

N° d'ordre : 1167

50376
1984
279

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

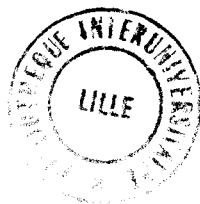
DOCTEUR 3^{ème} CYCLE

(Spectrochimie et Méthodes d'Analyse)

par

Jean-Marie CAPON

Maitre Es Sciences



**REACTIONS ENTRE HYDRAZONES ET COMPOSES CARBONYLES
DANS LA SPHERE DE COORDINATION D'IONS METALLIQUES
ETUDES STRUCTURALES DE COMPLEXES MONO ET BINUCLEAIRES**

Soutenu le 20 Juin 1984, devant la commission d'examen

MM. D. THOMAS	Président
G. NOWOGROCKI	Rapporteur
H. FONTAINE	Examineur
C. BREMARD	Examineur
S. SUEUR	Examineur
F. ABRAHAM	Examineur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques -
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

.../...

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphé-
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire riques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie Inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis
M. WARTEL Michel
M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie Infrarouge et Raman
Chimie Inorganique
Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

A tous les miens.

Les résultats exposés dans ce mémoire sont le fruit d'un travail d'équipe effectué au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide de l'Université des Sciences et Techniques de Lille I, sous la direction de Monsieur Daniel THOMAS, Professeur à l'Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis.

C'est dans des circonstances particulières que Monsieur le Professeur Daniel Thomas m'a chaleureusement accueilli dans son laboratoire et je lui en suis vraiment reconnaissant. Je le remercie pour l'intérêt bienveillant et l'attention soutenue qu'il manifeste pour nos recherches. Qu'il me soit permis ici de lui témoigner de ma profonde et respectueuse sympathie.

Je remercie Monsieur le Professeur Guy NOWOGROCKI de l'Université de Picardie de son précieux concours et de la sollicitude qu'il n'a cessé de me manifester. Sa haute compétence a largement contribué à la réalisation de ce travail.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur Hubert FONTAINE de l'Université des Sciences et Techniques de Lille I qui m'a fait l'honneur d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury.

Monsieur Claude BREMARD, chargé de Recherches au CNRS, nous a apporté son soutien actif et ses conseils éclairés me furent d'un grand profit. Je lui en suis très sincèrement reconnaissant et l'en remercie.

Je remercie de même Monsieur Stéphane SUEUR, Maître-Assistant à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, pour son amical dévouement, ses conseils et la part prépondérante qu'il a prise dans ces recherches.

Je suis tout spécialement reconnaissant à Monsieur Francis ABRAHAM, Maître-Assistant à l'Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, d'avoir dirigé ce travail. Je le remercie pour la disponibilité permanente et la bienveillante patience qu'il m'a accordées. Sa juste compétence et son amitié m'ont été très précieuses.

Mes remerciements vont bien sûr à tous ceux sans la collaboration desquels ce mémoire n'aurait pu être mené à bien: à Madame SONDAG qui s'est particulièrement chargée de la bibliographie, à Mesdames BURYLO et DENIS qui ont assuré avec gentillesse et efficacité la frappe de cette thèse.

Je n'oublie pas toutes les personnes qui, directement ou indirectement, ont contribué à sa réussite.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	7
CHAPITRE I: SYNTHÈSES DE COMPLEXES HYDRAZONES DU NICKEL (II). ETUDE STRUCTURALE	13
I.1. Synthèses et caractérisations	14
I.2. Etude du cis-bis (diacétyl hydrazone oxime) dichloro nickel(II): $\text{Ni}(\text{LH})_2\text{Cl}_2$	15
I.2.1. Caractéristiques cristallographiques	15
I.2.2. Collecte des intensités	15
I.2.3. Détermination de la structure	16
I.2.4. Description de la structure	20
I.2.4.1. Structure moléculaire	20
I.2.4.2. Structure cristalline	25
I.3. Etudes vibrationnelles	27
Partie expérimentale	35
CHAPITRE II: REACTIONS ENTRE HYDRAZONES ET COMPOSES CARBONYLES DANS LA SPHERE DE COORDINATION DU CUIVRE (II)	41
II.1. Synthèses et caractérisations des complexes dioximato diacétyl azine	42
II.2. Etude du perchlorate de bis (diacétyl azine dioximato) di cuivre (II) di éthanol: $[\text{Cu}(\text{LL}'\text{H})(\text{ClO}_4)(\text{etOH})]_2$	51
II.2.1. Caractéristiques cristallographiques	51
II.2.2. Collecte des intensités	51
II.2.3. Détermination de la structure	52
II.2.4. Description de la structure	56

II.2.4.1. L'ion $[\text{Cu}(\text{LL}'\text{H})]_2^{2+}$	56
II.2.4.2. L'unité $[\text{Cu}(\text{LL}'\text{H})]_2^{2+}(\text{ClO}_4^-)_2(\text{EtOH})_2$	61
II.2.5. Structure cristalline	63
II.3. Essai de synthèse d'un composé tétraaza macrocyclique du cuivre	65
II.3.1. Synthèse	65
II.3.2. Structure de $\text{Cu}(\text{DMG})\text{Cl}_2$	66
II.3.2.1. Données cristallographiques	66
II.3.2.2. Collecte des intensités	67
II.3.2.3. Détermination de la structure	68
II.3.2.4. Description et discussion de la structure ...	70
II.3.2.5. Les liaisons hydrogène	75
Partie expérimentale	78
CHAPITRE III: REACTIONS ENTRE HYDRAZONES ET COMPOSES CARBONYLES DANS LA SPHERE DE COORDINATION DU NICKEL(II)	85
III.1. Synthèses et caractérisations	86
III.2. Détermination des structures	87
III.2.1. Données cristallographiques	87
III.2.2. Collecte des intensités	89
III.2.3. Détermination des structures	90
III.2.3.1. NiMMK	90
III.2.3.2. NiHMK	92
III.2.4. Description des structures moléculaires	101
III.2.5. Description des structures cristallines	113
III.3. Synthèse et réactivité	114
Partie expérimentale	120

CONCLUSION	125
TECHNIQUES EXPERIMENTALES	129
BIBLIOGRAPHIE	145

INTRODUCTION

L'importance des matériaux moléculaires a été largement démontrée ces dernières années, car ils ouvrent des perspectives théoriques et pratiques considérables, en particulier dans les domaines de la conduction électrique et du magnétisme.

La propriété de conduire le courant électrique, longtemps attribuée aux seuls métaux, est maintenant reconnue aux composés organiques et organo-métalliques appelés métaux synthétiques. Les complexes plans du nickel, du palladium et du platine, sont considérés comme les plus aptes à donner des métaux synthétiques. En raison du prix élevé des métaux de la mine du platine, les complexes du nickel sont actuellement les plus étudiés. Les ligands utilisés, sont soit des monodentates comme l'ion cyanure (1), soit des ligands bidentates chélatants, dioxime (2), oxalate (3), dithioxalate (4), soit encore tétradentates, aza-annulène (5), phtalocyanine (6), porphyrine (7)...

La caractéristique structurale essentielle recherchée pour de tels composés est leur basse dimensionnalité (8) : cet arrangement est obtenu avec des molécules planes, possédant un système d'orbitales fortement délocalisées. En outre, pour que des propriétés électriques intéressantes puissent se manifester, il faut que ces molécules planes cristallisent en empilement autorisant des recouvrements d'orbitales.

La synthèse de nouveaux ligands pouvant conduire à des interactions importantes entre les molécules de complexes plans formées est particulièrement souhaitable (9). Des solutions originales peuvent être apportées par la synthèse de ligands peu encombrants et/ou contraignants.

Dans le cas de composés moléculaires à orbitales électroniques totalement occupées, une méthode d'obtention de matériaux électriquement remarquables est l'oxydation ménagée du métal d'un complexe, on peut aboutir ainsi à des degrés d'oxydation non entiers et à une délocalisation dans des orbitales partiellement occupées. Un empilement compact, joint à un degré d'oxydation partiel judicieux du métal, devrait amener à de nouveaux métaux synthétiques performants.

La chimie de coordination offre un échantillonnage très large de ligands pontants diamagnétiques pour mettre en "situation" des ions de métaux de transition afin d'étudier la nature des interactions entre sites métalliques, et notamment les interactions magnétiques. Deux ou plusieurs ions métalliques porteurs de spin peuvent interagir par l'intermédiaire d'un couplage pour donner des comportements ferromagnétique ou antiferromagnétique. Quoique ce résultat puisse résulter d'une liaison métal-métal, la grande distance entre les centres métalliques, souvent supérieure à 3Å, observée dans la plupart des composés de coordination à propriétés magnétiques exclut tout recouvrement direct des orbitales métalliques. Dans de tels composés les ligands pontants sont les intermédiaires de l'interaction d'échange (10). Les propriétés d'interaction d'échange magnétique dans des complexes bimétalliques du cuivre (II)(11) et chrome (III)(12) par l'intermédiaire de ligands pontants hydroxyde (13) et halogène sont bien connus. Dans le cas des ligands polyatomiques, aucune interprétation générale n'a encore été proposée.

La synthèse de chaînes homométalliques et hétéro bimétalliques ordonnées de type "ruban" a été réalisée ces dernières années par l'utilisation de ligands tétradentates pontants comme l'oxalate (14), le dithiooxalate (15), et le 2,3 pyrazinedicarboxylate (16). Seule, l'analyse de la structure fine des complexes, permet d'envisager l'interprétation des propriétés magnétiques.

La synthèse raisonnée de complexes polymétalliques dans une structure préalablement fixée en fonction des propriétés à obtenir est possible par la chimie de coordination (17).

Il a été suggéré que le système électronique des ligands azine devrait promouvoir de fortes interactions d'échange entre centres métalliques; or, la réaction entre hydrazones et composés carbony-

lés dans la sphère de coordination d'ions métalliques peut conduire à l'obtention de composés polymétalliques de type azine (18). Il est à noter que l'utilisation de ces complexes est un moyen pour "positionner" des ions métalliques dans une géométrie déterminée afin d'obtenir une structure électronique délocalisée.

L'originalité de ce type de synthèse réside dans l'utilisation de l'effet matrice qui a été largement employé dans la préparation de complexes macrocycliques monométalliques. L'effet matrice ou "template" utilise la coordination simultanée de deux réactifs (ou plus) sur un ion métallique; il permet leur approche mutuelle et les amène dans les orientations favorables pour que la réaction se fasse. Ce type de réaction est très utilisé dans la nature lors de la formation de macrocycles tétradentés : porphyrines, phtalocyanines.

Nous présentons dans ce mémoire les premiers résultats concernant un mode original de synthèse de complexes polymétalliques de type azine par condensation d'hydrazones sur des composés carbonylés dans la sphère de coordination d'ions métalliques.

Les résultats seront exposés dans trois chapitres :

- 1) La synthèse de complexes hydrazones de nickel (II) et leur étude structurale.
- 2) Réactions entre hydrazones et composés carbonylés dans la sphère de coordination du cuivre (II).
- 3) Réactions entre hydrazones et composés carbonylés dans la sphère de coordination du nickel (II).

Quoique les propriétés électriques et/ou magnétiques des composés préparés n'aient pu encore être appréciées, les méthodes de synthèse utilisées ont pour but d'obtenir des arrangements structuraux compatibles avec de bonnes propriétés magnétiques et électriques. C'est pourquoi les premiers travaux sont relatifs aux composés du cuivre II (d^9 , $s=1/2$) et du nickel II (d^8). En effet, le cuivre (II) est l'ion type utilisé dans les composés à propriétés magnétiques tandis que les complexes plans du nickel (II) sont les précurseurs les plus susceptibles de donner des conducteurs électroniques.

Pour des raisons de clarté, la présentation des techniques expérimentales est reportée à la fin de ce mémoire. Tous les paramètres de mesures y sont définis.

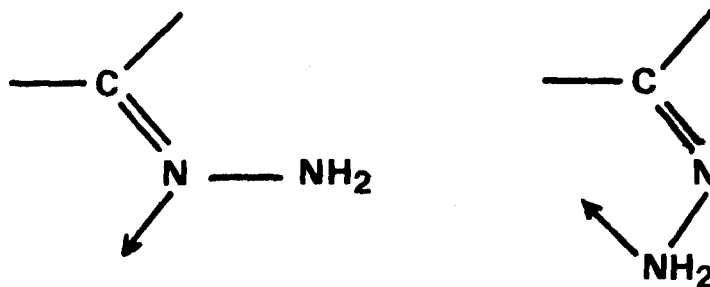
CHAPITRE I

SYNTHESES DE COMPLEXES HYDRAZONES DU NICKEL(II)

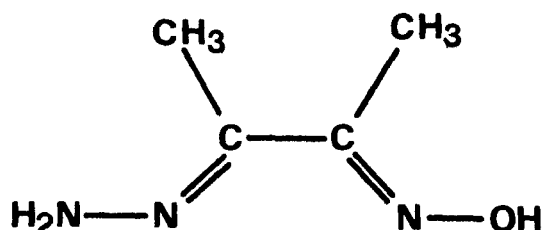
ETUDE STRUCTURALE

Les hydrazones, par réaction avec des composés carbonylés : aldéhydes, cétones, acétals ou cétals, peuvent conduire à des macrocycles poly-aza (19,20,21). Toutefois les diverses possibilités de conformation des hydrazones (22) et des composés carbonyles conduisent souvent à des produits dont la géométrie est peu prévisible. Néanmoins, la coordination sur un centre métallique peut stabiliser une conformation, et orienter ainsi la géométrie des produits résultants. De plus, les fonctions hydrazones sont souvent relativement instables (23) à l'état libre, alors que, impliquées dans des liaisons de coordination, elles possèdent une stabilité acceptable à la température ambiante.

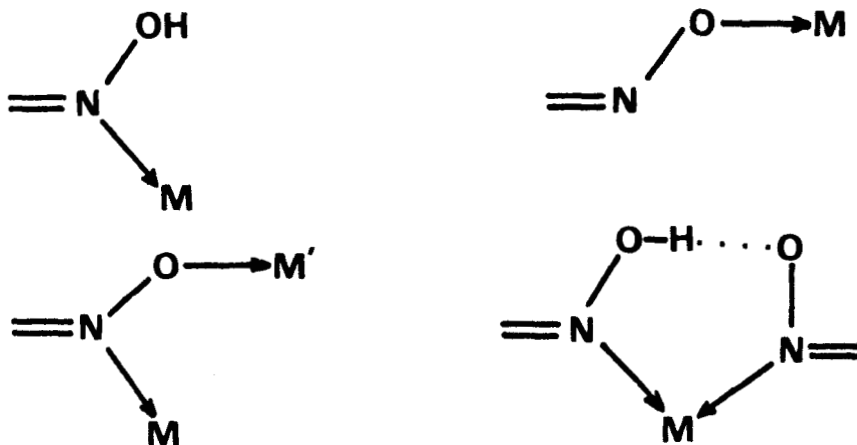
Les fonctions coordinantes des hydrazones sont l'entité $\text{-}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ et la fonction imine >C=N- . Les exemples structuraux des complexes hydrazones sont relativement rares dans la littérature chimique.



Dans ce chapitre, nous avons rassemblé les résultats relatifs à la synthèse et aux modes de coordination de la diacétyl monohydrazone monoxime dans des complexes du Nickel (II). Le ligand sera, pour simplifier l'écriture, symbolisé par LH.



Ce ligand comporte aussi une fonction oxime qui peut se coordonner à un métal par l'atome d'azote et/ou par l'atome d'oxygène déprotoné (24) suivant les quatre schémas :



I.1 SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS.

Le bis (diacétyl monohydrazone monoxime) dichloro nickel(II) ($\text{Ni}(\text{LH})_2\text{Cl}_2$) est préparé par la réaction de deux équivalents de diacétyl monohydrazone monoxime avec un équivalent de chlorure de nickel (II) dans l'éthanol absolu. La réaction donne un produit gris bleu dont l'analyse élémentaire correspond à $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{NiN}_6\text{O}_2$.

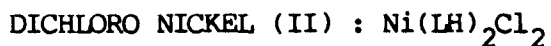
Si la réaction est répétée avec du perchlorate de nickel(II) on obtient systématiquement, quelle que soit la proportion relative de ligand et de sel métallique, un composé dont l'analyse élémentaire correspond à $\text{NiC}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_9\text{Cl}_2\text{O}_{11}$ soit $\text{Ni}(\text{LH})_3[\text{ClO}_4]_2$. Par contre, si un équivalent de base OH^- , ou de $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, est ajouté au mélange 2ligands/ $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, un produit dont l'analyse élémentaire correspond à $\text{NiC}_8\text{H}_{17}\text{ClN}_6\text{O}_6$ soit $[\text{Ni}(\text{LH})(\text{L})][\text{ClO}_4]$ est obtenu.

Ces produits sont aussi caractérisés par leur spectre d'absorption infrarouge.

Enfin, des monocristaux utilisables pour une étude radiocristallographique ont été obtenus pour $\text{Ni}(\text{LH})_2\text{Cl}_2$ par lente cristallisation d'un mélange 2LH/ Ni Cl_2 dans l'éthanol. La même technique utilisée pour un mélange 3LH/ $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ donne des monocristaux de $[\text{Ni}(\text{LH})_3][\text{ClO}_4]_2$ rouge orangé trop petits pour une étude radio-

cristallographique. Dans le cas de $[\text{Ni}(\text{LH})(\text{L})] \text{ClO}_4$, en dépit de nombreuses tentatives de cristallisation, une poudre microcristalline a toujours été obtenue.

I.2 ETUDE STRUCTURALE DU CIS-BIS (DIACETYL HYDRAZONE OXIME)



I.2.1 Caractéristiques cristallographiques :

Elles sont rassemblées dans le tableau 1

Le cristal étudié a une forme prismatique, de dimensions approximatives : 0,1 x 0,1 x 0,4 mm.

Tableau 1

Nom : $\text{Ni}(\text{LH})_2\text{Cl}_2$
Formule : $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{NiN}_6\text{O}_2$
M = 359,7
Système : Monoclinique
a = 8,949(7)Å
b = 19,276(10)Å
c = 8,867(7)Å
$\beta = 97,08(4)^\circ$
V = 1517,9Å ³
$\rho_m = 1,55(3)\text{g/cm}^3$
$\rho_{\text{cal}} = 1,57\text{g/cm}^3$
Conditions d'existence : h k l h + k = 2n
h 0 l l = 2n
Groupe spatial : Cc ou C2/c
Z = 4
$\mu = 16,3 \text{ cm}^{-1}$.

I.2.2 Collecte des intensités

Les paramètres de la collecte des intensités des N réflexions sont regroupés au tableau 2, la définition de ces paramètres est explicitée dans la partie expérimentale.

Tableau 2

θ_{\min}	=	2°
θ_{\max}	=	30°
$-12 < h < 12$		
$0 < k < 27$		
$0 < l < 12$		
SPE	=	$0,03^\circ/\text{s}$
SWD	=	$1,40^\circ$
N mesurées	=	2304
N significatives	=	1223
N indépendantes	=	1153
Réflexions de référence	:	-1 -5 0 ; 1 3 -2 ; -2 2 3.

I.2.3 Détermination de la structure :

Quatre maxima de même intensité apparaissent sur la fonction de PATTERSON, leurs coordonnées sont :

1/2	0,242	1/2
0	0,258	1/2
1/2	0,758	1/2
0	0,742	1/2

Ils représentent des vecteurs interatomiques Ni-Ni et peuvent s'interpréter en localisant les atomes de nickel en position générale 4a du groupe spatial Cc avec $y \simeq 0,129$ (x et z sont choisis arbitrairement à 0 et 0,25 de façon à fixer l'origine de la maille), ou en position particulière 4e, c'est-à-dire sur l'axe 2, du groupe spatial C2/c (0, y, 1/4 avec $y \simeq 0,129$) ; il est bien évident, qu'à ce niveau, les deux solutions sont identiques. L'affinement du facteur d'échelle du paramètre y et du facteur de température converge rapidement jusque $R_1=0,331$ et $R_2=0,423$ ($R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$;
 $R_2 = [\frac{\sum (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum \omega F_o^2}]^{1/2}$.

Une synthèse différence révèle quatre maxima de même intensité à environ $2,4\text{\AA}$ des atomes de nickel, alors que, d'après la formule, seulement deux atomes de chlore sont attendus dans la sphère de coordination du métal. Il faut remarquer que les atomes de nickel étant si-

tués en position centrosymétrique, la synthèse de Fourier différence qui s'en déduit est obligatoirement centrosymétrique ; deux cas peuvent se présenter : ou la structure est centrosymétrique et on doit obtenir deux atomes de chlore reliés par le centre de symétrie, ou la structure est non-centrosymétrique, et on doit observer quatre maxima, deux pics correspondant aux atomes de chlore et deux pics fantômes reliés aux précédents par le pseudo-centre de symétrie ; c'est effectivement ce que l'on observe:

1	0,141	0,078	0,070
2	0,109	0,242	0,219
3	-0,141	0,078	0,430
4	-0,109	0,242	0,281

Les maxima 3 et 4 sont reliés à 1 et 2 par l'opération de symétrie c $(x, \bar{y}, 1/2+z)$ suivie de l'opération centre de symétrie. Seuls les deux premiers maxima doivent donc être attribués à des atomes de chlore et la suite de la détermination structurale réalisée dans le groupe spatial Cc.

Cette conclusion est étayée par les valeurs des angles de liaison:

- 1-Ni-2 : 92,85°.
- 2-Ni-3 : 129,23°.
- 2-Ni-4 : 136,11°.

L'introduction de ces coordonnées dans le processus d'affinement permet d'abaisser les valeurs des facteurs de reliabilité respectivement à 0,229 et 0,306.

Une nouvelle synthèse différence révèle des maxima, le calcul des distances entre l'atome de nickel et ces maxima, d'une part, et entre ces maxima eux-mêmes, d'autre part, permet d'attribuer les coordonnées des autres atomes non hydrogène. En l'absence des atomes d'hydrogènes, il est impossible de distinguer entre les groupements OH et les groupements NH₂; aussi le facteur de diffusion de l'oxygène est-il affecté à l'ensemble des quatre atomes reliés aux atomes d'azote ligands. L'affinement des coordonnées des 19 atomes non hydrogène

et des coefficients d'agitation thermique isotropes conduit à $R_1 = 0,086$ et $R_2 = 0,095$.

L'attribution de coefficients d'agitation thermique anisotropes permet de diminuer les valeurs à $R_1 = 0,063$ et $R_2 = 0,072$.

Il n'est toujours pas possible de différencier les groupements NH_2 et OH , les distances calculées N-NH_2 ou N-OH n'étant pas suffisamment distinctes pour permettre une attribution certaine. D'autre part, une nouvelle synthèse de Fourier différence ne permet pas de localiser les atomes d'hydrogène, il apparaît uniquement deux pics positifs et deux pics négatifs à environ $0,9 \text{ \AA}$ des atomes de nickel qui peuvent traduire une vibration anharmonique de ces atomes.

De nombreux essais ont été réalisés afin de localiser les atomes d'hydrogène:

- rejet des réflexions pour lesquelles $|F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}}| > 3 \text{ e.s.d.}$, e.s.d. étant la déviation standard,
- affinement du taux d'extinction secondaire,
- pondération,
- corrections d'absorption.

Ces dernières sont réalisées à l'aide d'une version locale du programme écrit par ALCOCK (25), suivant la méthode de DE MEULENAER et TOMPA, (26). Comme on pouvait s'y attendre, le facteur de transmission varie très peu (de $0,84$ à $0,86$) et les corrections sont sans influence sur les résultats de l'affinement. Les autres essais se sont également révélés infructueux quant à la localisation des atomes d'hydrogène.

Finalement, le changement de signe des $\Delta f''$, qui est équivalent au choix de l'autre énantiomorphe $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$ conduit aux résultats finaux: $R_1 = 0,062$ et $R_2 = 0,071$.

Les fonctions oxime et hydrazone n'ayant pu être distinguées les atomes d'azote et oxygène correspondants seront notés par la suite N, O . Cette impossibilité de distinction peut être due à un désordre statistique entre ces deux fonctions: le reste de la molécule complexante étant symétrique, il est possible d'imaginer une inversion de ces fonctions d'une molécule à l'autre et nous observerions une struc-

ture moyenne. Cette hypothèse est corroborée par l'égalité des quatre distances N-N,O.

Les coordonnées atomiques en fin d'affinement sont reportées dans le tableau 3, nous y avons également fait figurer les coefficients de température isotrope équivalents, calculés à partir des coefficients anisotropes, à l'aide de l'expression :

$$B_{\text{eq}} = 4/3 \sum_{i=1}^3 \cdot \sum_{j=1}^3 \beta_{ij} \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j$$

Le tableau 4 rassemble les coefficients d'agitation thermique anisotropes.

Tableau 3. Coordonnées fractionnaires

Atomes	X	Y	Z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Ni	0	0,1291(1)	0,25	1,75(3)
Cl(1)	0,1423(5)	0,0724(3)	0,0690(5)	3,2(1)
Cl(2)	0,1058(6)	0,2417(2)	0,2127(6)	3,5(1)
C(1)	0,1557(18)	0,1209(8)	0,5543(18)	2,7(3)
C(2)	0,0103(16)	0,1574(8)	0,5709(17)	2,5(3)
C(3)	0,2730(19)	0,1088(10)	0,6877(19)	3,6(4)
C(4)	-0,0220(25)	0,1835(9)	0,7208(17)	3,6(4)
C(5)	-0,2500(16)	0,0377(9)	0,1590(18)	2,4(3)
C(6)	-0,2933(19)	0,1056(10)	0,0870(19)	2,7(3)
C(7)	-0,3403(30)	-0,0282(13)	0,1158(32)	6,3(7)
C(8)	-0,4445(19)	0,1174(12)	-0,0027(24)	4,8(5)
N(1)	0,1643(14)	0,1034(7)	0,4129(15)	2,9(3)
N(2)	-0,0757(14)	0,1668(7)	0,4489(14)	2,5(3)
N(3)	-0,1312(16)	0,0389(7)	0,2499(16)	3,0(3)
N(4)	-0,1926(15)	0,1522(7)	0,1076(14)	2,7(3)
N,O(1)	0,3003(13)	0,0716(8)	0,3935(15)	2,4(3)
N,O(2)	-0,2144(17)	0,1997(10)	0,4427(18)	3,6(3)
N,O(3)	-0,0916(16)	-0,0253(6)	0,3137(16)	3,5(3)
N,O(4)	-0,2240(18)	0,2193(8)	0,0565(18)	5,2(4)

Tableau 4
Coefficients d'agitation thermique anisotrope.

Atomes	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ni(1)	0,0053(2)	0,0017(1)	0,0049(2)	0,0000(1)	0,0008(1)	-0,0003(1)
Cl(1)	0,0095(6)	0,0032(2)	0,0073(5)	0,0003(2)	0,0018(4)	-0,0015(2)
Cl(2)	0,0122(6)	0,0025(1)	0,0098(6)	-0,0027(2)	0,0023(5)	0,0001(2)
C(1)	0,0098(20)	0,0013(4)	0,0095(20)	-0,0019(8)	0,0012(16)	0,0005(8)
C(2)	0,0065(18)	0,0019(4)	0,0079(19)	-0,0006(7)	-0,0005(15)	-0,0012(8)
C(3)	0,0088(22)	0,0038(8)	0,0094(22)	0,0013(10)	-0,0033(18)	0,0003(10)
C(4)	0,0187(36)	0,0025(5)	0,0042(23)	0,0009(12)	0,0027(22)	-0,0004(8)
C(5)	0,0055(18)	0,0031(6)	0,0073(20)	-0,0010(8)	-0,0009(15)	0,0019(9)
C(6)	0,0067(20)	0,0027(6)	0,0083(21)	0,0009(9)	-0,0009(17)	0,0008(9)
C(7)	0,0207(43)	0,0033(8)	0,0281(54)	-0,0039(15)	0,0001(40)	0,0031(17)
C(8)	0,0080(22)	0,0041(9)	0,0185(34)	0,0011(11)	-0,0043(22)	0,0022(14)
N(1)	0,0062(16)	0,0022(4)	0,0096(18)	-0,0004(7)	0,0019(13)	0,0007(7)
N(2)	0,0066(16)	0,0017(4)	0,0088(17)	0,0002(6)	0,0019(13)	0,0014(6)
N(3)	0,0103(19)	0,0018(4)	0,0120(22)	0,0002(7)	0,0032(16)	0,0005(7)
N(4)	0,0095(19)	0,0016(4)	0,0073(16)	-0,0009(7)	0,0018(14)	0,0004(6)
N,O(1)	0,0072(16)	0,0039(6)	0,0136(20)	0,0022(8)	0,0039(14)	0,0012(9)
N,O(2)	0,0133(22)	0,0059(7)	0,0196(28)	0,0047(10)	0,0043(20)	0,0000(11)
N,O(3)	0,0186(24)	0,0019(4)	0,0181(24)	-0,0010(8)	0,0001(19)	0,0010(8)
N,O(4)	0,0180(25)	0,0035(5)	0,0181(25)	0,0016(9)	0,0005(20)	0,0001(10)

I.2.4 Description de la structure:

I.2.4.1 Structure moléculaire:

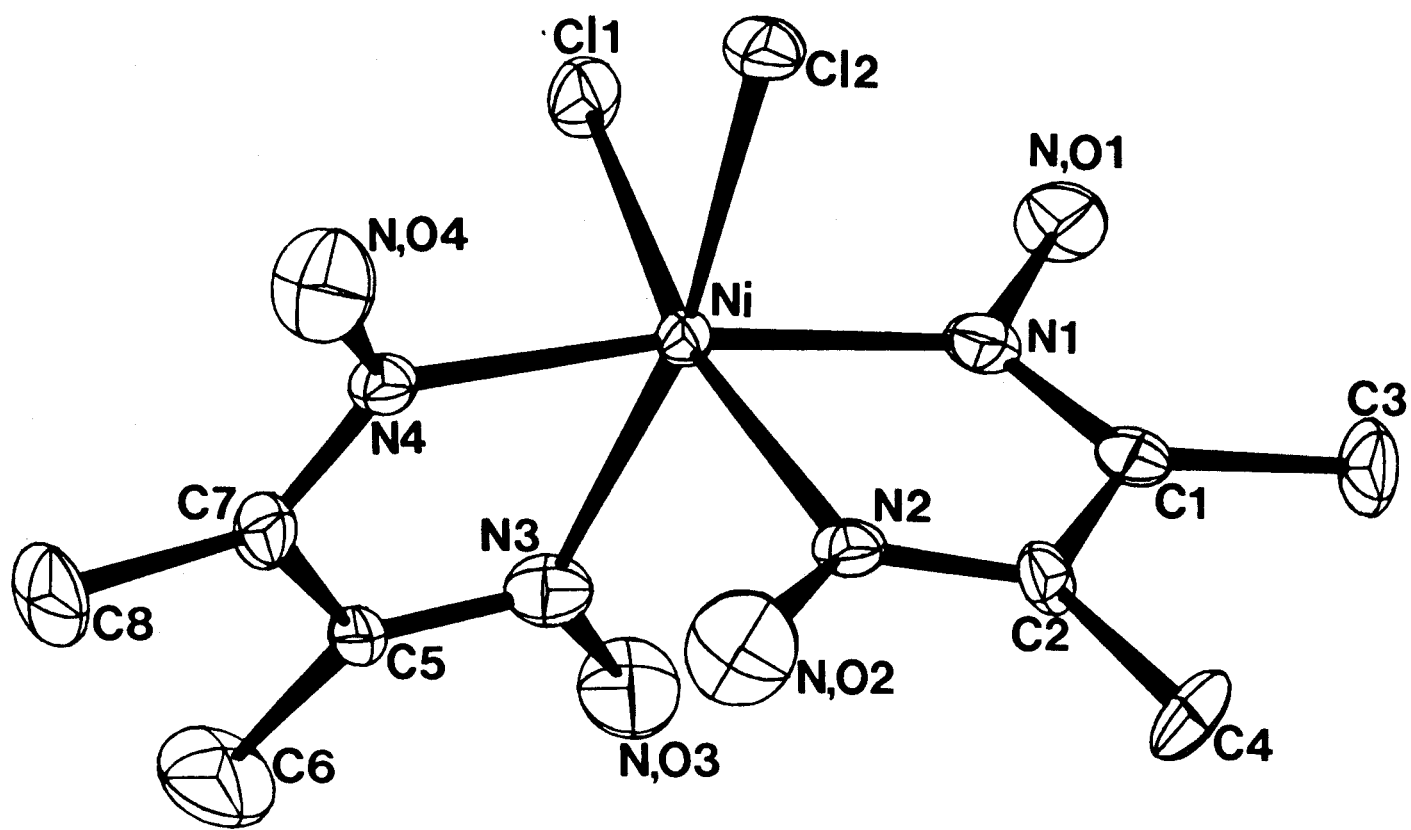
Le tableau 5 rassemble les distances interatomiques et les angles de liaison significatifs.

La Figure 1 représente une vue de la molécule $\text{Ni}(\text{LH})_2\text{Cl}_2$ avec la numérotation des atomes.

Tableau 5. Distances interatomiques (Å) et angles significatifs (°).

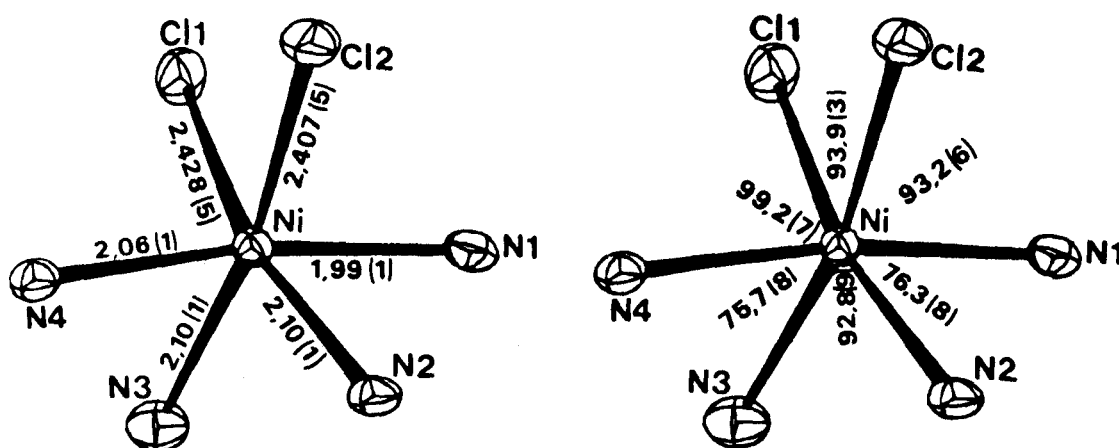
Ni-Cl(1)	2,428(5)	Ni-Cl(2)	2,407(5)
Ni-N(1)	1,99(1)	Ni-N(3)	2,10(1)
Ni-N(2)	2,10(1)	Ni-N(4)	2,06(1)
N(1)-C(1)	1,31(2)	N(3)-C(5)	1,25(2)
N(2)-C(2)	1,26(2)	N(4)-C(6)	1,27(2)
N(1)-N,0(1)	1,39(2)	N(3)-N,0(3)	1,39(2)
N(2)-N,0(2)	1,39(2)	N(4)-N,0(4)	1,39(2)
C(1)-C(2)	1,50(2)	C(5)-C(6)	1,49(3)
C(1)-C(3)	1,50(2)	C(5)-C(7)	1,53(3)
C(2)-C(4)	1,48(2)	C(6)-C(8)	1,50(2)
Cl(1)-Ni-Cl(2)	93,9(3)	N(3)-Ni-N(4)	75,7(8)
N(1)-Ni-N(2)	76,3(8)	Ni-N(3)-N,0(3)	129(2)
Ni-N(1)-N,0(1)	127(2)	Ni-N(3)-C(5)	117(2)
Ni-N(1)-C(1)	120(2)	C(5)-N(3)-N,0(3)	113(2)
C(1)-N(1)-N,0(1)	113(2)	C(7)-C(5)-C(6)	122(4)
C(3)-C(1)-C(2)	122(3)	C(7)-C(5)-N(3)	124(4)
C(3)-C(1)-N(1)	127(3)	N(3)-C(5)-C(6)	115(3)
N(1)-C(1)-C(2)	112(2)	C(5)-C(6)-C(8)	122(3)
C(1)-C(2)-C(4)	121(3)	C(8)-C(6)-N(4)	123(3)
C(4)-C(2)-N(2)	124(3)	C(5)-C(6)-N(4)	115(3)
C(1)-C(2)-N(2)	115(2)	Ni-N(4)-C(6)	118(2)
Ni-N(2)-C(2)	117(2)	Ni-N(4)-N,0(4)	122(2)
Ni-N(2)-N,0(2)	120(2)	C(6)-N(4)-N,0(4)	120(3)
C(2)-N(2)-N,0(2)	123(3)		

Fig.1 La molécule $\text{Ni}(\text{LH})_2\text{Cl}_2$



L'atome de nickel est en coordination octaédrique (fig.2). La sphère de coordination est constituée de quatre atomes d'azote des fonctions oxime et imine des deux molécules de ligands, et des deux atomes de chlore. Les quatre distances Ni-N sont comprises entre 1,99(1) et 2,10(1) Å, leur moyenne étant égale à 2,06 Å. Cette valeur est sensiblement plus élevée que celle observée dans le cas de complexes plan-carré du nickel: par exemple, dans le cas du bis (diméthylglyoxime) nickel (II), les distances Ni-N valent 1,87 et 1,90 Å d'après GODYCKI et RUNDLE (27) et 1,85 Å d'après WILLIAMS et Coll. (28). Les angles N-Ni-N (76,3° et 75,7°) sont proches des valeurs observées dans le cas des complexes de la diméthylglyoxime. Les quatre distances N-N,O des fonctions oxime et hydrazone sont égales à 1,39(2) Å, l'identité de ces quatre distances est vraisemblablement due au désordre statistique affectant ces entités. Il n'existe pas de différences importantes entre les distances et les angles interatomiques pour les deux molécules de diacétylhydrazone oxime (fig.3). Les valeurs observées sont également proches de celles calculées pour les complexes de la diméthylglyoxime (27,28,29,30).

Fig.2 Coordination de l'atome de nickel dans $Ni(LH)_2Cl_2$



La molécule de ligand I est pratiquement plane (Tableau 6), aucun atome n'est éloigné de plus de 0,026 Å du plan moyen, l'atome de nickel est également proche du plan (0,037(2) Å). Par contre, la molécule de ligand II s'écarte beaucoup plus de la planéité, ce sont surtout les atomes de carbone des groupements méthyles qui s'écartent de part et d'autre du plan moyen; l'atome de nickel est également relativement éloigné de ce plan (0,161(1) Å). L'angle dièdre entre les plans moyens des molécules I et II vaut 99,2°.

Fig.3 Les molécules LH dans Ni(LH)₂Cl₂

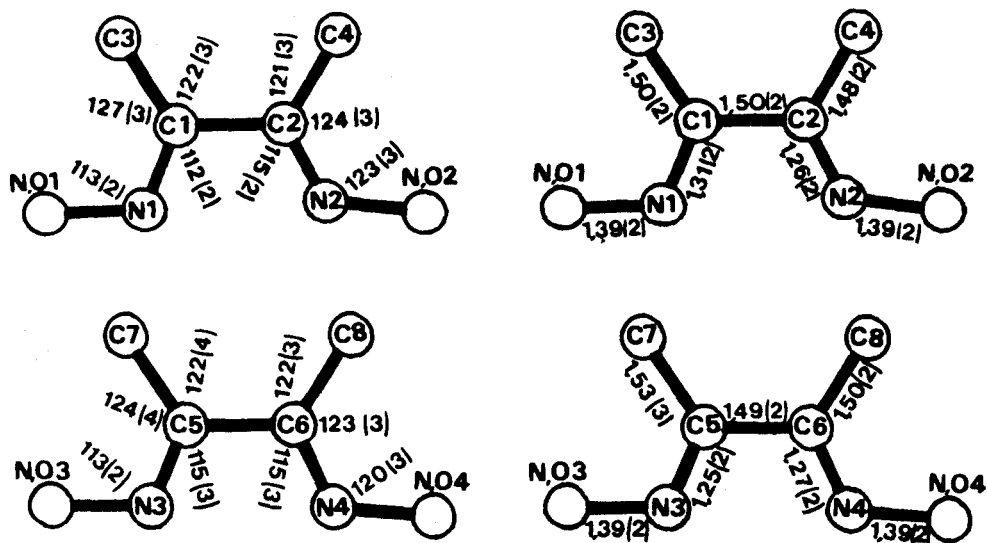


Tableau 6. Equation des plans moyens et distances aux plans pour les molécules de ligands dans Ni(LH)₂Cl₂.

Molécule I		Molécule II	
P = -0,45460	Q = -0,87802	P = 0,57285	Q = -0,24772
R = 0,14975	S = 1,69392	R = -0,78133	S = 2,65249
N(1)	0,025(13)	N(3)	-0,080(14)
C(1)	0,020(16)	C(5)	-0,002(15)
C(2)	0,024(15)	C(6)	-0,008(17)
N(2)	-0,007(13)	N(4)	0,131(13)
N,O(1)	-0,026(15)	N,O(3)	-0,049(14)
N,O(2)	-0,010(19)	N,O(4)	0,033(16)
C(3)	-0,010(19)	C(7)	0,174(28)
C(4)	-0,014(19)	C(8)	-0,167(20)
Ni	-0,037(2)	Ni	0,161(1)

Les distances interatomiques permettent d'envisager l'existence de liaisons hydrogène intramoléculaires entre les atomes N,O(1) et Cl(1)(3,05(1)Å), d'une part, et entre les atomes N,O(4) et Cl(2)(3,13(2)Å), d'autre part.

