

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

Université **M**entouri de **C**onstantine
Faculté des **S**ciences **E**xactes
Département de **C**himie

N° d'ordre :.....

Série :.....

Mémoire de Magistère

Présenté par

M^elle Asma LEHLEH

Pour obtenir le grade de

Magistère en Chimie

Option :Cristallochimie

Intitulé

« Synthèse, Études Structurales de Nouveaux
Complexes de Coordination mono & bi Nucléaire »

Soutenu le: 11/Mars / 2010

Devant le jury composé de

Mr. BOUAOUD Salah Eddine

Président

Professeur. Université Mentouri-Constantine

Mr. BEGHIDJA Adel

Rapporteur

Maître de Conférences A. Université Mentouri-Constantine

Mr. MOUSSER Abdelhamid

Examineur

Professeur. Université Mentouri-Constantine

Mme. BENDJEDDOU Lamia

Examinatrice

Professeur Université Mentouri-Constantine

Dédicace

À mes très chers parents,

Devant tous les sacrifices que vous avez consentis pour moi, aucune dédicace ne saurait exprimer la grandeur des sentiments que j'ai pour vous.

À mes sœurs et mon frère: Rofia, Sabrina, Amina, Bilel.

À mes beaux frères: Kamel, Abd-Enour.

À mon neveu et mes nièces : Yaki, Insaf, Manar, Nour, Israe.

À la personne qui m'a soutenu dans les moments difficiles, et qui m'accompagne au cours de ces années d'études avec patience.

À toute ma famille.

À tous mes amis.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie moléculaire, du contrôle de l'environnement et de mesures physico-chimiques à l'université Mentouri de Constantine.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Adel Beghidja, Maître de Conférence à l'université Mentouri de Constantine, qui a initié et dirigé mes travaux de recherche avec beaucoup de patience, de pédagogie et de bonne humeur. Je le remercie aussi pour m'avoir transmis son savoir scientifique.

Je témoigne toute ma gratitude à Monsieur Salah Eddine Bououd, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour avoir mobilisé son temps et sa compétence, afin d'accepter de présider le jury.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Madame Lamia Bendjedou, Professeur à l'université Mentouri de Constantine qui a accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Abdelhamid Mousser professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour sa participation à ce jury.

Je remercie Madame Chahrazed Beghidja pour ses précieux conseils et ses encouragements.

Je tiens également à remercier toutes mes amies : Souheila, Hasna, Badra, Lamia, Ahlem Wissel, mes amis de la promo de magistère 2006-2007, toute la promo de magistère de l'année 2007-2008 et tout les membres du laboratoire LACMOM.

Un énorme merci à : Insaf et Chahra, pour les très bons moments que nous avons passés ensemble.

Merci à mes parents d'avoir toujours cru en moi ; pour m'avoir encouragée et soutenue pendant mes études, merci à tous qui m'on soutenue de près ou de loin.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références.....	6

Chapitre I : Généralités

I. La chiralité:	9
I.1. Introduction:.....	9
I. 2. Relation entre chiralité et activité optique:.....	11
I.3. Nomenclature:.....	11
I.3.a. Configuration absolue-Règle de Cahn - Ingold – Prelog:.....	11
I.3.b. La nomenclature D et L:	12
I.3.c. En chimie de coordination: configuration Delta-Lambda:.....	12
I. 4. Dichroïsme circulaire:	14
II. La chimie de coordination :.....	15
II.1. Un peu d'histoire :.....	15
II.2. Rappels sur les métaux de transition:	16
II.3. Définition d'un complexe métallique :.....	18
II.4. Les différentes géométries de coordination :.....	18
II.4.a. Complexes de coordinence 1,2ou 3:	18
II.4.b. Complexes de coordinence quatre:.....	19
II.4.c. Complexes de coordinence cinq:.....	21
II.4.d. Complexes de coordinence six:	24
II.4.e. Complexes de coordinence sept:	25
II.4.f. Complexes de coordinence huit:.....	26
II.4.g. Complexes de coordinence neuf:	29
II.4.h. Complexes de coordinence plus grande:.....	30
III. Choix des ligands :.....	31
III.1.L'acide cystéique (L'acide (R)-2-amino-3-sulfopropanoïque):	31
III.2. L'azoture de Sodium (L'azide N_3^-) :.....	32
III.3. La 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine:.....	33
IV. Références:.....	34

