	0.0157(9)	0.0158(9)	0.0313(11)	-0.0003(8)	0.0030(8)	-0.0029(7)
N2	0.0216(10)	0.0236(10)	0.0265(11)	0.0033(9)	0.0028(9)	0.0025(9)
C1	0.0215(12)	0.0228(12)	0.0304(13)	-0.0031(10)	0.0016(10)	-0.0038(10)
C2	0.0279(13)	0.0199(12)	0.0324(14)	-0.0039(10)	0.0029(11)	-0.0092(10)
C3	0.0347(14)	0.0150(11)	0.0366(15)	-0.0008(10)	0.0063(12)	-0.0020(10)
C4	0.0239(12)	0.0188(11)	0.0312(13)	-0.0006(10)	0.0061(10)	-0.0007(9)
C5	0.0200(11)	0.0157(10)	0.0229(11)	-0.0002(9)	0.0051(9)	-0.0007(9)
C6	0.0198(11)	0.0182(11)	0.0251(12)	-0.0018(9)	0.0054(9)	-0.0006(9)
C7	0.0311(14)	0.0259(13)	0.0337(15)	0.0001(12)	-0.0028(11)	-0.0015(11)
C8	0.0277(14)	0.0374(16)	0.0353(15)	0.0023(13)	-0.0053(12)	-0.0004(12)
C9	0.0280(14)	0.0371(15)	0.0297(14)	0.0055(12)	0.0008(12)	0.0090(12)
C10	0.0325(15)	0.0249(14)	0.0326(14)	0.0059(11)	0.0079(12)	0.0060(11)
C11	0.0235(13)	0.0249(13)	0.0341(14)	0.0038(11)	0.0065(11)	0.0010(10)
C12	0.0179(11)	0.0173(11)	0.0252(11)	0.0003(10)	0.0062(9)	0.0004(9)

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) for: {Cu₂(II)(bsh)(Py)₂}_n

Cu	-O1	1.9196(19)	C5	-C6	1.427(4)
Cu	-O2	1.9695(19)	C5	-C12_b	1.468(4)
Cu	-N1	1.890(2)	C7	-C8	1.378(5)
Cu	-N2	1.995(2)	C8	-C9	1.377(5)
Cu	-O1_a	2.590(2)	C9	-C10	1.379(4)
O1	-C6	1.322(3)	C10	-C11	1.379(4)
O2	-C12	1.289(3)	C1	-H1	0.9300
N1	-N1_b	1.400(3)	C2	-H2	0.9300
N1	-C12_b	1.322(3)	C3	-H3	0.9300
N2	-C7	1.346(4)	C4	-H4	0.9300
N2	-C11	1.347(4)	C7	-H7	0.9300
C1	-C2	1.380(4)	C8	-H8	0.9300
C1	-C6	1.417(4)	C9	-H9	0.9300
C2	-C3	1.394(4)	C10	-H10	0.9300
C3	-C4	1.378(4)	C11	-H11	0.9300
C4	-C5	1.405(3)			

Table S6 - Bond Angles (Degrees) for: {Cu₂(II)(bsh)(Py)₂}_n

O1	-Cu	-O2	171.37(9)	O1	-C6	-C5	125.7(2)
O1	-Cu	-N1	91.25(9)	C1	-C6	-C5	117.3(2)
O1	-Cu	-N2	94.80(9)	N2	-C7	-C8	122.1(3)
O1	-Cu	-O1_a	84.54(7)	C7	-C8	-C9	119.7(3)
O2	-Cu	-N1	81.49(8)	C8	-C9	-C10	118.5(3)

O2	-Cu	-N2	93.33(9)	C9	-C10	-C11	119.2(3)
O1_a	-Cu	-O2	92.85(7)	N2	-C11	-C10	122.5(2)
N1	-Cu	-N2	165.67(9)	O2	-C12	-N1_b	121.1(2)
O1_a	-Cu	-N1	105.43(8)	O2	-C12	-C5_b	120.6(2)
O1_a	-Cu	-N2	88.10(7)	N1_b	-C12	-C5_b	118.4(2)
Cu	-O1	-C6	126.33(17)	C2	-C1	-H1	119.00
Cu	-O1	-Cu_a	95.46(8)	C6	-C1	-H1	119.00
Cu_a	-O1	-C6	108.35(16)	C1	-C2	-H2	120.00
Cu	-O2	-C12	111.15(16)	C3	-C2	-H2	119.00
Cu	-N1	-N1_b	114.09(15)	C2	-C3	-H3	121.00
Cu	-N1	-C12_b	133.73(18)	C4	-C3	-H3	121.00
N1_b	-N1	-C12_b	112.1(2)	C3	-C4	-H4	119.00
Cu	-N2	-C7	121.3(2)	C5	-C4	-H4	119.00
Cu	-N2	-C11	120.50(17)	N2	-C7	-H7	119.00
C7	-N2	-C11	117.9(2)	C8	-C7	-H7	119.00
C2	-C1	-C6	121.6(2)	C7	-C8	-H8	120.00
C1	-C2	-C3	121.0(3)	C9	-C8	-H8	120.00
C2	-C3	-C4	118.6(3)	C8	-C9	-H9	121.00
C3	-C4	-C5	122.3(3)	C10	-C9	-H9	121.00
C4	-C5	-C6	119.3(2)	C9	-C10	-H10	120.00
C4	-C5	-C12_b	117.5(2)	C11	-C10	-H10	120.00
C6	-C5	-C12_b	123.2(2)	N2	-C11	-H11	119.00
O1	-C6	-C1	117.1(2)	C10	-C11	-H11	119.00