I.2.4.2 Structure cristalline:

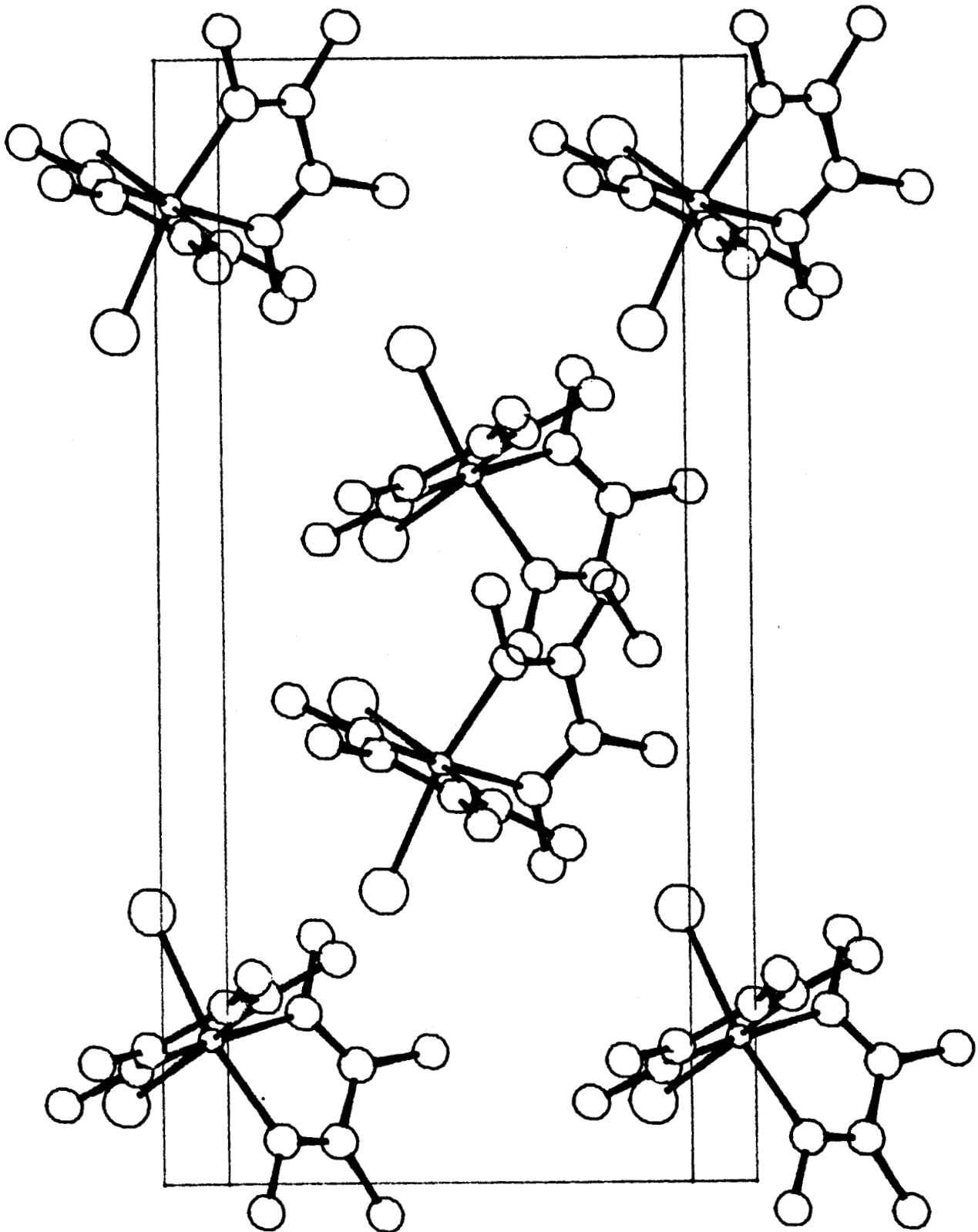
La figure 4 représente une projection dans la direction c du contenu de la maille cristalline.

La cohésion cristalline est assurée, d'une part, par des liaisons hydrogène entre les atomes de chlore et les atomes d'azote ou d'oxygène des fonctions oxime ou hydrazone, et d'autre part, par des contacts de type Van der Waals. Le tableau 7 rassemble les distances intermoléculaires inférieures à 3,5 Å. Remarquons la liaison hydrogène relativement forte Cl(1)-N,O(3).

Tableau 7. Distances intermoléculaires (Å) inférieures à 3,5 Å.

Cl(1)-N,O(3) ⁱⁱ _{00$\bar{1}$}	3,03(1)	N,O(2)-Cl(2) ^{iv} ₁₀₀	3,25(2)
Cl(2)-N,O(4) ⁱⁱ	3,32(2)	C(8)-C(3) _{10$\bar{1}$}	3,50(2)
Cl(2)-N,O(2) ^{iv} _{00$\bar{1}$}	3,25(2)	C(3)-C(8) ₁₀₁	3,50(2)
N,O(4)-Cl(2) ^{iv} _{10$\bar{1}$}	3,32(2)		
N,O(4)-C(1) ^{iv} _{10$\bar{1}$}	3,26(2)		
N,O(4)-C(2) ^{iv} _{10$\bar{1}$}	3,38(2)		
C(1)-N,O(4) ^{iv}	3,26(2)	Codes de symétrie	
C(2)-N,O(4) ^{iv}	3,38(2)	ii: x, y, 1/2 + z	
C(4)-N,O(3) ⁱⁱ	3,24(2)	iv: 1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z	
N,O(3)-Cl(1) ⁱⁱ	3,03(1)	Les chiffres en indice inférieur	
N,O(3)-C(4) ⁱⁱ _{00$\bar{1}$}	3,24(2)	indiquent les translations de	
		réseau	

Fig.4 Structure cristalline de $\text{Ni}(\text{LH})_2\text{Cl}_2$



I.3 ETUDES VIBRATIONNELLES

Les spectres infrarouges de la diacétyl monoxime monohydrazone et des 3 complexes hydrazone-nickel isolés sont représentés sur la figure 5. Nous indiquons dans le tableau 8 les tentatives d'attribution des absorptions infrarouges caractéristiques des modes de vibration du ligand LH libre, ou engagé dans des liaisons de coordination avec le nickel (II), dans l'approximation de la vibration de groupe. Sont portées également sur le tableau 8 les absorptions infrarouges caractéristiques du diméthylglyoxime nickel(II). Les spectres d'absorption infrarouge ayant été obtenus à l'état solide, il n'a pas été tenu compte, ni des effets de site dans la maille cristalline, ni du groupe d'espace dont les effets sont faibles compte tenu de la résolution de l'appareil (31,32). Deux domaines spectraux sont considérés : la zone $4000-2000 \text{ cm}^{-1}$ où apparaissent les vibrations νNH et νOH et la zone $2000-400 \text{ cm}^{-1}$ où apparaissent les vibrations caractéristiques du squelette du ligand LH, ainsi que les modes de déformation des groupes NH_2 et OH .

Dans le ligand libre LH, les deux bandes intenses à 3389 et 3317 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation anti symétrique et symétrique des liaisons N-H dans $-\text{NH}_2$ (33) par comparaison avec les bandes obtenues sur le spectre de la diacétyl dihydrazone (34). Pour la vibration νOH de la fonction oxime, on doit s'attendre à une raie fine vers 3500 cm^{-1} . Toutefois, si l'hydrogène est engagé dans une liaison intermoléculaire, on doit observer une diminution de la fréquence de cette vibration, accompagnée d'une exaltation de l'intensité et de la largeur de la bande. Dans LH libre, un massif intense centré vers 3200 cm^{-1} correspond à ce mode de vibration. La position en fréquence, ainsi que la largeur de ce massif peuvent être corrélées à la distance O-H...Base. La relation entre la fréquence νOH et la distance O...Base a déjà fait l'objet de nombreuses études (35,36), le système OH...O étant le plus fréquemment considéré. Les résultats expérimentaux confirment la tendance prévue, c'est-à-dire une diminution de la fréquence νOH quand la distance O...O se raccourcit. D'autre part l'augmentation de l'intensité de la bande O-H, ainsi que le changement de profil, sont reliés au même phénomène. On observe, par exemple, que l'intensité infrarouge de la bande OH de l'acide acétique autoassocié qui comporte une liaison

hydrogène forte, augmente de 100 % à 200 % alors que sa largeur est multipliée par un facteur 20 ou 30, et que sa fréquence baisse de 15 % à 20 % par rapport à la molécule libre (37). Une interprétation quantitative du profil de bande ν OH dans des composés autoassociés a été proposée récemment (38). Une interprétation sommaire des liaisons hydrogène dans les composés étudiés sera donnée à la fin de ce paragraphe. Les bandes de faible intensité vers 3000 cm^{-1} , qui se superposent parfois à la bande large ν OH, sont attribuées au mode d'élongation ν CH des groupements $-\text{CH}_3$. Les bandes supplémentaires observées vers 2845 cm^{-1} correspondent vraisemblablement à des harmoniques (31,32) provenant de la combinaison des modes de déformation des groupes $-\text{CH}_3$ absorbant vers 1430 cm^{-1} .

L'attribution des bandes infrarouges de la zone $2000-400 \text{ cm}^{-1}$, dans l'approximation de la vibration de groupe est plus aléatoire, les modes C-C, C-N, N-N étant tous plus ou moins couplés entre eux (31,32). Toutefois, il est possible d'affirmer que la bande à 1642 cm^{-1} correspond à une vibration ν C=N ou plus précisément à une vibration ν_a C-C=N tandis que la bande à 1611 cm^{-1} correspond à la vibration ν_a C=N-N (33,39). La vibration de déformation de NH_2 est située à 1576 cm^{-1} . La vibration N-O de la fonction oxime donne naissance à une absorption intense en infrarouge à 978 cm^{-1} . Contrairement aux vibrations d'élongation ν OH et ν NH qui sont pratiquement pures, les modes de déformation δ et γ de OH et NH peuvent se coupler avec d'autres modes.

Les attributions des vibrations des groupements oximes et hydrazones sont les plus importantes car c'est par ces fonctions que le ligand LH va coordonner l'ion Ni^{2+} . Il est à remarquer toutefois que, si différentes conformations sont possibles pour LH à l'état libre (34), la coordination de LH par chélation sur un centre métallique implique une conformation cis du ligand dans l'état coordonné avec formation d'un cycle chélate à cinq ou six chaînes.

Dans les complexes $\text{Ni}(\text{LH})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ni}(\text{LH})_3^{2+}$, $\text{Ni}(\text{LH})\text{L}^+$ la plupart des bandes caractéristiques du spectre infrarouge du ligand libre se retrouvent avec des modifications faibles apportées par la chélation. Ainsi les vibrations C=N sont déplacées vers les hautes fréquences d'environ 20 cm^{-1} , la bande infrarouge correspondant à la déformation des groupements $-\text{NH}_2$ étant quant à elle peu affectée par

la complexation. Il est à noter qu'aucune bande infrarouge correspondant à une vibration de l'hydroxyle (ν (OH)) engagé dans une liaison hydrogène du type O-H...O forte comparable à la diméthylglyoxime n'est observée vers 1800-1700 cm^{-1} .

Pour les complexes cationiques $[\text{Ni}(\text{LH})_3][\text{ClO}_4]_2$ et $[\text{Ni}(\text{LH})(\text{L})][\text{ClO}_4]$ les bandes caractéristiques des vibrations ν_3 et ν_4 activées en infrarouge, de l'anion ClO_4^- sont observées à 1100 et 620 cm^{-1} , ce qui prouve que celui-ci n'est engagé dans aucune liaison de coordination.

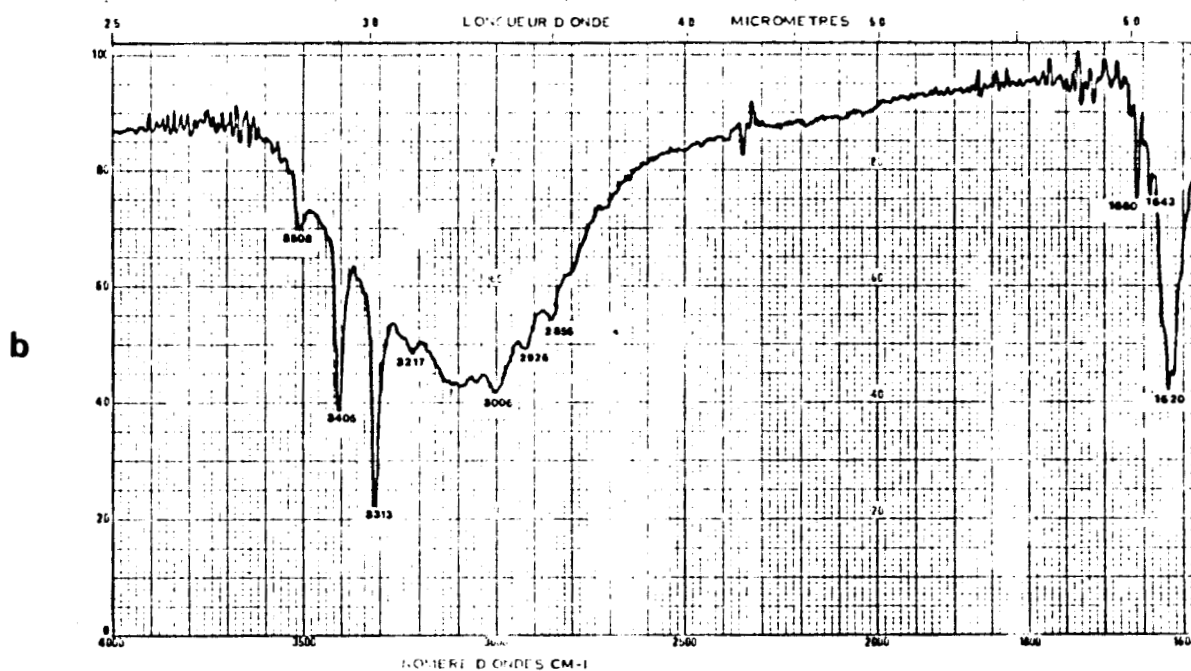
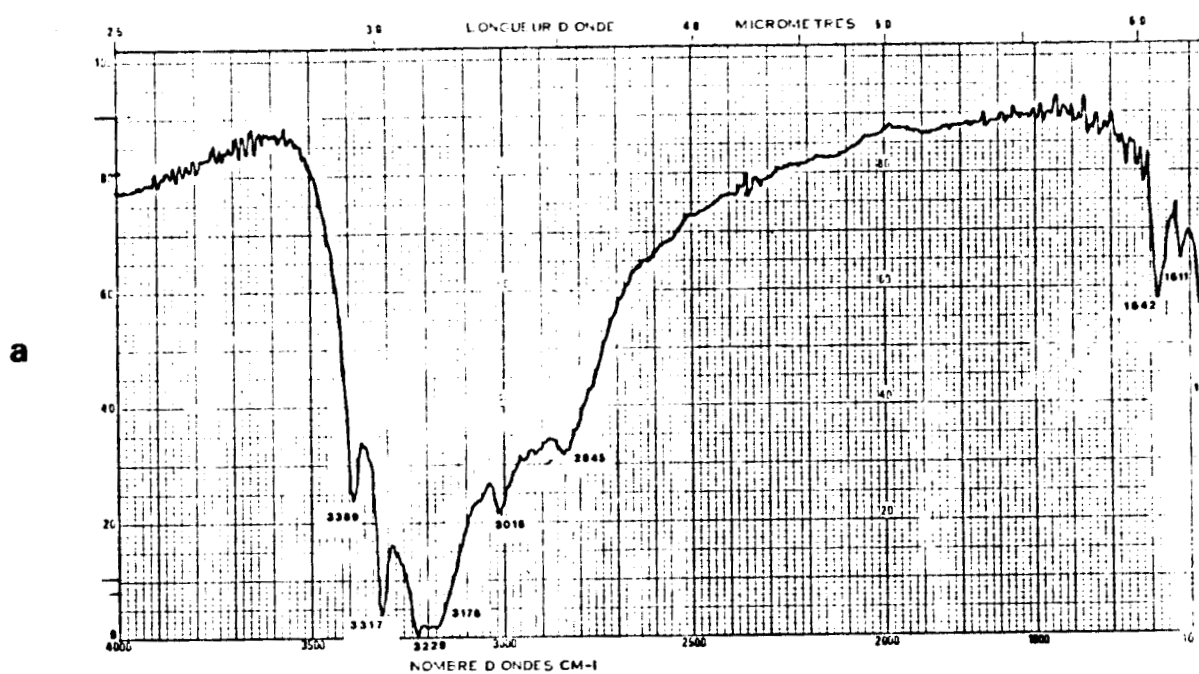
L'étude structurale par radiocristallographie a montré que dans $\text{Ni}(\text{LH})_2\text{Cl}_2$ la coordination de la diacétyl monohydrazone monoxime sur l'ion Ni^{2+} s'effectue par l'atome d'azote de la fonction imine et l'atome d'azote de la fonction oxime avec formation d'un cycle chélate à cinq chaînons. La similitude des spectres infrarouges de $\text{Ni}(\text{LH})_2\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{LH})_3][\text{ClO}_4]_2$ et $[\text{Ni}(\text{LH})\text{L}][\text{ClO}_4]$ montre que la coordination doit être la même dans ces trois composés.

Dans la structure cristalline de $\text{Ni}(\text{LH})_2\text{Cl}_2$. La cohésion du cristal est renforcée par des liaisons hydrogène entre, d'une part, les ligands chloro et, d'autre part, les hydrogènes des fonctions N-NH₂ et N-OH. La spectroscopie infrarouge montre que les deux fonctions sont impliquées dans les liaisons hydrogène avec les ligands chloro. Pour les fonctions hydrazone, l'écart important observé entre les deux fréquences $\nu_a\text{NH}$ et $\nu_s\text{NH}$ traduit la non équivalence des deux atomes d'hydrogène du fait de leur engagement dans des liaisons avec les ligands chloro. Pour les fonctions oxime, l'affaiblissement de la bande fine à 3508 cm^{-1} et l'apparition d'une bande intense et large vers 3100 cm^{-1} est le signe d'une liaison hydrogène intermoléculaire d'une fonction oxime.

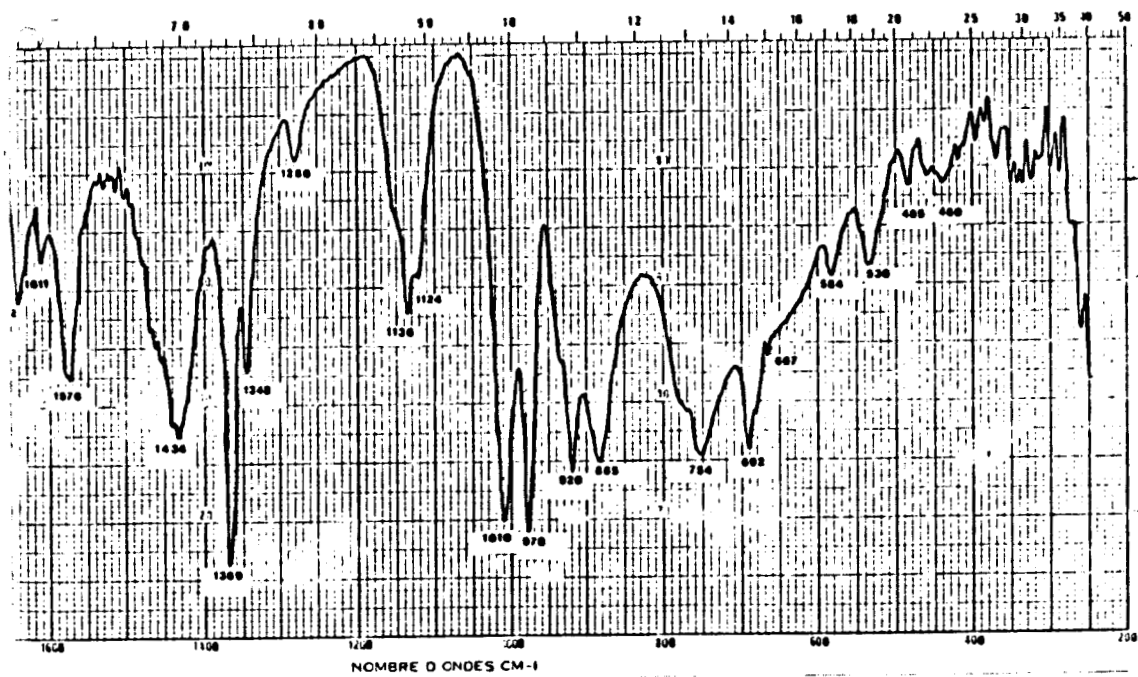
La spectroscopie infrarouge montre que les liaisons hydrogène sont moins fortes dans les composés de coordination que dans le ligand libre ; un résultat analogue avait déjà été obtenu dans le cas de la diméthylglyoxime et de ses complexes $\text{Ni}(\text{DMGH})_2\text{Cl}_2$ (40) et $\text{Cu}(\text{DMGH})_2\text{Cl}_2$ (41): dans le cas des ligands libres, la bande fine attendue à 3500 cm^{-1} (correspondant à une vibration ν (OH) pour une molécule isolée) est remplacée par une bande large et intense vers 3200 cm^{-1} alors que dans les complexes ces deux bandes coexistent.

Fig.5 Spectres d'absorptions infrarouges de :

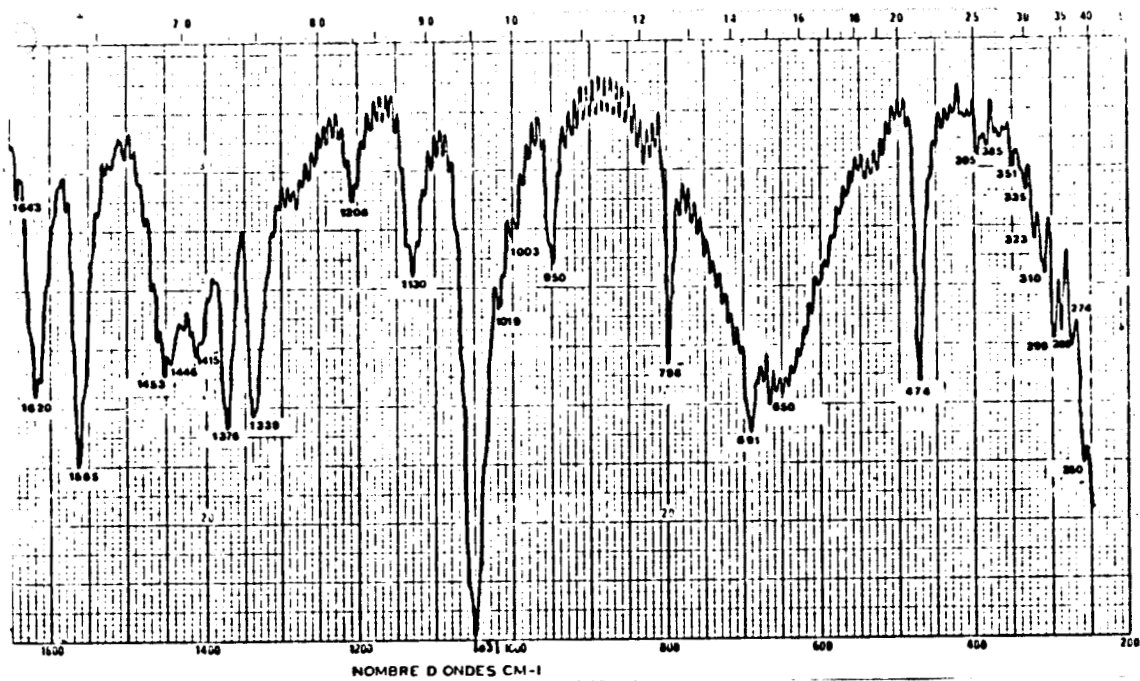
- a- LH
- b- $\text{Ni}(\text{LH})_2\text{Cl}_2$
- c- $\text{Ni}(\text{DMGH})_2\text{Cl}_2$
- d- $\text{Ni}(\text{LH})(\text{L})[\text{ClO}_4]$
- e- $\text{Ni}(\text{LH})_3[\text{ClO}_4]_2$



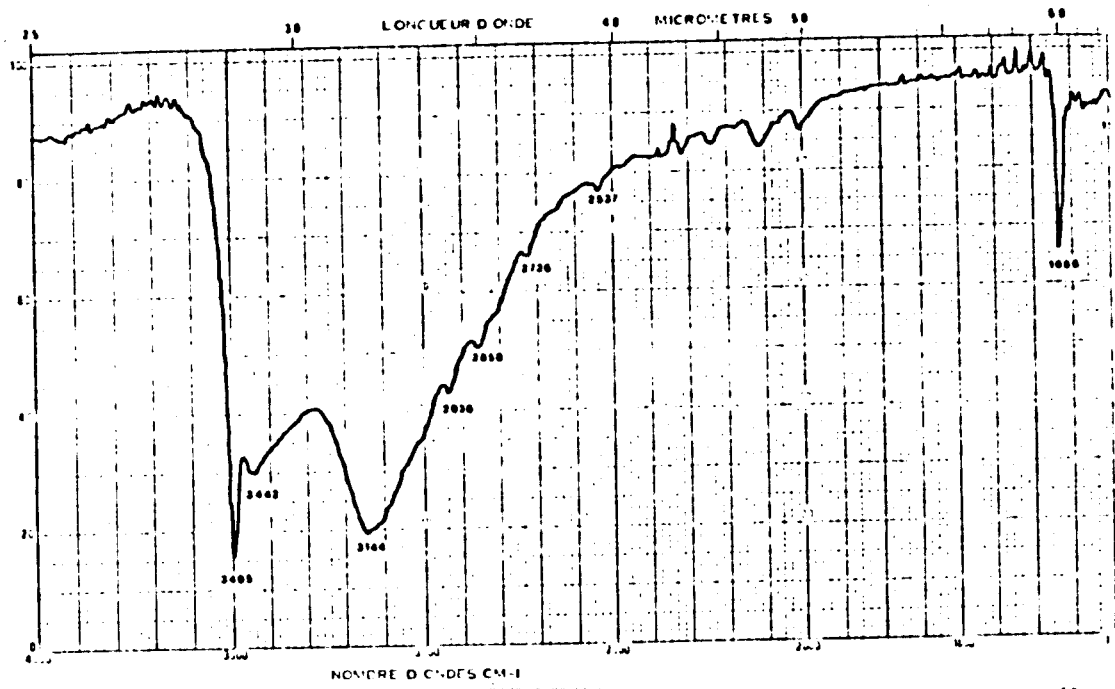
a



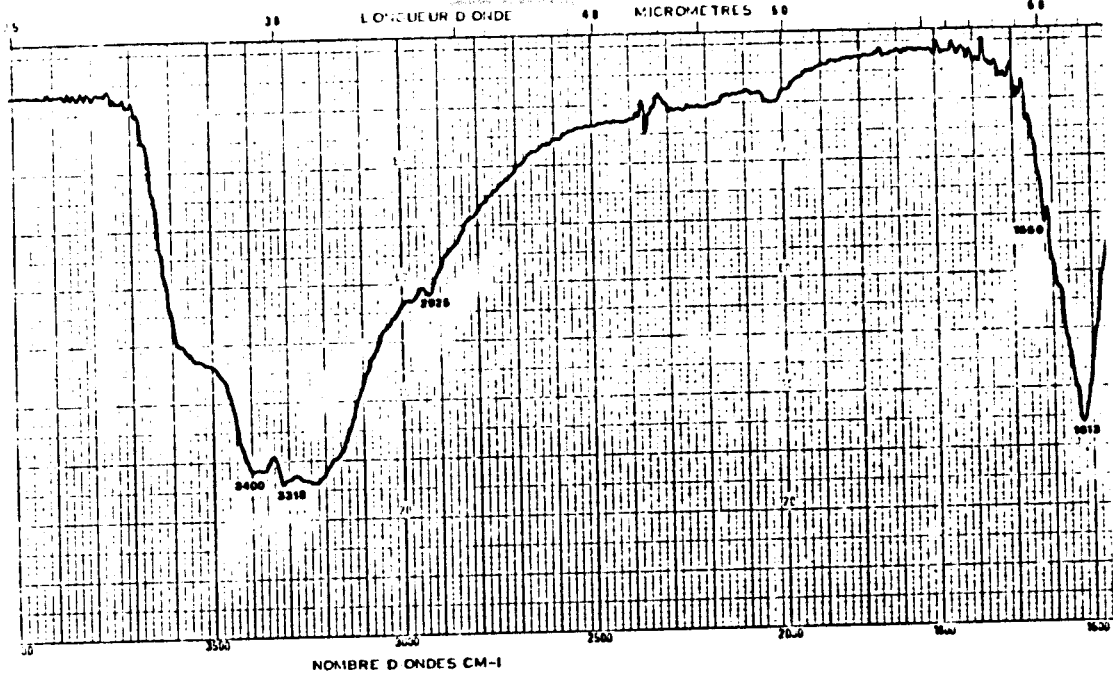
b



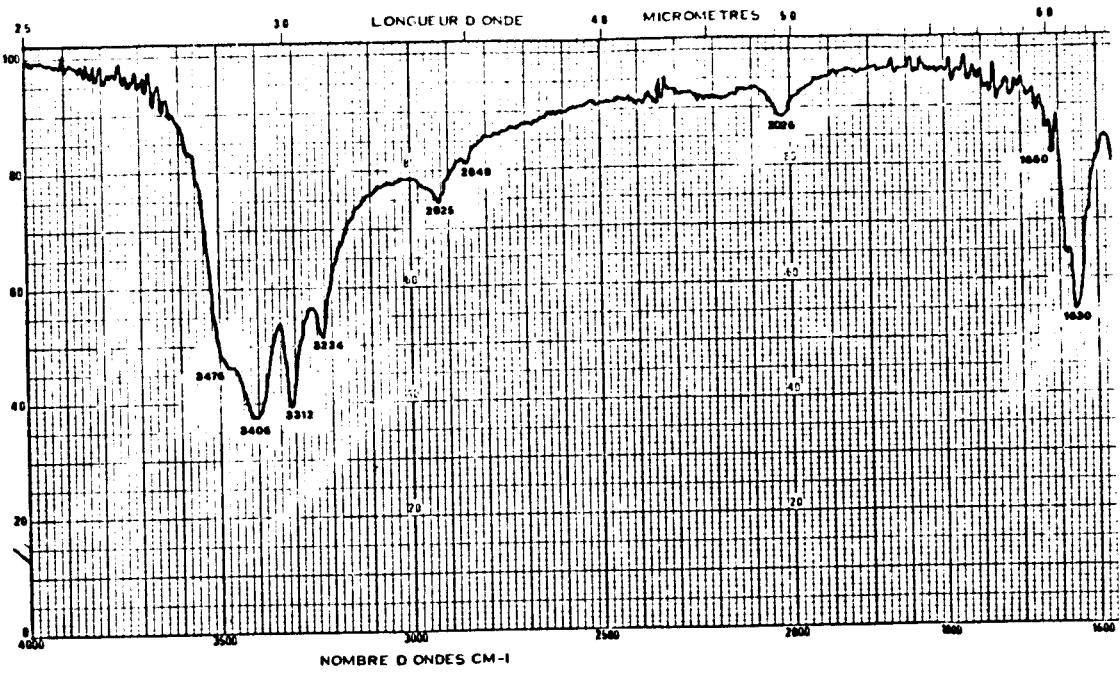
c

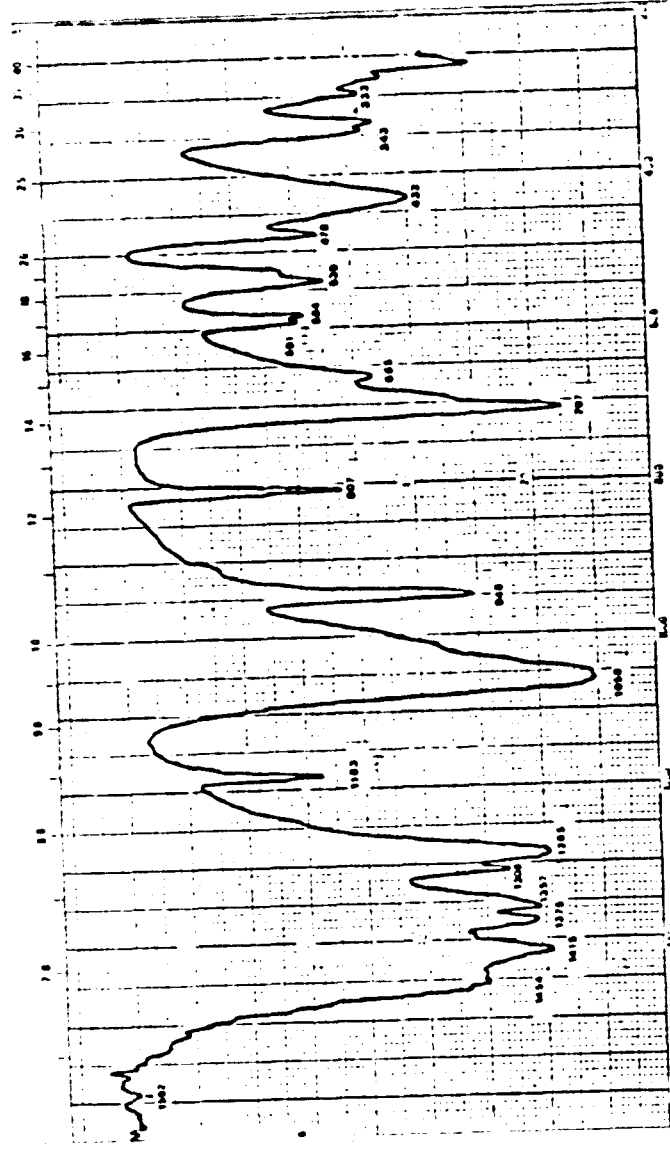


d

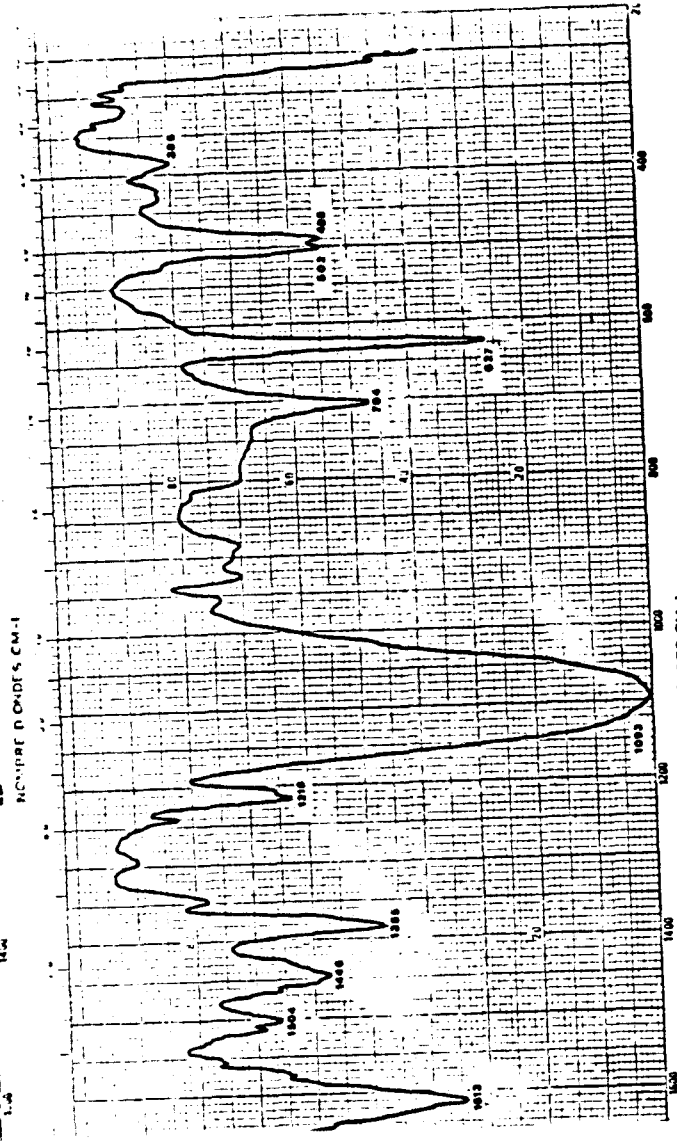


e

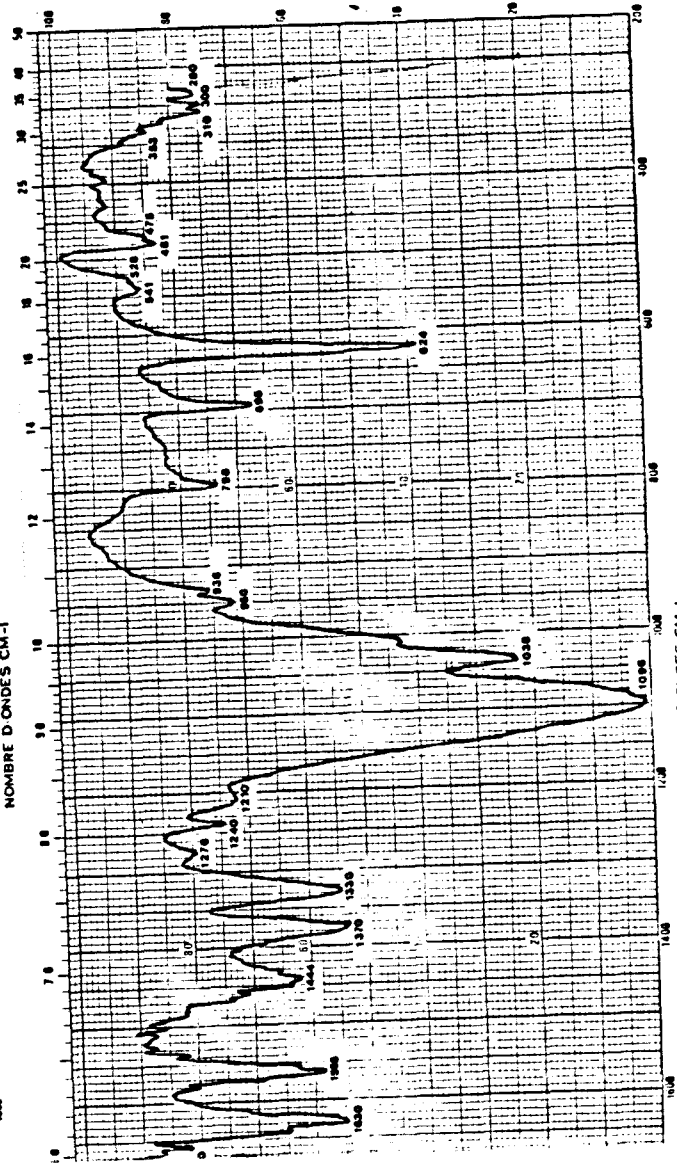




c



d



e

Tableau 8. Spectres infrarouges des complexes hydrazones du Nickel

	LH	Ni(DMGH) ₂ Cl ₂	Ni(LH) ₂ Cl ₂	Ni(LH) ₃ (ClO ₄) ₂	Ni(LH,L)ClO ₄
(OH)		495 TF 3442 F	3508 f	3495 ep	3500 ep
a(NH ₂)	3389 F 3317 TF		3405 TF 3313 TF	3400 F 3305 F	3400 F 3300 F
s(NH ₂)	3229 Tl		3217 f	3215 m	3210 l
(OH)	3176 Tl	3144 Tl	7120 Tl 3006 f		
	3006 f	2936 f	2926 f	2925 f	2920 f
	2845 f	2858 f	2856 f	2850 f	
	1642 m	1666 m	1660 m	1660 f	1660 ep
(C=N)	1611 f		1620 F	1630 F	1615 F
	1576 m	1454 F	1565 F	1565 F	1570 ep 1500 m
(C-CH ₃)	1434 F	1415 F 1375 F	1453 m 1415 m	1440 m	1450 m
	1369 TF	1357 F	1376 F	1370 F	1380 F
	1348 F	1308 F	1339 F	1330 F	1340
	1280 f	1285 F	1208 f	1275 f	1290
	1136 m	1183 m	1130 f		
	1124 m	1058 TF	1051 TF	1100 l	1100 F
	1010 TF			1035 F	
(NO)	978 TF 920 F	948 F	950 m	950 f	950 f
	885 F	807 F	798 F	800 m	
	754 l	707 TF	691 m		
	692 m	690 ep 665 m 591 m	650 l	692 m 620 F	700 F 620 F
	584 f	584 m			
	539 f	539 m		535 f	500 m
	485 f	525 ep		480 f	490 m
	460 f	478 m 432 F			

F : forte, f : faible, m : moyenne, l : large, ep : épaulement

PARTIE EXPERIMENTALE

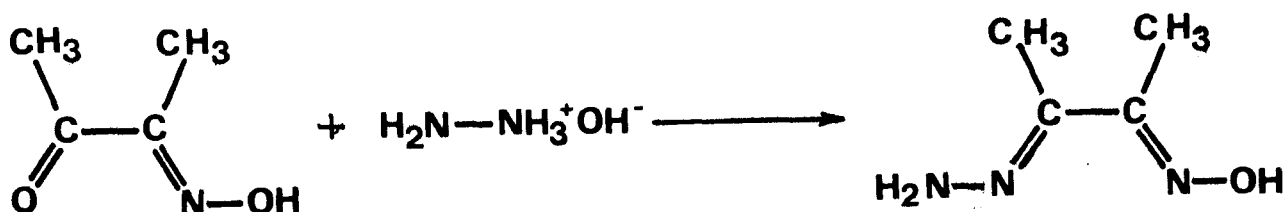
-Préparation du diacétyl monoxime monohydrazone: $C_4H_9N_3O$

Le mode opératoire suivi est celui proposé par DARAPSKY et SPANNAGEL (23), légèrement modifié comme suit :

20,2 g (0,2 mole) de diacétyl monoxime sont dissous dans 30 cm^3 d'éthanol ; 12,2 cm^3 (0,2 mole) d'hydrate d'hydrazine sont alors additionnés goutte à goutte à la solution précédente sous agitation. La solution s'échauffe légèrement et laisse apparaître après quelques minutes un produit cristallisé blanc. Après environ 30 minutes, la précipitation est complète, et le produit est séparé par filtration, puis lavé avec un peu d'éthanol glacé.

La recristallisation du produit brut est effectuée dans l'éthanol.

La masse obtenue est de 14,2 g.



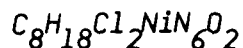
L'analyse centésimale correspond bien à celle du produit attendu.

-Préparation du cis bis (diacétyl hydrazone oxime) dichloro Nickel (II):

composé noté $\text{Ni}(\text{LH})_2\text{Cl}_2$ $C_8H_{18}Cl_2N_4O_2$

1,15 g (10^{-2} mole) de diacétyl monoxime monohydrazone sont dissous dans 20 cm^3 d'éthanol puis additionnés de 1,19 g ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sous agitation. La solution prend une couleur bleu-gris, et un précipité micro cristallin se dépose rapidement. Celui-ci est séparé par filtration, et le filtrat limpide est placé au réfrigérateur pendant 48 heures. On obtient ainsi des cris-

taux bleu-gris utilisables pour les études de diffraction des Rayons X
Les deux échantillons présentent la même analyse pondérale ; le rendement global étant de 80 %.



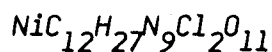
$$M = 360 \text{ g}$$

	Ni%	C%	H%	N%	Cl%
Calculés	16,31	26,69	5,00	23,30	19,73
Expérimentaux	14,8	26,7	5,0	23,1	19,8

-Préparation du tris (diacétyl hydrazone oxime) diperchlorato Nickel(II):
Composé noté $Ni(LH)_3(ClO_4)_2 : NiC_{12}H_{27}N_9Cl_2O_{11}$

1,15 g (10^{-2} mole) de diacétyl monoxime monohydrate sont dissous dans 20 cm³ d'éthanol, puis additionnés de 1,83 g ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) de perchlorate de Nickel hexahydraté : $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, sous agitation.