Chapitre II : Synthèse étude structurale du CuII(Cyst)(dmbpy)(H₂O)

I. Introduction :	36
II. Synthèse :	37
III. Analyse par spectroscopie Infrarouge:	37
III. Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG-ATD):	39
III.1. L'intérêt de l'ATG-ATD :	39
III.2. La mesure ATG-ATD :	39
IV. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :	40
V. Description de la structure:	43
V.1 Les liaisons hydrogènes :	46
V.1. 1. Les liaisons hydrogène observées dans le complexe :	47
VI. Conclusion :	50
VII. Références:	51

Chapitre III : Synthèse, étude structurale du MnII(dmbpy)₂(N₃)(Cl)

I. Introduction :	53
II. Synthèse :	54
III. Analyse par spectroscopie Infrarouge :	54
IV. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :	55
V. Description de la structure:	58
VI. Conclusion :	63
VII. Références:	64

Chapitre IV : Synthèse étude structurale du CoII(dmbpy)₃.CoII(Cl)₄.7H₂O.Cl

I. Introduction :	66
II. Synthèse :	67
III. Analyse par spectroscopie Infrarouge:	68
III. Analyse thermogravimétrique:	68
IV. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :	69
V. Description de la structure:	72
VI. Conclusion :	79
VII. Références:	80
Conclusion générale & perspectives.....	82
Annexes.....	A1

Introduction générale

La conception de nouveaux matériaux bi-fonctionnels associant magnétisme et activité optique (chiralité),^[1-4] magnétisme et propriété optique non linéaire (ONL),^[5,6] magnétisme et conductivité^[7-13] ou magnétisme et photo-réactivité^[14-15] constitue actuellement un sujet de recherche très important en chimie moléculaire et en chimie des matériaux. Les problèmes essentiels à résoudre lors de la conception d'aimants à base moléculaire multi-fonctionnels portent sur le contrôle de la topologie et de la dimensionnalité (structure) des réseaux magnétiques et éventuellement la transparence optique.^[16-17]

Pour notre part, nous nous intéressons à la combinaison des propriétés optiques et magnétiques. Un aspect majeur concerne l'influence de la chiralité sur le magnétisme. Ainsi, quand un composé magnétique cristallise selon une structure chirale, on s'attend à ce que la structure magnétique du cristal soit également chirale. De tels aimants montrent non seulement une anisotropie magnétique asymétrique, mais aussi peuvent présenter divers types de phénomènes physiques originaux comme l'effet magnéto-optique non linéaire ou le dichroïsme magnéto chiral.^[18-20] Outre leur intérêt fondamental, la réalisation de systèmes magnétiques chiraux peut ouvrir de nouvelles voies pour la réalisation de nouveaux dispositifs magnéto-optiques.

L'étude de l'interaction de la lumière et de la matière est un champ de recherche très ancien et qui s'enrichit chaque jour de nouvelles prévisions théoriques, de nouvelles méthodes et de nouveaux matériaux. Ainsi, quand une lumière polarisée traverse un milieu aimanté, son plan de polarisation tourne, c'est l'effet Faraday (1846). Il en va de même quand le milieu est chirale (comme le sont la main droite et la main gauche) et optiquement actif : c'est l'effet Cotton « Arago » (1811). Quand le matériau est à la fois aimanté et chirale, les théoriciens prévoient, dans les années 80, qu'une nouvelle propriété doit apparaître, l'effet dichroïque magnétochiral.^[18] En 1984 Barron et Vrbancich ont introduit le terme de « dichroïsme magnéto-chiral » (DMCh),^[19] il s'agit d'un signal magnéto-optique qui doit se manifester avec de la lumière polarisée et doit changer de signe en fonction : soit de la chiralité soit de l'aimantation. L'intensité de ce signal doit être proportionnelle à l'aimantation (figure 1).^[19] L'effet a été mesuré expérimentalement pour la première fois en 1997 par Rikken et Raupach, dans un matériau chirale paramagnétique : le tris-(3-trifluoroacetyl- (\pm)- camphorato)

europium(III).^[20] Dans ces conditions, l'intensité est toujours très faible. C'est ici qu'intervient la collaboration nécessaire entre théoriciens, physiciens et chimistes des matériaux pour concevoir, élaborer, synthétiser puis mesurer un aimant ferromagnétique, matériau transparent à aimantation forte et parfaitement chiral (un cristal où ne coexistent que des « mains » droites ou que des « mains » gauches). Maîtriser simultanément la chiralité et le ferromagnétisme au sein d'un matériau est un tour de force synthétique.^[21-22]