Table S7 - Torsion Angles (Degrees) for: {Cu₂(II)(bsh)(Py)₂}_n

N1	-Cu	-O1	-C6	-12.2(2)
N1	-Cu	-O1	-Cu_a	105.38(8)
N2	-Cu	-O1	-C6	154.8(2)
N2	-Cu	-O1	-Cu_a	-87.62(8)
O1_a	-Cu	-O1	-C6	-117.6(2)
O1_a	-Cu	-O1	-Cu_a	0.00(7)
N1	-Cu	-O2	-C12	-3.15(19)
N2	-Cu	-O2	-C12	-169.71(19)
O1_a	-Cu	-O2	-C12	102.03(19)
O1	-Cu	-N1	-N1_b	-171.66(17)
O1	-Cu	-N1	-C12_b	3.8(3)
O2	-Cu	-N1	-N1_b	3.65(16)
O2	-Cu	-N1	-C12_b	179.1(3)
O1_a	-Cu	-N1	-N1_b	-86.98(16)
O1_a	-Cu	-N1	-C12_b	88.5(3)
O1	-Cu	-N2	-C7	-1.3(2)
O1	-Cu	-N2	-C11	172.7(2)
O2	-Cu	-N2	-C7	-178.4(2)
O2	-Cu	-N2	-C11	-4.5(2)
O1_a	-Cu	-N2	-C7	-85.7(2)
O1_a	-Cu	-N2	-C11	88.3(2)
O1	-Cu	-O1_a	-Cu_a	0.00(9)
O1	-Cu	-O1_a	-C6_a	-131.21(17)
O2	-Cu	-O1_a	-Cu_a	-171.75(9)
O2	-Cu	-O1_a	-C6_a	57.05(17)
N1	-Cu	-O1_a	-Cu_a	-89.79(9)
N1	-Cu	-O1_a	-C6_a	139.01(17)
N2	-Cu	-O1_a	-Cu_a	95.01(9)

**Table S7 - Torsion Angles (Degrees) (continued)
for: {Cu₂(II)(bsh)(Py)₂}_n**

N2	-Cu	-O1_a	-C6_a	-36.20(17)
Cu	-O1	-C6	-C1	-168.78(19)
Cu	-O1	-C6	-C5	13.1(4)
Cu_a	-O1	-C6	-C1	79.6(3)
Cu_a	-O1	-C6	-C5	-98.5(3)
Cu	-O2	-C12	-N1_b	2.1(3)
Cu	-O2	-C12	-C5_b	-177.26(19)
Cu	-N1	-N1_b	-C12	-3.6(3)
Cu	-N1	-N1_b	-Cu_b	-179.98(12)

C12_b	-N1	-N1_b	-C12	180.0(2)
Cu	-N1	-C12_b	-C5	4.3(4)
Cu	-N1	-C12_b	-O2_b	-176.34(19)
N1_b	-N1	-C12_b	-C5	179.8(2)
Cu	-N2	-C7	-C8	173.1(2)
C11	-N2	-C7	-C8	-1.1(4)
Cu	-N2	-C11	-C10	-173.7(2)
C7	-N2	-C11	-C10	0.5(4)
C6	-C1	-C2	-C3	0.9(4)
C2	-C1	-C6	-O1	-178.9(3)
C2	-C1	-C6	-C5	-0.6(4)
C1	-C2	-C3	-C4	-0.4(4)
C2	-C3	-C4	-C5	-0.4(4)
C3	-C4	-C5	-C6	0.7(4)
C3	-C4	-C5	-C12_b	-179.5(3)
C4	-C5	-C6	-O1	177.9(3)
C4	-C5	-C6	-C1	-0.2(4)
C12_b	-C5	-C6	-O1	-1.9(4)
C12_b	-C5	-C6	-C1	-180.0(2)