La solution prend rapidement une coloration jaune orangée, au fur et à mesure de la dissolution du perchlorate de nickel. La solution, abandonnée une nuit au réfrigérateur, laisse déposer de petits cristaux orangés, hexagonaux. Ceux-ci (1,35 g) sont ensuite collectés par filtration et soumis à analyse sans autre traitement.

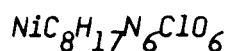


$$M = 603 \text{ g}$$

	Ni%	C%	H%	N%	Cl%
Calculés	9,73	23,90	4,47	20,89	11,77
Expérimentaux	9,6	24,5	4,5	20,3	11,2

-Préparation du bis (diacétyl hydrazone oxime) perchlorato Nickel(II):
Composé noté Ni(L, LH) ClO₄ : NiC₈H₁₇N₆ClO₆

2,30 g ($2 \cdot 10^{-2}$ mole) de diacétyl monoxime monohydrazone sont dissous dans 40 cc d'éthanol absolu et additionnés de 0,68 g (10^{-2} mole) d'éthanolate de sodium. 3,66 g de Ni(ClO₄)₂·6H₂O (10^{-2} mole) dissous dans 20 cm³ d'éthanol absolu, sont alors ajoutés goutte à goutte sous agitation à la solution précédente. Un précipité floconneux de couleur marron apparaît immédiatement. Il est recueilli sur filtre puis lavé avec un peu d'éthanol avant d'être séché sous vide. Le rendement obtenu est de 75 %.



M = 387 g

	Ni%	C%	H%	N%	Cl%
calculés	15,17	24,81	4,39	21,71	9,17
Expérimentaux	17,0	24,2	4,4	20,4	7,8

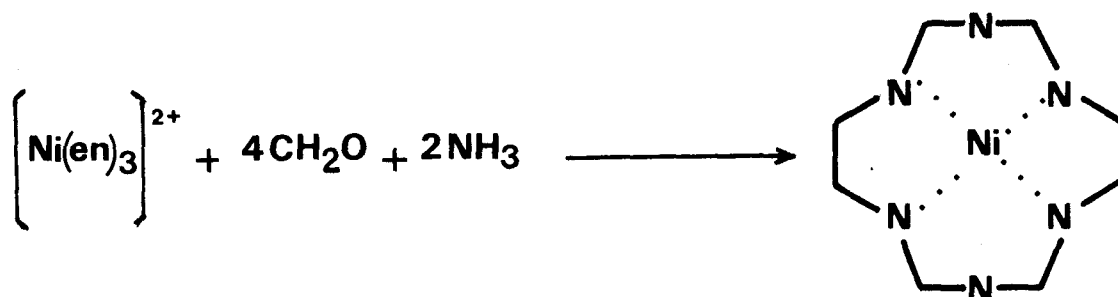
CHAPITRE II

REACTIONS ENTRE HYDRAZONES ET COMPOSES CARBONYLES

DANS LA SPHERE DE COORDINATION DU CUIVRE (II)

La voie de synthèse qui permet d'accéder aux complexes macrocycliques avec le minimum d'étapes est celle qui utilise l'effet matrice ou effet "template" des ions métalliques. La coordination de substrats sur un ion métallique peut orienter la stéréochimie des réactions de condensation, dont l'étape ultime est la fermeture d'un cycle autour du métal (42). Cependant, des synthèses n'utilisant pas l'effet "template" (43) ont été développées pour des ligands macrocycliques importants (44,45). Récemment, des ligands octaaza ont été obtenus par simple condensation entre amines et composés carbonylés (46) ; mais dans ce cas, les conditions opératoires et les solvants doivent être choisis soigneusement pour éviter la précipitation d'une espèce tétraaza qui serait l'espèce majoritaire de la réaction (47).

Beaucoup d'amines, soit libres, soit coordonnées sont connues pour réagir avec des aldéhydes ou des cétones et donner des ligands macrocycliques polyaza monométalliques (21). Les produits de ces réactions peuvent être de plusieurs types, les "bases de Schiff" représentant la classe la plus nombreuse de ces produits. Ce type de réaction inclut la réaction bien connue de l'ammoniaque avec le formaldéhyde. Des exemples plus récents (21,48) de synthèse de ligands macrocycliques et polydentates sont issus de réactions entre amines et formaldéhyde.

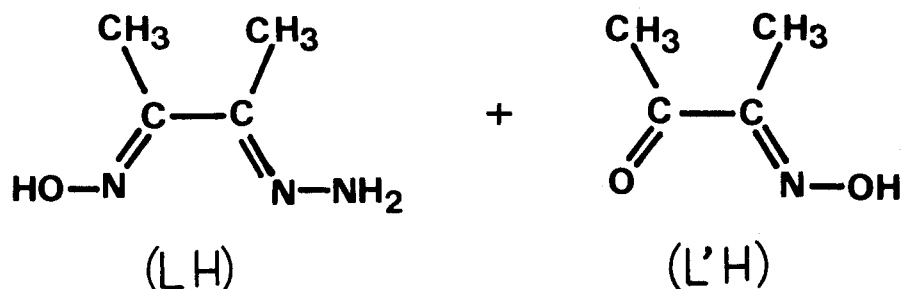


en = éthylène diamine

L'étape de fermeture du macrocycle à 14 chaînons devient difficile quand le groupement amino, qui doit se condenser sur l'aldéhyde, est coordonné à un métal. En effet, le caractère nucléophile des fonctions amino se réduit fortement après coordination. En conséquence, avant toute réaction de condensation, il devra se produire une dissociation temporaire qui n'altère pas la contrainte stéréochimique du ligand amino dans l'attaque nucléophile du groupement carbonyle. Ces problèmes sont levés, quand la macrocyclisation utilise des groupements fonctionnels - NH₂ qui ne sont pas coordonnés. Le groupement libre amino de la 2,3 - butanedione dihydrazone non impliqué dans une liaison de coordination est idéalement orienté pour la fermeture du cycle chélate par réaction avec des fonctions carbonyles. On obtiendra ainsi des cycles chélates à six chaînons. Ce type de réaction a été largement utilisé (21,49) pour la synthèse de complexes macrocycliques mono métalliques octaaza, qui possèdent des propriétés analogues à celles des complexes tétraaza (50,51) obtenus par la réaction entre la 2,3 butanedione et le propylène diamine dans la sphère de coordination d'un ion métallique. Dans ce second chapitre sont présentés les résultats obtenus dans la réaction entre la 2,3 butane dione monohydrazone monoxime (diacétyl monohydrazone monoxime) notée LH et la 2,3 butane dione monoxime (diacétyl monoxime) notée L'H, dans la sphère de coordination du cuivre (II); ainsi que les résultats obtenus sans effet d'ion métallique. Dans ce chapitre est par ailleurs inclus, un résultat surprenant, issu de la réaction entre la diacétyl monoxime et l'orthophénylène diamine, en présence du chlorure de Cuivre (II).

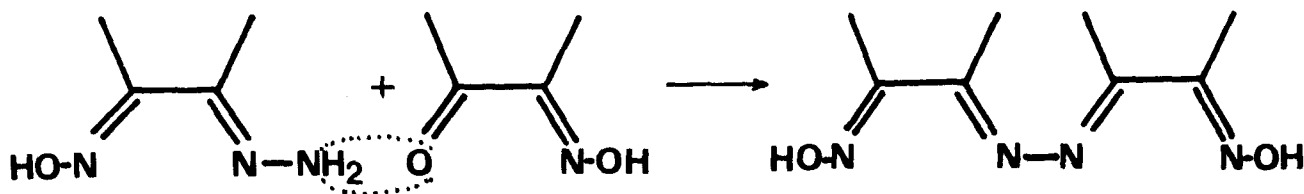
II.1 SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DES COMPLEXES DIOXIMATO DIACÉTYL AZINE.

La réaction entre la diacétyl monohydrazone monoxime (LH) et la diacétyl monoxime (L'H) dans l'éthanol donne des produits différents selon la nature du sel de cuivre présent lors de la réaction et l'ordre d'addition des réactifs.



Les essais suivants ont été effectués :

- 1) Réaction entre la diacétyl monoxime (L'H, 2 moles) et un mélange de diacétyl monohydrazone monoxime (LH, 2 moles) et de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (1 mole).
- 2) Réaction d'un mélange $2\text{LH} + \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ sur un mélange $2\text{L}'\text{H} + \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$.
- 3) Réaction entre LH et L'H en proportion stoechiométrique (permet d'obtenir le ligand diacétyl azine dioxime ($\text{LL}'\text{H}_2$)).

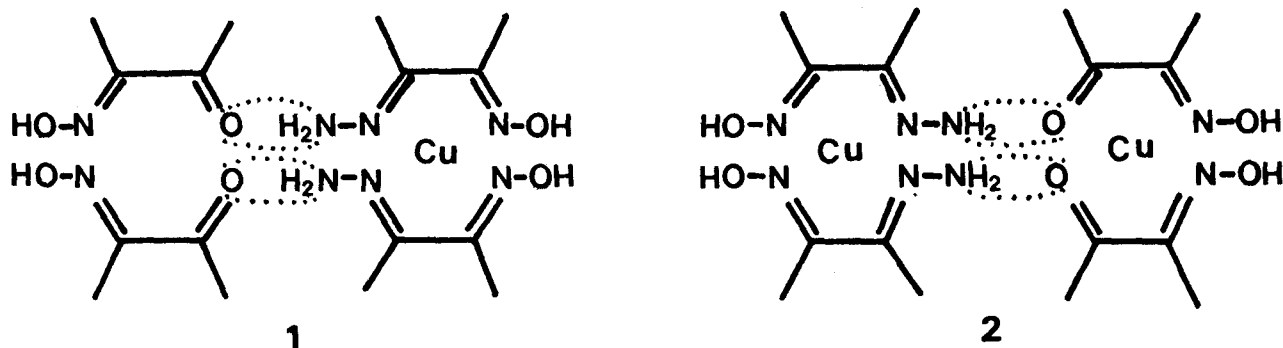


suivie de l'addition de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (1 mole pour 1 mole de ligand azine)

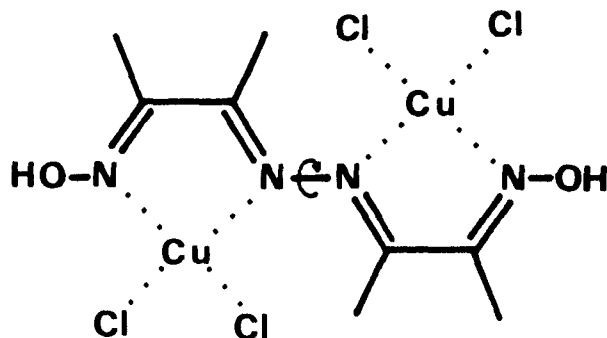
- 4) Réaction entre le ligand azine synthétisé précédemment et CuCl_2 (proportion 1/1) ou synthèse in situ du ligand azine suivie de l'addition de CuCl_2

- 5) Réaction $2\text{LH} + 1 \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$

Les trois premiers modes de synthèse donnent le même produit (I) vert foncé dont l'analyse élémentaire correspond à $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClCuN}_4\text{O}_6$. La réaction 3 indique que l'on obtient un complexe de la diacétyl azine dioxime ; il faut alors supposer que dans les processus 1 et 2, la condensation entre la fonction amine et la fonction cétone se réalise dans la sphère de coordination du cuivre :



Dans le processus 1, l'excès de ligand resterait en solution. La réaction 4 conduit à un produit (II) vert clair. L'analyse élémentaire correspond à $C_4H_7Cl_2CuN_2O$, ou plus exactement $C_8H_{14}Cl_4Cu_2N_4O_2$ si l'on considère une molécule de ligand azine ; le composé obtenu serait alors un complexe bimétallique $(LL'H_2)Cu_2Cl_4$ dont la géométrie pourrait être :

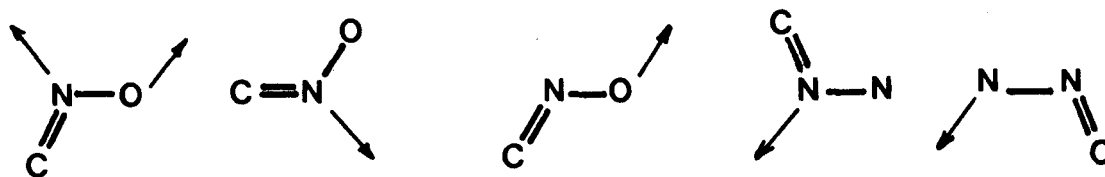


Lors de la préparation 5, un produit (III) rouge foncé est isolé. L'analyse élémentaire conduit à la composition $C_8H_{13}ClCuCuN_4O_6$ identique à celle du produit (I) vert foncé obtenu dans les réactions 1, 2 et 3; elle correspond à la présence d'un groupement azine par atome de cuivre, ce qui ne peut être obtenu que par condensation entre groupements amine dans la sphère de coordination du métal (si la condensation se faisait indépendamment du métal, on devrait retrouver le produit obtenu suivant la réaction 3). La différence entre les deux composés proviendrait de deux configurations du ligand azine rendues possibles notamment par la libre rotation autour de la liaison N-N ou/et de coordinations différentes de la fonction oxime.

Outre les analyses élémentaires, les différents produits isolés, ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (fig 6). Dans l'ensemble de ces spectres, les bandes caractéristiques des groupements hydrazone et cétone des ligands libres LH et L'H ne sont pas observées ; par contre, la plupart des bandes caractéristiques d'un ligand diacétyl azine dioxime (52,53) sont présentes.

Une attribution complète des bandes d'absorption n'a pas été tentée, cependant la comparaison des spectres des différents composés et du ligand azine libre permet certaines remarques :

- les vibrations ν C = N ont lieu à plusieurs fréquences du fait des différentes géométries locales possibles.



Elles sont observées à :

1658, 1598 et 1567 cm^{-1} pour le composé (I)

1630, 1580 cm^{-1} pour le composé (II)

1640, 1612 cm^{-1} pour le composé (III)

- Les bandes ν N-O sont situées vers 1000 cm^{-1} pour les trois composés.

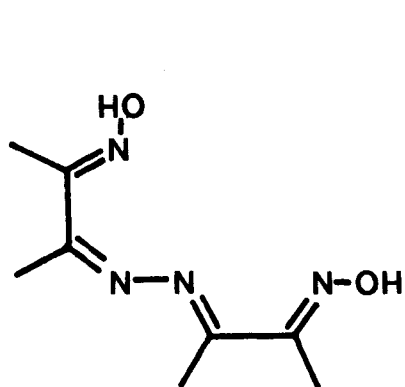
- Il est difficile d'attribuer les vibrations ν N-N, en effet, l'intensité de celles-ci sont toujours très faible, voire nulle en infrarouge (33).

- Pour les composés (I) et (III), les bandes infrarouges caractéristiques de l'ion perchlorate ClO_4^- en symétrie T_d sont observées à 1108 et 628 cm^{-1} pour (I) et 1092 et 632 cm^{-1} pour (III) dans le composé (I) une faible bande à 932 cm^{-1} pourrait refléter une levée de dégénérescence due à une coordination d'un des atomes d'oxygène sur le métal, ce qui abaisserait la symétrie de T_d à C_{3v} .

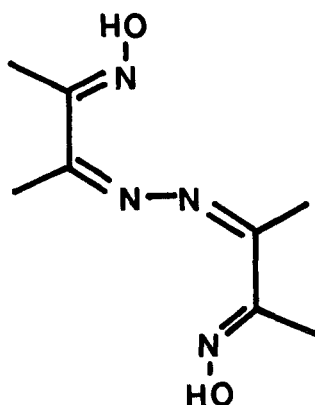
Cependant, les bandes infrarouges correspondant aux vibrations du squelette $\text{LL}'\text{H}_2$ sont différentes, ce qui permet d'envisager la présence de diverses conformations de ce ligand pour les trois composés.

Citons les trois conformations les plus probables que peut adopter le ligand diacétyl azine dioxime.

Cis-Trans



Cis-Cis



Trans-Trans

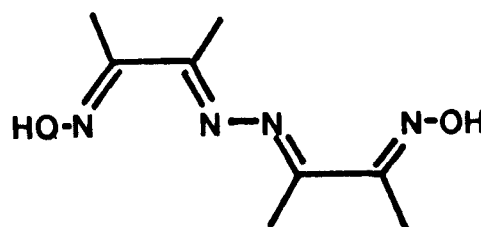


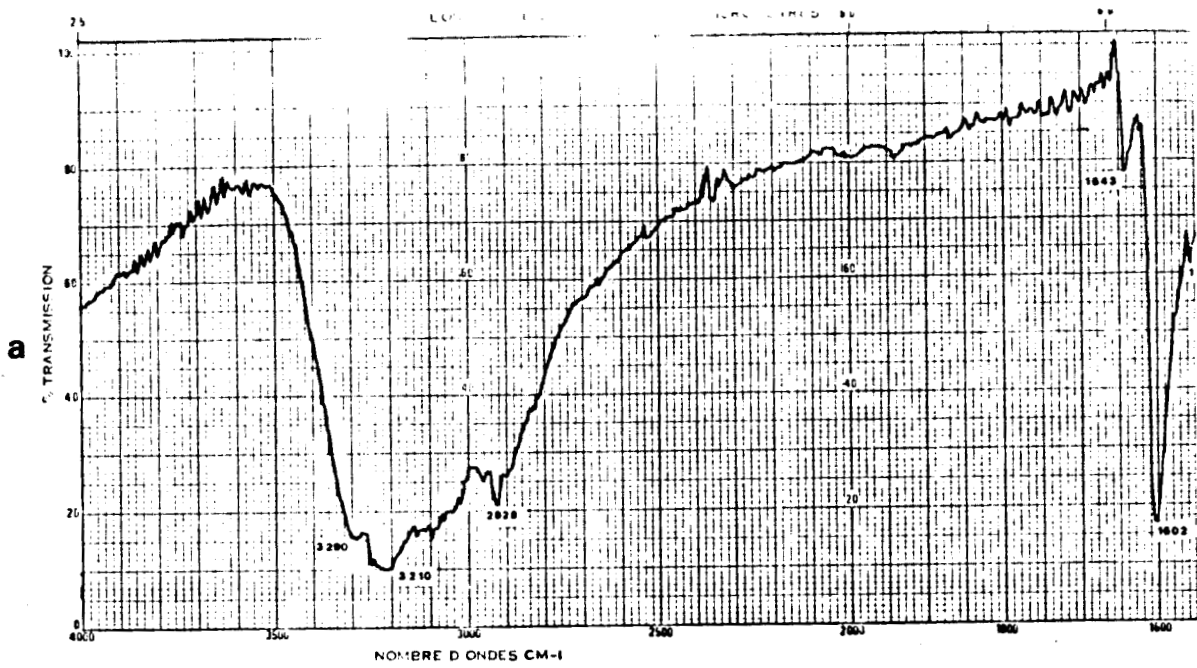
Fig.6 Spectres infrarouges

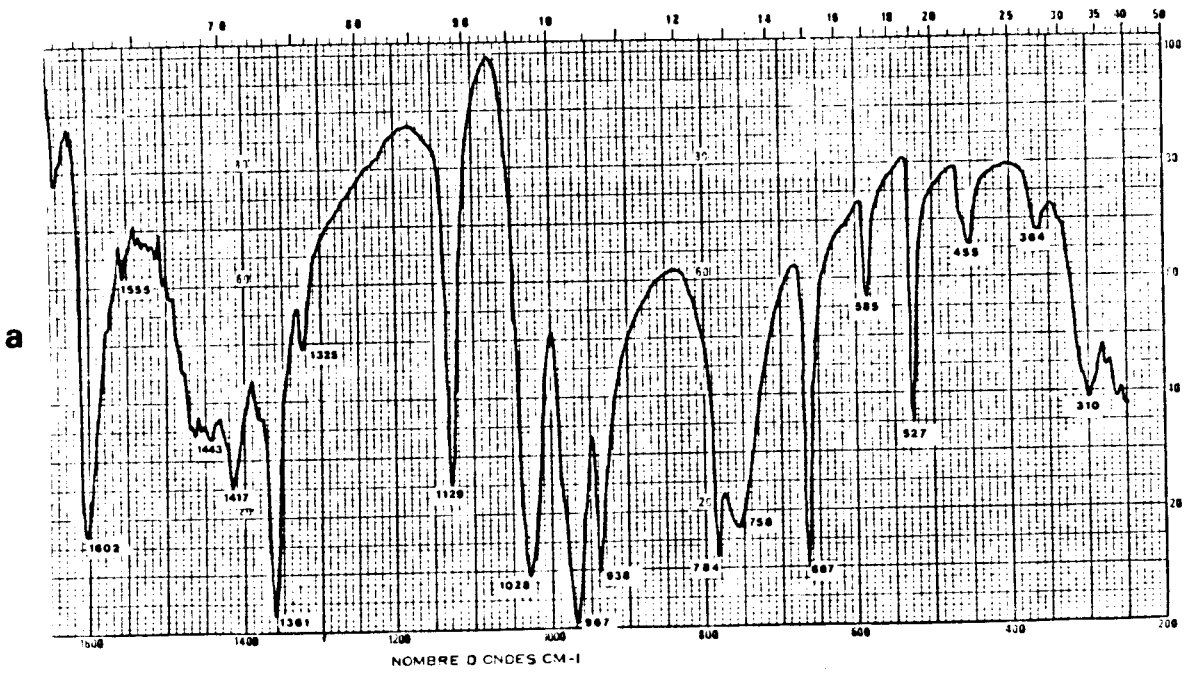
a- du ligand diacétyl azine dioxime

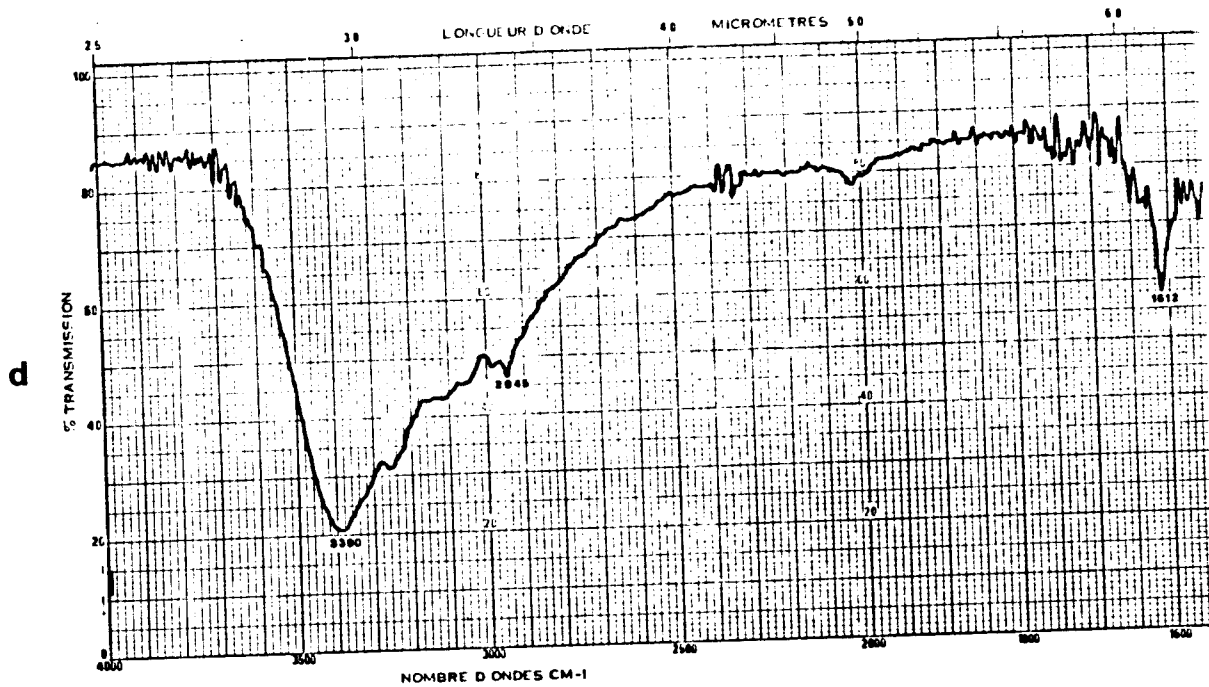
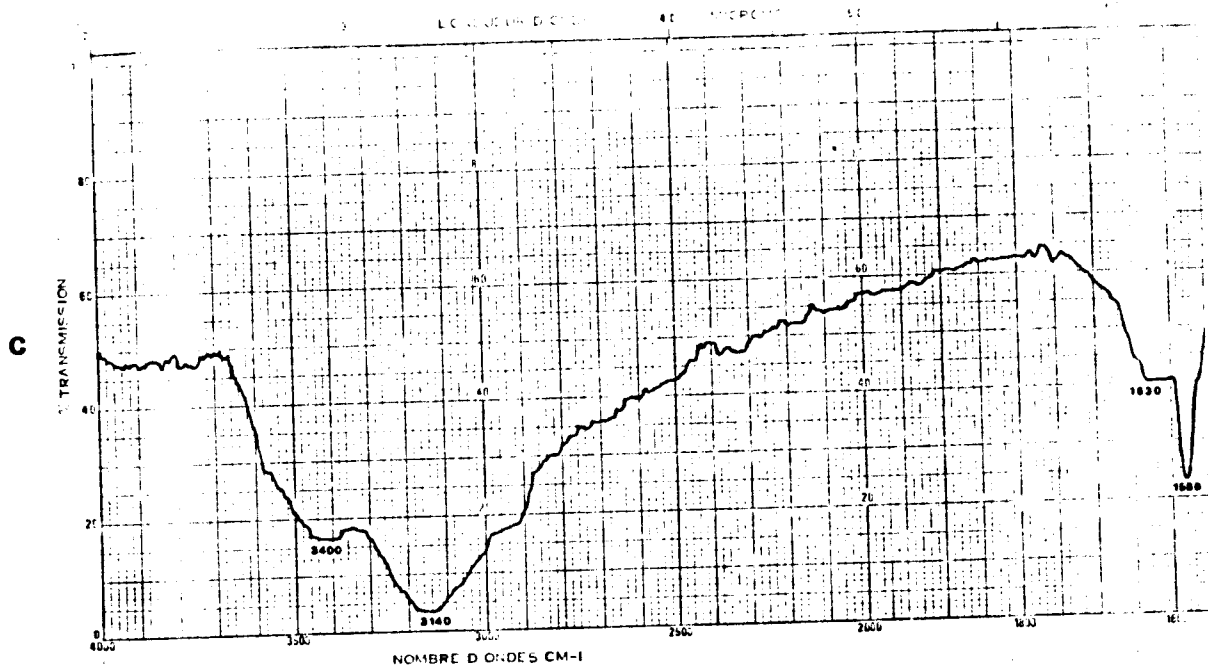
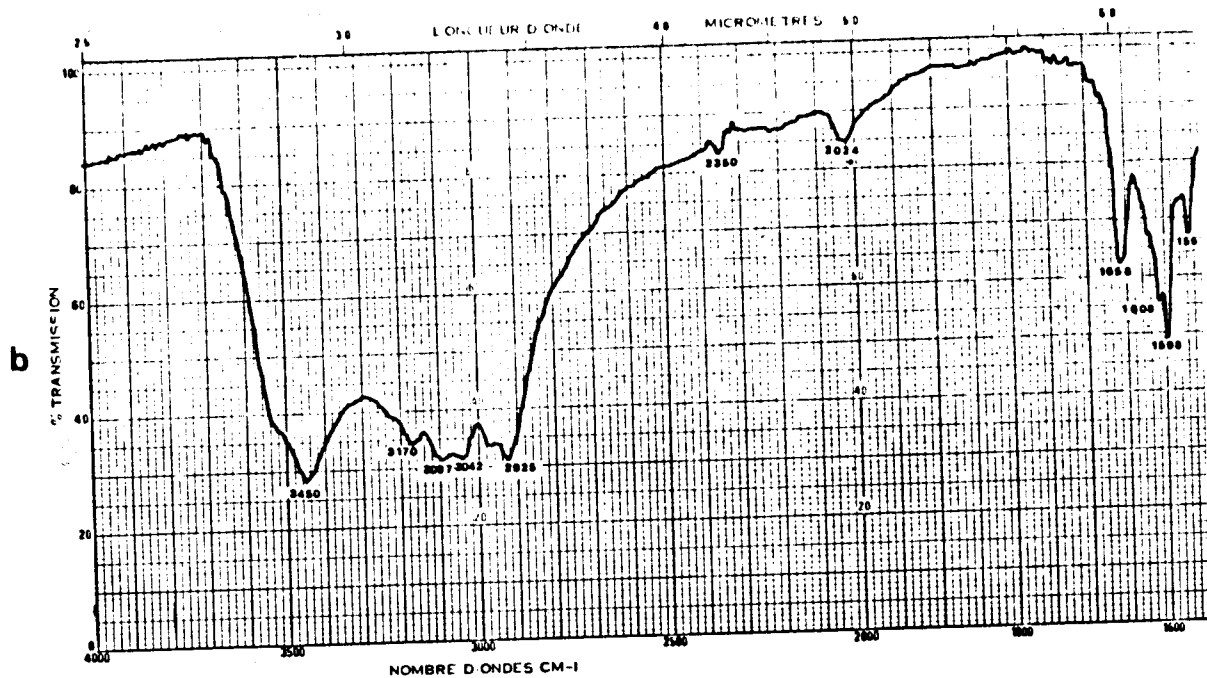
b- du composé I

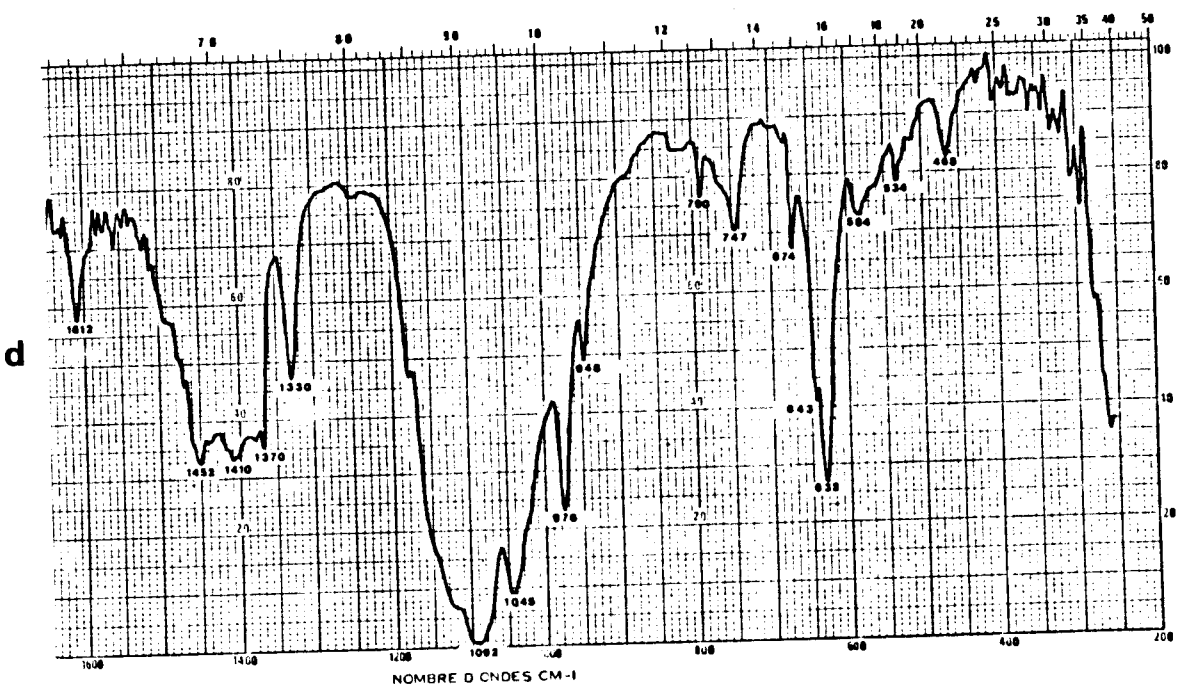
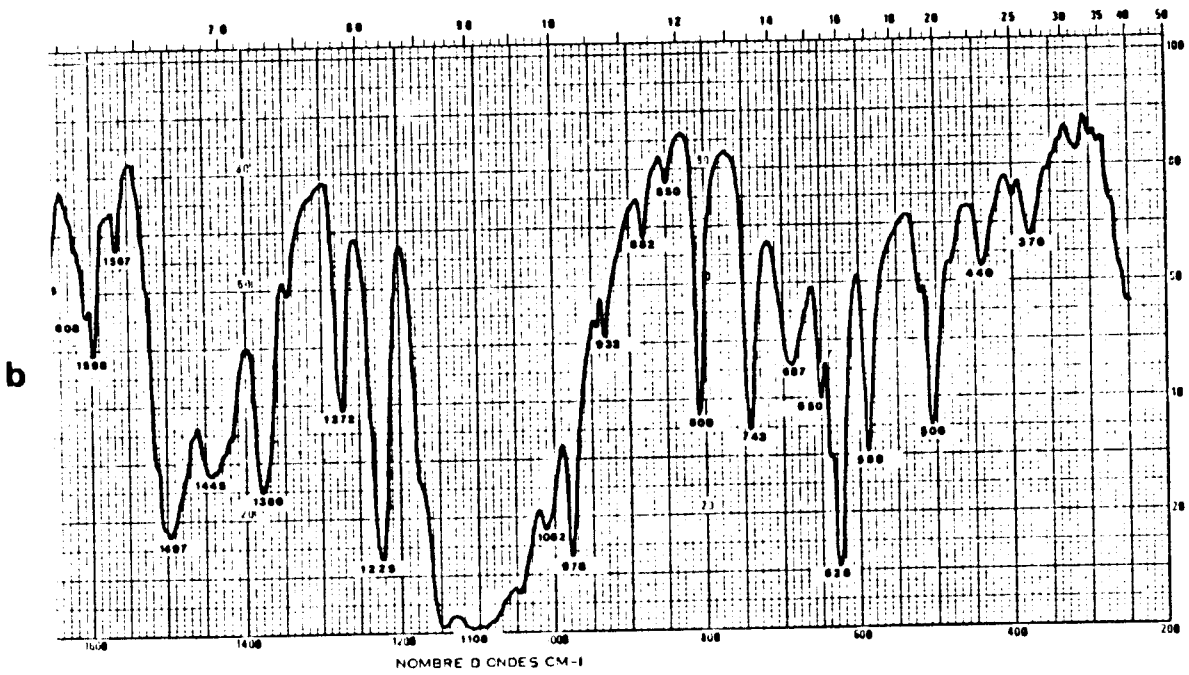
c- du composé II

d- du composé III









Aucun essai n'a été entrepris pour séparer les stéréoisomères du diacétyl azine dioxime ; tous les efforts entrepris dans ce but pour des composés du même type ont échoué (54,55,56)

Seule une étude structurale par diffraction X permettrait de préciser la conformation du ligand azine dans les complexes et la géométrie de ceux-ci. Des cristaux de taille et de stabilité suffisante du composé (I) ont été isolés ; le paragraphe suivant, décrit la détermination et la description de la structure de ce complexe qui se révélera être un composé bimétallique de formule :

$[\text{Cu}(\text{LL}'\text{H})(\text{ClO}_4)(\text{etOH})]_2$, etOH, étant une molécule de solvate éthanol.

Malheureusement pour le composé (II), les cristaux obtenus, quelles que soient les conditions opératoires, sont toujours de taille insuffisante pour une étude radiocristallographique. Pour le composé (III), il est possible d'obtenir des cristaux de bonne qualité, mais ceux-ci se dégradent très rapidement par manipulation à l'air, vraisemblablement par départ de molécules de solvate.

II.2 ETUDE DU PERCHLORATE DE BIS [DIACETYL AZINE DIOXIMATO]
DICUIVRE(II), DIETHANOL: $[\text{Cu}(\text{LL}'\text{H})(\text{ClO}_4)(\text{etOH})]_2$

II.2.1 Caractéristiques cristallographiques:

Elles sont rassemblées dans le tableau 9

Tableau 9

Nom : $[\text{Cu}(\text{LL}'\text{H})(\text{ClO}_4)(\text{etOH})]_2$

Formule : $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ClCuN}_4\text{O}_7$

M = 405,3

Système : Triclinique

a = 11,963(8)Å

b = 9,784(7)Å

c = 7,501(6)Å

α = 90,69 (4)°

β = 104,53(4)°

γ = 90,83(4)°

V = 849,7Å³

ρ_m = 1,56(3)g/cm³

ρ_{cal} = 1,58g/cm³(*)

Conditions d'existence : h k l, h k l quelconques.

Groupe spatial : P_1 ou $P_{\bar{1}}$

Z = 2

μ = 15,32 cm⁻¹

(*) Cette valeur correspond au calcul effectué pour la molécule solvée, à ce niveau de l'étude, la présence de solvate était ignorée et la masse volumique calculée égale à 1,44g/cm³. Bien que ce résultat s'écartât de la valeur expérimentale, il permettait quand même de déterminer un nombre d'unités formulaires par maille égale à 2.

II.2.2 Collecte des intensités:

Les paramètres définissant la mesure des intensités sont reportés au tableau 10

Tableau 10

θ_{\min}	=	2°
θ_{\max}	=	30°
$-16 \leq h \leq 16$		
$-13 \leq k \leq 13$		
$0 \leq l \leq 10$		
SPE	=	$0,03^\circ/\text{s}$
SWD	=	$1,20^\circ$
N mesurées	=	5309
N significatives	=	1624
N indépendantes	=	1499
Réflexions de référence	:	1 -3 0 ; -4 0 2 ; -3 2 1

II.2.3 Détermination de la structure :

Le nombre de motifs par maille ($Z = 2$) nous incite à retenir la groupe spatial centrosymétrique $P\bar{1}$, les deux unités formulaires étant reliées par le centre de symétrie ; le succès de la détermination structurale, confirmera à posteriori ce choix.

La synthèse de PATTERSON révèle essentiellement trois maxima de coordonnées :

0,258	0,789	0,125
0,172	0,336	0,164
0,430	0,109	0,289

Le premier a une intensité environ double des deux autres, il doit donc être attribué à une distance Cu-Cu entre deux atomes de cuivre reliés par le centre de symétrie; les coordonnées du cuivre sont donc : $x \approx 0,129$, $y \approx -0,105$, $z \approx 0,062$. Les deux autres maxima sont dus à des vecteurs interatomiques Cu-Cl.

Seules les coordonnées des atomes de cuivre sont dans un premier temps affinées, l'affinement conduit alors à $R_1 = 0,343$ et $R_2 = 0,457$. Une synthèse de Fourier différence révèle les coordonnées des atomes de Chlore (0,313;0,234;0,242), qui sont compatibles avec les deux maxima observés sur la fonction de PATTERSON. Leur affinement permet d'obtenir les valeurs $R_1 = 0,313$ et $R_2 = 0,419$. Les facteurs de

reliabilité étant à ce stade encore relativement élevés, il s'est révélé délicat de déduire les coordonnées de tous les atomes d'une nouvelle synthèse différence. Aussi nous sommes nous limité aux quatre atomes voisins de l'atome de cuivre, auxquels nous avons attribué, dans un premier temps, les facteurs de diffusion de l'azote; le processus d'affinement converge alors jusqu'aux valeurs $R_1 = 0,278$ et $R_2 = 0,360$.

Deux étapes ont encore été nécessaires à la localisation de l'ensemble des atomes de la molécule auxquels il est maintenant possible d'attribuer la nature chimique correcte; l'affinement de l'ensemble des coordonnées de ces 20 atomes non hydrogène affectés de coefficient de température isotrope conduit à $R_1 = 0,139$ et $R_2 = 0,163$.

Sur une nouvelle synthèse différence, il apparait trois maxima correspondant à 3 atomes d'une molécule de solvate éthanol. L'affinement de leurs coordonnées permet d'abaisser sensiblement les facteurs de reliabilité à $R_1 = 0,098$ et $R_2 = 0,115$. Malheureusement le facteur d'agitation thermique d'un atome d'oxygène d'un anion ClO_4^- est élevé (27\AA^2) et inacceptable.

Une synthèse différence réalisée après affinement de l'ensemble des atomes, excepté ce dernier (et en rejetant les réflexions telles que $|F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}}| > 3 \text{ e.s.d}$), révèle la présence de deux maxima d'intensité voisine à des distances de l'atome de Chlore compatibles avec des liaisons Cl-O. Nous avons donc affecté le site de ces deux atomes d'un taux d'occupation partiel de 1/2, l'affinement converge alors jusque $R_1 = 0,059$ et $R_2 = 0,062$. Une dernière synthèse différence ne révèle plus aucun maxima significatif, les densités électroniques "négatives" et "positives" étant égales.

Les coordonnées fractionnaires sont rassemblées dans le tableau 10. Le tableau 11 présente les valeurs des coefficients d'agitation thermique anisotropes.

Etant donnés les problèmes de désordre affectant l'ion ClO_4^- , il n'a pas été jugé réaliste de tenter le positionnement des atomes d'hydrogène de la molécule.

Tableau 11. Coordonnées fractionnaires

Atomes	x	y	z	$B_{eq} (\text{Å}^2)$
Cu	0,1288(1)	-0,1110(1)	0,0608(2)	3,5(1)
O(2)	-0,0112(6)	0,0875(8)	-0,1946(10)	4,7(2)
N(3)	0,0851(6)	0,0197(8)	-0,1402(11)	3,5(2)
C(4)	0,1644(8J)	0,0428(10)	-0,2265(13)	3,5(2)
C(5)	0,1510(10)	0,1445(12)	-0,3780(16)	5,6(3)
C(6)	0,2690(9)	-0,0377(11)	-0,1643(15)	4,1(3)
C(7)	0,3708(9)	-0,0162(12)	-0,2427(16)	5,3(3)
N(8)	0,2663(7)	-0,1239(9)	-0,0348(11)	4,0(2)
N(9)	0,3618(7)	-0,2075(9)	0,0194(13)	4,7(2)
C(10)	0,3769(9)	-0,2760(10)	0,1657(15)	4,2(3)
C(11)	0,4790(10)	-0,3712(13)	0,1967(18)	6,3(4)
C(12)	0,3085(8)	-0,2792(10)	0,3067(14)	4,0(3)
C(13)	0,3565(10)	-0,3567(13)	0,4848(15)	6,0(4)
N(14)	0,2135(7)	-0,2170(9)	0,2795(12)	4,5(3)
O(15)	0,1566(6)	-0,2248(9)	0,4206(10)	6,0(2)
O(16)	0,0227(8)	-0,2895(9)	-0,0971(15)	7,5(3)
C(17)	0,0334(22)	-0,3834(34)	-0,2306(36)	16,0(1)
C(18)	0,1268(24)	-0,4597(23)	-0,1961(35)	14,0(1)
Cl(19)	0,3033(3)	0,2263(4)	0,2273(5)	5,8(2)
O(20)	0,2232(15)	0,1319(16)	0,2267(18)	14,8(6)
O(21)	0,3500(13)	0,2220(15)	0,0831(19)	13,7(5)
O(22)	0,3352(20)	0,3095(20)	0,3623(25)	14,9(7)
O(23)	0,2153(23)	0,3226(32)	0,1569(55)	15,6(8)
O(23)'	0,3822(23)	0,1282(40)	0,3466(47)	15,3(8)

Tableau 12
Coefficients d'agitation thermique anisotrope.