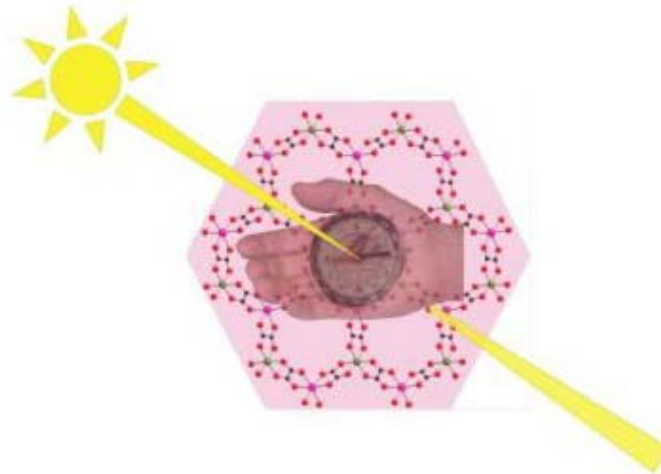


Figure 1. Un aimant moléculaire chiral produit un fort effet magnéto-chiral lors de son interaction avec la lumière.

Donc la coexistence dans un matériau d'une aimantation forte (propriété **b**) et de chiralité (propriété **a**) crée une troisième propriété appelée dichroïsme magnétochiral (figure 2).

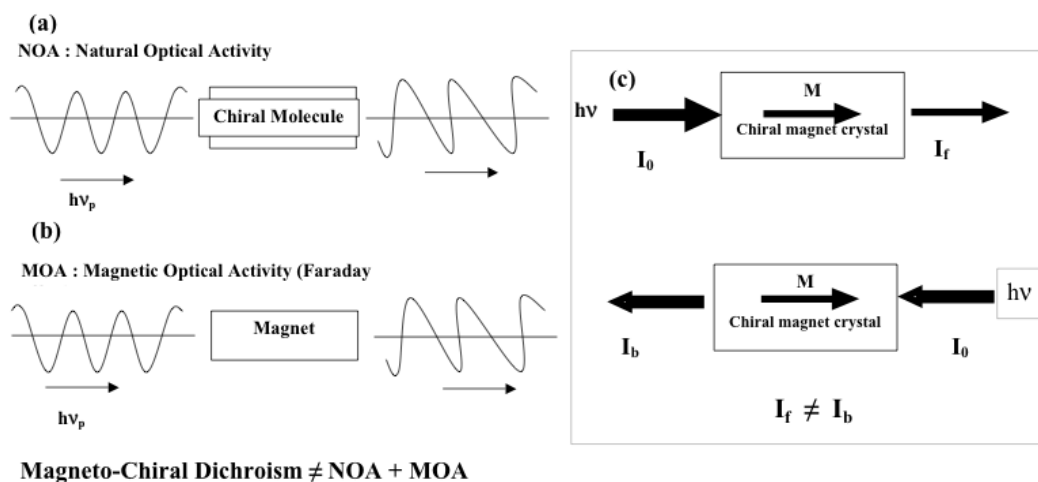


Figure 2. Illustration de (a) l'activité optique naturelle, (b) l'effet Faraday, et (c) le dichroïsme magnéto-chiral.^[23]

C'est ce que viennent de montrer des chimistes du laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires (CNRS/UPMC) et des physiciens du Laboratoire National des Champs Magnétiques Pulsés (CNRS/INSA/UPS) dans un article paru récemment dans Nature Materials.^[24] Ils ont réussi à synthétiser deux énantiomères chiraux et présentent les propriétés désirés. Cette collaboration entre chimistes et physiciens a permis d'observer cette propriété dans un aimant chiral. Cela leur a permis d'assembler des « briques » moléculaires chirales et magnétiques sans les dénaturer. La maîtrise de la chiralité est assurée par des interactions intermoléculaires. La maîtrise du magnétisme provient d'interactions intramoléculaires entre les ions Cr(III) et Mn(II) *via* des ponts oxalates, et le matériau est ferromagnétique à $T_c = 7$ K. Les mesures physiques, ont permis de montrer que l'effet est multiplié par 17 lorsque le matériau devient ferromagnétique (figure 3-4).