Table S7 - Torsion Angles (Degrees) (continued)
for: {Cu₂(II)(bsh)(Py)₂}_n

C4	-C5	-C12_b	-N1	173.3(2)
C4	-C5	-C12_b	-O2_b	-6.2(4)
C6	-C5	-C12_b	-N1	-6.9(4)
C6	-C5	-C12_b	-O2_b	173.7(2)
N2	-C7	-C8	-C9	0.7(5)
C7	-C8	-C9	-C10	0.3(5)
C8	-C9	-C10	-C11	-0.9(4)
C9	-C10	-C11	-N2	0.5(4)

Table S8 - Contact Distances (Angstrom) for: {Cu₂(II)(bsh)(Py)₂}_n

Cu	.N1_b	2.773(2)	N2	.O1	2.882(3)
Cu	.N2_a	3.952(2)	N2	.O2	2.884(3)
Cu	.C7_c	3.977(3)	N2	.Cu_a	3.952(2)
Cu	.C7_a	3.935(3)	N2	.O1_a	3.217(3)
Cu	.C8_c	4.171(3)	N2	.C5_a	3.386(3)
Cu	.H1_a	3.6900	N2	.C6_a	3.187(4)
Cu	.H7_a	3.5800	C1	.O2_a	3.237(3)
O1	.N1	2.723(3)	C1	.C10_c	3.483(4)
O1	.N2	2.882(3)	C1	.C11_a	3.552(4)
O1	.C7	2.957(4)	C2	.C10_c	3.446(4)
O1	.C12_b	3.006(3)	C4	.C9_c	3.435(4)
O1	.O1_a	3.074(3)	C4	.C10_a	3.591(4)
O1	.N2_a	3.217(3)	C5	.C11_a	3.453(4)
O2	.C11	2.910(3)	C5	.N2_a	3.386(3)
O2	.N1	2.520(3)	C5	.C7_a	3.565(4)
O2	.N2	2.884(3)	C5	.C8_c	3.566(4)
O2	.C1_a	3.237(3)	C5	.C9_c	3.385(4)
O2	.N1_b	2.273(3)	C6	.C11_a	3.355(4)
O1	.H7	2.4100	C7	.Cu_c	3.977(3)
O2	.H11	2.3200	C7	.C12_e	3.319(4)
O2	.H1_a	2.8600	C7	.C5_a	3.565(4)
O2	.H4_b	2.4400	C7	.Cu_a	3.935(3)
N1	.O1	2.723(3)	C7	.N1_a	3.395(4)
N1	.O2	2.520(3)	C8	.Cu_c	4.171(3)
N1	.C6	2.881(3)	C8	.C12_e	3.447(4)
N1	.C12	2.257(3)	C8	.C5_c	3.566(4)
N1	.O2_b	2.273(3)	C9	.C5_c	3.385(4)
N1	.C7_a	3.395(4)	C9	.C4_c	3.435(4)

Table S8 - Contact Distances (Angstrom) (continued)
for: {Cu₂(II)(bsh)(Py)₂}_n

C10	.C4_a	3.591(4)	H1	.O2_a	2.8600
C10	.C1_c	3.483(4)	H2	.C10_h	2.9400
C10	.C2_c	3.446(4)	H2	.H10_h	2.4500
C11	.C6_a	3.355(4)	H2	.C3_i	3.0700
C11	.C1_a	3.552(4)	H4	.O2_b	2.4400
C11	.C5_a	3.453(4)	H7	.O1	2.4100
C12	.C7_g	3.319(4)	H7	.Cu_a	3.5800
C12	.C8_g	3.447(4)	H7	.H8_j	2.4400
C3	.H2_d	3.0700	H8	.H7_j	2.4400
C10	.H2_f	2.9400	H10	.H2_f	2.4500
H1	.Cu_a	3.6900	H11	.O2	2.3200

Table S9 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg)
for: {Cu₂(II)(bsh)(Py)₂}_n

C4	-- H4	.. O2	0.9300	2.4400	2.778(3)	101.00	3_656
C7	-- H7	.. O1	0.9300	2.4100	2.957(4)	118.00	.
C11	-- H11	.. O2	0.9300	2.3200	2.910(3)	121.00	.

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	= [3556.00]	= -x, -y, 1-z
b	= [3656.00]	= 1-x, -y, 1-z
c	= [3555.00]	= -x, -y, -z
d	= [4545.00]	= 1/2+x, -1/2-y, 1/2+z
e	= [1455.00]	= -1+x, y, z
f	= [2455.00]	= -1/2-x, 1/2+y, 1/2-z
g	= [1655.00]	= 1+x, y, z
h	= [2445.00]	= -1/2-x, -1/2+y, 1/2-z
i	= [4444.00]	= -1/2+x, -1/2-y, -1/2+z
j	= [3455.00]	= -1-x, -y, -z

Résumé :

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la caractérisation de deux complexes de coordination, à base des métaux de transitions, en utilisant comme ligands organiques des dérivés de salicylhydrazide.