Atomes	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cu	0,0053(1)	0,0113(2)	0,0171(3)	0,0017(1)	0,0036(1)	0,0041(2)
O(2) ⁱⁱ	0,0059(3)	0,0168(11)	0,0231(18)	0,0038(6)	0,0049(8)	0,0086(11)
N(3)	0,0052(7)	0,0110(11)	0,0180(18)	0,0006(7)	0,0030(9)	0,0015(11)
C(4)	0,0059(8)	0,0104(12)	0,0185(22)	0,0014(8)	0,0048(11)	0,0016(13)
C(5)	0,0100(11)	0,0184(18)	0,0269(29)	0,0032(11)	0,0101(15)	0,0128(19)
C(6)	0,0068(9)	0,0116(14)	0,0210(25)	-0,0004(9)	0,0041(12)	-0,0007(15)
C(7)	0,0074(9)	0,0186(18)	0,0282(30)	0,0028(10)	0,0095(14)	0,0046(19)
N(8)	0,0070(7)	0,0121(11)	0,0192(20)	0,0014(7)	0,0049(10)	0,0024(12)
N(9)	0,0054(7)	0,0139(12)	0,0272(24)	0,0029(7)	0,0028(10)	0,0041(14)
C(10)	0,0069(9)	0,0093(13)	0,0234(27)	0,0014(9)	0,0010(13)	0,0013(15)
C(11)	0,0094(11)	0,0183(19)	0,0338(35)	0,0071(12)	0,0055(16)	0,0041(20)
C(12)	0,0061(9)	0,0113(14)	0,0200(24)	0,0009(9)	0,0023(11)	0,0030(14)
C(13)	0,0096(11)	0,0212(20)	0,0226(29)	0,0055(12)	0,0033(14)	0,0096(19)
N(14)	0,0060(7)	0,0145(12)	0,0236(22)	0,0026(8)	0,0027(10)	0,0062(13)
O(15)	0,0086(7)	0,0236(13)	0,0236(18)	0,0037(8)	0,0064(9)	0,0106(13)
O(16)	0,0134(10)	0,0164(13)	0,0436(29)	-0,0023(9)	0,0079(14)	-0,0055(16)
C(17)	0,0225(33)	0,0565(68)	0,0682(91)	0,0151(39)	0,0126(44)	0,0016(64)
C18)	0,0265(33)	0,0283(38)	0,0766(96)	0,0055(30)	0,0103(46)	-0,0004(47)
Cl(19)	0,0089(3)	0,0199(5)	0,0246(8)	-0,0044(4)	0,0051(4)	-0,0040(6)
O(20)	0,0391(27)	0,0421(30)	0,0446(37)	-0,0256(25)	0,0249(27)	-0,0220(28)
O(21)	0,0290(20)	0,0408(27)	0,0640(46)	-0,0101(19)	0,0310(27)	-0,0010(29)
O(22)	0,0457(37)	0,0446(38)	0,0701(58)	-0,0285(34)	0,0227(39)	-0,0332(43)
O(23)	0,0145(28)	0,0368(55)	0,1139(159)	0,0121(33)	0,0053(54)	0,0232(77)
O(23)'	0,0154(28)	0,0568(80)	0,0800(124)	0,0057(39)	0,0133(49)	0,0301(86)

II.2.4 Description de la structure :

II.2.4.1 L'ion $[\text{Cu}(\text{LL}'\text{H})]_2^{2+}$:

L'atome de cuivre est en coordination plan carré (fig 7)
La coordination est assurée par les deux atomes d'azote des deux fonctions oxime de la molécule de ligand en position trans, d'un atome d'azote de la fonction azine et d'un atome d'oxygène d'une fonction oxime d'une autre molécule de ligand. La coordination par ce dernier conduit à la formation de dimères $[\text{Cu}(\text{LL}'\text{H})]_2^{2+}$ (fig 8); les deux entités monomériques $\text{Cu}(\text{LL}'\text{H})$ sont reliées par le centre de symétrie situé à l'origine de la maille. Une géométrie tout à fait analogue est rencontrée pour l'ion $[\text{Cu}(\text{DAPDH})]_2^{2+}$ (DAPDH = Diacétyl pyridine dioxime)(57) dans lequel les deux entités dimériques ne sont pas contraintes cristallographiquement, mais sont quand même reliées par un pseudo axe d'ordre 2. La dimérisation est donc due au pontage par la fonction oximato et non pas par la fonction azine. Ce type de coordination n'est pas inhabituel. Il se rencontre généralement dans les complexes des oximes dont le nombre de coordination n'est pas saturé, et peut conduire, outre aux dimères, à des complexes trimères (58) et même hexamères (59).

Les distances Cu-N (oxime) dans $[\text{Cu}(\text{LL}'\text{H})]_2^{2+}$ (Tableau 13) sont sensiblement plus courtes que dans le cas de $[\text{Cu}(\text{DAPDH})]_2^{2+}$ (les moyennes valent respectivement 1,986Å et 2,049Å), alors que la distance Cu-N (azine) est plus longue que la distance correspondante Cu-N (pyridine) (1,957Å et 1,914Å respectivement) Il en est de même pour la distance Cu-O (oxime) (1,937Å et 1,875Å respectivement) ; ces différences pourraient être dues à la semi-coordination assurée par l'ion perchlorate et la molécule d'éthanol, semi-coordination sur laquelle nous reviendrons par la suite.

La distance Cu-N pour l'azote N(3) associé à la fonction oxime déprotonée est inférieure à la distance correspondante avec l'atome N(14) de la fonction oxime non déprotonée, une telle observation a déjà été réalisée dans le cas de $[\text{Cu}(\text{DAPDH})]_2^{2+}$.

Fig.7 Coordination des atomes de cuivre

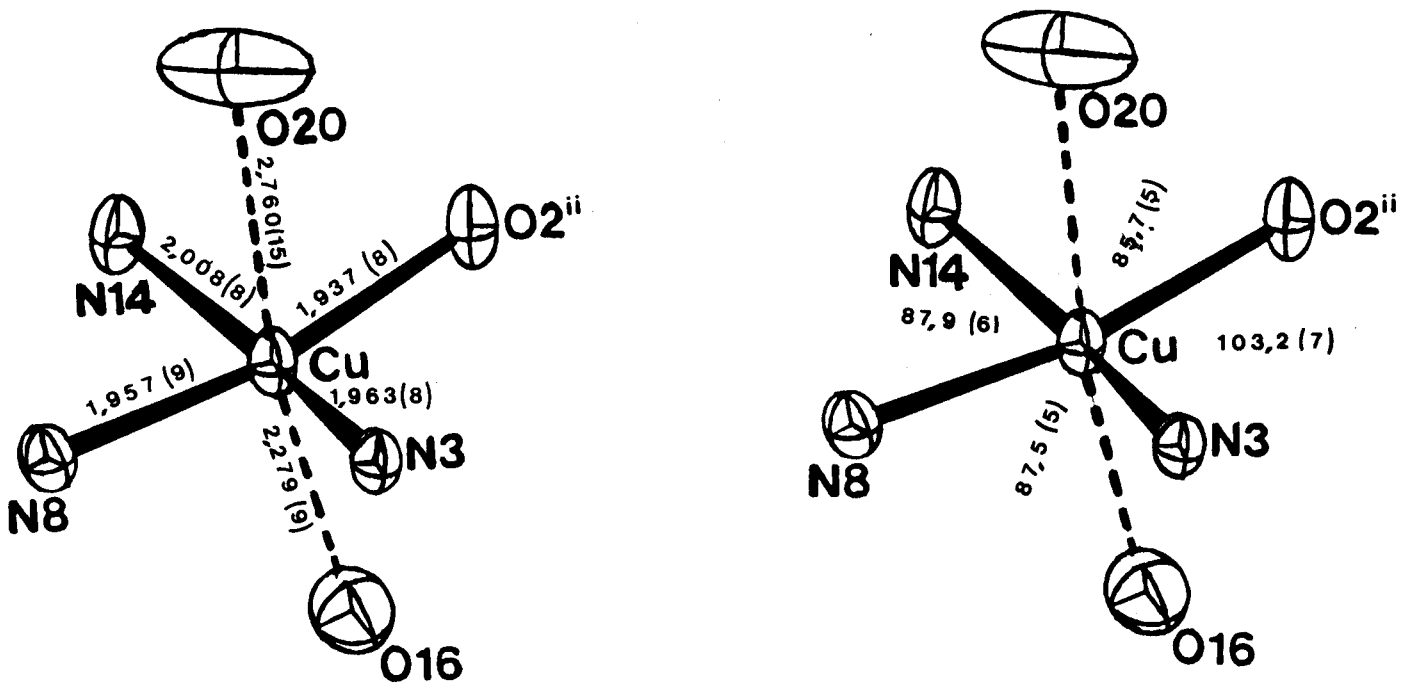


Fig.8 Le dimère $[\text{Cu}(\text{LL}'\text{H})]_2^{2+}$

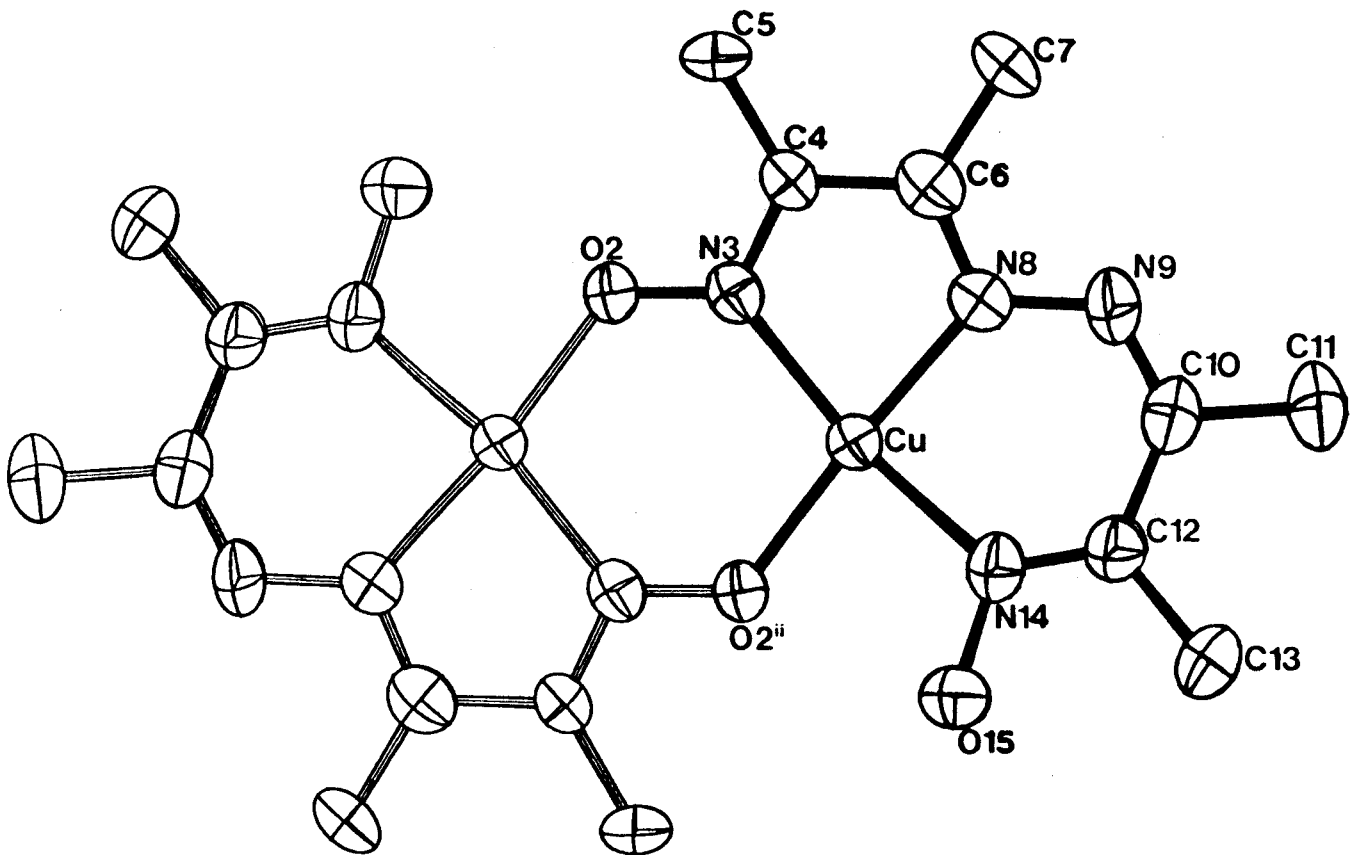
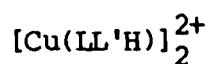


Tableau 13. Distances (Å) et angles significatifs (°) dans l'ion

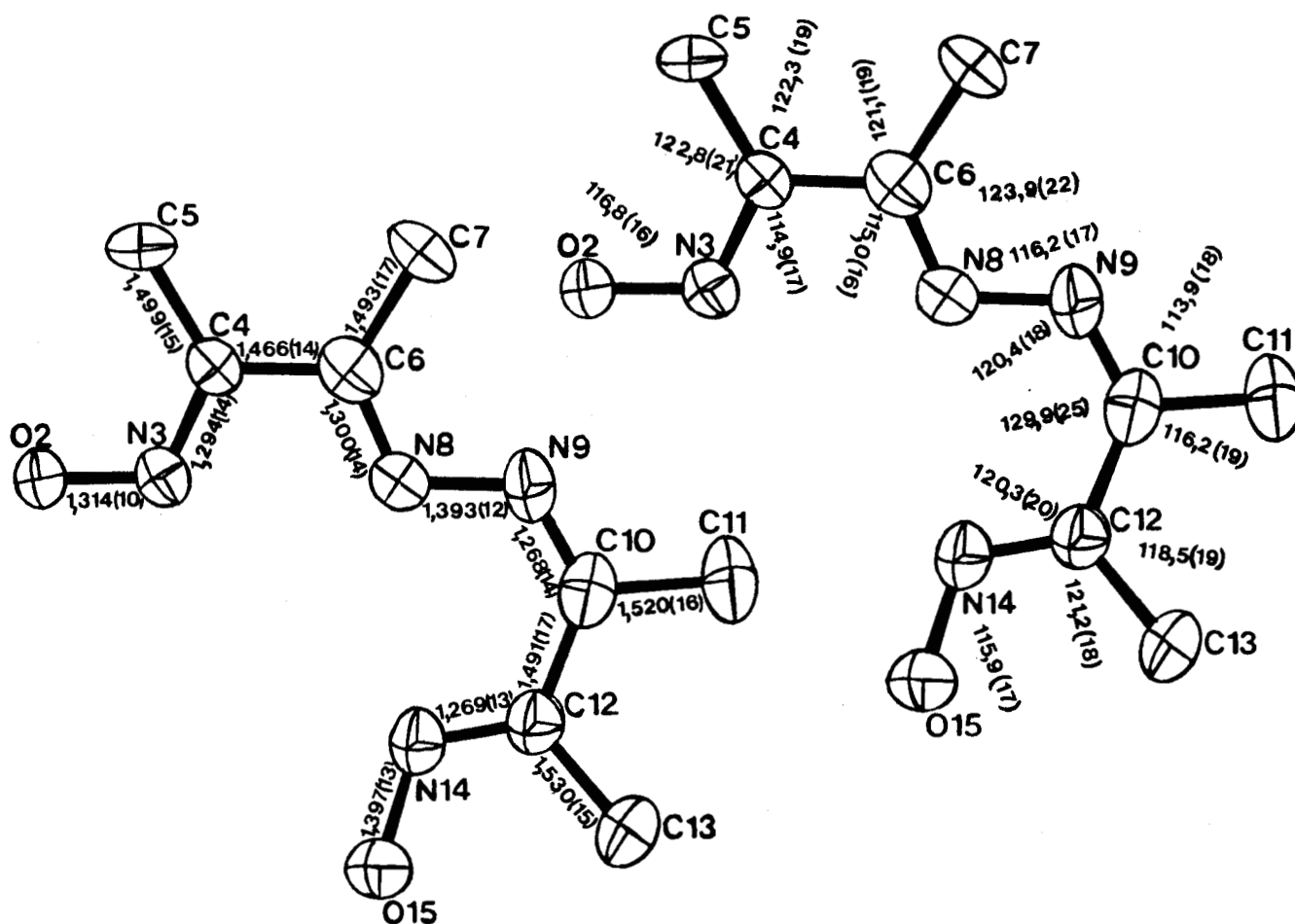


		O(2) ⁱⁱ -Cu-N(14)	85,7(5)
Cu-O(2) ⁱⁱ	1,937(8)	O(2) ⁱⁱ -Cu-N(3)	103,2(7)
Cu-N(3)	1,963(8)	N(3)-Cu-N(8)	87,5(5)
Cu-N(8)	1,957(9)	N(8)-Cu-N(14)	87,9(6)
Cu-N(14)	2,008(8)	O(2)-N(3)-Cu	128,9(11)
O(2)-N(3)	1,314(10)	O(2)-N(3)-C(4)	116,8(16)
N(3)-C(4)	1,294(14)	Cu-N(3)-C(4)	114,2(11)
C(4)-C(5)	1,499(15)	N(3)-C(4)-C(6)	114,9(17)
C(4)-C(6)	1,466(14)	N(3)-C(4)-C(5)	122,8(21)
C(6)-C(7)	1,493(17)	C(5)-C(4)-C(6)	122,3(19)
C(6)-N(8)	1,300(14)	C(4)-C(6)-C(7)	121,1(19)
N(8)-N(9)	1,393(12)	C(4)-C(6)-N(8)	115,0(16)
N(9)-C(10)	1,268(14)	C(7)-C(6)-N(8)	123,9(22)
C(10)-C(11)	1,520(16)	C(6)-N(8)-N(9)	116,2(17)
C(10)-C(12)	1,491(17)	C(6)-N(8)-Cu	114,0(13)
C(12)-C(13)	1,530(15)	Cu-N(8)-N(9)	129,7(13)
C(12)-N(14)	1,269(13)	N(8)-N(9)-C(10)	120,4(18)
N(14)-O(15)	1,397(13)	N(9)-C(10)-C(11)	113,9(18)
		N(9)-C(10)-C(12)	129,9(25)
		C(12)-C(10)-C(11)	116,2(19)
		C(10)-C(12)-C(13)	118,5(19)
		C(10)-C(12)-N(14)	120,3(20)
		N(14)-C(12)-C(13)	121,2(18)
		O(15)-N(14)-C(12)	115,9(17)
		O(15)-N(14)-Cu	114,0(9)
		Cu-N(14)-C(12)	130,0(14)
		Cu-O(20)-C(19)	143,3(2)
		Cu-O(16)-C(17)	136,9(39)
		O(16)-C(17)-C(18)	117,7(43)

ii correspond à l'opération de symétrie $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$.

La molécule de ligand forme avec l'atome de cuivre un cycle à cinq atomes et un cycle à six atomes, les distances C-C sont systématiquement plus longues dans l'hétéro-cycle à 6 atomes que dans l'hétérocycle à 5 atomes : 1,496Å et 1,525Å pour la moyenne des distances C-C (méthyl) respectivement ; 1,466Å et 1,491Å pour les distances C(4)-C(6) et C(10)-C(12). Le phénomène inverse est observé en ce qui concerne les distances C-N (1,297Å et 1,268Å pour les moyennes respectives). Le ligand diacétyl azine dioxime adopte dans ce complexe la conformation cis-trans. Tous les atomes de la molécule LL'H sont hybridés sp^2 , toutefois les angles de liaison s'écartent parfois sensiblement de 120° (fig. 9).

Fig.9 Géométrie du ligand LL'H



La distance Cu-Cu à l'intérieur de l'ion dimère est de 3,725(2)Å, elle est sensiblement plus longue que la distance correspondante dans l'ion $[Cu(DPADH)]_2^{2+}$ qui vaut 3,545(1)Å ; cependant elle permet encore d'espérer des interactions d'échange électronique.

La molécule LL'H est pratiquement plane (tableau 14). Si l'on considère le plan formé par les quatre atomes chélatants (tableau 14, plan I), le cuivre est à l'extérieur de ce plan de 0,17Å, cet éloignement du plan des ligands est dû à une semi-coordination avec un atome d'oxygène de l'ion ClO_4^- et l'atome d'oxygène de la molécule d'éthanol.

Tableau 14. Equations des plans moyens et distances à ces plans pour le cation $[\text{Cu}_2(\text{LL}'\text{H})_2]^{2+}$

Plan I : N(3), N(8), N(14), O(2)ⁱⁱ

P = 0,32591 Q = 0,74490 R = 0,52698 S = -0,01500

N(3) 0,030(8)

N(8) -0,031(9)

N(14) 0,033(9)

O(12)ⁱⁱ -0,032(8)

Cu -0,170(1)

Plan II : N(3), N(8), N(14), O(2), N(3)" , N(8)" , N(14)" , O(2)"

P = 0,32162 Q = 0,78761 R = 0,52557 S = 0,00000

N(3) 0,041(8) N(3)" -0,041(8)

N(8) -0,033(9) N(8)" 0,033(9)

N(14) 0,031(9) N(14)" -0,031(9)

O(2) 0,020(8) O(2)" -0,020(8)

Cu -0,165(1) Cu" 0,165(1)

O(16) -2,433(10) O(20) 2,576(15)

Plan III : O(2), N(3), C(4), C(5), C(6), C(7), N(8), N(9), C(10), C(11), C(12), C(13), N(14), O(15)

P = 0,38743 Q = 0,74302 R = 0,54573 S = -0,34967

O(2) -0,382(8) N(9) -0,109(9)

N(3) -0,254(8) C(10) -0,073(10)

C(4) -0,009(10) C(11) -0,189(13)

C(5) 0,204(12) C(12) 0,031(10)

C(6) 0,108(11) C(13) 0,254(12)

C(7) 0,489(12) N(14) -0,046(9)

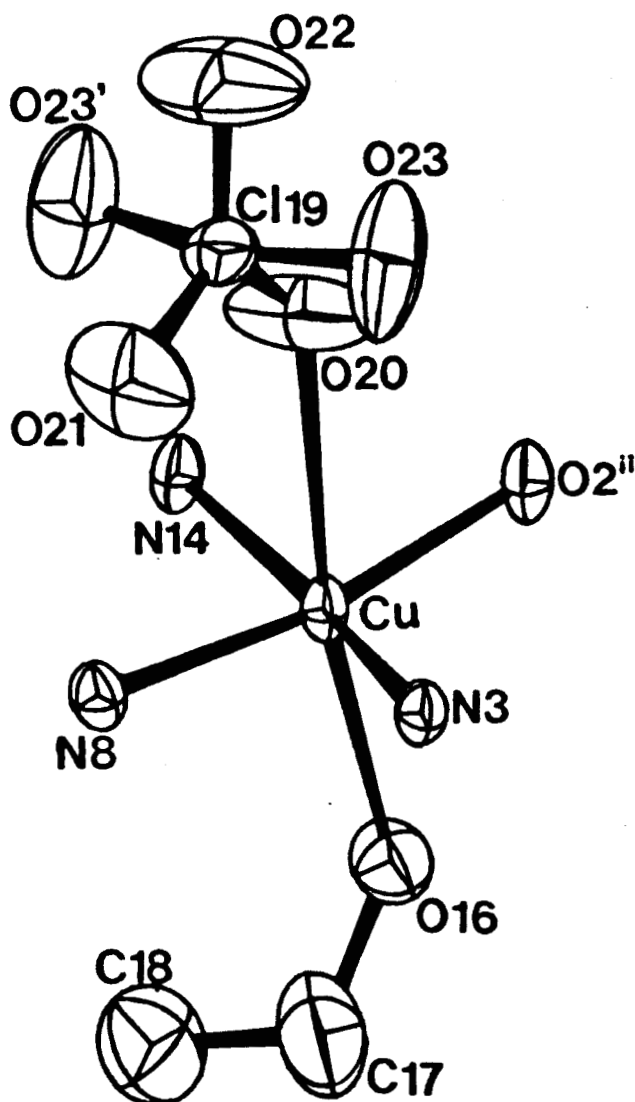
N(8) -0,119(9) O(15) 0,077(8)

Cu -0,362(1)

II.2.4.2 L'unité $[\text{Cu}(\text{LL}'\text{H})]_2^{2+}(\text{ClO}_4^-)_2(\text{etOH})_2$

La sphère de coordination du cuivre est complétée par l'atome d'oxygène O(16) (fig. 10) de la molécule d'éthanol (distance $\text{Cu}-\text{O}(16) = 2,279(9)\text{Å}$ (tableau 15) situé approximativement en position axiale au-dessus du cuivre, par rapport au plan carré précédent. L'atome de cuivre est légèrement à l'extérieur du plan N(3), N(8), N(14), O(2)ⁱⁱ, vers l'atome O(16) (à 0,170(1)Å de ce plan) conduisant à une géométrie de coordination pyramidale rencontrée dans de nombreux complexes du cuivre. A titre de comparaison, signalons les valeurs de 0,195(1)Å et 0,186(1)Å pour les distances au plan des ligands des atomes de cuivre dans l'ion $[\text{Cu}(\text{DPADH})]_2^{2+}$ où la cinquième liaison est assurée par un atome d'oxygène d'une molécule d'eau avec des distances $\text{Cu}-\text{O}$ (eau) de 2,249(3)Å et 2,317Å.

Fig. 10 La molécule de solvate et l'ion ClO_4^-



Dans le cas présent, la coordination est encore complétée par l'atome d'oxygène O(20) de l'ion perchlorate, et peut être décrite comme un octaèdre très déformé. La liaison Cu-O(20) est très faible (2,760(15)Å), si bien que l'on peut parler, comme l'on fait BROWN et Coll. (60) d'une semi-coordination. Une telle situation est rencontrée, par exemple, dans le complexe binucléaire

$[\text{Cu}(\text{DMAEP})\text{OH}]_2^{2+} (\text{ClO}_4^-)_2$ (DMAEP = diméthyl amino éthyl pyridine) (61)
où la distance Cu-O(ClO₄⁻) est de 2,721(4)Å.

La géométrie de l'ion ClO₄⁻ est assez mal définie, d'une part, à cause du désordre de l'atome d'oxygène O(23) et, d'autre part, à cause de l'agitation thermique élevée de l'ensemble des atomes. En fait, il existe deux tétraèdres ClO₄⁻ désordonnés, formés respectivement par les atomes O(20), O(21), O(22), O(23) et O(20), O(21), O(22) et O(23)' ; pour les atomes communs, on observe alors une position moyenne, et le désordre de ces atomes se traduit par l'agitation thermique élevée, les ellipsoïdes de vibration sont alors pratiquement perpendiculaires aux liaisons Cl-O.

Les distances Cl-O sont comprises entre 1,27Å et 1,49Å (moyenne 1,37Å). Une telle dispersion des valeurs des longueurs de liaison est courante pour les ions ClO₄⁻ intervenant dans des complexes où ils sont souvent affectés d'agitation thermique très élevés. Par exemple GAVEL et SCHLEMPER ont observé dans $[\text{Cu}(\text{EnAO-H})]_2^{2+} (\text{ClO}_4^-)_2$ (62) des distances Cl-O comprises entre 1,27Å et 1,46Å avec une moyenne proche de celle trouvée dans le présent travail de 1,38Å. Les angles de liaison sont également très dispersés avec une valeur moyenne de 100°, ce qui est sans grande signification du fait du désordre et des positions moyennes obtenues pour certains atomes d'oxygène.

Tableau 15. Distances (Å) et angles (°)
 faisant intervenir l'ion ClO_4^- et la molécule d'éthanol dans
 $[\text{Cu}(\text{LL}'\text{H})]_2^{2+}(\text{ClO}_4^-)_2(\text{etOH})_2$

ion ClO_4^-		molécule éthanol	
Cu-O(20)	2,760(15)	Cu-O(16)	2,279(9)
Cl(19)-O(20)	1,320(17)	C(17)-O(16)	1,382(32)
Cl(19)-O(21)	1,337(17)	C(17)-C(18)	1,325(39)
Cl(19)-O(22)	1,269(19)	O(16)-C(17)-C(18)	117,7(43)
Cl(19)-O(23)	1,427(29)	O(16)-Cu-N(14)	97,1(6)
Cl(19)-O(23)'	1,495(33)	O(16)-Cu-O(2) ⁱⁱ	88,8(6)
O(20)-Cl(19)-O(21)	115,4(25)	O(16)-Cu-N(3)	95,4(6)
O(20)-Cl(19)-O(22)	120,5(29)	O(16)-Cu-N(8)	99,5(7)
O(20)-Cl(19)-O(23)	89,8(26)		
O(20)-Cl(19)-O(23)'	84,1(22)		
O(21)-Cl(19)-O(22)	124,1(31)		
O(21)-Cl(19)-O(23)	98,0(28)		
O(21)-Cl(19)-O(23)'	97,9(30)		
O(22)-Cl(19)-O(23)	85,3(25)		
O(22)-Cl(19)-O(23)'	85,3(29)		
O(20)-Cu-O(2) ⁱⁱ	86,0(8)		
O(20)-Cu-N(3)	77,4(6)		
O(20)-Cu-N(8)	86,6(8)		
O(20)-Cu-N(14)	91,1(8)		

II.2.5 Structure cristalline :

La maille contient un seul ion dimère $[\text{Cu}(\text{LL}'\text{H})]_2^{2+}$, les différents ions sont donc parallèles entre eux puisqu'ils ne se déduisent que par les translations du réseau (fig. 11).

Les contacts intermoléculaires sont faibles et de type Van der Waals, les distances les plus courtes correspondent à des contacts entre les atomes d'oxygène de l'ion perchlorate et des atomes de carbone des groupements méthyles de l'ion $[\text{Cu}(\text{LL}'\text{H})]_2^{2+}$ ou de la molécule d'éthanol. Le tableau 16 rassemble les contacts intermoléculaires inférieurs à 3,5Å.

Fig.11 Maille cristalline de l'ion dimère $[\text{Cu}(\text{LL}'\text{H})]_2^{2+}$

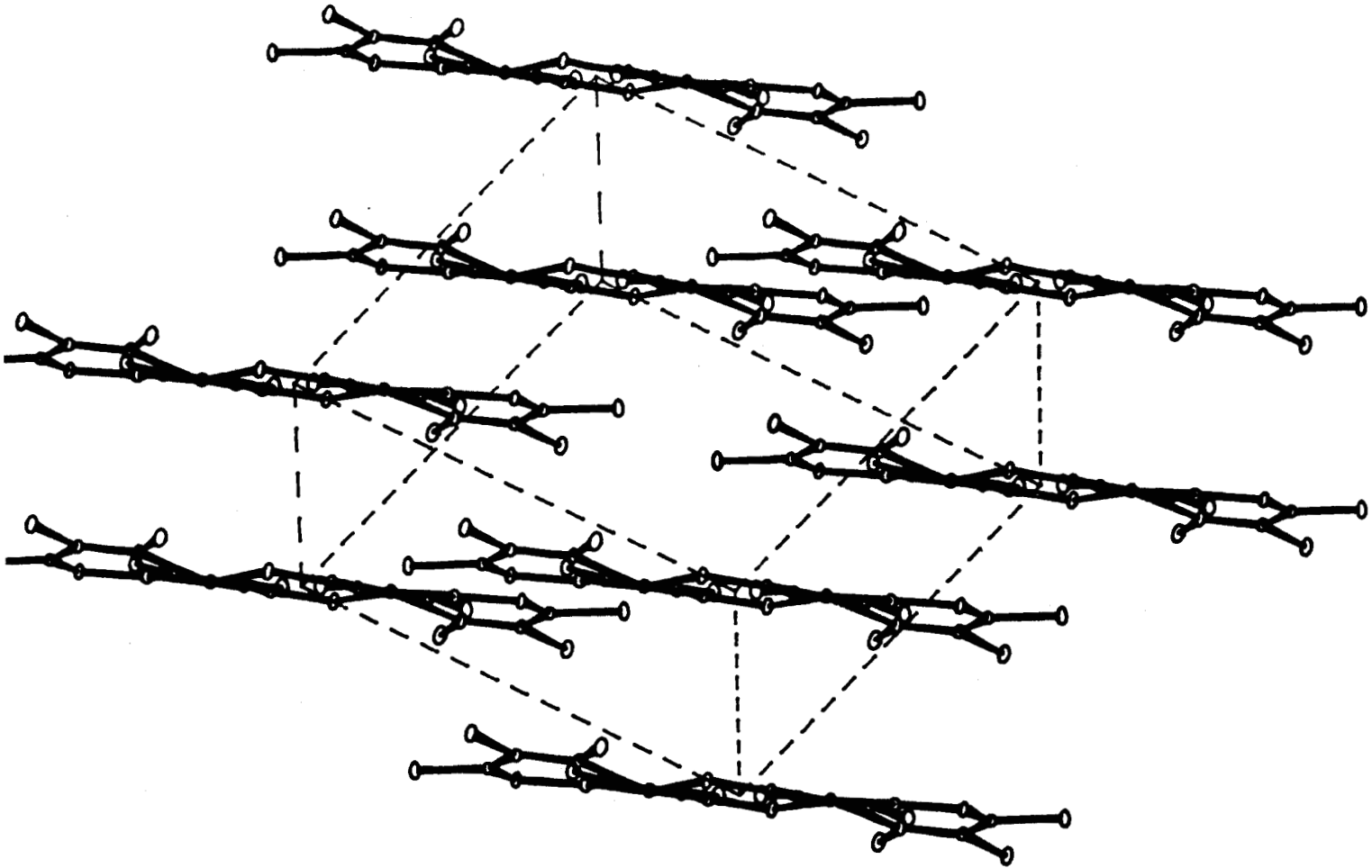


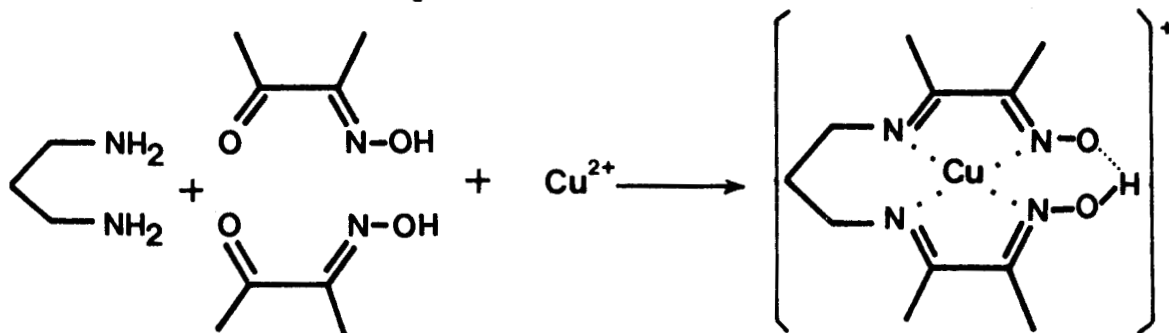
Tableau 16. Distances intermoléculaires inférieures à 3,5Å

$\text{C}(5)-\text{O}(20)_{00\bar{1}}$	3,29(2)
$\text{C}(7)-\text{O}(23)'_{00\bar{1}}$	3,44(4)
$\text{C}(7)-\text{O}(23)'_{100}^{\text{ii}}$	3,37(2)
$\text{C}(18)-\text{O}(23)_{0\bar{1}0}$	3,39(4)

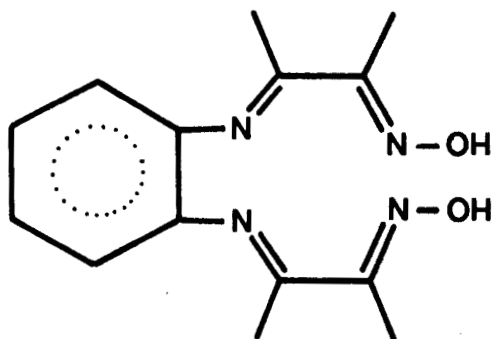
II.3 ESSAI DE SYNTHÈSE D'UN COMPOSE TETRAAZA MACROCYCLIQUE DU CUIVRE

II.3.1 Synthèse :

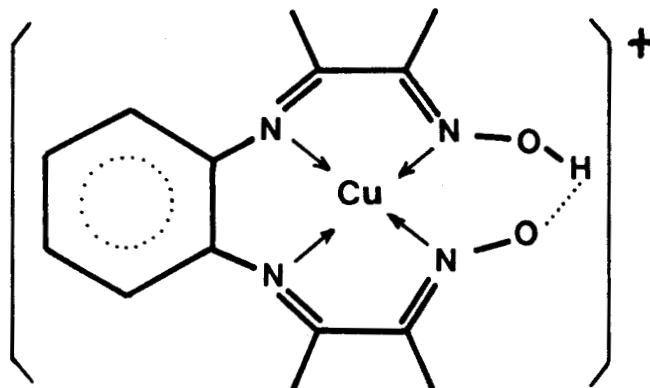
Des complexes macrocycliques du cuivre (II) ont été obtenus par réaction template ou non, entre la diacétyl monoxime et diverses diamines. La réaction la plus connue est la suivante (63) :



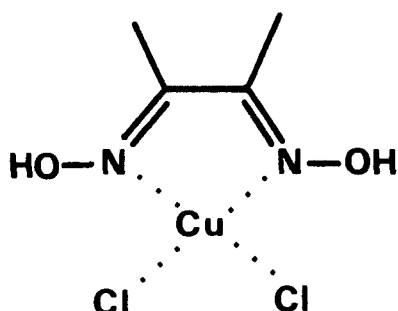
La réaction entre l'orthophénylène diamine et la diacétyl monoxime dans l'éther isopropylique, conduit à l'obtention d'un ligand polydentate caractérisé comme étant le bis diacétyl oxime orthophénylène.



La réaction de ce ligand avec le chlorure de Cuivre (II) dans l'alcool méthylique à 0° C conduit à la précipitation de monocristaux verts d'excellente qualité. Une étude radiocristallographique a donc été entreprise afin de déterminer la géométrie de l'ion :



Des résultats analytiques obtenus au début de ce travail indiquent une composition : $C_4H_8CuCl_2N_2O_2$, très différente de celle attendue, et correspondant à la formule :



c'est-à-dire $\text{Cu}(\text{DMG})\text{Cl}_2$, DMG représentant la diméthylglyoxime.

Ce résultat est assez surprenant, cependant, nous n'avons pas cherché à expliquer le mécanisme de la réaction. Le composé préparé est déjà connu, et sa structure a été déterminée par SVEDUNG (64) à partir d'intensités estimées sur les diagrammes de Weissenberg ; les résultats de cette détermination structurale sont peu précis ($R = 0,149$). Il nous est ainsi paru utile de poursuivre l'étude entreprise à partir de données recueillies au diffractomètre. La localisation des atomes d'hydrogène devrait notamment permettre de confirmer, ou d'infirmer, les conclusions de l'auteur qui postule l'existence de deux liaisons hydrogène, l'une intramoléculaire, et l'autre intermoléculaire, conduisant de ce fait à la présence de chaînes formées par des dimères $[\text{Cu}(\text{DMG})\text{Cl}_2]_2$ reliés par liaisons hydrogène. Cette hypothèse est formulée uniquement à partir des spectres infrarouges.

II.3.2 Structure de $\text{Cu}(\text{DMG})\text{Cl}_2$:

II.3.2.1 Données cristallographiques :

Elles sont rassemblées dans le tableau 17. Les paramètres de maille sont voisins de ceux de SVEDUNG à un changement de trièdre de référence près, en effet, à la maille de SVEDUNG nous avons préféré une maille pour laquelle les trois angles sont obtus en respect de la convention de l'Union Internationale de Cristallographie. Le passage de la maille utilisée par SVEDUNG, à celle que nous proposons se réalise à l'aide de la matrice :

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Tableau 17. Données cristallographiques de $\text{Cu}(\text{DMG})\text{Cl}_2$

Nom :	$\text{Cu}(\text{DMG})\text{Cl}_2$	
Formule :	$\text{CuC}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$	
M =	250,45	
Système :	Triclinique	
a =	8,160(3)Å	
b =	8,116(3)Å	
c =	7,698(3)Å	
α =	110,86(5)°	
β =	101,27(5)°	
γ =	108,07(5)°	
V =	425,2Å ³	
ρ_m =	1,94(2) g/cm ³	
ρ_{Cal} =	1,96 g/cm ³	
Conditions d'existence :	h k l	h k l quelconques
Groupe spatial :	$\text{P}\bar{1}$	
Z =	2	
μ =	32,35cm ⁻¹	

II.3.2.2 Collecte des intensités :

Les paramètres de mesure des intensités des réflexions sont rassemblés dans le tableau 18.

Tableau 18

$\theta_{\min} = 2^\circ$
 $\theta_{\max} = 28^\circ$
 $-9 \leq h \leq 9$
 $-9 \leq k \leq 9$
 $0 \leq l \leq 8$
SPE = 0,03 °/s
SWD = 1,20°
N mesurées = 2050
N significatives = 1650
N indépendantes = 1590
Réflexions de référence : 2 0 -2 ; 3 0 -1 ; 1 2 -2

II.3.2.3 Détermination de la structure :

L'affinement a été conduit à partir des coordonnées des atomes non hydrogène de SVEDUNG après multiplication par la matrice de transformation et en utilisant des coefficients d'agitation thermique anisotropes; il converge jusque $R_1 = 0,042$ et $R_2 = 0,055$. Une synthèse de Fourier différence, calculée après rejet de 27 réflexions pour lesquelles $|F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}}| > \sigma_3(I)$ ($\sigma(I) = 7,0$) ($R_1 = 0,036$ et $R_2 = 0,040$), permet la localisation des huit atomes d'hydrogène. L'introduction de leurs coordonnées dans le processus d'affinement permet d'abaisser les facteurs de reliabilité aux valeurs 0,033 et 0,037 pour les 1574 réflexions vérifiant le critère précédent ($R_1 = 0,036$ et $R_2 = 0,050$ si l'ensemble des 1590 réflexions sont utilisées). Les facteurs d'agitation thermique isotropes pour les atomes d'hydrogène sont fixés aux valeurs des coefficients isotropes équivalents des atomes auxquels ils sont reliés. Le tableau 19 rassemble les coordonnées fractionnaires des atomes obtenues après le dernier cycle d'affinement. Les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont reportés au tableau 20.

Tableau 19. Coordonnées atomiques de Cu(DMG)Cl₂.