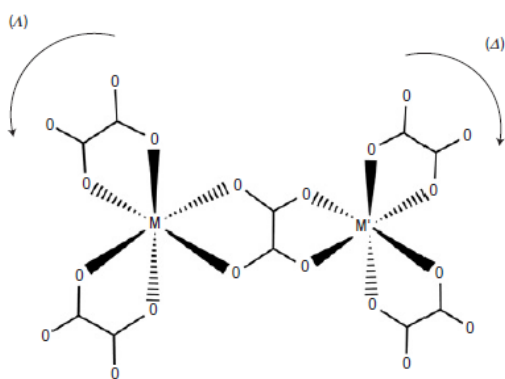


Figure 3. diagramme schématique du $[(ox)_2M(\mu-ox)M'(ox)_2]$. ($M = Cr(III)$, $M' = Mn(II)$)

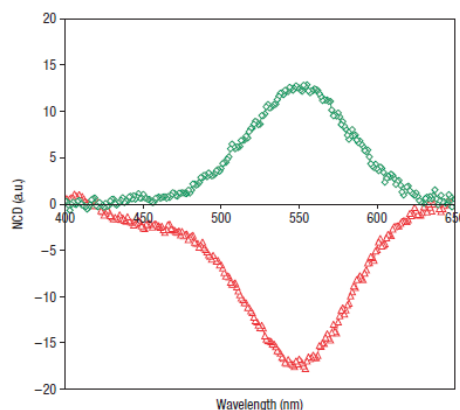


Figure 4. Signale dichroïque du $[N(CH_3)(n-C_3H_7)_2((S)-s-C_4H_9)][(\Delta)-Mn(\Delta)-Cr(ox)_3]$ (en rouge) et $[N(CH_3)(n-C_3H_7)_2((R)-s-C_4H_9)][(\Delta)-Mn(\Delta)-Cr(ox)_3]_2$ (en vert)

Les résultats prometteurs obtenus par Mr. Adel Beghidja,^[25-29] pendant sont travail de thèse de doctorat avec des ligands simples du type : α -hydroxy-carboxylates, m'on inspirés et orientés dans le cadre de mon mémoire de magistère, vers la synthèse de nouveaux complexes de coordinations chiraux, utilisant cette fois-ci, les α - amino- acides comme brique moléculaire chirale vu la grande similitude entre les deux familles.

Les ponts carboxylates présent dans ces familles de ligands adopte en générale une conformation *syn-anti* que la conformation *anti-anti*.^[30], qui est connue pour favoriser des interactions antiferromagnétiques,^[31] dans cette optique on c'est orienter vers l'introduction d'un co-ligand ponteur du type (N_3^-) connue pour favoriser un couplage ferromagnétique.^[32-33]

Vu les problèmes rencontrés pendant les premiers tests de synthèse à avoir des composés en phase solide et monocristallins, nous avons choisi d'ajouter un deuxième co-ligand le : 4,4'- diméthyl-2,2'- bipyridine qui nous a permis d'isoler des phases solides et bien cristallisées voir des monocristaux.

Le manuscrit comprend quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous introduisons des notions sur la chiralité et l'activité optique, ainsi que sur la chimie de coordination, à la fin de ce chapitre est présentée les différents ligands utilisés dans ce mémoire.

Le deuxième chapitre concerne la synthèse, l'étude structurale par la diffraction des R.X. sur monocristal, et les propriétés thermiques [ATG-ATD), complétée par une étude spectroscopique IR d'un nouveau complexe à base de cuivre(II) « $Cu^{II}(Cyst)(dmbpy)(H_2O)$ ».

Le troisième chapitre porte sur la synthèse et l'étude structurale par diffraction des R.X. et par spectroscopie infrarouge d'un complexe mononucléaire à base de manganèse(II) « $Mn^{II}(dmbpy)_2(N_3)(Cl)$ ».

Le quatrième chapitre est consacré à la synthèse, l'étude structurale, thermique et spectroscopique d'un nouveau complexe binucléaire hepta hydraté à base de cobalt(II) « $Co^{II}(dmbpy)_3.Co^{II}(Cl)_4.7H_2O.Cl$ ».