- Le premier composé est un nouveau complexe mononucléaire à base de Mn(II) de formule générale $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{bshac})(\text{MeOH})_2\text{Py}].\text{MeOH}$. dans ce cas, la réaction du ligand salicylhydrazide avec l'acétylacétonate de manganèse(II), conduit à la formation in situ de la base de schiff : l'acétylacétone bis (salicylhydrazone) coordonnée avec un ion central Mn(II). L'étude structurale par diffraction des RX sur monocristal a montré que ce composé cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace C2/c où l'ion métallique est dans un environnement bipyramidal pentagonal.
- Le deuxième composé est le premier polymère de coordination à base N, N' disalicyloylhydrazine et de Cu(II) de formule $[\text{Cu}_2(\text{II})(\text{bsh})(\text{Py})_2]_n$. dans ce cas la réaction du ligand salicylhydrazide avec l'acétate de Cu(II), conduit à la formation in situ d'un bis-hydrazide N, N' disalicyloylhydrazine pontant deux ions Cu(II). Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P2₁/c du système monoclinique. L'ion cuivre(II) adopte une géométrie pyramide à base carrée.

Mots clés :

Métaux de transitions; base de schiff; bis-hydrazide; Complexes de coordination mononucléaires; polymère de coordination; Analyse par DRX.

Summary:

In this work we were interested in the synthesis and characterization of two coordination complexes based on transition metals, using as the organic ligands derived from salicylhydrazide.

- ❖ The first compound is a new mononuclear complex based on Mn(II) with general formula $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{bshac})(\text{MeOH})_2\text{py}]\cdot\text{MeOH}$. In this case, the reaction of the salicylhydrazide with manganese (II) acetylacetonate, leads to the in situ formation of the Schiff base: acetylacetonabis (salicylhydrazone) coordinated to a Mn (II) central ion. The structural study by single crystal X-ray diffraction showed that this compound crystallizes in the monoclinic crystal system with space group $C2/c$, where the metal ion is in pentagonal bipyramidal geometry.
- ❖ The second compound is the first coordination polymer based on N,N-disalicyloylhydrazine and Cu (II) ion, with general formula $[\text{Cu}_2(\text{bsh})(\text{Py})_2]_n$. In this case the reaction of the ligand salicylhydrazide with copper acetate (II), leads to the in situ formation of a bis-hydrazide N, N-disalicyloylhydrazine: bridging two ions Cu (II). Which crystallizes in the space group $P2_1/c$ of a monoclinic system. The copper ion (II) adopts a square pyramidal geometry.

Key words:

Transition metals; Schiff base, bis-hydrazide; coordination complexes, coordination polymer, XRD analysis.

ملخص:

قمنا في هذا العمل المنجز بتحضير و دراسة خصائص معقدين تناسقيين على أساس المعادن الانتقالية مستخدمين مشتقات salicylhydrazide كسند عضوي.

المركب الأول عبارة عن معقد جديد أحادي النواة "المنغيز الثنائي" $Mn(II)$ ذو الصيغة العامة $[Mn(H_2bshac)(MeOH)_2Py].MeOH$ محضر من تفاعل السند ساليسيل هيدرازيد واسيتيل اسيتونات المنغيز الثنائي $Mn(II)$. هذا التفاعل سمح بالتحصل على سند قاعدي (acetylacetonabis (salicylhydrazone). بينت الدراسة البنيوية بواسطة انكسار الأشعة السينية X أن المعقد يتبلور في النظام البلوري الأحادي في المجموعة الفضائية $C2/c$ حيث ان الايون المعدني ذو هندسة ثنائي هرم خماسي القاعدة.

المركب الثاني هو أول بوليمر تناسقي المركب من السند N, N -disalicyloylhydrazine و النحاس الثنائي ذو صيغة عامة $[Cu_2(II)(bsh)(Py)_2]_n$ محضر انطلاقا من تفاعل السند salicylhydrazide و خلاص النحاس الثنائي. هذا المعقد يتبلور في النظام البلوري الأحادي و المجموعة الفضائية $P2_1/c$ مع وجود الايون المعدني في محيط هرمي ذو قاعدة مربعة.

الكلمات الدالة:

المعادن الانتقالية، قاعدة شيف معقدات تناسقية أحادية النواة ،انكسار الأشعة السينية، بوليمير التناسق.