Atomes	x	y	z	Beq(Å ²)
Cu	0,0093(1)	0,7154(1)	-0,0004(1)	2,05(5)
Cl(1)	0,7885(1)	0,4967(1)	0,0368(1)	2,6(2)
Cl(2)	0,8817(1)	0,6137(1)	0,6734(1)	2,8(2)
N(3)	0,2020(5)	0,9528(5)	0,0239(5)	2,6(2)
O(4)	0,2289(5)	0,9864(5)	-0,1343(5)	4,1(3)
C(5)	0,3177(5)	0,0805(5)	0,1940(6)	2,3(2)
C(6)	0,4771(7)	0,2545(7)	0,2298(8)	3,6(3)
C(7)	0,2779(5)	0,0362(5)	0,3571(5)	2,3(2)
C(8)	0,3871(8)	0,1728(7)	0,5695(7)	3,5(3)
N(9)	0,1427(5)	0,8735(5)	0,2943(5)	2,6(2)
O(10)	0,0972(5)	0,8232(5)	0,4374(4)	2,9(3)
HO(4)	0,150(10)	0,889(10)	-0,220(10)	4,0
HO(10)	0,005(10)	0,712(10)	0,364(10)	4,0
HC(6)	0,565(9)	0,329(9)	0,360(10)	3,6
HC(6)'	0,444(9)	0,325(10)	0,163(10)	3,6
HC(6)''	0,532(9)	0,229(10)	0,147(10)	3,6
HC(8)	0,403(9)	0,092(9)	0,634(9)	3,6
HC(8)'	0,504(10)	0,236(10)	0,593(10)	3,6
HC(8)''	0,317(9)	0,237(10)	0,616(10)	3,6

Tableau 20. Coefficients d'agitation thermique anisotrope
pour Cu(DMG)Cl₂.

Atomes	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cu	0,01211(9)	0,00897(9)	0,00756(10)	0,00194(7)	0,00242(7)	0,00376(7)
Cl(1)	0,01188(18)	0,01268(19)	0,01562(23)	0,00277(15)	0,00538(16)	0,00730(7)
Cl(2)	0,01602(21)	0,01432(21)	0,00851(19)	0,00351(17)	0,00121(15)	0,00423(16)
N(3)	0,01494(69)	0,01347(69)	0,00902(68)	0,00250(56)	0,00430(53)	0,00666(56)
O(4)	0,02374(83)	0,01999(78)	0,01122(67)	-0,00005(64)	0,00575(58)	0,00867(59)
C(5)	0,01193(74)	0,01062(74)	0,01253(84)	0,00370(60)	0,00460(61)	0,00590(64)
C(6)	0,01612(98)	0,01642(101)	0,01615(110)	-0,00069(78)	0,00563(82)	0,00696(86)
C(7)	0,01417(78)	0,01076(74)	0,00876(77)	0,00455(62)	0,00307(60)	0,00439(61)
C(8)	0,01949(106)	0,01355(93)	0,01065(91)	0,00196(80)	0,00061(76)	0,00315(73)
N(9)	0,01744(74)	0,01192(67)	0,00930(68)	0,00347(57)	0,00489(56)	0,00570(55)
O(10)	0,02788(89)	0,01494(66)	0,01096(66)	0,00138(61)	0,00777(60)	0,00645(53)

II.3.2.4 Description et discussion de la structure :

Si on considère une molécule Cu(DMG)Cl₂, le cuivre est en coordination plan carré (fig 12). La coordination est assurée par les atomes d'azote des deux fonctions oxime, et par les deux atomes de chlore. Les deux distances Cu-N sont très proches, et leur moyenne s'établit à 2,005Å. La moyenne des distances Cu-Cl vaut 2,247Å (tableau 21).

La molécule de diméthylglyoxime est pratiquement plane (tableau 22). L'équation du plan est calculée sans utiliser les atomes d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène des groupements N-OH sont dans ce plan moyen ; l'atome de cuivre est légèrement à l'extérieur de ce plan (0,063(1)Å), alors que les atomes de chlore sont assez largement éloignés du plan moyen (0,160(1)Å et 0,212(1)Å pour Cl(1) et Cl(2) respectivement).

Fig. 12 La molécule $\text{Cu}(\text{DMG})\text{Cl}_2$

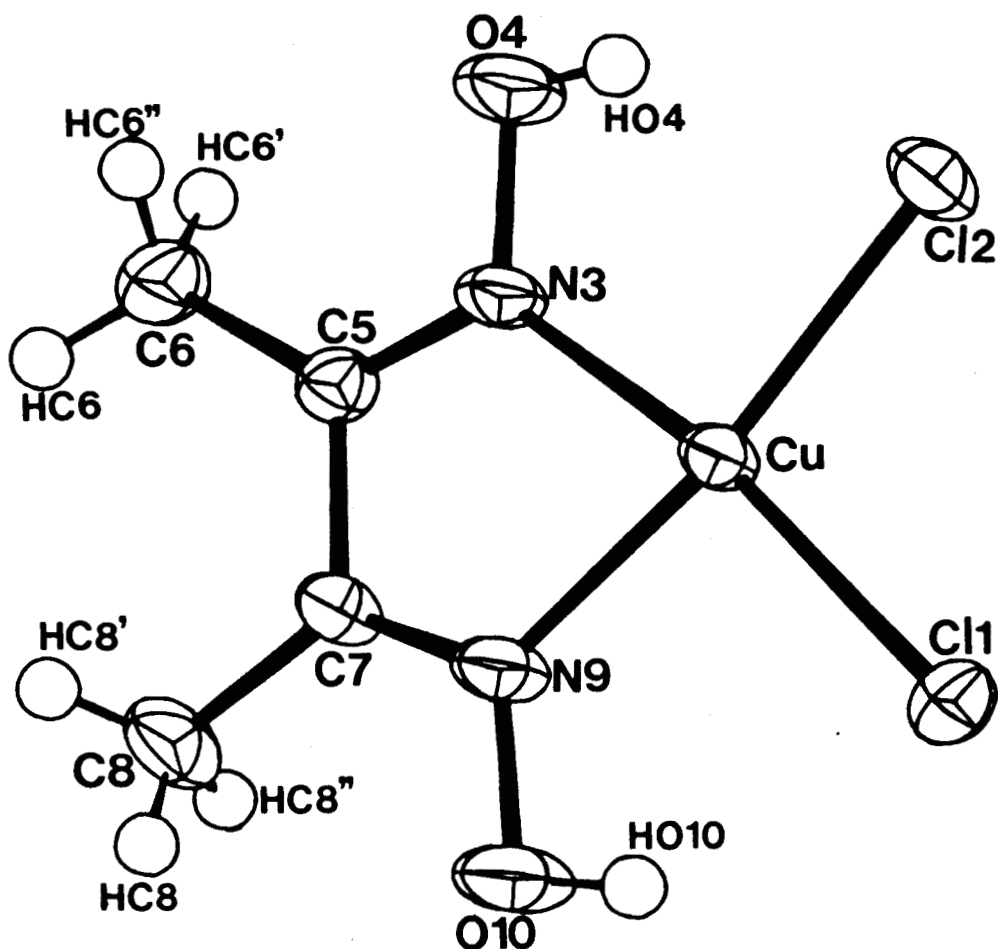


Tableau 21

Distances interatomiques (Å) et angles significatifs (°) dans $\text{Cu}(\text{DMG})\text{Cl}_2$.

Environnement du cuivre

Cu - Cl(1)	2,250(1)	Cl(1) - Cu - Cl(2)	98,5(1)
Cu - Cl(2)	2,244(1)	Cl(2) - Cu - N(3)	91,1(1)
Cu - N(3)	1,992(4)	N(3) - Cu - N(9)	76,3(3)
Cu - N(9)	2,017(3)	N(9) - Cu - Cl(1)	92,9(1)
Cu --- Cl(1)'	2,718(1)	Cl(1) - Cu - Cl(1)'	92,4(1)
Cu --- Cu'	3,456(2)	Cl(2) - Cu - Cl(1)'	95,6(1)
		N(3) - Cu - Cl(1)'	96,2(2)
		N(9) - Cu - Cl(1)'	92,9(2)
		Cu - Cl(1) - Cu'	

Tableau 21 (suite)

Ligand DMG.

N(9) - O(10)	1,380(6)	Cu - N(9) - O(10)	125,4(5)
O(10) - HD(10)	0,865(56)	Cu - N(9) - C(7)	118,4(4)
N(9) - C(7)	1,276(5)	N(9) - O(10) - HD(10)	100 (8)
C(7) - C(8)	1,490(5)	O(10) - N(9) - C(7)	116,1(7)
C(8) - HC(8)	0,076(84)	N(9) - C(7) - C(5)	112,9(7)
C(8) - HC(8)'	0,878(74)	N(9) - C(7) - C(8)	125,2(7)
C(8) - HC(8)''	0,928(85)	C(8) - C(7) - C(5)	121,9(8)
C(7) - C(5)	1,490(7)	C(7) - C(5) - C(6)	122,7(9)
C(5) - C(6)	1,485(6)	C(7) - C(5) - N(3)	112,6(6)
C(6) - HC(6)	0,950(59)	C(6) - C(5) - N(3)	124,7(7)
C(6) - HC(6)'	0,957(93)	C(5) - N(3) - O(4)	115,7(7)
C(6) - HC(6)''	0,852(82)	C(5) - N(3) - Cu	119,6(4)
C(5) - N(3)	1,273(4)	O(4) - N(3) - Cu	124,6(6)
N(3) - O(4)	1,382(6)	N(3) - O(4) - HO(4)	98 (7)
O(4) - HO(4)	0,788(52)	C(7) - C(8) - HC(8)	105 (7)
		C(7) - C(8) - HC(8)'	114 (7)
		C(7) - C(8) - HC(8)''	106 (7)
		C(8) - C(8) - HC(8)'	96 (13)
		HC(8) - C(8) - HC(8)''	112 (16)
		HC(8)' - C(8) - HC(8)''	121 (18)
		C(5) - C(6) - HC(6)	117 (6)
		C(5) - C(6) - HC(6)'	113 (10)
		C(5) - C(6) - HC(6)''	112 (9)
		HC(6) - C(6) - HC(6)'	117 (16)
		HC(6) - C(6) - HC(6)''	109 (14)
		HC(6)' - C(6) - HC(6)''	83 (13)

Tableau 22

Equation des plans moyens et distances aux plans moyens dans Cu(DMG)Cl_2 .

Plan moyen Cl(1), Cl(2), N(3), N(9)		Plan moyen N(3), C(5), C(7), N(9), O(4), C(6), C(8), O(10)	
P = -0,83829	Q = 0,53205	P = -0,86000	Q = 0,50642
R = 0,011912	S = 1,67825	R = 0,06276	S = 1,73349
Cl(1)	0,005(1)	N(3)	0,027(4)
Cl(2)	-0,005(1)	C(5)	-0,008(4)
N(3)	0,007(4)	C(7)	0,004(4)
N(9)	-0,007(4)	N(9)	-0,036(4)
Cl(1)'	-2,873(1)	O(4)	0,040(4)
Cu	-0,160(1)	C(6)	-0,070(6)
		C(8)	0,070(7)
		O(10)	-0,020(4)
		Cu	-0,063(1)
		Cl(1)	0,160(1)
		Cl(2)	0,212(1)

Les distances et angles de la molécule de diméthylglyoxime sont proches des valeurs généralement observées pour d'autres complexes de ce ligand.

L'atome de cuivre est à 0,160(1)Å du plan moyen défini par les quatre atomes coordinants : N(3), N(9), Cl(1) et Cl(2). Cet écart au plan des coordinants peut s'expliquer par l'intervention d'une semi-coordination du cuivre par l'atome de chlore Cl(1) d'une molécule voisine : la distance Cu-Cl(1)' de 2,718(1)Å et les angles de liaison autour de l'atome de cuivre permettent d'envisager une telle solution. Comme dans de nombreux complexes, le cuivre est donc en environnement pyramidal déformé.

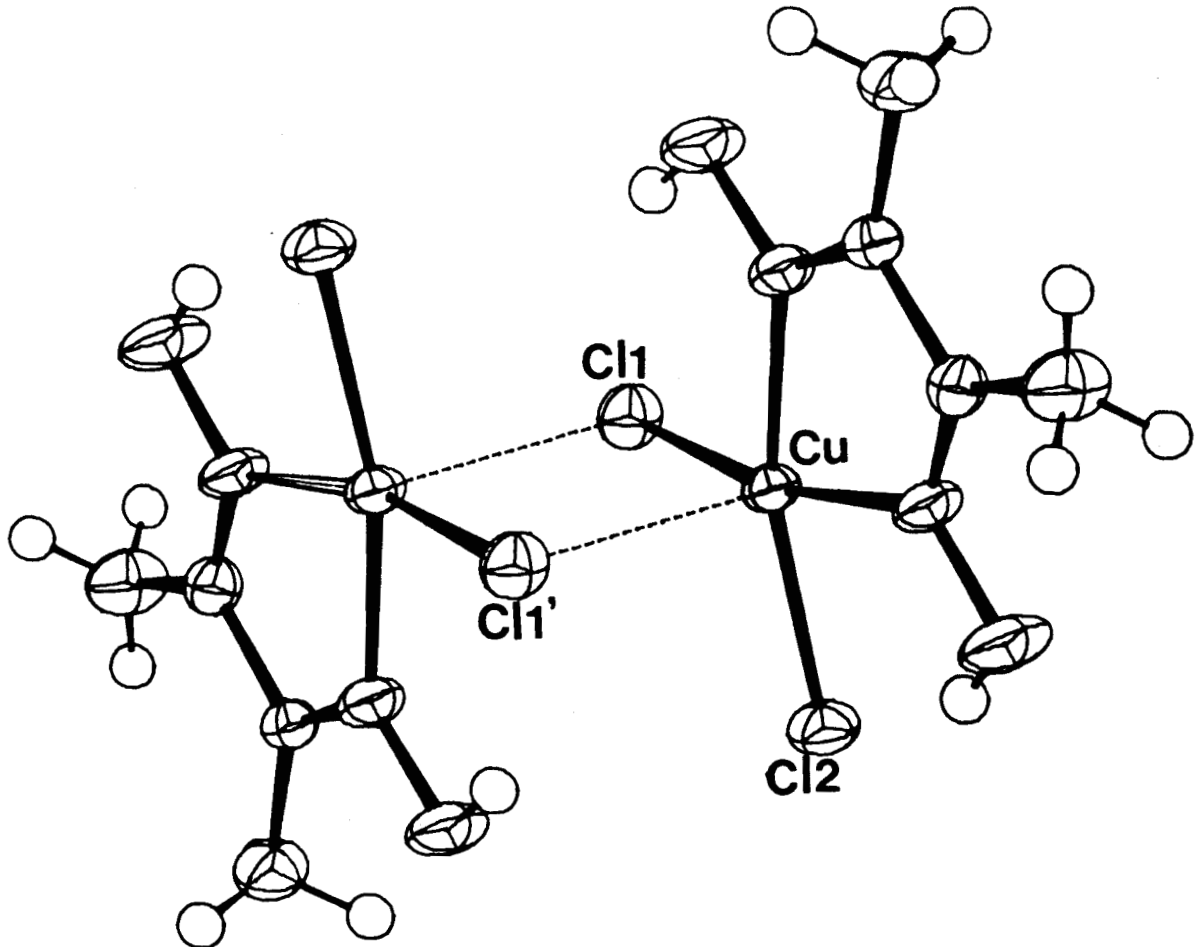
Cette semi-coordination conduit à la formation de dimères constitués de deux molécules $\text{Cu}(\text{DMG})\text{Cl}_2$ reliées par le centre de symétrie (fig 13). Ce type de géométrie se rencontre fréquemment dans des composés possédant une formule de type $\text{Cu A}_2\text{Cl}_2$ ou Cu LCl_2 (A: ligand monodentate, L : ligand bidentate) (65,66). La longueur et les angles de liaison impliqués dans le pont μ chloro sont du même ordre de grandeur que ceux relevés dans le bis [dichloro (N, N-diméthylène diamine) Cuivre (II) :

$$\text{Cu} - \text{Cu}' = 3,458(3)\text{Å} \quad \text{Cu} - \text{Cl}(1)' = 2,734(3)\text{Å}$$

$$\text{Cu} - \text{Cl}(1) - \text{Cu}' = 86,13(8)^\circ$$

Il existe même des cas où l'atome de chlore ponte trois atomes de cuivre, comme dans le dichloro (oxamide dioxime) Cuivre(II)(67).

Fig. 13 Le dimère $[\text{Cu}(\text{DMG})\text{Cl}_2]_2$
et l'environnement pyramidal du cuivre



II.3.2.5 Les liaisons hydrogène :

L'interprétation du spectre I.R a conduit SVEDUNG à attribuer la bande d'absorption à 3220 cm^{-1} à une liaison hydrogène intramoléculaire O-H---Cl, et la bande d'absorption à 3310 cm^{-1} à une liaison hydrogène intermoléculaire du type O-H---O. La localisation des atomes d'hydrogène, nous permet de proposer un schéma de liaison hydrogène un peu plus complexe illustré sur la figure (14).

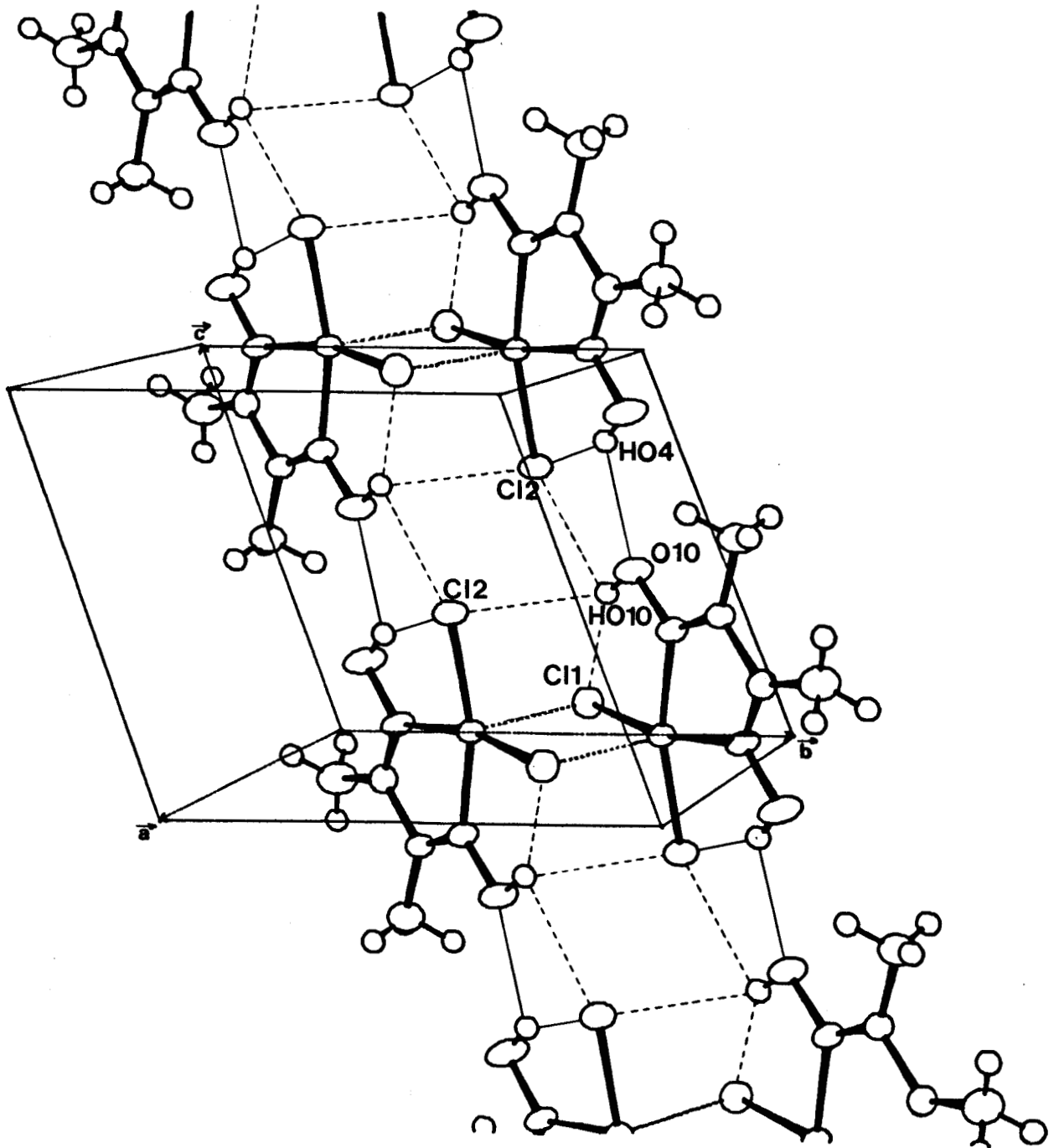
L'atome de chlore Cl(1) engage une partie de ses électrons pour assurer la semi-coordination avec le cuivre, l'atome de chlore Cl(2) a donc un pouvoir donneur d'électrons plus élevé et l'on peut penser que c'est lui qui échangera préférentiellement une liaison hydrogène, c'est effectivement ce qui se passe (tableau 23), la distance Cl(2)-O(4) vaut $3,037(3)\text{Å}$, alors que la plus courte distance Cl(1)-Oxygène vaut $3,142(2)\text{Å}$ (Cl(1)-O(10)). On est donc en présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire du type O-H---Cl ; cependant l'angle O-H---Cl est relativement éloigné de 180° . Cet éloignement peut s'expliquer par l'examen des distances O(4)-O(10) : la distance courte de $2,897(5)\text{Å}$ indique l'existence d'une liaison hydrogène du type O-H---O ; deux possibilités nous sont offertes quant à l'atome d'hydrogène assurant cette liaison : HO(4) ou HO(10) ; en fait, les angles O-H-O indiquent sans ambiguïté qu'il s'agit de l'atome HO(4) (l'angle O(10)-HO(10)-O(4) vaut $46(5)^\circ$, valeur inacceptable). C'est donc le même atome d'hydrogène HO(4) qui assure une liaison bifide : intramoléculaire avec Cl(2), d'une part, et intermoléculaire avec O(10), d'autre part.

L'atome d'hydrogène HO(10) assure des liaisons beaucoup moins fortes ; toutefois, on peut admettre qu'il assure une liaison trifide avec trois atomes de chlore : une liaison intramoléculaire avec Cl(1), liaison prépondérante, avec une distance O(10)-Cl(1) de $3,142(2)\text{Å}$ et un angle O(10)-HO(10)-Cl(1) de 145° , deux liaisons intermoléculaires avec des atomes de chlore Cl(2). Ce schéma de liaisons hydrogènes conduit à la formation de feuillets se développant suivant l'axe c, la cohésion entre ces feuillets est assurée par des contacts de Van der Waals.

Tableau 23
Caractéristiques des liaisons hydrogènes
(Distances Å et angles °)

O(4)---Cl(2)	3,037(3)		
O(4)-HO(4)	0,79(5)	O(4)-HO(4)---Cl(2)	150(13)
HO(4)---Cl(2)	2,33(7)		
O(4)---O(10) _{00$\bar{1}$}	2,897(5)		
O(4)-HO(4)	0,79(5)	O(4)-HO(4)---O(10) _{00$\bar{1}$}	121(8)
HO(4)---O(10) _{00$\bar{1}$}	2,42(8)		
O(10)---Cl(1)	3,142(2)		
O(10)-HO(10)	0,87(6)	O(10)-HO(10)---Cl(1)	145(10)
HO(10)---Cl(1)	2,39(6)		
O(10)---Cl(2) ₀₀₁	3,299(4)		
O(10)-HO(10)	0,87(6)	O(10)-HO(10)-Cl(2) ₀₀₁	101(7)
HO(10)---Cl(2) ₀₀₁	3,02(9)		
O(10)---Cl(2) _{0$\bar{1}$0ⁱⁱ}	3,410(4)		
O(10)-HO(10)	0,87(6)	O(10)-HO(10)---Cl(2) _{0$\bar{1}$0ⁱⁱ}	111(7)
HO(10)---Cl(2) _{0$\bar{1}$0ⁱⁱ}	3,00(9)		

Fig. 14 La structure cristalline de $\text{Cu}(\text{DMG})\text{Cl}_2$
et le schéma des liaisons H.



PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation du perchlorate de bis [dioximato diacétyl azine] di cuivre (II), di éthanol :

composé noté $[Cu(LL'H)(ClO_4)(etOH)]_2$:
 $C_{20}H_{38}Cl_2Cu_2N_8O_{14}$

1) Réaction entre le mélange $LH(2\text{éq.})+Cu(ClO_4)_2(1\text{éq.})$

et $L'H(2\text{éq.})$:

5g(0,043 mole) de diacétyl monohydrazone monoxime sont dissous dans 50 ml d'éthanol en présence de 8,055g(0,0217 mole) de $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, la solution prend une couleur verte. Sont introduit dans celle-ci 4,35g(0,043 mole) de diacétyl monoxime, la solution portée à 60°C devient verte sombre. L'ensemble abandonné à 0° C, laisse déposer après 24 heures, des cristaux verts sombres qui sont collectés par filtration, lavés à l'éthanol puis séchés sous vide et sur P_4O_{10} .

La masse obtenue est de 4,21g

L'analyse centésimale correspond à :

$C_{16}H_{26}Cl_2Cu_2N_8O_{12}$

M = 720,43g

	Cu%	C%	H%	N%	O%	Cl%
Calculés	17,64	26,67	3,63	15,55	26,65	9,84
Expérimentaux	16,77	27,8	4,02	13,83	27,08	9,35

Le filtrat concentré par évaporation, laisse déposer des cristaux jaunâtres caractéristiques du ligand diacétyl azine dioxime.

2) Réaction entre le mélange $LH(2\text{éq.})+Cu(ClO_4)_2(1\text{éq.})$

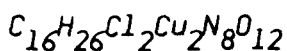
et le mélange $L'H(2\text{éq.})+Cu(ClO_4)_2(1\text{éq.})$:

5g (0,043mole) de diacétyl monohydrazone monoxime sont dissous à chaud (60°) dans 50 ml d'éthanol en présence de 8,055g (0,0217 mole) de $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. La solution qui prend alors une couleur rouge sang, est additionnée d'une solution éthanolique (30 ml) contenant

un mélange de 4,35g (0,043 mole) de diacétyl monoxime et de 8,055g (0,0217 mole) de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La solution prend une teinte verte foncée, laissée au réfrigérateur pendant 24 heures, elle donne des cristaux verts sombres qui seront lavés à l'éthanol puis séchés sous vide et sur P_4O_{10} .

La masse obtenue est de 4,41g

L'analyse centésimale correspond à:



$$M = 720,43\text{g}$$

	Cu%	C%	H%	N%	O%	Cl%
Calculés	17,64	26,67	3,63	15,55	26,65	9,84
Expérimentaux	17,01	28,3	4,13	14,17	26,89	9,12

3) Réaction entre LH(1éq.) et L'H(1éq.) suivie de l'addi-

tion de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (1éq.):

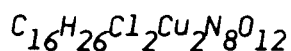
La synthèse du ligand diacétyl azine dioxime $\text{LL}'\text{H}_2$ ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$) a été obtenue selon la méthode décrite par W.J. STRATTON et P.J. OGREN (68) qui modifie la préparation originale de DARAPSKY et SPANNAGEL (23) :

18g de diacétyl monoxime (0,18 mole) et 2,5g d'hydrazine à 97% (0,08 mole) sont additionnées à 100 ml d'éthanol, la solution est chauffée à reflux pendant 20 minutes. Par refroidissement dans la glace, des cristaux jaunes se séparent (rendement 85%). Le produit est recristallisé de l'éthanol avec un bon rendement. L'analyse centésimale correspond bien à celle du produit attendu.

2,5g (0,0126 mole) de $\text{LL}'\text{H}_2$ sont dissous dans 100 ml d'éthanol; 4,68g (0,0126 mole) de perchlorate de cuivre hexahydraté sont ensuite additionnés sous agitation à la solution précédente. Le mélange réactionnel prend alors une teinte vert sombre; il est placé au réfrigérateur pendant une nuit et laisse déposer une abondante quantité de cristaux verts foncés. Les cristaux collectés par filtration, sont lavés à l'éthanol glacé et séchés sous vide et sur P_4O_{10} . La masse obtenue est de 3,80g.

Les cristaux obtenus lors de cette synthèse, ne sont pas directement utilisables pour les études diffractométriques. Des cristaux utilisables ont été obtenus par recristallisation à froid, à partir d'un mélange acétone éthanol.

L'analyse centésimale donne:



$$M = 720,43g$$

	Cu%	C%	H%	N%	O%	Cl%
Calculés	17,64	26,67	3,63	15,55	26,65	9,84
Expérimentaux	16,32	28,5	4,36	13,59	27,02	9,14

Préparation du tétrachloro dioxime diacétyl azine di cuivre (II):

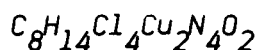
composé noté $(LL'H_2)_2Cu_2Cl_4$: $C_8H_{14}Cl_4Cu_2N_4O_2$

4) Réaction entre $LL'H_2$ (1éq.) et $CuCl_2$ (1éq.):

0,396g (0,002 mole) de diacétyl azine dioxime sont dissous dans 100 ml d'éthanol à 40°C; la solution est ensuite refroidie à température ambiante. Sont alors ajoutés 0,340g (0,002 mole) de $CuCl_2$, H_2O . Un précipité vert clair se produit immédiatement, celui ci est filtré puis séché sous vide et sur P_4O_{10} .

La masse obtenue est de 0,26g

L'analyse élémentaire donne comme résultats:



$$M = 467,13g$$

	Cu%	C%	H%	N%	O%	Cl%
Calculés	27,20	20,57	3,02	11,99	6,85	30,35
Expérimentaux	26,54	21,42	3,28	11,02	7,12	30,27

Préparation du perchlorate de (dioximato diacétylazine) cuivre(II):

5) Réaction entre LH (2éq.) et $Cu(ClO_4)_2$ (1éq.):

5g (0,043mole) de diacétyl monohydrazone monoxime sont dissous à chaud (60°C) dans 50 ml d'éthanol en présence de 8,055g (0,0217 mole) de

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La solution qui devient rouge sang est laissée, deux heures plus tard, à 0°C. Des cristaux rouges sombres apparaissent au bout de 24 heures, séparés par filtration, ils sont ensuite séchés sous vide et sur P_4O_{10} . La masse obtenue est de 3,41g.

L'analyse centésimale conduit à un résultat analogue à celui obtenu pour le composé vert des préparations 1, 2 et 3.

Préparation de $\text{Cu}(\text{DMG})\text{Cl}_2$:

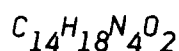
- Synthèse du bis diacétyl oxime imine orthophénylène

$(\text{DOH})_2\text{Phen}$:

20 g de diacétyl monoxime (0,198 mole) et 5,12 g d'orthophénylène diamine (0,0473 mole), placés dans un ballon, sont dissous par un mélange de 90 ml d'éther di isopropylique et 10 ml de propanol, puis additionnés d'une quantité catalytique d'APTS (acide paratoluène sulfonique). Le ballon est surmonté d'un séparateur et la solution est chauffée à reflux pendant 24 heures. L'eau provenant de la réaction est distillée azéotropiquement et séparée dans le condensat. Au refroidissement, une masse abondante de cristaux jaunâtres apparaît. Une deuxième moisson de ces cristaux est obtenue par concentration de la solution mère de moitié. Ces deux moissons sont réunies et recristallisées de l'éther di isopropylique.

La masse obtenue est de 6 g

L'analyse centésimale donne les résultats suivants :



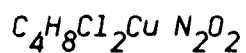
M = 274 g

	C%	H%	N%	O%
Calculés	61,37	6,62	20,44	11,67
Expérimentaux	61,4	6,93	20,19	11,44

- Synthèse de Cu(DMG)Cl_2 :

1,2 g (0,0043 mole) de $(\text{DOH})_2\text{Phen}$ et 0,9 g (0,0052 mole) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 50 ml de méthanol. La solution prend immédiatement une coloration verte et laisse déposer rapidement un précipité vert monocristallin. Celui-ci est séparé par filtration, et le filtrat placé au réfrigérateur. Des cristaux exploitables pour la radiocristallographie apparaissent au bout de 24 heures environ.

L'analyse centésimale donne :



$$M = 250,37 \text{ g}$$

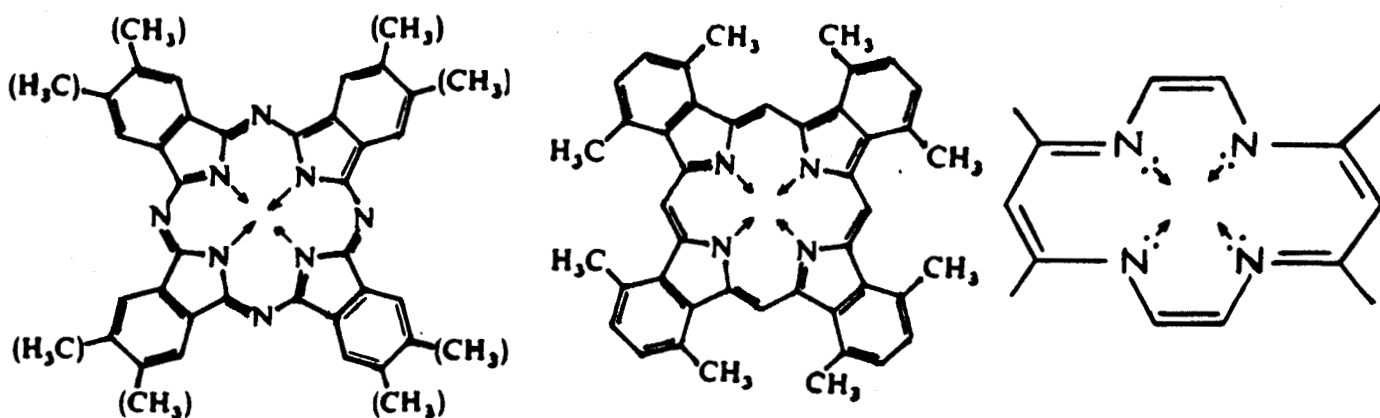
	C%	H%	N%	Cu%	Cl%
Calculés	19,16	3,11	11,17	25,36	28,32
Expérimentaux	19,35	3,18	11,05	26,15	28,17

CHAPITRE III

REACTIONS ENTRE HYDRAZONES ET COMPOSES CARBONYLES

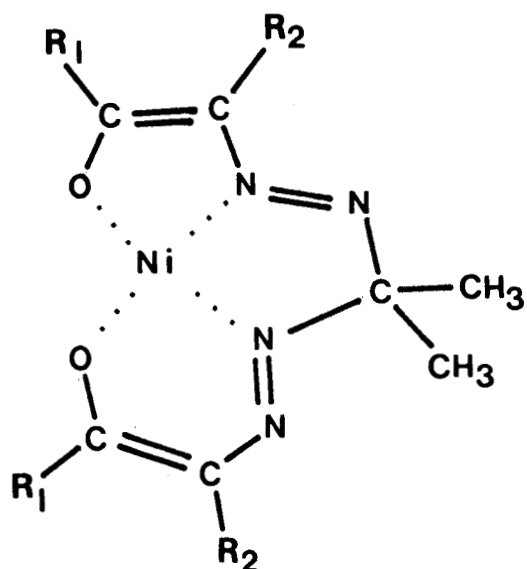
DANS LA SPHERE DE COORDINATION DU NICKEL (II)

Des complexes plans ont été obtenus avec des ligands macrocycliques tels que les phtalocyanines, les porphyrines, les annulènes, ... (69);



Ce sont des molécules quasi-planes possédant des orbitales très délocalisées et pouvant conduire à des empilements "mono dimensionnels" avec interaction métal-métal.

MELSON et Coll. (70,71) ont synthétisé les complexes notés NiMMK et NiDMK; des études spectroscopiques leur ont permis de proposer une géométrie non symétrique :



NiMMK : $R_1 = R_2 = C_6H_5$
 [1,2,8,9-Tétraphényl-3,4,6,7-tétraaza-5,5 diméthylnona-1,3,6,8-tétraène-1,9 dioxy] nickel (II)

NiDMK : $R_1 = R_2 = CH_3$
 [1,2,8,9-Tétraméthyl-3,4,6,7-tétraaza-5,5 diméthylnona-1,3,6,8-tétraène-1,9 dioxy] nickel (II)

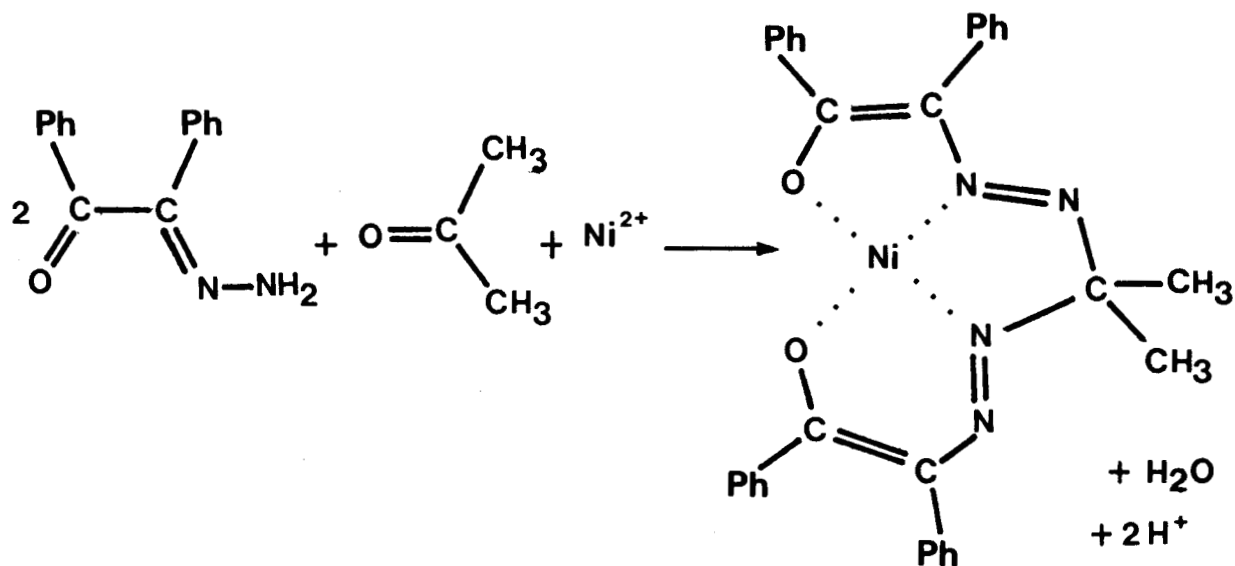
Ces complexes ont suscité un grand intérêt (19,20,43,70,71, 72,73,74) ; il nous a paru intéressant de vérifier, par une étude structurale par diffraction, la géométrie proposée pour les molécules et de savoir si leur empilement peut conduire à des interactions métalliques.

Afin d'évaluer l'influence de l'encombrement stérique, nous avons synthétisé et étudié un nouveau composé de la famille symbolisé par NiHMK pour lequel $R_1 = C_6H_5$ et $R_2 = H$: [1,9-diphényl-3,4,6,7-tétraaza-5,5 diméthylnona-1,3,6,8-tétraène-1,9 dioxy] nickel (II).

Ces complexes résultent de la condensation de monohydrazone sur des dérivés carbonylés en présence d'ion nickel (II) (70,71), c'est donc encore un exemple de réaction "template".

III.1 SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS.

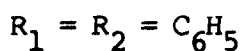
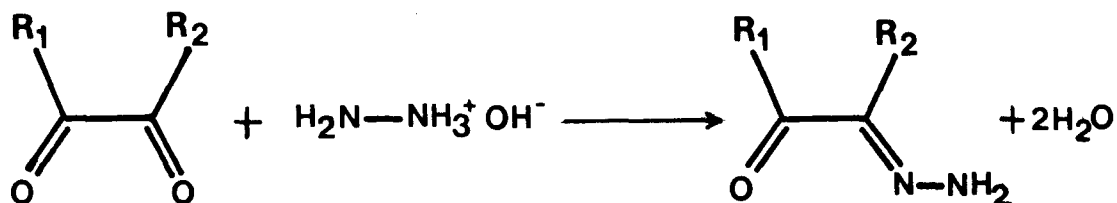
NiMMK est obtenu par réaction entre la diphényl glyoxal monohydrazone et l'acétone en présence d'acétate de nickel



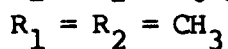
L'utilisation de la diacétyl monohydrazone conduit à NiDMK par une réaction de même type. On peut donc logiquement penser, que, dans le cas de la phényl glyoxal monohydrazone, le schéma réactionnel est identique et la géométrie obtenue semblable.

Les analyses élémentaires ainsi que les spectres infrarouges sont en accord avec cette hypothèse.

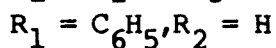
Les monohydrzones ont été préparées "in situ" par réaction dans l'éthanol absolu d'une mole d'hydrate d'hydrazine avec une mole de la dicétone adéquate :



diphényl glyoxal monohydrazone



diacétyl monohydrazone



phényl glyoxal monohydrazone

Les spectres infrarouges des composés synthétisés ne présentent plus les absorptions caractéristiques des liaisons N-H vers 3200 cm^{-1} , signe de la protolyse des deux protons résiduels après réaction entre la monohydrazone et l'acétone; la bande intense en infrarouge à 1628 cm^{-1} attribuée à une vibration $\nu \text{ C} = \text{O}$ dans la monohydrazone est remplacée dans les trois composés par une bande vers 1280 cm^{-1} attribuée à une vibration $\nu \text{ C-O}$ engagée dans une liaison de coordination.

III.2 DETERMINATION DES STRUCTURES.

III.2.1 Données cristallographiques

Nous avons, dans un premier temps, étudié un cristal de NiMMK préparé selon la méthode décrite par KERWIN et MELSON (70). La symétrie de ce cristal est orthorhombique, les paramètres valent :

$$a = 14,12(3)\text{Å}$$

$$b = 19,15(2)\text{Å}$$

$$c = 9,93(2)\text{Å}$$

Les extinctions systématiques:

$$h \ k \ 0 \quad h + k = 2n+1$$

$$0 \ k \ 1 \quad k = 2n+1$$

$$h \ 0 \ 1 \quad l = 2n+1$$

indiquent le groupe spatial Pbcn.

Nous avons enregistré les intensités de ce monocristal. La fonction de PATTERSON s'interprète en positionnant les atomes de nickel en site 4c avec $y \approx 0,01$. Malheureusement, une synthèse de Fourier différence, calculée après affinement du paramètre y du nickel et du facteur de température isotrope, ne permet pas de localiser d'autres atomes à des distances convenables. Cet échec amène différents commentaires :

- la multiplicité générale du groupe Pbcn est 8, or le nombre de motifs par maille étant de 4, en l'absence de symétrie pour le motif moléculaire, tous les atomes devraient occuper des positions particulières du groupe Pbcn, solution très peu probable. L'examen du balayage des raies de diffraction révèle un profil gaussien pour les réflexions du type $h \ 0 \ h$ (ex : 202) et un profil non gaussien pour les réflexions $0 \ h \ h$ (ex : 022) et $h \ \bar{h} \ 0$ (ex: $2 \ \bar{2} \ 0$), en fait les derniers sont formées de deux composantes plus ou moins séparées.

Ces remarques nous ont incité à conclure à la présence d'un macle se traduisant par une pseudo-symétrie plus élevée.

En dépit de nombreux essais tous les cristaux préparés par cette méthode ont révélé le même comportement. Cet échec explique probablement l'absence de résultat cristallographique sur un composé isolé depuis plus de dix ans et cristallisant facilement. Nous avons donc tenté une autre technique de croissance.

Des monocristaux de bonne qualité ont été obtenus en maintenant le mélange réactionnel : diphényl glyoxal monohydrazone, acétone, acétate de nickel, dans l'éthanol à 0° C pendant environ 6 mois. La microanalyse et les résultats spectroscopiques sont identiques à ceux effectués sur les cristaux maclés.

Les caractéristiques cristallines de ces monocristaux sont rassemblées dans le tableau 24 qui comporte également celles de NiHMK et NiDMK obtenus par les méthodes décrites dans la partie expérimentale.

Les déterminations structurales de NiMMK et NiHMK ont pu être réalisées ; par contre, pour NiDMK, en dépit de nombreuses tentatives, l'étude structurale n'a pu être menée à terme ; cet échec est probablement dû à la présence d'un macle dans les cristaux testés.

Tableau 24. Caractéristiques cristallographiques de NiMMK, NiHMK et NiDMK

Nom	NiMMK	NiHMK	NiDMK
Formule	$\text{NiC}_{31}\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_{26}$	$\text{NiC}_{19}\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_{18}$	$\text{NiC}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_{18}$
M	545,3	393,1	297,0
Système	Monoclinique	Monoclinique	Orthorhombique
a (Å)	12,630(10)	9,674(8)	15,829(12)
b (Å)	13,005(15)	17,423(13)	11,907(4)
c (Å)	19,437(15)	10,709(9)	7,088(6)
α (°)	90	90	90
β (°)	121,47(8)	100,20(7)	90
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	2723,0	1776,5	1335,9
ρ_m (g/cm ³)	1,31(3)	1,44(4)	1,46(4)
ρ_{cal} (g/cm ³)	1,33	1,47	1,48
Conditions	h 0 l l=2n	h 0 l l=2n	0 k l k+l=2n
d'existence	0 k 0 k=2n	0 k 0 k=2n	h 0 l h=2n (0 0 l l=2n)
Groupe spatial	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$Pna2_1$ ou $Pnma$
Z	4	4	4
μ (cm ⁻¹)	7,49	11,13	14,57

III.2.2 Collecte des intensités:

Les paramètres de la collecte des intensités pour NiMMK et NiHMK sont rassemblés dans le tableau 25.

Tableau 25. Paramètres de la collecte des intensités
pour NiMMK et NiHMK

	NiMMK	NiHMK
θ min	2°	2°
θ max	23°	26°
bornes en h	-13 < h < 13	-13 < h < 13
k	0 < k < 21	0 < k < 21
l	0 < l < 11	0 < l < 11
SPE	0,03°/s	0,03°/s
SWD	2,0°	1,0°
N mesurées	4112	3787
N significatives	2052	1837
N indépendantes	1947	1734
Réflexions de	1 1 3	$\bar{1}$ $\bar{3}$ 0
référence	$\bar{3}$ $\bar{1}$ 2	0 1 2
	$\bar{3}$ 1 2	0 $\bar{1}$ $\bar{2}$

III.2.3 Détermination des structures:

III.2.3.1 NiMMK:

La fonction de PATTERSON révèle quatre maxima de coordonnées:

0,539	0,5	0,219
0,462	0,062	0,281
0,462	0,938	0,281
0	0,438	0,5

Elle s'interprète facilement en localisant l'atome de Nickel en position générale avec $x = 0,231$; $y = 0,031$; $z = 0,141$.

L'affinement de ces coordonnées conduit à $R_1 = 0,427$ et $R_2 = 0,528$. Des synthèses de Fourier-différence et des affinements alternés associés à des calculs de distances interatomiques permettent de positionner l'ensemble des 38 atomes non hydrogène. L'affinement de

leurs coordonnées et des facteurs d'agitation thermique isotropes converge jusqu'aux valeurs $R_1 = 0,086$ et $R_2 = 0,089$; l'introduction, pour ces 38 atomes, de coefficients d'agitation thermique anisotropes permet d'abaisser les facteurs de reliabilité aux valeurs $R_1 = 0,061$ et $R_2 = 0,065$.

Une nouvelle synthèse de Fourier différence révèle les coordonnées de 26 maxima situés à environ 1Å des atomes de carbone des cycles benzéniques ou des groupements méthyles, ces coordonnées sont donc introduites dans le processus d'affinement ; les atomes d'hydrogène sont affectés de facteurs de température égaux aux coefficients isotrope équivalents des atomes de carbone auxquels ils sont reliés. Le nombre de paramètres affinés (421) nécessite l'utilisation d'une matrice diagonale de 88831 éléments dont la dimension n'est plus compatible avec la capacité de l'ordinateur utilisé, aussi avons nous procédé par cycles alternés :

- affinement des coordonnées et coefficients d'agitation thermique des atomes non hydrogène.

- affinement des coordonnées des atomes d'hydrogène.

Après quelques cycles l'affinement converge jusque $R_1 = 0,042$ et $R_2 = 0,043$. Les coordonnées atomiques en fin d'affinement sont rassemblées dans les tableaux 26 et 27 respectivement. Le tableau 28 rapporte les coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène.

III.2.3.2 NiHMK:

Les maxima observés sur la fonction de Patterson ((0,172 ; 0,125 ; 0,188) ; (0,172 ; 0,875 ; 0,188) ; (0 ; 0,375 ; 0,5) ; (0,828 ; 0,5 ; 0,312)) permettent de localiser l'atome de nickel en position générale du groupe $P2_1/c$ avec des coordonnées $x \approx 0,086$; $y \approx 0,062$ et $z \approx 0,094$. L'affinement de ces coordonnées conduit à $R_1 = 0,378$ et $R_2 = 0,499$. Des synthèses de Fourier différence, alternés avec des cycles d'affinement permettent de localiser l'ensemble des atomes non hydrogène avec des distances interatomiques convenables. L'affinement des coordonnées des 26 atomes ainsi localisés auxquels sont attribués des coefficients d'agitation thermique isotrope converge jusque $R_1 = 0,103$ et $R_2 = 0,105$. Une remarque s'impose à ce stade de l'affinement : d'une part, les coefficients d'agitation thermique des 4 atomes d'azote sont compris entre 7 et $8,7 \text{ \AA}^2$, valeurs anormalement élevées et bien supérieures à celles des autres atomes ; d'autre part, les corrections apportées aux coordonnées de ces 4 atomes d'azote restent du même ordre de grandeur que les écarts-types.

Ces résultats pourraient être dus à une anisotropie importante de l'agitation thermique de ces atomes, nous avons donc procédé à un affinement en considérant une agitation thermique anisotrope, R_1 et R_2 s'abaissent aux valeurs 0,069 et 0,073. Ce résultat peut paraître satisfaisant : toutefois, même après plusieurs cycles d'affinement, les corrections apportées à certaines coordonnées des atomes d'azote restent supérieures aux écarts-types correspondants. De plus, une synthèse de Fourier différence révèle des maxima dans le voisinage des atomes d'azote.

Enfin, les distances mettant en jeu ces atomes sont physiquement inacceptables et très éloignées de celles calculées pour NiMMK.

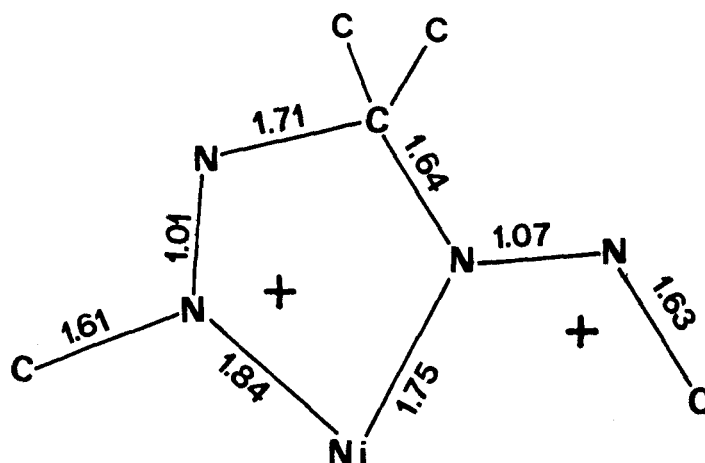


Tableau 26. Coordonnées ($\times 10^4$) des atomes non-hydrogènes dans NiMK

Atomes	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Ni	2325(1)	305(1)	1391(1)	3,63(4)
O(2)	2742(4)	1697(3)	1440(3)	4,0(2)
C(3)	3069(6)	2089(5)	2143(4)	3,6(3)
C(4)	3005(6)	1492(5)	2708(4)	3,4(3)
N(5)	2649(5)	499(4)	2412(3)	3,8(2)
N(6)	2550(4)	- 212(2)	2808(3)	4,4(3)
C(7)	2161(7)	-1189(5)	2351(4)	3,9(3)
N(8)	2038(5)	- 979(4)	1553(3)	4,2(3)
N(9)	1812(5)	-1779(4)	1119(3)	4,1(2)
C(10)	1733(6)	-1698(5)	386(4)	3,5(3)
C(11)	1797(6)	- 793(5)	39(4)	3,5(3)
O(12)	2038(4)	100(3)	383(3)	4,2(2)
C(13)	900(7)	-1492(6)	2214(4)	5,0(3)
C(14)	3177(7)	-1974(5)	2826(4)	5,0(3)
C(15)	3521(7)	3165(5)	2266(4)	3,5(3)
C(16)	3041(7)	3832(6)	1612(4)	5,0(3)
C(17)	3463(8)	4827(7)	1713(5)	6,0(4)
C(18)	4401(8)	5161(6)	2460(6)	5,5(3)
C(19)	4887(7)	4528(6)	3108(5)	5,1(3)
C(20)	4471(6)	3511(6)	3031(4)	4,2(3)
C(21)	3223(6)	1781(5)	3513(4)	3,3(2)
C(22)	2489(7)	2510(5)	3579(5)	4,8(3)
C(23)	2666(9)	2761(6)	4328(6)	6,2(3)
C(24)	3542(9)	2263(7)	4998(6)	6,5(4)
C(25)	4279(8)	1536(6)	4952(4)	5,8(4)
C(26)	4118(7)	1283(5)	4206(4)	4,8(3)
C(27)	1564(6)	-2722(5)	- 6(4)	3,7(3)
C(28)	554(8)	-3330(7)	- 219(5)	6,7(4)
C(29)	461(9)	-4298(7)	- 569(6)	7,8(5)
C(30)	1349(9)	-4634(7)	- 697(5)	6,2(3)
C(31)	2348(9)	-4045(6)	- 489(5)	5,7(3)
C(32)	2469(7)	-3090(5)	- 141(4)	4,6(3)
C(33)	1621(7)	- 775(5)	- 784(4)	3,7(3)
C(34)	524(7)	-1150(5)	-1447(4)	4,5(3)
C(35)	348(8)	-1073(6)	-2217(4)	5,5(4)
C(36)	1255(9)	- 656(6)	-2305(5)	6,0(4)
C(37)	2318(9)	- 302(7)	-1669(6)	7,1(4)
C(38)	2514(7)	- 351(6)	- 893(5)	5,7(3)

Tableau 27. Coordonnées atomiques ($\times 10^3$) des atomes d'hydrogène dans NiMMK

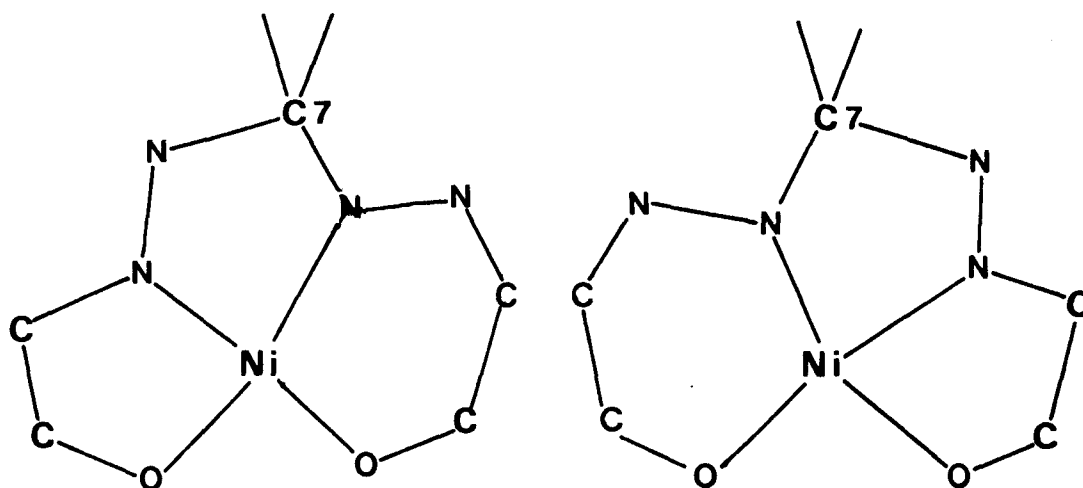
	x	y	z	B(Å ²)
HC(13)	59(6)	-215(5)	190(4)	5,0
HC(13)'	25(6)	- 97(5)	184(4)	5,0
HC(13)''	88(6)	-157(5)	262(4)	5,0
HC(14)	323(6)	-205(5)	334(4)	5,0
HC(14)'	400(6)	-176(5)	290(4)	5,0
HC(14)''	290(6)	-263(5)	253(4)	5,0
HC(16)	231(6)	352(5)	109(4)	5,0
HC(17)	309(6)	527(5)	123(4)	6,0
HC(18)	474(6)	590(5)	257(4)	5,5
HC(19)	554(6)	483(5)	364(4)	5,1
HC(20)	486(6)	308(5)	345(4)	4,2
HC(22)	197(6)	290(5)	312(4)	4,8
HC(23)	211(6)	325(5)	428(4)	6,2
HC(24)	360(6)	235(5)	554(4)	6,5
HC(25)	493(6)	113(5)	545(4)	5,8
HC(26)	460(6)	75(5)	418(4)	4,8
HC(28)	8(7)	-317(6)	- 4(5)	6,7
HC(29)	- 32(7)	-461(6)	- 69(4)	7,8
HC(30)	126(6)	-527(6)	- 92(4)	6,2
HC(31)	295(6)	-431(5)	- 53(4)	5,7
HC(32)	327(6)	-270(5)	2(4)	4,6
HC(34)	- 18(6)	-139(5)	-142(4)	4,5
HC(35)	- 52(6)	-129(5)	-276(4)	5,5
HC(36)	120(6)	- 56(5)	-283(4)	6,0
HC(37)	293(7)	4(6)	-169(4)	7,1
HC(38)	332(6)	- 17(5)	- 44(4)	5,7

Tableau 28. Facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$) pour NiMK

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ni(1)	998(9)	454(5)	327(3)	- 18(8)	339(5)	22(5)
O(2)	1190(60)	487(30)	316(20)	20(33)	356(29)	18(21)
C(3)	858(77)	598(53)	307(30)	127(49)	303(41)	- 11(34)
C(4)	775(76)	457(49)	347(31)	5(50)	286(41)	- 50(31)
N(5)	1023(68)	447(44)	395(26)	- 23(42)	390(36)	- 15(27)
N(6)	1285(72)	500(40)	400(25)	-105(49)	443(37)	- 30(30)
C(7)	1247(93)	477(48)	329(30)	-131(55)	413(46)	- 46(31)
N(8)	1010(71)	654(47)	350(25)	- 29(46)	351(35)	- 0(29)
N(9)	1024(68)	493(40)	398(28)	- 69(42)	345(35)	-175(27)
C(10)	789(74)	527(49)	287(30)	-184(48)	244(39)	-126(31)
C(11)	758(77)	531(52)	340(31)	- 55(49)	286(41)	- 38(32)
O(12)	1226(60)	425(34)	380(20)	- 89(33)	383(30)	- 89(21)
C(13)	1300(95)	766(60)	468(35)	-228(62)	534(50)	- 45(37)
C(14)	1453(104)	532(55)	375(34)	68(60)	342(51)	39(34)
C(15)	810(76)	409(46)	414(33)	- 34(48)	356(44)	- 22(31)
C(16)	1228(94)	562(54)	506(37)	-132(60)	433(51)	- 7(38)
C(17)	1473(107)	716(65)	582(44)	-133(71)	486(59)	57(45)
C(18)	1283(97)	627(59)	724(48)	-308(66)	655(61)	- 45(48)
C(19)	1059(87)	801(69)	525(40)	-384(65)	459(50)	-164(42)
C(20)	665(72)	789(60)	386(33)	62(55)	224(42)	15(36)
C(21)	866(77)	418(43)	308(29)	-136(49)	297(42)	- 80(30)
C(22)	1199(94)	590(53)	528(37)	47(60)	501(51)	- 87(39)
C(23)	1913(133)	665(61)	671(50)	15(77)	807(72)	-200(48)
C(24)	2154(152)	767(72)	617(50)	-222(84)	835(79)	-157(48)
C(25)	1692(116)	856(69)	328(34)	-192(75)	391(53)	- 37(39)
C(26)	1324(98)	564(53)	421(35)	- 24(59)	416(51)	- 41(35)
C(27)	1091(87)	458(48)	287(29)	- 37(54)	311(44)	- 54(29)
C(28)	1631(120)	869(70)	773(51)	-515(78)	777(68)	-377(50)
C(29)	1801(135)	902(77)	982(63)	-588(80)	867(82)	-456(56)
C(30)	1896(130)	601(59)	493(39)	- 19(87)	493(61)	-145(43)
C(31)	1597(121)	680(66)	489(40)	220(73)	499(60)	- 64(42)
C(32)	1237(96)	560(55)	394(33)	4(58)	381(49)	- 44(34)
C(33)	1075(87)	409(44)	371(31)	- 6(50)	394(46)	- 38(30)
C(34)	832(80)	667(55)	407(33)	23(56)	229(43)	- 68(37)
C(35)	1311(109)	767(64)	385(37)	197(68)	275(52)	- 7(38)
C(36)	1964(138)	660(65)	488(42)	81(72)	617(69)	- 38(39)
C(37)	2001(139)	1088(75)	635(49)	-503(97)	818(74)	- 62(55)
C(38)	1319(95)	880(62)	551(39)	-261(76)	556(53)	-101(46)

Il semble donc que ces quatre atomes soient mal positionnés; aussi avons-nous repris l'affinement en les excluant ($R_1 = 0,162$; $R_2 = 0,231$). Une synthèse différence à l'issue de cet affinement révèle la présence de quatre pics intenses et de quatre pics d'intensité environ moitié. Si on calcule les distances en utilisant les quatre premiers maxima on trouve une géométrie comparable à celle de NiMMK; pour les quatre autres, la géométrie obtenue est la symétrique de la précédente par rotation de 180° autour de l'axe Ni-C(7) (fig. 15). Nous serions donc en présence d'un désordre au niveau du cristal où les deux géométries seraient présentes.

Fig. 15. La rotation de 180° autour de Ni-C(7)



Les coordonnées de ces huit maxima sont introduites dans le processus d'affinement en affectant des taux d'occupation de $2/3$ pour les premières et de $1/3$ pour les secondes; l'attribution de coefficients d'agitation thermique isotropes aux atomes d'azote occupant ces positions permet d'atteindre $R_1 = 0,059$ et $R_2 = 0,064$. Les taux d'occupation sont alors affinés, les valeurs obtenues sont : $0,69(4); 0,69(3); 0,67(3); 0,64(5)$, d'une part, et $0,32(3); 0,24(4); 0,34(5); 0,30(3)$ d'autre part. Si la valeur $0,24$ est exclue, les moyen-

nes s'établissent à 0,67 et 0,32. Les taux d'occupation de 0,67 et 0,33 utilisés précédemment sont donc maintenus pour la suite de l'affinement. L'introduction de coefficients anisotropes aux atomes d'azote permet d'obtenir les valeurs des facteurs de reliabilité : $R_1 = 0,058$ et $R_2 = 0,063$.

Une synthèse de Fourier différence révèle alors les positions d'ensemble des atomes d'hydrogène, leurs coordonnées sont introduites dans l'affinement; les facteurs de température isotropes affectés aux atomes d'hydrogène sont fixés aux valeurs des facteurs isotropes équivalents des atomes de carbone auxquels ils sont reliés. Après 4 cycles d'affinement, les valeurs finales suivantes sont obtenues: $R_1 = 0,042$ et $R_2 = 0,044$. Les résidus sur une dernière synthèse différence sont de $0,14 \text{ e}/\text{\AA}^3$

Il est remarquable que l'affinement des coordonnées des atomes d'hydrogène ait pu être mené à bien malgré l'existence d'un désordre important; en fait, seuls les atomes d'azote diffèrent d'une géométrie à l'autre, tous les autres atomes, même les atomes d'hydrogène sont rigoureusement confondus. Dans le cristal, les molécules s'empilent, les atomes d'azote occupant les deux séries de positions de manière aléatoire (aucune surstructure n'a été observée) avec des probabilités voisines de $2/3$ et $1/3$.

Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes non-hydrogène sont rassemblés dans les tableaux 29 et 30 respectivement. Les coordonnées fractionnaires des atomes d'hydrogène sont rapportées au tableau 31.

Tableau 29. Coordonnées atomiques ($\times 10^5$)
 et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents des atomes
 dans NiHMK

Atomes	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
Ni	8594(8)	6322(5)	9953(8)	3,63
O(2)	7904(41)	10986(24)	- 5619(36)	3,95
C(3)	18691(64)	9783(34)	-10976(58)	3,72
C(4)	29805(70)	5288(42)	- 5054(56)	4,20
N(5)	26083(120)	2754(61)	6208(119)	3,57
N(5)'	6145(218)	2668(97)	26068(169)	2,91
N(6)	33954(116)	- 1349(58)	13391(103)	4,16
N(6)'	14342(236)	- 1986(129)	32481(216)	2,92
C(7)	27465(62)	- 3422(37)	24804(54)	3,81
N(8)	14723(104)	853(60)	23825(91)	4,28
N(8)'	22921(177)	1403(90)	13644(156)	2,87
N(9)	8489(141)	486(81)	33391(145)	4,40
N(9)'	33294(269)	967(132)	6314(241)	3,17
C(10)	- 4428(72)	4522(40)	32601(68)	4,56
C(11)	-11600(72)	9219(37)	23520(63)	4,22
O(12)	- 8022(46)	10471(25)	12609(39)	4,71
C(13)	38774(83)	- 668(55)	35518(88)	5,87
C(14)	25853(91)	-11952(45)	23422(82)	5,28
C(15)	18663(67)	13397(34)	-23393(58)	3,87
C(16)	8688(73)	18946(40)	-27943(68)	4,47
C(17)	8482(92)	22225(40)	-39790(80)	5,40
C(18)	18030(94)	20115(47)	-47034(73)	5,78
C(19)	27948(103)	14653(52)	-42593(79)	6,69
C(20)	28218(81)	11386(44)	-30923(67)	5,34
C(21)	-24817(71)	13004(35)	25715(59)	4,18
C(22)	-26731(83)	15106(43)	37648(69)	5,16
C(23)	-38947(98)	18813(51)	39296(82)	6,30
C(24)	-49495(90)	20198(48)	29041(92)	6,05
C(25)	-47619(90)	18061(49)	17206(79)	5,90
C(26)	-35391(81)	14577(41)	15368(68)	4,85

Tableau 30. Coefficients d'agitation thermique anisotropes ($\times 10^5$) dans NiHMK

ATOMES	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ni	1020(9)	309(3)	720(7)	31(6)	- 19(6)	54(5)
O(2)	994(53)	395(18)	853(42)	19(25)	395(39)	- 27(22)
C(3)	1020(82)	292(23)	926(64)	- 76(35)	300(60)	-118(32)
C(4)	1205(87)	413(30)	801(62)	- 75(44)	403(61)	- 27(37)
N(5)	617(116)	360(39)	886(117)	79(55)	25(112)	- 6(53)
N(5)'	1206(273)	295(61)	123(127)	44(100)	- 47(166)	63(71)
N(6)	954(136)	437(44)	858(100)	32(60)	231(101)	39(55)
N(6)'	1051(294)	316(84)	321(166)	- 32(113)	325(179)	111(92)
C(7)	852(74)	408(26)	717(59)	112(35)	- 18(53)	63(31)
N(8)	871(119)	420(40)	1073(131)	- 30(56)	307(96)	- 84(58)
N(8)'	1019(263)	247(59)	438(145)	20(93)	151(160)	96(74)
N(9)	1258(199)	421(57)	861(134)	- 46(72)	378(143)	- 65(73)
N(9)'	738(254)	306(82)	798(227)	- 8(119)	420(251)	- 92(108)
C(10)	1177(92)	409(34)	1089(76)	5(40)	460(71)	- 29(39)
C(11)	1381(97)	319(25)	963(71)	-195(40)	549(70)	-163(35)
O(12)	1510(67)	427(19)	902(46)	-133(29)	565(45)	- 67(24)
C(13)	1075(104)	570(42)	1377(93)	83(52)	-229(78)	- 38(56)
C(14)	1574(119)	350(29)	1265(92)	160(48)	74(86)	20(44)
C(15)	1281(87)	269(23)	902(64)	- 86(37)	405(61)	- 97(33)
C(16)	1178(92)	329(27)	1211(83)	4(41)	371(70)	- 66(39)
C(17)	1665(107)	373(28)	1250(82)	10(52)	208(78)	96(48)
C(18)	2134(139)	449(34)	1019(79)	- 54(57)	533(88)	116(44)
C(19)	2346(160)	562(42)	1243(99)	254(65)	852(101)	58(49)
C(20)	1771(120)	456(33)	1075(79)	267(50)	728(80)	151(41)
C(21)	1459(96)	288(24)	917(68)	-219(40)	426(67)	- 39(33)
C(22)	1609(115)	464(33)	1000(76)	43(50)	516(73)	-131(41)
C(23)	2022(140)	542(39)	1293(96)	89(59)	810(103)	- 90(51)
C(24)	1507(122)	464(37)	1748(120)	71(53)	769(108)	- 10(54)
C(25)	1697(135)	455(36)	1374(100)	12(56)	319(87)	56(49)
C(26)	1606(112)	384(29)	986(76)	- 59(45)	449(78)	- 53(38)

Tableau 31. Coordonnées atomiques ($\times 10^3$) des atomes d'hydrogène
et Facteurs d'agitation thermique isotrope dans NiHMK

ATOMES	x	y	z	B(Å^2)
HC(4)	377(7)	42(4)	- 85(7)	4,2
HC(10)	- 71(8)	34(4)	405(7)	4,5
HC(13)	349(8)	- 27(5)	437(8)	5,7
HC(13)'	441(9)	- 38(5)	364(9)	5,7
HC(13)''	409(9)	49(5)	355(8)	5,7
HC(14)	179(8)	-130(4)	158(7)	5,2
HC(14)'	241(8)	-141(5)	308(8)	5,2
HC(14)''	340(8)	-139(5)	216(8)	5,2
HC(16)	13(8)	203(4)	-226(7)	4,5
HC(17)	15(8)	261(5)	-422(7)	5,3
HC(18)	182(8)	225(5)	-553(8)	5,7
HC(19)	353(9)	131(5)	-470(8)	6,7
HC(20)	359(8)	77(5)	-275(7)	5,3
HC(22)	-192(8)	149(4)	445(7)	5,2
HC(23)	-397(9)	201(5)	473(8)	6,3
HC(24)	-573(9)	224(5)	302(8)	5,9
HC(25)	-544(9)	188(5)	105(8)	5,9
HC(26)	-343(8)	133(4)	71(7)	4,8

III.2.4. Description des structures moléculaires

Les figures 16 et 17 représentent les structures moléculaires de NiMK et NiHK. Dans les cas de NiHK les deux géométries sont représentées superposées. Les atomes d'azote de la géométrie présente à 33% sont repérés par des ', la numérotation adoptée est symétrique par rapport à la géométrie présente à 67%; il faut également noter que les ellipsoïdes de vibration ont une orientation symétrique par rapport au pseudo miroir contenant Ni, C(7) et les deux atomes de carbone des groupements méthyles.

Les tableaux 32 et 33 rassemblent les distances et angles significatifs pour les deux composés. Dans les deux cas le nickel est en environnement plan carré déformé, la coordination est assurée par deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène en position cis (fig. 18), l'un des atomes d'azote est en position α par rapport au carbone C(7) alors que l'autre est en position β ; les atomes d'azote sont donc inclus dans des cycles chélates monoaza et triaza à 5 chaînons (Ni-O2-C3-C4-N5 et Ni-N5-N6-C7-N8 respectivement) et dans un cycle chélate diaza à 6 chaînons (Ni-N8-N9-C10-C11-O12). Les 2 distances Ni-O sont très proches dans le cas de NiHK (1,830(5) et 1,846(4)Å) alors qu'elles sont plus différentes dans le cas de NiMK (1,816(5) et 1,874(4)Å); ce résultat peut s'expliquer par le désordre existant dans NiHK : si l'on considère que les distances Ni-O2 et Ni-O12 dans NiMK représentent les distances Ni avec un atome d'oxygène engagé respectivement dans un cycle monoaza et dans un cycle diaza, on obtient dans NiHK pour Ni-O2 (O2 est engagé à 67% dans un cycle monoaza et à 33% dans un cycle diaza) une valeur de 1,854Å et pour Ni-O12 (O12 est engagé à 67% dans un cycle diaza et à 33% dans un cycle monoaza) une valeur de 1,835Å, ces valeurs sont proches de celles observées, qui traduiraient alors le désordre. Les distances Ni-N, bien que plus dispersées, sont toujours plus courtes lorsque l'atome d'azote est engagé dans le cycle diaza que dans le cycle monoaza.

Les angles de coordination des cycles chélates à cinq chaînons sont relativement faibles (N5-Ni-N8 = 83,6(4), 79,9(8), 80,7(14)° et N5-Ni-O2 = 85,0(4), 81,1(6), 74,7(5)° respectivement pour NiMK, NiHK et NiHK') tandis que l'angle formé par le cycle à 6 chaînons est plus ouvert (96,3(5), 104,7(7) et 110(12)° respectivement), dans tous les cas l'écart à 90° est supérieur dans le cas de NiHK; par contre l'angle O2-Ni-O12, également ouvert, est voisin pour les deux composés (95,1(4) et 94,3(4)°).

Tableau 32. Distances interatomiques (Å) et angles significatifs (°)
dans NiMK

Ni(1) - O(2)	1,874(4)	C(17) - C(18)	1,381(11)
Ni(1) - O(12)	1,816(5)	C(18) - C(19)	1,354(12)
Ni(1) - N(5)	1,823(7)	C(19) - C(20)	1,401(11)
Ni(1) - N(8)	1,771(6)	C(20) - C(15)	1,410(8)
O(2) - C(3)	1,306(9)	C(21) - C(22)	1,379(12)
C(3) - C(4)	1,382(12)	C(22) - C(23)	1,391(15)
C(3) - C(15)	1,483(9)	C(23) - C(24)	1,355(12)
C(4) - N(5)	1,389(8)	C(24) - C(25)	1,363(16)
C(4) - C(21)	1,487(11)	C(25) - C(26)	1,395(13)
N(5) - N(6)	1,252(9)	C(26) - C(21)	1,386(8)
N(6) - C(7)	1,481(9)	C(27) - C(28)	1,369(12)
C(7) - C(13)	1,524(13)	C(28) - C(29)	1,407(14)
C(7) - C(14)	1,518(10)	C(29) - C(30)	1,342(19)
C(7) - N(8)	1,501(11)	C(30) - C(31)	1,345(15)
N(8) - N(9)	1,274(8)	C(31) - C(32)	1,384(11)
N(9) - C(10)	1,379(11)	C(32) - C(27)	1,385(13)
C(10) - C(11)	1,380(10)	C(33) - C(34)	1,398(8)
C(10) - C(27)	1,493(9)	C(34) - C(35)	1,398(13)
C(11) - O(12)	1,295(8)	C(35) - C(36)	1,356(17)
C(11) - C(33)	1,498(12)	C(36) - C(37)	1,346(12)
C(15) - C(16)	1,390(10)	C(37) - C(38)	1,395(15)
C(16) - C(17)	1,374(12)	C(38) - C(33)	1,367(14)
N(8) - Ni(1) - O(12)	96,3(5)	N(6) - C(7) - N(8)	106,7(9)
N(8) - Ni(1) - N(5)	83,6(4)	N(6) - C(7) - C(13)	108,3(10)
N(5) - Ni(1) - O(2)	85,0(4)	N(6) - C(7) - C(14)	107,6(9)
O(2) - Ni(1) - O(12)	95,1(4)	C(13) - C(7) - C(14)	114,0(12)
Ni(1) - O(2) - C(3)	111,0(7)	C(13) - C(7) - N(8)	109,4(12)
O(2) - C(3) - C(4)	119,6(14)	C(14) - C(7) - N(8)	110,5(10)
O(2) - C(3) - C(15)	115,0(10)	Ni(1) - N(8) - N(9)	130,4(10)
C(15) - C(3) - C(4)	125,4(15)	C(7) - N(8) - N(9)	113,7(12)
C(3) - C(4) - N(5)	109,4(11)	C(7) - N(8) - Ni(1)	115,8(9)
C(3) - C(4) - C(21)	129,7(18)	N(9) - C(10) - C(11)	125,3(15)
C(21) - C(4) - N(5)	120,9(12)	N(9) - C(10) - C(27)	111,9(11)
C(4) - N(5) - Ni(1)	114,9(8)	C(11) - C(10) - C(27)	122,7(13)
C(4) - N(5) - N(6)	123,1(13)	C(10) - C(11) - O(12)	124,9(13)
N(6) - N(5) - Ni(1)	122,0(10)	C(10) - C(11) - C(33)	121,5(15)
N(5) - N(6) - C(7)	111,9(10)	C(33) - C(11) - O(12)	113,6(12)
N(8) - N(9) - C(10)	119,5(13)	C(11) - O(12) - Ni(1)	123,3(9)

Tableau 33. Distances interatomiques (Å) et angles significatifs(°)
dans NiHMK

Ni(1)-O(2)	1,846(4)	C(16)-C(17)	1,388(11)
Ni(1)-O(12)	1,830(5)	C(17)-C(18)	1,358(13)
Ni(1)-N(5)	1,910(12)	C(18)-C(19)	1,375(12)
Ni(1)-N(8)	1,776(10)	C(19)-C(20)	1,369(11)
O(2)-C(3)	1,294(8)	C(20)-C(15)	1,375(11)
C(3)-C(4)	1,389(9)	C(21)-C(22)	1,373(10)
C(3)-C(15)	1,471(9)	C(22)-C(23)	1,385(13)
C(4)-N(5)	1,390(15)	C(23)-C(24)	1,382(12)
N(5)-N(6)	1,214(15)	C(24)-C(25)	1,364(13)
N(6)-C(7)	1,513(13)	C(25)-C(26)	1,374(12)
C(7)-C(13)	1,516(10)	C(26)-C(21)	1,396(9)
C(7)-C(14)	1,499(10)	Ni(1)-N(8)'	1,618(16)
C(7)-N(8)	1,428(12)	Ni(1)-N(5)'	1,893(19)
N(8)-N(9)	1,279(19)	C(4)-N(9)'	1,420(25)
N(9)-C(10)	1,423(15)	N(9)''-N(8)'	1,381(33)
C(10)-C(11)	1,363(9)	C(7)-N(6)'	1,649(25)
C(11)-O(12)	1,295(8)	N(6)''-N(5)'	1,251(28)
C(11)-C(21)	1,494(10)	N(5)''-C(10)	1,376(23)
C(15)-C(16)	1,392(9)		
N(8)-Ni(1)-O(12)	104,7(7)	C(3)-C(4)-N(9)'	138(4)
N(8)-Ni(1)-N(5)	79,9(8)	-HC(4)-C(4)-N(9)'	98(8)
N(5)-Ni(1)-O(2)	81,1(6)	C(4)-N(9)''-N(8)'	112(3)
O(2)-Ni(1)-O(12)	94,3(4)	N(9)''-N(8)''-Ni(1)	125(3)
Ni(1)-O(2)-C(3)	115,2(7)	N(9)''-N(8)''-C(7)	107(3)
O(2)-C(3)-C(4)	120(1)	Ni(1)-N(8)''-C(7)	129(2)
O(2)-C(3)-C(15)	117(1)	N(8)-Ni(1)-N(5)'	80,7(14)
C(15)-C(3)-C(4)	122(1)	N(8)''-C(7)-N(6)'	100(2)
C(3)-C(4)-N(5)	106(1)	N(8)''-C(7)-C(13)	120(2)
C(3)-C(4)-HC(4)	124(10)	N(8)''-C(7)-C(14)	119(2)
-HC(4)-C(4)-N(5)	130(12)	C(13)-C(7)-N(6)'	39(2)
C(4)-N(5)-Ni(1)	117(1)	C(14)-C(7)-N(6)'	97(2)
C(4)-N(5)-N(6)	120(2)	C(7)-N(6)''-N(5)'	107(3)
N(6)-N(5)-Ni(1)	123(2)	N(5)''-Ni(1)-O(12)	74,7(8)
N(5)-N(6)-C(7)	110(2)	N(6)''-N(5)''-Ni(1)	123(3)
N(8)-N(9)-C(10)	118(2)	N(6)''-N(5)''-C(10)	109(3)

Tableau 33. Distances interatomiques (Å) et angles significatifs(°)
dans NiHMK (suite)

N(6)-C(7)-N(8)	107(1)	N(5)'-C(10)-C(11)	96(2)
N(6)-C(7)-C(13)	101(1)	N(5)'-C(10)-HC(10)	139(15)
N(6)-C(7)-C(14)	102(1)	N(8)'-Ni(1)-O(2)	110,3(12)
C(13)-C(7)-C(14)	116(1)		
C(13)-C(7)-N(8)	113(1)		
C(14)-C(7)-N(8)	116(1)		
Ni(1)-N(8)-N(9)	124(2)		
C(7)-N(8)-N(9)	116(2)		
C(7)-N(8)-Ni(1)	120(1)		
N(9)-C(10)-C(11)	132(2)		
N(9)-C(10)-HC(10)	103(8)		
C(11)-C(10)-HC(10)	125(10)		
C(10)-C(11)-O(12)	124(1)		
C(10)-C(11)-C(21)	120(1)		
C(21)-C(11)-O(12)	116(1)		
C(11)-O(12)-Ni(1)	117(1)		

Fig. 16 La molécule NiMK

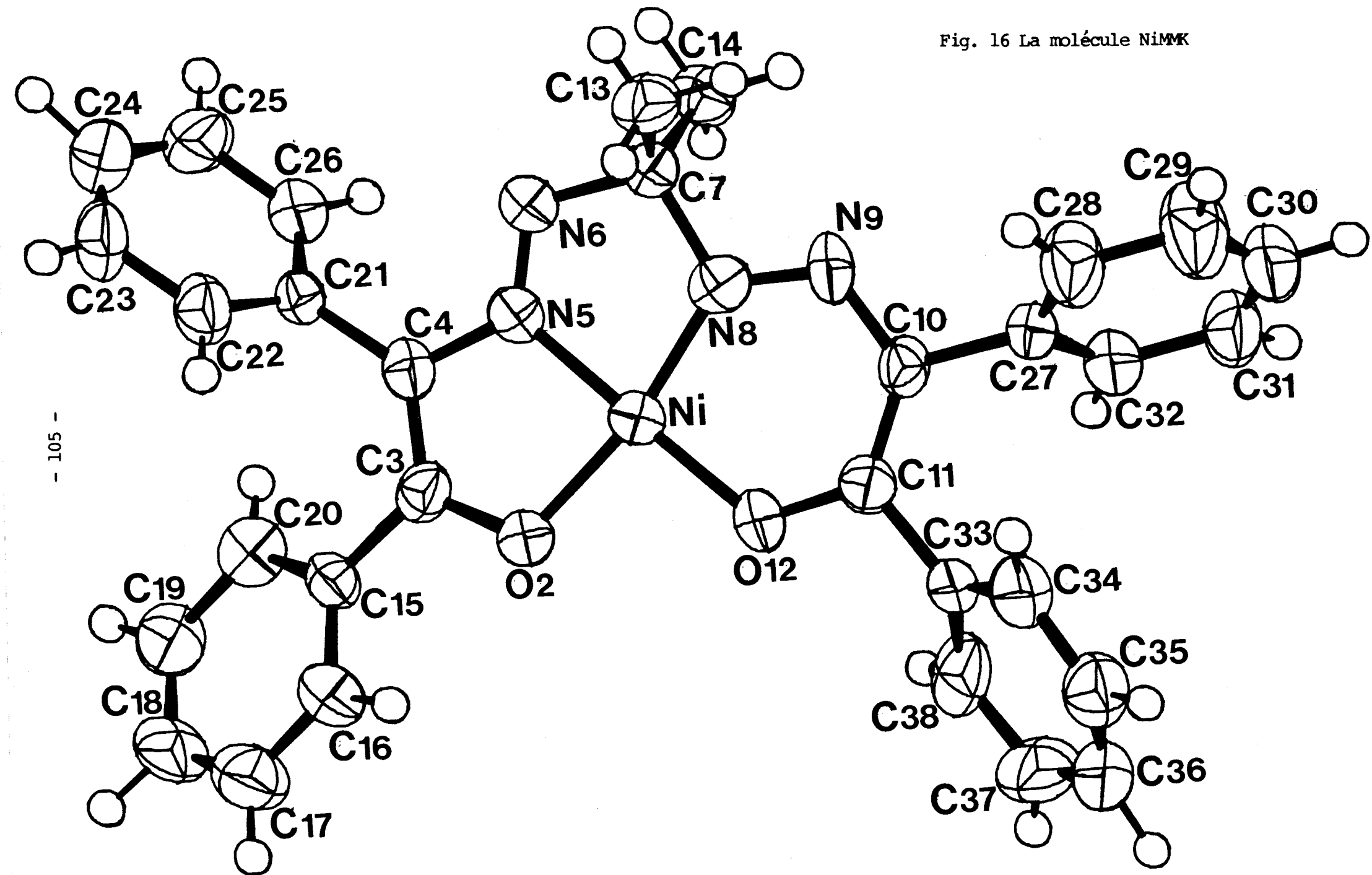


Fig. 17 La molécule NiHMK

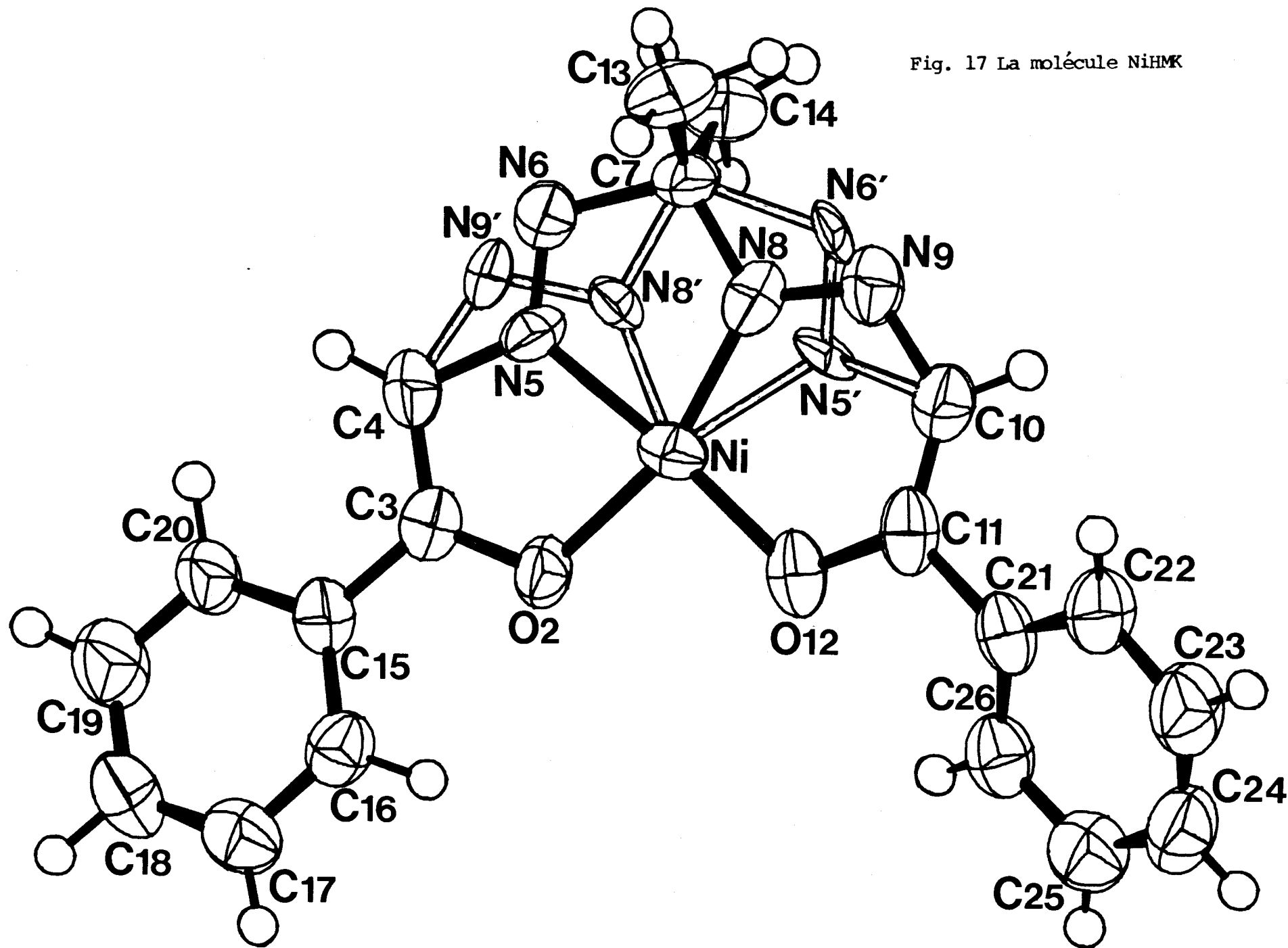
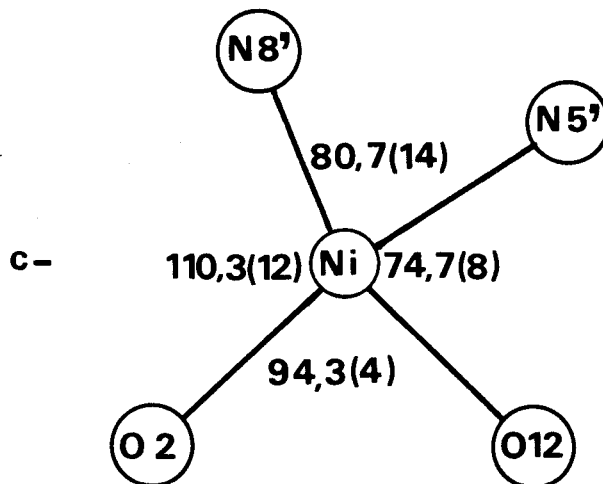
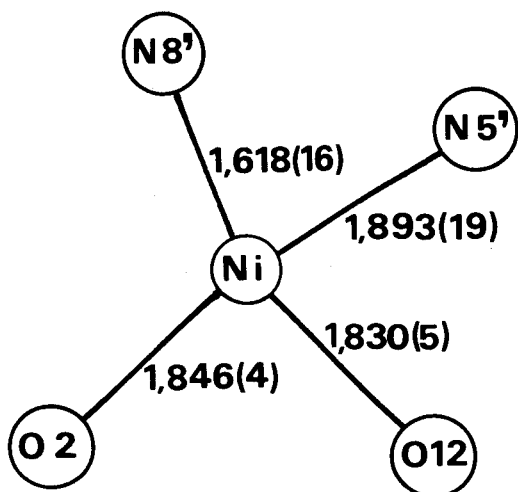
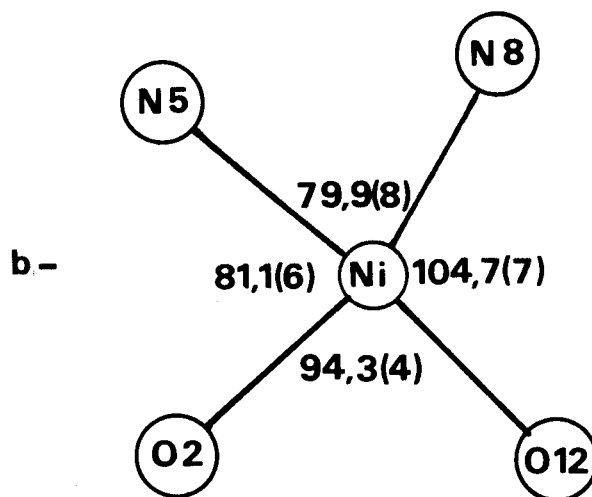
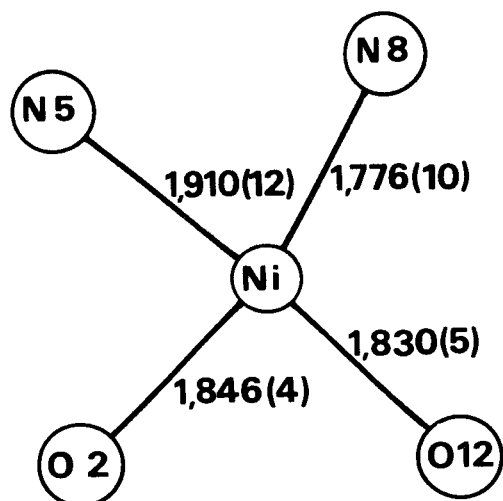
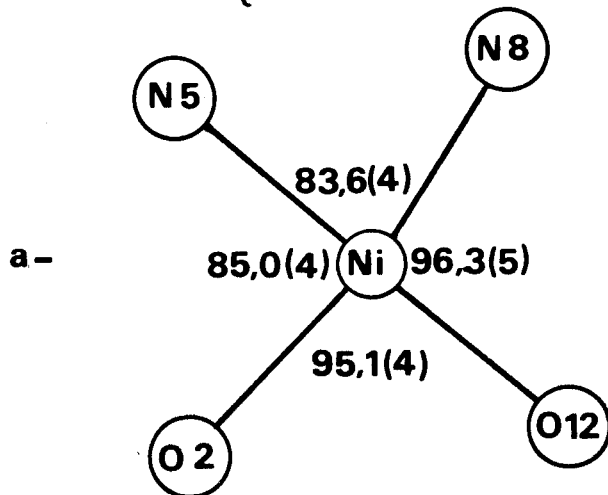
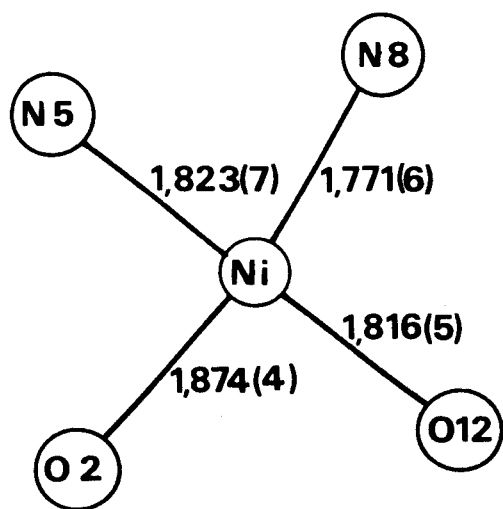


Fig. 18 Coordination des atomes de nickel dans $\begin{cases} \text{a- NiMMK} \\ \text{b et c - NiHMK} \end{cases}$



Pour les deux composés, l'atome de nickel est légèrement à l'extérieur du plan formé par les quatre atomes chélatants N_2O_2 (Tableaux 34 et 35); les écarts aux plans sont très voisins: 0,024(1)Å pour NiMMK, 0,027(1) et 0,021(1)Å pour NiHMK.

Les atomes constituant les cycles chélates sont presque coplanaires; l'écart au plan moyen le plus important est de 0,103(8)Å pour l'atome C(10) dans le cas de NiMMK; de 0,075(6)Å pour l'atome C(7) et de 0,076(7)Å pour l'atome C(10) pour les deux géométries de NiHMK. Pour ces deux géométries, les plans moyens sont pratiquement confondus: l'angle dièdre entre ces deux plans est de 0,77°.

Pour les deux composés, les différentes distances interatomiques pour la molécule de ligand sont très proches, les écarts les plus importants mettent en jeu les atomes d'azote et peuvent être dus au désordre affectant NiHMK.

Les noyaux benzéniques sont très peu perturbés; les distances C-C vont de 1,342 à 1,410 Å pour NiMMK et de 1,358 à 1,396Å pour NiHMK; les moyennes des distances C-C valent 1,385; 1,378; 1,372 et 1,377 respectivement pour Ph1, Ph2, Ph3, Ph4 dans NiMMK et 1,376 pour Ph1 et 1,379 pour Ph2 dans NiHMK. Par rapport au plan moyen des macrocycles chélates, les plans des groupements phényles sont inclinés de 34,6; 59,0; 62,5 et 51,6° respectivement pour les groupes Ph1, Ph2, Ph3, Ph4 dans NiMMK et de 9,1; 33,2 pour Ph1 et Ph2 (9,0 et 33,9 pour la géométrie') dans NiHMK; ces orientations limitent la participation des phényles à la délocalisation électrochimique dans les cycles chélates.

Tableau 34. Plans Moyens dans NiMK

Equation du plan moyen O(2), N(5), N(8), O(12) :

$$- 0,89441x + 0,23758y - 0,37893z + 2,16767 = 0$$

Distances par rapport au plan (Å)

Ni	0,024(1)		N(8)	-0,003(7)
O(2)	-0,003(6)		O(12)	0,003(6)
N(5)	0,003(7)			

Equation du plan moyen Ni, O(2), C(3), C(4), N(5), N(6), C(7), N(8), N(9), C(10), C(11), C(12)

$$- 0,88917x + 0,22539y - 39821z + 2,24762 = 0$$

Distances par rapport au plan (Å) :

Ni	0,062(1)		C(10)	-0,103(8)
O(2)	0,014(6)		C(11)	0,007(8)
C(3)	-0,068(8)		C(12)	0,080(6)
C(4)	-0,034(8)		C(15)	-0,230(8)
N(5)	0,003(7)		C(21)	0,000(8)
N(6)	0,002(7)		C(27)	-0,309(9)
C(7)	0,041(9)		C(33)	0,010(9)
N(8)	0,048(7)		C(13)	-1,336(9)
N(9)	-0,037(7)		C(14)	-1,215(10)

Equation du plan moyen Ph1

$$- 0,93912x + 0,28518y + 0,19164z + 0,15198 = 0$$

Distances par rapport au plan (Å)

C(15)	0,030(8)		C(18)	-0,027(11)
C(16)	0,015(10)		C(19)	-0,016(10)
C(17)	0,011(11)		C(20)	0,002(9)

Equation du plan moyen Ph2

$$- 0,69877x + 0,70346y + 0,12986z + 2,73367 = 0$$

Distances par rapport au plan (Å)

C(21)	-0,005(7)		C(24)	0,005(12)
C(22)	0,008(9)		C(25)	-0,003(10)
C(23)	-0,008(11)		C(26)	0,003(9)

Tableau 34. Plans Moyens dans NiMMK (suite)

Equation du plan moyen Ph3

$$- 0,00644x + 0,41805y - 0,90840z + 1,48626 = 0$$

Distances par rapport au plan (Å)

C(27)	0,002(6)		C(30)	0,001(8)
C(28)	-0,001(9)		C(31)	0,001(8)
C(29)	-0,001(10)		C(32)	-0,002(7)

Equation du plan moyen Ph4

$$- 0,41618x + 0,90102y - 0,12232z + 1,93370 = 0$$

Distances par rapport au plan (Å)

C(33)	0,002(7)		C(36)	-0,001(9)
C(34)	-0,007(7)		C(37)	-0,005(10)
C(35)	0,007(9)		C(38)	0,004(9)

Tableau 35. Plans Moyens dans NiHMK

Equation du plan O(2), N(5), N(8), O(12) :

$$- 0,40295x - 0,80105y - 0,44267z + 1,63221 = 0$$

Distances par rapport au plan (Å)

Ni	0,027(1)		N(8)	0,010(10)
O(2)	0,010(4)		O(12)	-0,008(4)
N(5)	-0,011(11)			

Equation du plan O(2), N(5)', N(8)', O(12) :

$$- 0,40841x - 0,79928y - 0,44085z + 1,62676 = 0$$

Distances par rapport au plan (Å)

Ni	0,021(1)		N(8)'	-0,003(16)
O(2)	0,002(4)		O(12)	-0,003(4)
N(5)'	0,003(18)			

Tableau 35. Plans Moyens dans NiHMK (suite)

Equation du plan moyen Ni(1), O(2), C(3), C(4), N(5), N(6), C(7), N(8), N(9), C(10), C(11), O(12)

$$- 0,41605x - 0,79473y - 0,44193z + 1,66669 = 0$$

Distances par rapport au plan (Å)

Ni	0,0603(8)		C(11)	-0,0529(66)
O(2)	0,0448(41)		O(12)	0,0519(43)
C(3)	-0,0156(60)		C(15)	-0,0345(61)
C(4)	-0,0696(70)		HC(4)	-0,1034(704)
N(5)	-0,0046(112)		HC(10)	-0,0852(721)
N(6)	-0,0312(105)		C(21)	-0,1299(63)
C(7)	0,0755(62)		C(13)	-1,1755(93)
N(8)	0,0343(102)		C(14)	1,3749(82)
N(9)	-0,0341(143)			
C(10)	-0,0425(70)			

Equation du plan moyen Ni(1), O(2), C(3), C(4), N(9)', N(8)', C(7), N(6)', N(5)', C(10), C(11), O(12)

$$- 0,41717x - 0,78783y - 0,45309z + 1,66517 = 0$$

Ni	0,0540(8)		C(15)	0,0051(61)
O(2)	0,0621(41)		HC(4)	-0,0941(704)
C(3)	0,0053(60)		C(7)	0,0382(62)
C(4)	-0,0622(70)		C(13)	-1,2231(93)
N(9)'	-0,00628(241)		C(14)	1,3292(82)
N(8)'	0,0039(161)		HC(10)	-0,1286(721)
C(7)	0,0382(62)		C(21)	-0,1428(63)
N(6)'	0,0648(227)			
N(5)'	0,0123(179)			
C(10)	-0,0758(70)			
C(11)	-0,0692(66)			
O(12)	0,0492(43)			

Equation du plan moyen Ph1 : C(15), C(16), C(17), C(18), C(19), C(20)

$$- 0,55375x - 0,71781y - 0,42203z = 0$$

C(15)	0,0027(62)		C(19)	0,0006(93)
C(16)	-0,0023(71)		C(20)	-0,0018(76)
C(17)	0,0012(79)		C(3)	0,0312(61)
C(18)	-0,0003(84)			

Tableau 35. Plans Moyens dans NiHMK (suite)

Equation du plan moyen Ph2 : C(21), C(22), C(23), C(24), C(25), C(26)

$$- 0,43822x - 0,89077y - 0,12035z + 0,43014 = 0$$

C(21)	0,0039(63)		C(25)	0,0071(86)
C(22)	0,0093(76)		C(26)	-0,0092(73)
C(23)	-0,0135(90)		C(11)	-0,0151(66)
C(24)	0,0034(85)			

Les distances carbone-hydrogène (Tableau 36) sont conformes aux valeurs généralement observées, elles sont comprises entre 0,81(9) et 1,03(6)Å dans NiMMK et entre 0,88(9) et 1,07(9)Å dans NiHMK ; les moyennes s'établissent à 0,97 et 0,95 Å pour NiMMK et NiHMK

Tableau 36. Distances Carbone-Hydrogène dans NiMMK et NiHMK (en Å)

NiMMK		NiHMK	
		C(4) - HC(4)	0,93(8)
C(13) - HC(13)	1,01(6)	C(13) - HC(13)	1,07(9)
C(13) - HC(13)'	1,02(6)	C(13) - HC(13)''	0,75(9)
C(13) - HC(13)'''	0,81(9)	C(13) - HC(13)''''	0,099(9)
C(14) - HC(14)	0,97(9)	C(14) - HC(14)	1,03(7)
C(14) - HC(14)'	1,01(8)	C(14) - HC(14)''	0,92(9)
C(14) - HC(14)'''	0,99(7)	C(14) - HC(14)''''	0,91(8)
		C(10) - HC(10)	0,95(8)
C(34) - HC(34)	0,97(9)	C(22) - HC(22)	0,94(7)
C(35) - HC(35)	1,09(5)	C(23) - HC(23)	0,90(9)
C(36) - HC(36)	0,99(9)	C(24) - HC(24)	0,88(9)
C(37) - HC(37)	0,91(9)	C(25) - HC(25)	0,89(8)
C(38) - HC(38)	0,97(6)	C(26) - HC(26)	0,94(8)
C(16) - HC(16)	1,03(6)	C(16) - HC(16)	1,02(8)
C(17) - HC(17)	0,99(7)	C(17) - HC(17)	0,96(8)
C(18) - HC(18)	1,03(7)	C(18) - HC(18)	0,98(9)
C(19) - HC(19)	1,01(6)	C(19) - HC(19)	0,96(9)
C(20) - HC(20)	0,90(6)	C(20) - HC(20)	1,00(8)

Tableau 36. Distances Carbone-Hydrogène dans NiMMK et NiHMK (en Å)
(suite)

C(22) - HC(22)	0,04(6)	
C(23) - HC(23)	0,92(8)	
C(24) - HC(24)	1,02(9)	
C(25) - HC(25)	1,03(6)	
C(26) - HC(26)	0,94(8)	
C(28) - HC(28)	0,86(9)	
C(29) - HC(29)	0,98(9)	
C(30) - HC(30)	0,91(8)	
C(31) - HC(31)	0,88(9)	
C(32) - HC(32)	1,02(7)	

III. 2.5. Description des structures cristallines

Dans NiMMK, la cohésion n'est assurée que par des contacts de type Van der Waals : aucune distance intermoléculaire faisant intervenir des atomes non hydrogène n'est inférieure à 3,5Å. Les figures 19 et 20 représentent des projections de la structure cristalline dans la direction b et dans le plan (b, c). Il n'existe pas d'interaction directe Ni-Ni, la plus courte distance nickel-nickel est de 5,586(2)Å entre atomes de nickel reliés par le centre de symétrie.

Il n'existe pas d'orientation privilégiée des plans des molécules les uns par rapport aux autres comme dans de nombreux complexes plans carrés du nickel tels que Ni(DMG)₂ (27,75) et le complexe octaaza-14-annulène (76) ; dans ce dernier, malgré une distance Ni-Ni de 4,860Å, les auteurs ont mis en évidence des empilements monodimensionnels.

La structure cristalline de NiHMK est représentée sur les figures 21 et 22 : elles montrent l'existence d'entités constituées de deux molécules reliées par un centre de symétrie, donc parallèle. La distance entre les deux plans moyens d'une telle entité bimoléculaire est de 3,33Å et la distance Ni-Ni de 3,303(2)Å.

Des distances comparables sont observées dans $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ (28) et $\text{Ni}(\text{dpg})_2\text{I}$ (iodure de nickeldiphénylglyoxime) (77). Cependant dans d'autres composés dimères à structures cofaciale du nickel des distances beaucoup plus courtes ont été trouvées : 3,06Å dans le tétraaza-14-annulène (78) 2,78Å dans l'octaaza-14-annulène (76), et surtout 2,32Å dans $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_6]$ (79). Il est à noter que dans le nickel métallique la distance intermétallique est de 2,49Å.

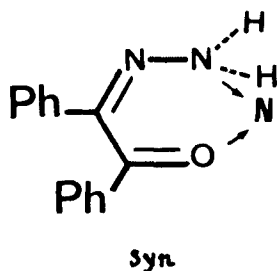
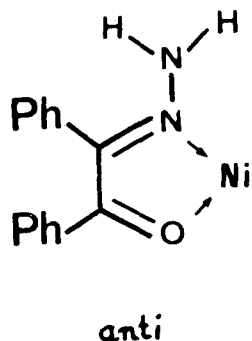
Dans NiHMK , l'interaction Ni-Ni est limitée par des effets stériques entre groupements méthyles et phényles bien que la présence du centre de symétrie éloigne les groupements métyles, d'une part, et les groupements phényles, d'autre part (fig. 22).

Ces groupements bimoléculaires présentent deux orientations différentes et l'interaction métallique ne peut se propager au-delà d'un "dimère".

Dans NiMMK , les quatre noyaux benzéniques sont fortement inclinés par rapport au plan de coordination et l'empilement de molécules pour former des dimères (ou des groupements plus étendues) est inhibé par effet stérique.

III. 3. Synthèse et réactivité

La formation du macrocycle à onze atomes par condensation entre les fonctions hydrazones et l'acétone est régie stériquement par la coordination de l'hydrazone sur les ions nickel (II) (21). Pour expliquer la formation de cycles monoaza à 5 chaînons et de cycles diaza à 6 chaînons une isomérisation sym et anti de l'hydrazone doit être invoquée :



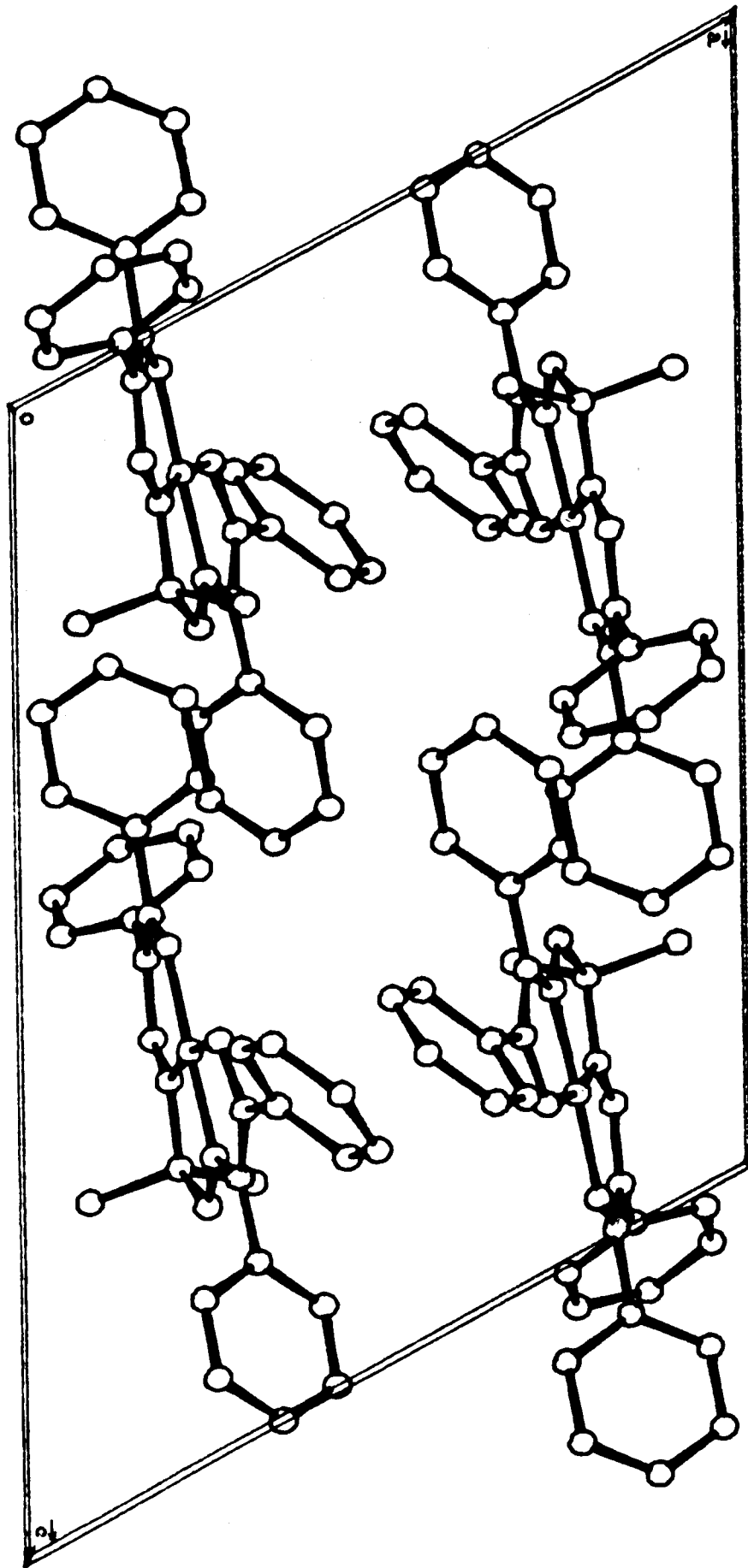


Fig. 19 Projection de la structure cristalline de NiMK suivant \vec{b}

Fig. 20 Projection de la structure cristalline de NiMMK dans le pla (\vec{b}, \vec{c})

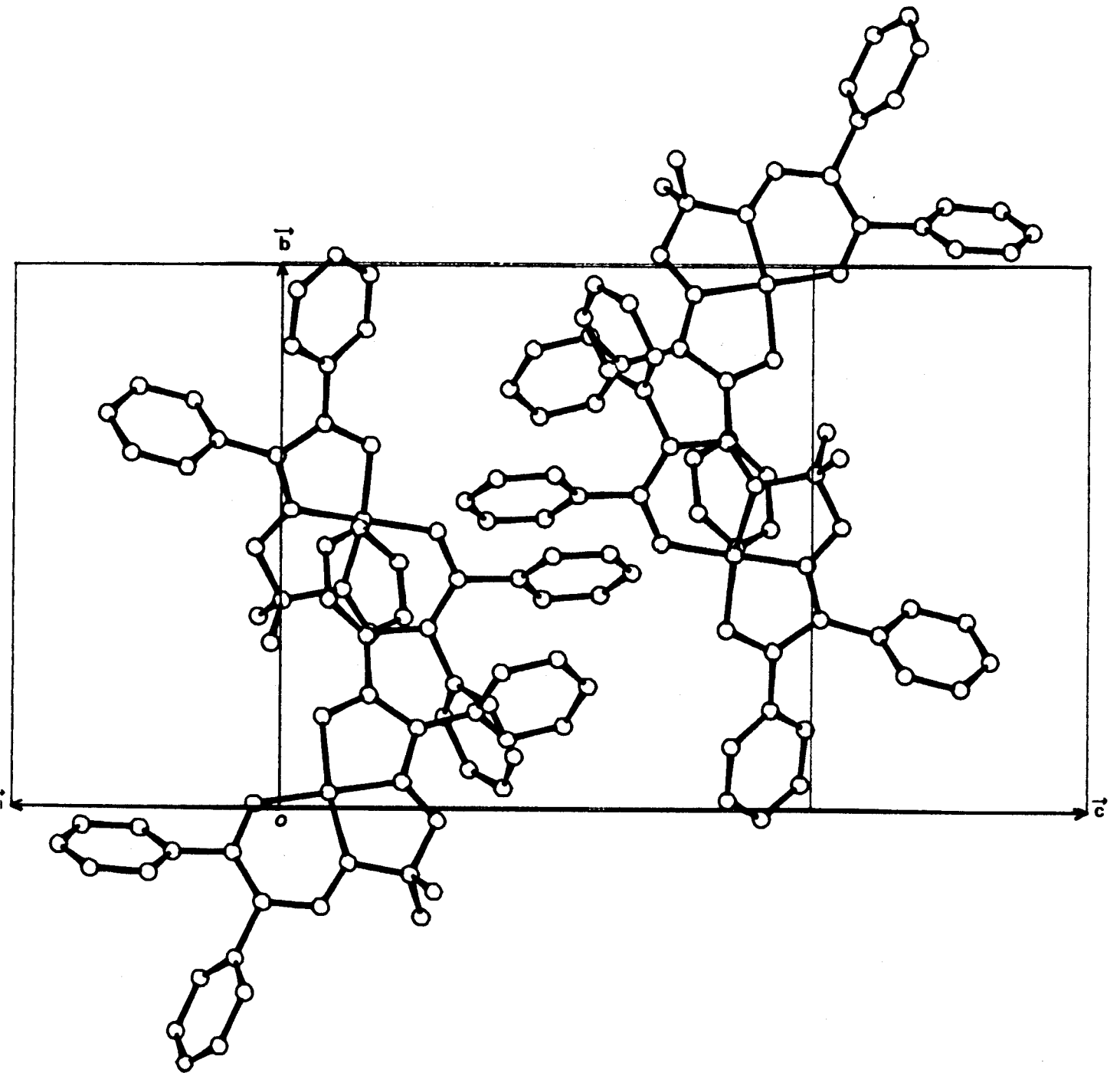


Fig. 21 Vue en perspective de la structure cristalline de NiHMK

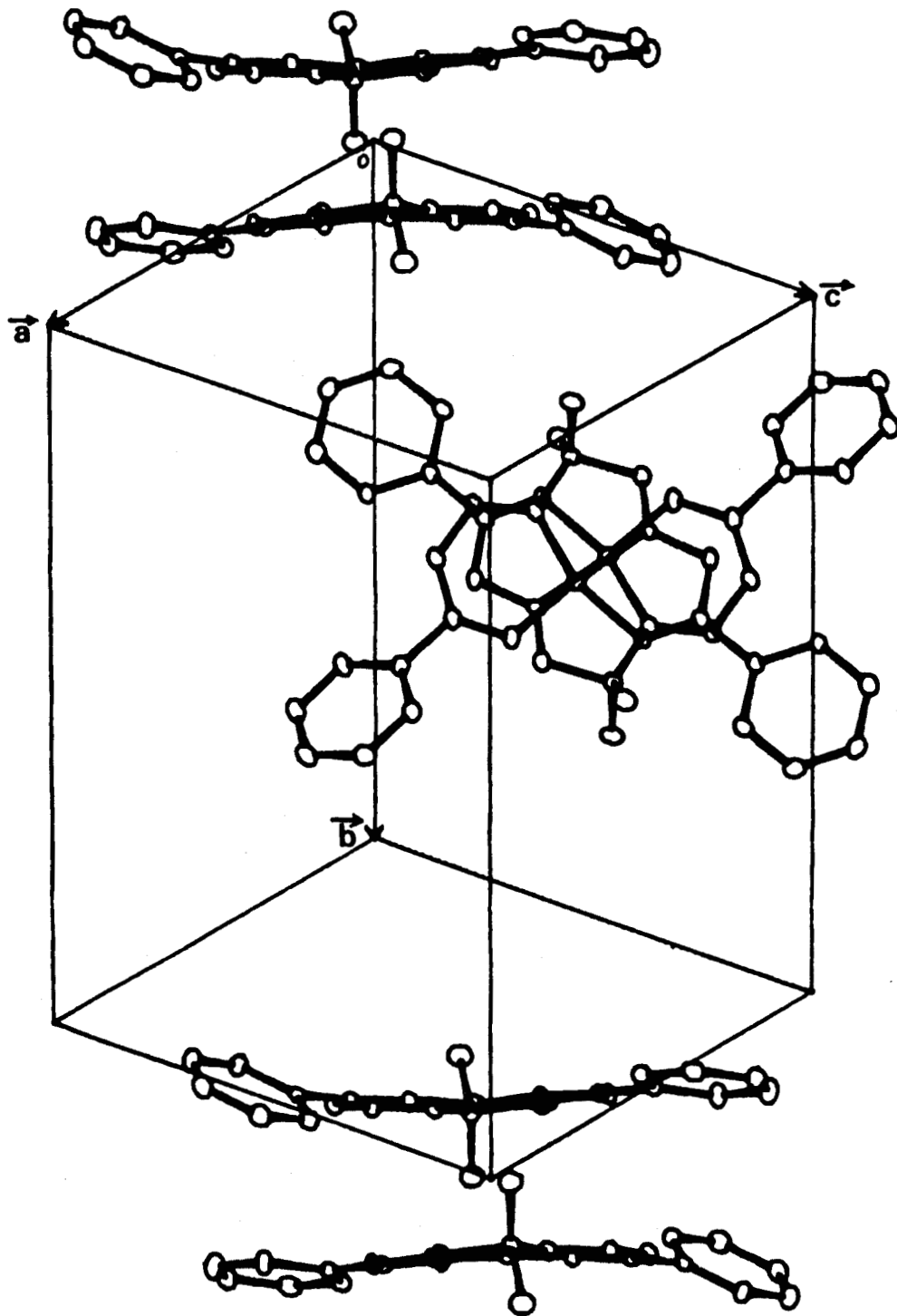
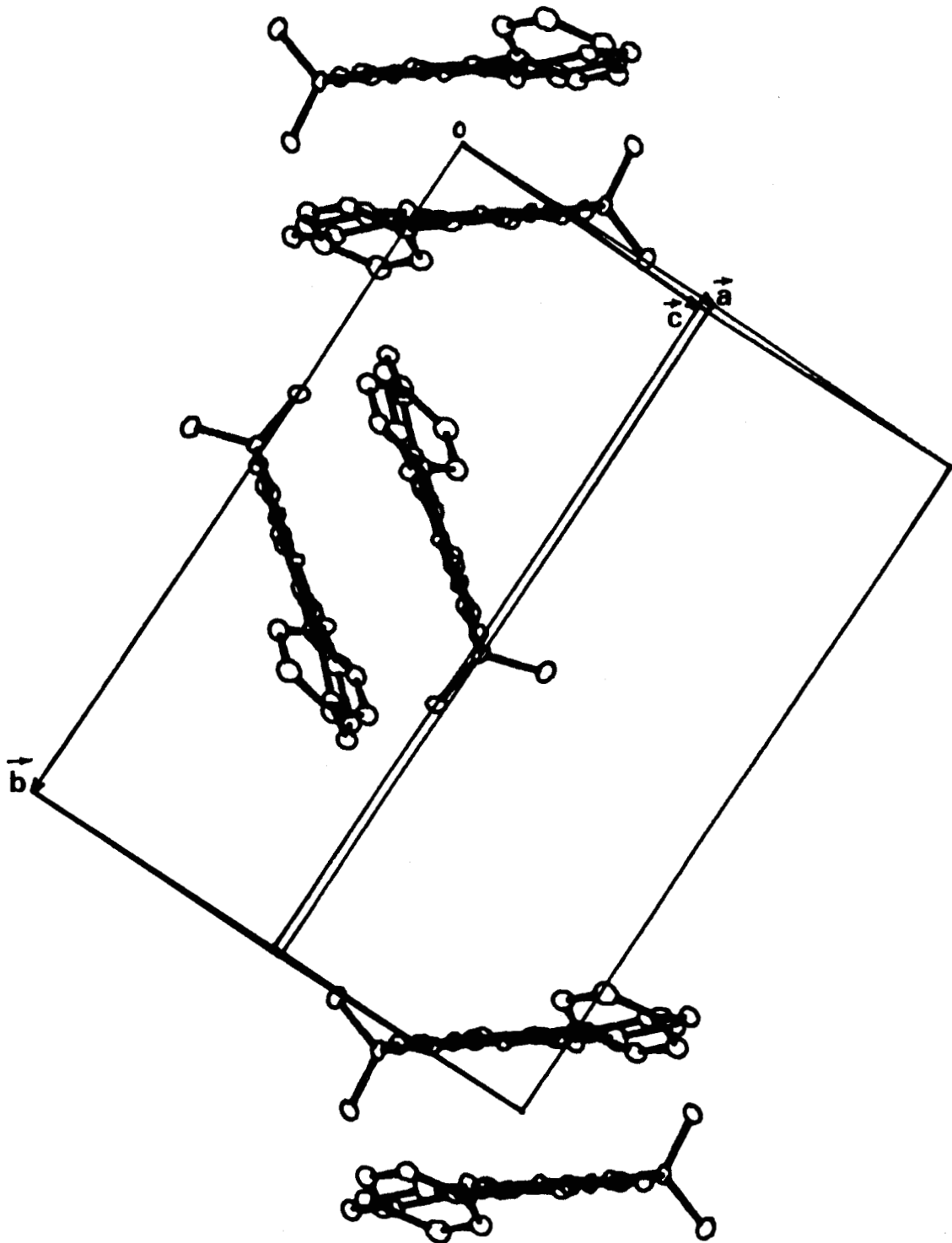
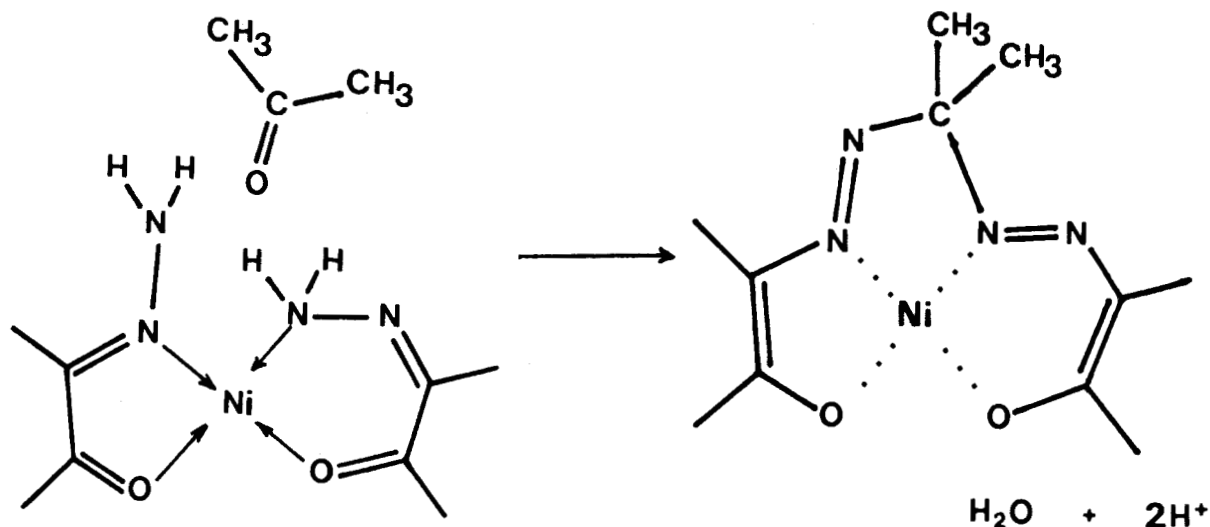


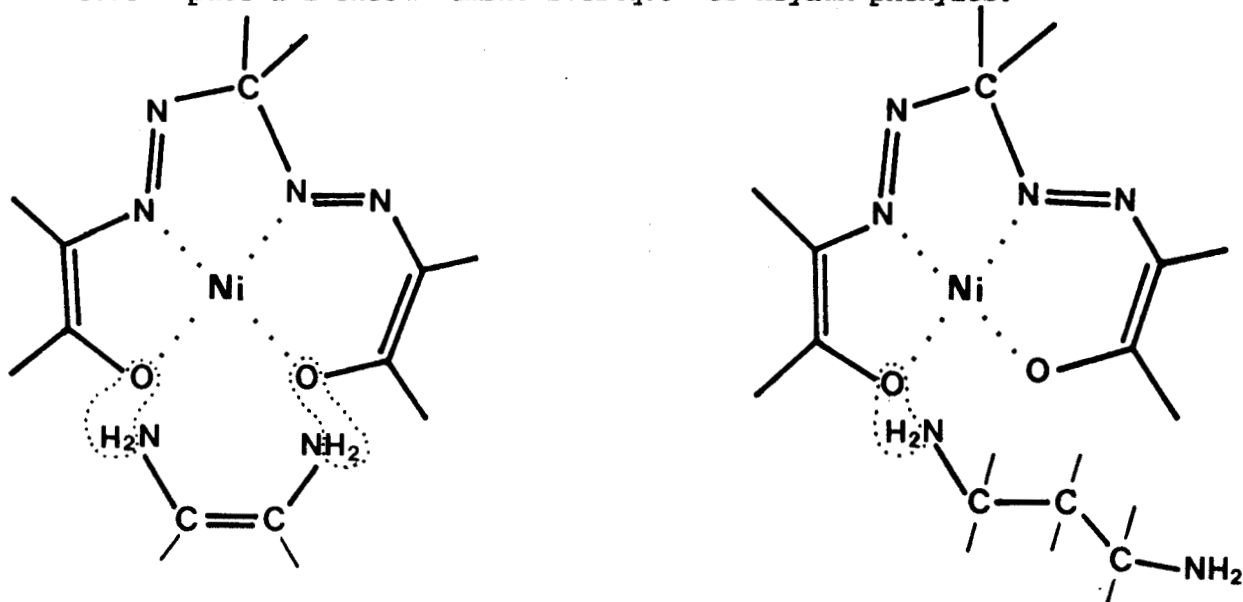
Fig. 22 Projection de la structure de NiHMK suivant la direction $[1\ 0\ \bar{1}]$



La condensation peut alors être représentée par le schéma suivant



Les deux fonctions carbonyles se trouvent en position favorables pour une condensation ultérieure avec des fonctions amines : KERWIN et MELSON (19) ont pu fermer le cycle de chélation de NiMMK à l'aide d'éthylène diamine pour former un macrocycle hexaaza à 13 atomes. Par contre SHALHOUB et coll. (74) n'ont pu réaliser une même opération avec la propane diamine : la condensation s'effectue avec une seule fonction carbonyle et donc sans formation de macrocyle, cet échec doit être imputé à l'encombrement stérique des noyaux phényles.



Il est donc souhaitable d'essayer de synthétiser des complexes homologues comportant en α des groupements carbonyles des substituants moins encombrants que le phényle tels que le méthyle ou l'hydrogène. On pourrait alors envisager la formation de macrocycles par condensation avec des diamines ou mieux encore la formation de complexes bimétalliques, voire polymétalliques par condensation avec des hydrazones.

PARTIE EXPERIMENTALE.

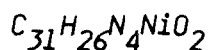
Préparation du (1,2,8,9-tétraphényl-3,4,6,7-tétraaza-5,5-diméthyl nona 1,3,6,8-tétraène-1,9-dioxy) nickel (II):

composé noté NiMMK : $C_{31}H_{26}N_4NiO_2$

Dans un ballon, sont introduits 6,73g (0,03 mole) de diphényl glyoxal monohydrazone et 180 ml d'éthanol absolu. La solution est chauffée jusqu'à limpidité. Sont alors ajoutés 11,5 ml (0,15 mole) d'acétone puis 3,74g (0,015 mole) de $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ en solution dans 120 ml d'éthanol. Un précipité se forme dès l'introduction du sel de nickel. La suspension est chauffée à reflux et agitée pendant 7 jours. Le produit prend alors une coloration rouge orangée. Le contenu du ballon est filtré à chaud et lavé avec C_2H_5OH . Le filtrat laisse déposer en refroidissant des cristaux orangés qui sont séparés sur filtre. Le produit est recristallisé dans le butanol-1, NiMMK est obtenu sous la forme de fines aiguilles rouge orangées que l'on sèche sous vide.

Le rendement obtenu est de 80%

L'analyse élémentaire donne



M = 545,27g

	Ni%	C%	H%	N%
Calculés	10,77	68,28	4,81	10,28
Expérimentaux	10,47	68,20	4,92	10,26

Préparation du (1,9-diphényl-3,4,6,7-tétraaza-5,5-diméthyl nona-1,3,6,8-tétraène-1,9-dioxy) Nickel (II):

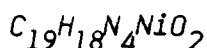
composé noté NiMMK : $C_{19}H_{18}N_4NiO_2$

2,68g (0,02 mole) de phényl glyoxal sont dissous dans 100 ml d'éthanol absolu et additionnés de 1 ml (0,02 mole) d'hydrate d'hydrazine. La solution est alors portée à reflux pendant 5 heures puis additionnée successivement de 2,5g (0,01 mole) d'acétate de nickel tétrahydrate et de 7,4 ml (0,01 mole) d'acétone. Une intense coloration rouge se développe dès le début de l'addition du sel de nickel et un précipité marron apparaît immédiatement. La solution est alors mise à

reflux pendant 6 jours, période où le précipité marron disparaît progressivement pour faire place à des cristaux orangés. La solution est ensuite refroidie et les cristaux collectés par filtration sont lavés à l'éthanol froid puis séchés sous vide. Ces cristaux qui se présentent sous forme de fines aiguilles sont inutilisables pour la radio-cristallographie. Une deuxième moisson de cristaux utilisables est obtenue par abandon de cette solution mère plusieurs jours au réfrigérateur.

Rendement obtenu: environ 60%

L'analyse centésimale donne:



M = 393,08g

	Ni%	C%	H%	N%
Calculés	14,93	58,05	4,61	14,25
Expérimentaux	14,87	58,01	4,75	14,23

Préparation du (1,2,8,9-tétraméthyl-3,4,6,7-tétraaza-5,5-diméthyl nona-1,3,6,8-tétraène-1,9-dioxy) Nickel(II):

Composé noté NiDMK: $C_{11}H_{18}N_4NiO_2$

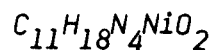
La synthèse de ce composé a été effectuée selon la méthode proposée par D.B. BONFOEY et G.A. MELSON (80). Il s'agit d'une réaction "template" entre l'ion Ni(II), l'acétone et le diacétyl monohydrate que l'on prépare de la manière suivante:

une solution chaude de $2 \cdot 10^{-2}$ mole de diacétyl (1,75 ml) dans 100 ml d'éthanol absolu est additionnée de $2 \cdot 10^{-2}$ mole d'hydrate d'hydrazine (1,2 ml) puis chauffée à reflux pendant une heure.

Dans la solution précédente, on ajoute alors une solution chaude, composée de 2,5g d'acétate de nickel (10^{-2} mole) dans 100 ml d'éthanol à 95% et de 7,4 ml (10^{-1} mole) d'acétone. Une coloration rouge intense apparaît dès l'addition des premières gouttes du mélange. En fin d'addition, on observe une suspension marron de très petites particules, l'ensemble est ensuite chauffé à reflux sous agitation pendant 6 jours.

Passé ce délai, la solution chaude est filtrée sous vide et le filtrat obtenu est laissé à la température de la pièce jusqu'à évaporation d'environ 50% du volume initial (50 ml). On observe ainsi l'apparition de cristaux jaunes que l'on recristallise après filtration dans l'éthanol ou le butanol l. La masse obtenue est de 0,6 g.

L'analyse centésimale donne comme résultat:



$$M = 297 \text{ g}$$

	Ni%	C%	H%	N%
Calculés	19,76	44,48	6,10	18,86
Expérimentaux	19,67	44,44	6,06	18,85

CONCLUSION

Le présent mémoire ne prétend pas être une étude exhaustive d'une famille de composés mais constitue un ensemble de travaux préliminaires à la synthèse de complexes polymétalliques de basse dimensionalité présentant des propriétés physiques originales.

Dans le premier chapitre sont décrits les essais de complexation du nickel par des ligands monoxime monohydrazone. L'étude structurale de l'un d'eux, *cis*-bis (diacétyl hydrazone oxime) dichloro nickel(II), montre que ce complexe présente, pour le nickel, une coordination octaédrique défavorable pour des condensations ultérieures. Trois complexes ont été isolés; leurs spectres infrarouges ont permis une affectation de certaines bandes d'absorption.

Le chapitre II traite les complexations du cuivre par synthèse template par des ligands tétradentate dioxime azine. L'un des complexes isolés, le perchlorate debis (diacétylazine dioximato) dicuivre (II) diéthanol, est un dimère où le cuivre est en coordination plan carré complétée par un ion perchlorate et une molécule d'éthanol en positions apicales mais relativement éloignés du cuivre. Ce complexe binucléaire ne permet toutefois pas d'envisager une condensation ultérieure et la formation de complexes polynucléaires par suite d'encombrement stérique au niveau de la molécule de ligand qui interdit une configuration *cis* autour de l'azine.

Une telle configuration peut être imposée si la fonction azine est incluse dans un cycle à 5 ou 6 chaînons, une étude du complexe obtenu et des condensations avec des hydrazones est actuellement en cours. Une autre voie d'obtention de chaînes polynucléaires est suggérée par l'existence de complexes binucléaires chlorés à la symétrie *trans* autour de l'azine. Le premier maillon de cette chaîne, le chlorure de diméthylglyoximato cuivre (II), est connu; nous l'avons synthétisé par une méthode originale et avons confirmé les résultats structuraux.

Dans le dernier chapitre, nous avons étudié les structures de complexes plans mononucléaires du nickel susceptibles de conduire, d'une part, à des complexes macrocycliques par fermeture sur les fonctions carbonyles et, d'autre part, à des composés polymétalliques de basse dimensionnalité, soit par condensation, soit par empilement. Les structures des [1,2,8,9-tétraphényl-et [1,9-diphényl-3,4,6,7-tétra-aza-5,5-diméthylnona-1,3,6,8-tétraène-1,9-dioxy] nickel (II) ont été résolues malgré la difficulté d'obtention de monocristaux convenables, dans le cas du premier complexe, et l'existence d'un désordre, dans le cas du second.

Si le premier ne présente aucun arrangement particulier des molécules (orientations défavorables des phényles), le second présente des entités bimoléculaires dans lesquelles la distance métal-métal est relativement courte. Ce résultat permet d'espérer des empilements plus étendus pour des molécules à substituants moins encombrants. L'empilement pourra être également favorisé par une oxydation partielle des métaux qui entraîne une délocalisation électronique accrue. La synergie entre l'effet dû à la formation de macrocycles polymétalliques par condensation et l'effet de l'oxydation ménagée doit conduire à l'obtention de composés à propriétés électriques remarquables.

Le présent travail montre que l'étude cristallographique est un outil indispensable à la compréhension de la structure des composés obtenus et donc aux mécanismes réactionnels les plus probables; dans ce sens, l'étude des précurseurs ou des premiers termes d'une série permet de proposer de manière raisonnée les voies de synthèse ultérieures pour atteindre le but envisagé.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. ETUDES STRUCTURALES PAR DIFFRACTION X.

I.1. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES DE LA MAILLE ET DU GROUPE SPATIAL.

Elle est réalisée par les méthodes classiques de cristal tournant et de Weissenberg. Dans les deux cas, la radiation utilisée est issue d'une anticathode de cuivre, la raie $K\alpha$ est isolée grâce à un filtre de nickel ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.54178\text{\AA}$). Elles sont mises en oeuvre sur une chambre de type STOE.

I.1.1. La méthode du cristal tournant:

Le monocristal est collé à l'extrémité d'une tige de silice placée sur une tête goniométrique. De faibles oscillations permettent d'"orienter le monocristal", c'est à dire de faire coïncider un axe cristallographique avec l'axe de rotation. Une oscillation plus importante ($\pm 100^\circ$) peut alors être appliquée, elle conduit à la détermination du paramètre de maille selon la direction de rotation.

I.1.2. La méthode de Weissenberg:

Nous avons retenu la méthode d'équinclinaison. Elle permet la reconstruction du réseau réciproque et la détermination des paramètres réciproques autres que la période de répétition suivant l'axe de rotation. Il est alors possible d'accéder à l'ensemble des six paramètres de maille qui seront affinés par la suite.

L'examen de l'égalité des intensités des réflexions conduit à la connaissance des symétries et donc du groupe de Laue. L'indexation des réflexions révèle les extinctions qui correspondent, au réseau de Bravais, et/ou aux éléments de symétrie avec glissement, ces extinctions déterminent les groupes spatiaux possibles; dans les cas où subsiste une ambiguïté, le choix entre ces groupes est effectué lors de la détermination structurale.

I.1.3. Détermination du nombre de motifs par maille:

Le nombre d'unités formulaires par maille Z est déduit de la

mesure de la masse volumique :

$$Z = \frac{N \cdot \rho \cdot V}{M}$$

M: masse molaire

N: nombre d'Avogadro

V: volume de la maille;

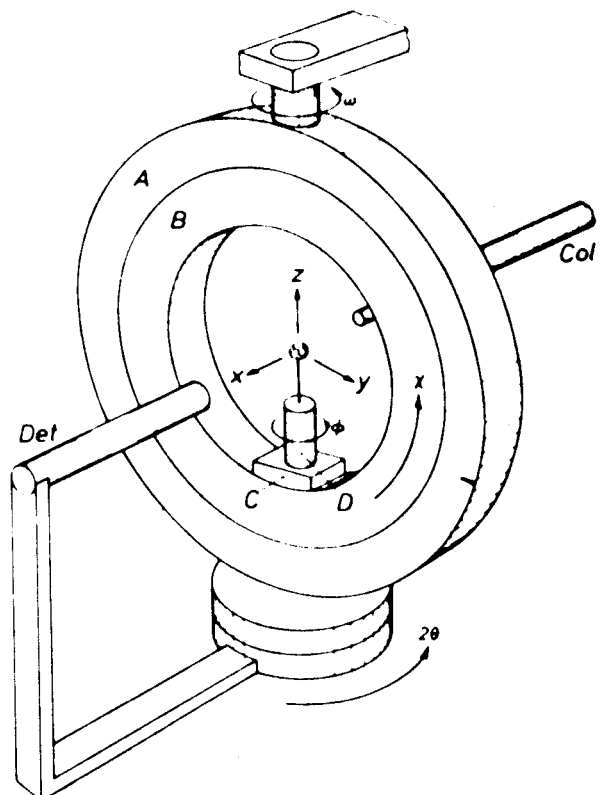
La masse volumique est déterminée par la méthode de flottation qui a l'avantage de pouvoir se réaliser à l'aide d'un seul monocristal. Elle consiste à obtenir l'équilibre hydrostatique en immergeant le monocristal dans un mélange de deux liquides de masse volumique encadrant celle du composé étudié; l'addition de l'un ou l'autre des liquides permet d'obtenir l'équilibre. La masse volumique du mélange liquide est mesurée à l'aide d'un microdensimètre JOUAN DMA 02 C.

I.2. MESURES DES INTENSITES SUR DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE.

Elles ont été réalisées sur le diffractomètre quatre cercles Philips PW1100 du Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille I. Dans tous les cas la radiation utilisée est issue d'une anticathode de molybdène, la longueur d'onde $K\alpha$ est isolée par un monochromateur en graphite. $\lambda_{MoK\alpha} = 0,7107 \text{ \AA}$.

Le monocristal est animé de rotations autour de trois axes (Fig 23) notés χ, ω, ϕ de façon à amener successivement chaque plan réticulaire en position de réflexion. Le détecteur est animé d'un mouvement de rotation autour de l'axe vertical (commun avec ω) d'amplitude 2θ . La géométrie utilisée est telle que $\theta = \omega$.

Fig. 23: Schéma de principe du goniomètre à quatre cercles



I.2.1. Détermination de la maille:

Le centrage du monocristal à l'intersection des trois axes de rotation étant réalisé, la recherche de la maille et de la matrice d'orientation s'effectue à l'aide du programme "PEAK HUNTING". Pour cela le diffractomètre explore l'espace réciproque de manière systématique et repère les angles de positionnement χ , θ et ϕ de 25 réflexions. A la fin de cette procédure, le calculateur détermine les trois vecteurs réciproques non coplanaires les plus courts et explicite la matrice d'orientation définissant les coordonnées de ces trois vecteurs suivant un trièdre de référence xyz:

$$UB = \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix}$$

Le calculateur détermine également les caractéristiques de la maille réciproque contenues dans la matrice M:

$$M = UB^T \cdot UB = \begin{pmatrix} a^{*2} & a^* b^* \cos \gamma^* & a^* c^* \cos \beta^* \\ b^* a^* \cos \gamma^* & b^{*2} & b^* c^* \cos \alpha^* \\ c^* a^* \cos \beta^* & c^* b^* \cos \alpha^* & c^{*2} \end{pmatrix}$$

Dans le cas d'un réseau de Bravais non primitif, la procédure précédente conduit à l'obtention de la maille primitive de symétrie moins élevée correspondante; l'examen des particularités de la matrice M fournit alors la transformation nécessaire à l'obtention de la maille convenable (réduction de Dirichlet). Les paramètres de la maille directe sont alors calculés, ils doivent évidemment coïncider avec ceux déduits de l'étude photographique. Les 25 réflexions sont indexées.

L'opérateur optimise alors les données initiales en supprimant les réflexions de faibles intensités et en les remplaçant par les équivalentes, notamment par les réflexions de Friedel, des réflexions plus fortes. Les angles χ , θ , ϕ des 25 réflexions sont alors remesurés avec des fentes compteur fines et les paramètres de mailles sont affinés à partir de ces angles par une procédure de moindres carrés.

La maille et la matrice d'orientation étant déterminées, le calculateur est maintenant capable de calculer les angles χ , θ , ϕ correspondant aux conditions de réflexion de chaque famille de plan réticulaire, la collecte des intensités peut donc être entreprise.

I.2.2. Paramètres de la collecte des intensités:

Il faut maintenant définir la procédure de mesure des intensités et le domaine du réseau réciproque exploré.

Les angles χ et ϕ étant fixes, l'intensité est intégrée par balayage en $\theta/2\theta$, les paramètres définis par l'opérateur sont:

-la largeur de balayage en ω , (SWD); elle est déterminée de façon à atteindre le fond continu de part et d'autre de la réflexion

-la vitesse de balayage en ω (SPE) (de l'ordre de 0,03 degré par seconde); dans le mode de mesure retenu, le fond continu est mesuré "à droite et à gauche" de la réflexion pendant une durée moitié du temps d'intégration.

Le domaine du réseau réciproque exploré est défini par:

-la valeur minimale de θ définie par l'angle mort de l'appareil (2°): θ_{\min}

-la valeur maximale de θ : θ_{\max} .

-les valeurs maximales des indices de Miller h, k et l correspondant à θ_{\max} .

-l'unité asymétrique permettant la mesure des intensités des réflexions indépendantes; elle dépend du système cristallin:

.triclinique: max une demi-sphère

.monoclinique: un quart de sphère

.orthorhombique: un huitième de sphère, ...

Dans le cas des réseaux de Bravais non primitifs, la mesure des intensités des réflexions systématiquement absentes est évitée en incrémentant, de +/- 1, des indices H,K,L définis par

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \text{SEQ} \begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix}$$

SEQ vaut, par exemple, dans le cas d'un réseau I:

$$\text{SEQ} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Durant l'enregistrement, 3 réflexions de références sont mesurées à intervalle de temps régulier (en général 2 heures), afin de tester la stabilité du cristal et de l'électronique de l'appareil et de s'affranchir de tout léger mouvement du cristal. Soit ω_0 l'angle au maximum d'intensité d'une réflexion de référence et I_0 l'intensité intégrée au début de l'intervalle et soient ω_1 et I_1

les valeurs correspondantes à la fin de l'intervalle; si

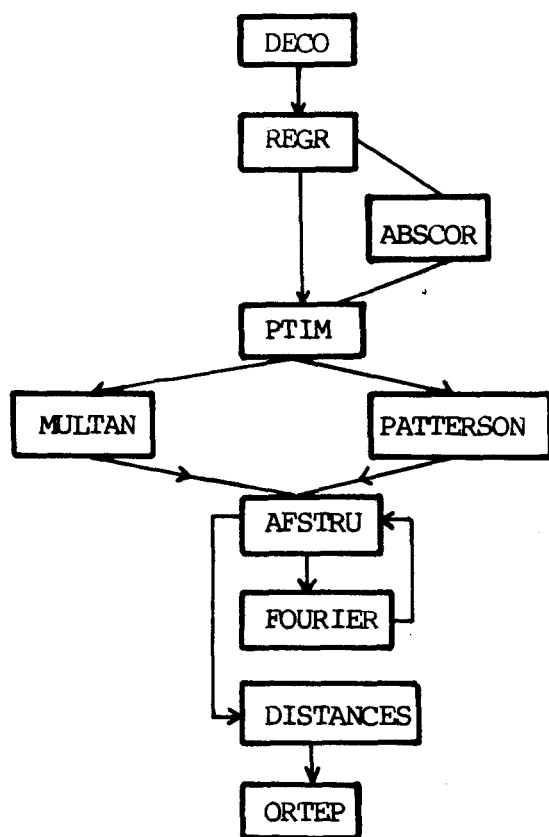
$$|\omega_1 - \omega_0| \geq \Delta\omega \text{ ou } |I_1 - I_0| > f\sqrt{I_0}$$

l'ordinateur commande automatiquement la procédure de "recentrage" du monocristal: les 25 réflexions sont explorées, et les matrices UB et M recalculées. Dans tous les cas, nous avons choisi $\Delta\omega = 0.05^\circ$ et $f=8$.

Pour chaque réflexion, les indices de Miller h,k,l , le nombre de coups recueillis durant le balayage de la raie P, le nombre de coups recueillis durant le comptage du bruit de fond de part et d'autre de la raie B_1 et B_2 sont enregistrés sur une bande magnétique.

I.3. TRAITEMENT DES INTENSITES ET DETERMINATION DES STRUCTURES.

Le traitement des intensités et la détermination des structures sont réalisés à l'aide de la chaîne de programmes suivants:



Hormis les deux derniers, l'ensemble de ces programmes est écrit en langage FORTRAN et a été utilisé sur ordinateur CII H-B. IRIS 80 du Centre Interrégional du Traitement de l'Information de l'Université de Lille I. Les deux derniers programmes sont écrits en langage HPL(proche du BASIC) et utilisés sur calculateur Hewlett Packard 9825.

Nous décrivons brièvement le rôle de chacun de ces programmes:

-DECO:

.réalise le décodage de la bande magnétique

(mode ISO → code DCB)

.effectue les déductions de fond continu:

$$I_{F.C} = P - (B_1 + B_2)$$

.applique les corrections de Lorentz et de polarisation

$$I_{obs} = I_{F.C} \times L^{-1} P^{-1}$$

avec $L^{-1} P^{-1} = \sin 2\theta (1+Q) / (Q + \cos^2 2\theta)$

$$Q = \cos^2 2\theta_{mon}$$

θ_{mon} est l'angle de réflexion du monochromateur (graphite) pour la radiation $M_0K\alpha$ ($\theta_{mon} = 6,05^\circ$)

.calcule l'écart-type sur chaque intensité:

Pour le mode d'enregistrement choisi:

$$\sigma(I) = [P + (B_1 + B_2) + (p \cdot I_{F.C})^2]^{1/2}$$

p représente les erreurs statistiques sur le comptage et vaut, dans le cas de l'électronique utilisée, 0,04.

-REGR

.rejette les réflexions dont l'intensité I_{obs} est inférieure à N fois l'écart type $\sigma(I)$ et qui sont considérées comme non significatives (dans toutes les structures étudiées $N = 3$)

.regroupe les réflexions équivalentes compte tenu du groupe de Laüe

-ABSCOR: programme optionnel.

.Effectue, lorsque cela est nécessaire, les corrections d'absorption; dans le cas des composés étudiés dans ce mémoire, il ne s'est pas révélé utile de réaliser de tables corrections

-PTIM

Il constitue la dernière étape préparant toutes les données nécessaires à l'affinement. Après avoir effectué la moyenne des intensités équivalentes, ce programme crée un nouveau fichier, où se trouvent en regard de chaque triplet (h,k,l), l'intensité I, $\sigma(I)$ et les facteurs de diffusion de chaque atome pour la réflexion considérée qui sont déterminés par interpolation de Lagrange à partir des valeurs tabulées (81).

-MULTAN et PATTERSON

La valeur accessible expérimentalement est l'intensité des réflexions, c'est à dire le carré du module du facteur de structure, la phase du facteur de structure est inconnue; or, la détermination directe de la répartition de la densité électronique dans la maille (xyz) nécessite la connaissance de la valeur de la phase, qui intervient dans l'expression de la transformée de Fourier:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Dans la pratique il existe, deux méthodes pour lever cette indétermination: les méthodes directes et la méthode de l'atome lourd.

.Les méthodes directes: elles sont mises en oeuvre dans le programme MULTAN et sont utilisées lorsque tous les atomes ont une contribution voisine aux facteurs de structure donc lorsqu'ils ont des facteurs de diffusion voisins: c'est le cas essentiellement des composés organiques. La présence dans les composés étudiés d'un atome de numéro atomique suffisant (Cu ou Ni) nous a incité à employer plutôt la méthode de l'atome lourd.

.Celle-ci consiste dans un premier temps à calculer la fonction de PATTERSON; obtenue par produit de convolution des fonctions densité électronique, elle est accessible à partir des intensités expérimentales; son expression peut être mise sous la forme suivante:

$$P(XYZ) = \frac{1}{V^2} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl}^2 \cos[2\pi(hX+kY+lZ)].$$

Cette fonction tridimensionnelle possède des maxima. Le vecteur joignant l'origine à un maximum est équipollent à un vecteur interatomique entre deux atomes A et B du cristal; l'intensité du maximum est égale, en première approximation, au produit des numéros atomiques des atomes A et B. Dans le cas des complexes étudiés, les maxima les plus intenses représenteront donc les vecteurs interatomiques Métal - Métal; il sera alors possible d'en déduire les coordonnées des atomes métalliques (Cu ou Ni).

-AFSTRU

C'est le programme d'affinement des paramètres structuraux (coordonnées réduites x,y,z et coefficients d'agitation thermique). L'affinement est réalisé à l'aide d'une modification mise au point au laboratoire (82) du programme d'affinement par moindres carrés SF5-5

de PREWITT (83). La fonction minimisée est $\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2$ où ω représente le terme de pondération, $|F_o|$ la racine carrée de l'intensité observée et $|F_c|$ le module du facteur de structure calculé à partir de l'expression générale:

$$F_c = K \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-\beta_j}$$

dans laquelle K est le facteur d'échelle, f_j le facteur de diffusion atomique et $e^{-\beta_j}$ le facteur de température de l'atome j.

Remarques:

α . Le facteur de mise à l'échelle K est affiné par moindres carrés à chaque cycle. Lors d'un premier calcul sans affinement, il est estimé par remise à l'échelle simple:

$$K = \frac{\sum F_o}{\sum F_c}$$

β . Le facteur f_j est formé de plusieurs termes:

- Le facteur de diffusion proprement dit qui varie en fonction de $\sin \theta / \lambda$.

- Les termes de correction de la dispersion anormale. Celle-ci intervient lorsque la longueur d'onde du rayonnement incident est proche d'une discontinuité d'absorption de l'élément diffractant; elle est corrigée par l'introduction d'un facteur qui comprend une partie réelle f' , généralement négative, et une composante imaginaire f'' . Le facteur de diffusion de l'atome j s'écrit alors:

$$f_j = f_{oj} + \Delta f'_j + i \Delta f''_j$$

Les valeurs utilisées sont celles répertoriées dans les Tables Internationales de Cristallographie (81).

γ . Dans les premières étapes de l'affinement, la vibration thermique des atomes est supposée isotrope; le facteur de température intervient donc par l'expression:

$$\frac{\sin^2 \theta}{e^{-\beta_j} \lambda^2}$$

Le coefficient d'agitation thermique isotrope β_j exprimé en Å^2 sera affiné.

Par la suite, l'agitation thermique est considérée comme anisotrope et est représentée par un ellipsoïde dont la connaissance nécessite l'affinement de six coefficients β_{ij} qui interviennent dans l'expression:

$$\exp(-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl))$$

Les positions équivalentes du groupe d'espace sont générées à partir de cartes décrivant les opérations de symétrie, abstraction faite de celles dues au réseau de BRAVAIS. Le programme tient compte des contraintes imposées par les éléments de symétrie à certaines positions (exemple: position x, x, x , un seul paramètre doit être affiné et la correction appliquée aux trois coordonnées).

Les facteurs de reliabilité R_1 et R_2 permettent de contrôler la convergence de l'affinement et donnent une indication de la vraisemblance des résultats: plus ces facteurs sont faibles, plus la confiance accordée aux résultats doit être importante. Les expressions de R_1 et R_2 sont:

$$R_1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

$$R_2 = \left(\frac{\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum \omega F_o^2} \right)^{1/2}$$

ω est un coefficient de pondération tenant compte des erreurs expérimentales.

-FOURIER.

La synthèse de Fourier différence ou "série différence" permet de déterminer les positions des atomes légers, celles des atomes lourds étant connues.

La densité électronique à l'intérieur d'un cristal est:

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_K \sum_l F_{hkl} e^{-2i\pi(hx+ky+lz)}$$

Si la densité électronique ρ_c due aux atomes lourds est retranchée de cette fonction, l'expression obtenue représentera la contribution à la densité électronique des atomes légers:

$$\Delta\rho = \rho - \rho_c = \frac{1}{V} \sum_h \sum_K \sum_l (|F_o| - |F_c|) e^{i\alpha_o} e^{-2i\pi(hx+ky+lz)}$$

où F_o est le facteur de structure observé et F_c le facteur de structure calculé pour les atomes lourds; cette fonction appelée "série différence" peut être calculée en attribuant à F_o la phase α_c calculée pour F_c .

Il est donc possible en alternant les cycles d'affinement et les synthèses de Fourier différences de trouver de proche en proche la position de l'ensemble des atomes constituant le motif moléculaire.

-DISTANCES

Ce programme calcule les distances interatomiques et les angles de liaison, il permet aussi d'accéder à l'équation de plans moyens et de la distance des atomes à ces plans lorsque la molécule comporte des parties proches de la planéité. L'expression du plan moyen est sous la forme:

$PX+QY+RZ+S=0$, où X,Y,Z sont en Å et P,Q,R sont les cosinus directeurs par rapport à un système d'axes orthonormés (x le long de a, y dans le plan ab, z le long de c*).

-ORTEP

La représentation de la structure est réalisée sur la table traçante d'un ordinateur HEWLETT-PACKARD 9825. Le programme mis en oeuvre est une version locale de NOWOGROCKI du programme ORTEP de JOHNSON (84)

II. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été obtenus en transmission dans la zone de nombre d'onde $4000-400\text{ cm}^{-1}$ avec un appareil Perkin-Elmer type -1310-. Les produits sont échantillonnés, en dispersion dans le niquol avec des fenêtres en AgCl, ou bien pastillés dans le KBr dans une proportion d'environ 6%.

III. ANALYSE ELEMENTAIRE.

Les analyses des éléments C H N O Cl Cu et Ni des produits synthétisés ont été effectuées au service central de microanalyse du CNRS de Vernaison.

IV. PRODUITS CHIMIQUES.

Tous les réactifs et solvants commerciaux employés au cours de ce travail sont énumérés ci-dessous. L'origine de ces produits ainsi que les traitements spécifiques dont ils ont fait l'objet sont décrits.

- Diacétylmonoxime, $C_4H_7NO_2$, pureté supérieure à 99%
Pour analyse, Merck.
- Benzile monohydrazone, $C_{14}H_{12}N_2O$, pureté supérieure à 98% Aldrich.
- Diacétyl; 2,3 Butanedione, $C_4H_6O_2$, pureté supérieure à 99,5% Fluka puriss.
- Hydrate d'hydrazine, N_2H_6O , pureté supérieure à 99%
Fluka purum.
- Phényl glyoxal, monohydraté, $C_8H_8O_3$, pureté supérieure à 97% Fluka.
- Orthophénylène diamine, $C_6H_8N_2$, pureté supérieure à 98%
Fluka.
- $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, pureté supérieure à 97% Alfa.
- $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, pureté supérieure à 98% Fluka.
- $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, pureté supérieure à 97% Prolabo.
- $Ni(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, pureté supérieure à 98% Fluka.
- $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, pureté supérieure à 98% Fluka.
- KBr pour spédioscopie infrarouge Fluka séché à 120°C.
- Tétréthylammonium perchlorate Alfa pureté supérieure à 98%
séché à 40°C sous vide.
- Méthanol absolu RP Normapur prolabo.
- Ethanol absolu RP Normapur prolabo.
- Chloroforme SDS pureté supérieure à 99,9%.
- Benzène SDS pureté supérieure à 99,9%.
- Ether éthylique RP Normapur prolabo.
- Acétone SDS pureté supérieure à 99,9%, séché sur tamis
moléculaire 3Å et distillé sous argon.
- Carbonate de propylène $C_4H_6O_3$ prolabo, distillé sous
argon puis passé sur alumine sec avant emploi.

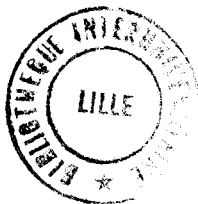
BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.K BROWN, J.M. WILLIAMS, *Inorg. chem.*, 17, 2607, 1978
- (2) L.D. BROWN, D.W. KALINA M.S. Mc CLURE, S. SCHLUTZ, S.L. RUDY, J.A. IBERS, C.R. KANNEWURF, T.J. MARKS, *J. Am. chem. Soc.*, 101, 2937, 1979
- (3) A.E. UNDERHILL, D.M. WATKINS, *Chem. Rev.*, 429 1980
- (4) A. GLEIZES, F. MAURY, P. CASSOUX, J. GALY, *Z. Krist.*, 155, 293, 1981
- (5) M. TSUTSUI, R.L. BOBSEIN, G. CASH, R. PATTERSON, *Inorg. chem.*, 3, 758, 1979
- (6) J. MARTINSEN, R.L. GREENE, S.M. PALMER, B.M. HOFFMAN, *J. Am. chem. Soc.*, 105, 677, 1983
- (7) B.M. HOFFMAN, J.A. IBERS, *Acc. Chem. Res.*, 16, 15, 1983
- (8) *The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids, Série C, Vol. 56*, edited by Luis ALCACER, D. REIDEL PUBLISCHING COMPAGNY, 1980
- (9) L.V. INTERRANTE, *Ecole d'Eté, Solignac, France*, 1977
- (10) E.F. HOSTY, T.J. COLBURN, D.N HENDRICKSON, *Inorg. Chem.*, 12, 2414, 1973
- (11) D.J. HODGSON, *Prog. Inorg. Chem.*, 19, 173, 1975
- (12) S.J. CLINE, S. KALLESPE, E. PEDERSEN, D.J. HODGSON, *Inorg. Chem.*, 18, 796, 1979
- (13) Van H. CRAWFORD, H. WAYNE RICHARSON, J.R. WASSON, D.J. HODGSON, W.E. HATFIELD, *Inorg. chem.*, 15, 2107, 1976
- (14) a) D.R. BLOOMQUIST, J.J. HANSEN, C.P. LANDEE, R.D. WILLETT, R. BUDER, *Inorg. Chem.*, 20, 3308, 1981
b) M VERDAGUER, M. JULVE, A. MICHALOWICZ, O. KAHN, *Inorg. Chem.*, 22, 2624, 1983
- (15) A. GLEIZES, M. VERDAGUER, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 7373, 1981
- (16) C.J. O'CONNOR, C.L. KLEIN, R.J. MAZESTE, L.M. TREFONDS, *Inorg. chem.*, 21, 64, 1982
- (17) C.J. O'CONNOR, R.J.ROMANANCH, D.M. ROBERTSON, E.E. EDUOK, F.R. FRONCZEK, *Inorg. Chem.*, 22, 449, 1983
- (18) F. ABRAHAM, C. BREMARD, G. NOWOGROCKI, S. SUEUR, *Conférence en Chimie de Coordination, Eveux, France*, 1983.
- (19) C.M. KERWIN, G.A. MELSON, *Inorg. chem.*, 12, 2410, 1973
- (20) K. NAFISI-MOVAGHAR, G.A. MELSON, *Inorg. Chem.*, 14, 2013, 1975

- (21) SHIE-MUING PENG, G.C. GORDON, V.L. GOEDKEN, *Inorg. Chem.*, 17, 119, 1978
- (22) J.E. BALDWIN, R.H. HOLM, R.W. HARPER, J. HUFF, S. KOCH, T.J. TRUEX, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 8, 393, 1972
- (23) A. DARAPSKY, H. SPANNAGEL, *J. Prakt. Chem.*, 92, 272, 1915
- (24) CHAKRAVORTY, *Coord. Chem. Rev.*, 13, 1, 1974
- (25) N.W. ALCOCK, *Acta Crystallogr.*, A25, 518, 1969
- (26) S. DE MEULENAER, H. TOMPA, *Acta Crystallogr.*, 19, 1014, 1965
- (27) L.E. GODYCKI, R.E. RUNDLE, *Acta Crystallogr.*, 6, 487, 1953
- (28) D.E. WILLIAM, G. WOHLAVER, R.E. RUNDLE, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 755, 1959
- (29) M. SAKHAN AT HUSSAIN, B.E.V. SALINAS, E.O. SCHLEMPER, *Acta Crystallogr.*, B35, 628, 1979
- (30) E. FRASSON, R. BARDI, S. BEZZI, *Acta Crystallogr.*, 12, 201, 1959
- (31) N.B. KOLTUP, L.H. DALY, S.E. WILERLY, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press Inc., 1975
- (32) K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Interscience, New York, 1962
- (33) B. B. WOJKOWIAK, M. CHABANEL, *Spectrochimie Moléculaire, Technique et Documentation, Chapitre 7*, ISBN, Paris, 1977
- (34) R.C. STOUFER, D.H. BUSCH, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3491, 1960
- (35) W.C. HAMILTON, J.A. IBERS, *Hydrogen Bonds in Solids*, Benjamin Inc., 1968
- (36) A. NOVAK, *Structure and Bonding*, 18, 177, 1974
- (37) S. BRATOS, J. LASCOMBE, A. NOVAK, *Molecular Interactions, Vol. 1*, 301, Wiley, 1980
- (38) F. FILLAUX, *Chem. Phys.*, 74, 405, 1983
- (39) J.R. DURIG, W. CHARRIS, *J. Chem. Phys.*, 55, 1735, 1971
- (40) R.A. KRAUSE, D.C. JICHA, D.H. BUSCH, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 528, 1961
- (41) D.H. SVEDUNG, *Acta Chem. Scand.*, 23, 2865, 1969
- (42) D.H. BUSCH, K. FARMERY, V. GOEDKEN, V. KATOVIC, A.C. MELYNCK, C.R. SPERATI, N. TOKEL, *Adv. Chem.*, série 100, 44, 1971
- (43) G.A. MELSON, *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Chapitre II*, Plenum Press, New York, 1979
- (44) W. ROSEN, D.H. BUSCH, *Inorg. Chem.*, 9, 262, 1970
- (45) T.J. TRUEX, R.H. HOLM, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 4529, 1972
- (46) K.P. DANCEY, K. HENRICK, P.M. JUDD, P.G. OWSTON, R. PETERS, P.A. TASKER, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 4952, 1981

- (47) P.G. OWSTON, R. PETERS, E. RAMSAMMY, P.A. TASKER, J. TROTTER, J. C. S., Chem. Commun., 1218, 1980
- (48) U. THEWALT, J. WEISS, Z. Anorg. Allg. Chem., 348, 238, 1966
- (49) V.L. GOEDKEN, SHIE-MJING PENG, J. C. S., Chem. Commun., 62, 1973
- (50) S.C. JACKELS, K. FARMERY, E.K. BAREFIELD, N.J. ROSE, D.H. BUSCH, Inorg. Chem., 11, 2893, 1972
- (51) D.A. BALDWIN, R.M. PFEIFFER, D.W. REICHGOTT, N.J. ROSE, J. Am. Chem. Soc., 95, 5152, 1973
- (52) W.J. STRATTON, D.H. BUSCH, J. Am. Chem. Soc., 82, 4834, 1960
- (53) S. SATPATHY, B. SAHOO, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2221, 1971
- (54) W.J. STRATTON, D.H. BUSCH, J. Am. Chem. Soc., 80, 3191, 1958
- (55) W.J. STRATTON, Inorg. Chem., 9, 2588, 1970
- (56) W.J. STRATTON, M.F. RETTIG, R.F. DRURY, Inorg. Chem. Acta, 3, 97, 1969
- (57) G.A. NICHOLSON, C.R. LAZARUS, J. Mc CORMICK, Inorg. Chem., 19, 192, 1980
- (58) D. DATTA, A. CHAKRAVORTY, Inorg. Chem., 21, 363, 1982
- (59) R.J. BUTCHER, C.J. O'CONNOR, E. SINN, Inorg. Chem., 20, 537, 1981
- (60) D.S. BROWN, J.D. LEE, B.G.A. MELSON, B.J. MATHAWAY, I.M. PROCTER, A.A.G. TOMLINSON, Chem. Comm., 269, 1967
- (61) D.L. LEWIS, K.T. Mc GREGOR, W.E. HATFIELD, D.J. HODGSON, Inorg. Chem., 13, 1013, 1974
- (62) D.P. GAVEL, E.O. SCHLEMPER, Inorg. Chem., 18(2), 283, 1979
- (63) E. Von.UHLIG, M. FIEDRICH, Z. Anorg. Allg. Chem., 343, 299, 1966
- (64) D.H. SVEDUNG, Acta. Chemica, Scand., 23, 2865, 1969
- (65) D.W. PHELPS, W.H. GOODMAN, D.J. HODGSON, Inorg. Chem., 15, 2266, 1976
- (66) W.E. MARSH, K.C. PATEL, W.E. HATFIELD, D.J. HODGSON, Inorg. Chem., 22, 511, 1983
- (67) H. ENDRES, Acta. Cryst., C39, 1192, 1983
- (68) W.J. STRATTON, P.J. OGREN, Inorg. Chem., 9, 11, 1970
- (69) Extended Linear Chain Compounds, Vol. 1, Plenum Press, 1982
- (70) C.M. KERWIN, G.A. MELSON, Inorg. Chem., 11, 726, 1972
- (71) D.B. BONFOEY, G.A. MELSON, Inorg. Chem., 14, 309, 1975
- (72) G.A. MELSON, Inorg. Chem., 13, 994, 1974
- (73) L.A. FUNK, G.A. MELSON, Inorg. Chem., 14, 306, 1975

- (74) G.M. SHALOUB, C.A. REIDER, G.A. MELSON, *Inorg. Chem.*, 21, 1998-2002, 1982
- (75) G. BASU, G.M. COOK, R.L. BELFORD, *Inorg. Chem.*, 3, 1361, 1964
- (76) SHIE MUING PENG, V.L. GOEDKEN, *J. Am. Soc.*, 98, 8500, 1976
- (77) A. GLEIZES, T.J. MARKS, J.A. IBERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3545, 1975
- (78) S.M. PENG, J.A. IBERS, M. MILLAR, R.H. HOLM, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 8037, 1976
- (79) O. JARCOW, H. SCHULTZ, R. NAST, *Angew. Chem.*, 82, 43, 1970
- (80) C.M. KERWIN, G.A. MELSON, *Inorg. Chem.*, 11, 4, 1972
- (81) International Tables for X-ray Crystallography (1974), Vol IV, Birmingham, Kynoch Press
- (82) J. TREHOUX, G. NOWOGROCKI, Programmes d'affinement des paramètres structuraux (non publiés)
- (83) C.T. PREWITT, SFLS-5, Report ORNL-TM 305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA, 1966
- (84) C.K. JOHNSON, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965



Les premières étapes de la synthèse de complexes polymétalliques de basse dimensionnalité sont décrites.

Les composés isolés ont été étudiés par diffraction X sur monocristal:

- dans le cis-bis(diacétylhydrazone oxime)dichloro nickel(II), le métal est en coordination octaédrique,

- le perchlorate de bis(diacétylazine dioximato) dicuivre(II) en éthanol est un dimère, la distance intermétallique vaut 3,725 Å,

- le chlorure de diméthylglyoxymato cuivre(II) est le premier terme d'une série de complexes polynucléaires,

- les structures du [1,2,8,9-tétraphényl-] et du [1,9-diphényl-4,6,7-tétraza-5,5-diméthylnona-1,3,6,8-tétraène-1,9-dioxy] nickel(II) ont été résolues malgré la difficulté d'obtention de monocristaux convenables et l'existence d'un désordre.

L'étude structurale de ces précurseurs permet de proposer de manière raisonnée les voies de synthèse ultérieures.

MOTS CLES:

- synthèse raisonnée de complexes polymétalliques
- cis bis(diacétyl hydrazone oxime) dichloro Nickel(II)
- complexes dioximato diacétyl azine du Cu
- réactions templates entre monohydrzones et acétone en présence de Ni(II)
- structures cristallines