Dans la conclusion générale, nous avons résumé l'ensemble des résultats obtenus, en soulignant les caractéristiques générales de ces composés. Enfin, quelques perspectives à ce travail sont tracées.

Références :

- [1] H. Kumagai, K. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 1601 (1999).
- [2] L. D. Barron, *Nature* **405**, 895 (2000).
- [3] G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **405**, 932 (2000).
- [4] M. Minguet, D. Luneau, E. Lhotel, V. Villar, C. Paulsen, D. B. Amabilino, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 586 (2002).
- [5] S. Bénard, P. Yu, T. Coradin, E. Rivière, K. Nakatani, R. Clément, *Adv. Mater.* **9**, 981 (1997).
- [6] S. Bénard, A. Léaustic, E. Rivière, P. Yu, R. Clément, *Chem. Mater.* **13**, 3709 (2001).
- [7] M. Kurmoo, P. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 12209 (1995).
- [8] L. Balicas, J. S. Brooks, K. Storr, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 67002 (2001).
- [9] S. Uji, H. Shinagawa, T. Terashima, *Nature* **410**, 908 (2001).
- [10] E. Coronado, J. R. Galàn-Mascaròs, C. J. Gómez-García, J. M. Martínéz-Agudo, *Inorg. Chem.* **40**, 1601 (2001).
- [11] E. Coronado, J. R. Galàn-Mascaròs, C. J. Gómez-García, *Nature* **408**, 447 (2000).
- [12] L. Ouahab, in *Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics* (eds. L. Ouahab & E. Yagudskii (NATO Science Series, II : Mathematics, Physics and Chemistry)), 99, (2004).
- [13] L. Ouahab, E. Toshiaki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **5**, 933 (2004).
- [14] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, *Science* **272**, 704 (1996).
- [15] S. Karsawa, H. Kumada, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9685 (2001).
- [16] C. Bellito, P. Day, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 511 (1978).
- [17] P. Day, in *Supramolecular Engineering of Synthetic Materials, Conductors and Magnets*. (NATO ASI Series, eds. J. Veciana, C. Rovira & D. B. Amabilino (Kluwer)), New York, 253, (1999).
- [18] a) G. Wagnière, A. Meier, *Chem. Phys. Lett.* **93**, 78 (1982).
b) Wagnière, G. H. On Chirality and the Universal Asymmetry (Wiley–VCH, Zürich, Weinheim, 2007).
- [19] a) L. D. Barron, J. Vrbancich, *Mol. Phys.* **51**, 715 (1984).
b) L. D. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity 2nd edn* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2004).
- [20] G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **390**, 493 (1997).
- [21] K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4810–4813 (2003).

- [22] M. Gruselle, C. Train, K. Boubekeur, P. Gredin, N. Ovanesyan, *Coord. Chem. Rev.* **250**, 2491 (2006).
- [23] K. Inoue, S. Ohkoshi, H. Imai. in *Magnetism : Molecules to Materials, Vol V*. Wiley-VCH, Weinheim, 41. (2005).
- [24] C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L-M. Chamoreau, N-S. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle, M. Verdaguer, *Nature Mater.* **7**, 729 (2008).
- [25] A. Beghidja, Thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur de Strasbourg (2005).
- [26] A. Beghidja, P. Rabu, G. Rogez, R. Welter. *Inorg. Chim. Acta.* **360** 1111. (2007).
- [27] A. Beghidja, P. Rabu, G. Rogez, R. Welter. *Chem. Eur. J.* **12** (29), 7627. (2006).
- [28] A. Beghidja, G. Rogez, P. Rabu, R. Welter, M. Drillon. *J. Mater. Chem.* **16**, 2715. (2006).
- [29] A. Beghidja, S. Hallynck, R. Welter, P. Rabu. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 662. (2005).
- [30] E. Coronado, M. Drillon, D. Beltran, J. C. Bernier, *Inorg. Chem.* **23**, 4000. (1984).
- [31] J. M. Rueff, N. Masciocchi, P. Rabu, A. Sironi, A. Skoulios, *Chem. Eur. J.* **8**, 1813 (2002).
- [32] E-Q. Gao, S-Q. Bai, Z-M. Wang, C-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4984, (2003).
- [33] J-P. Zhao, B-W. Hu, E. C. Saudo, Q. Yang, Y-F. Zeng, X-H. Bu, *Inorg. Chem.*, **48** (6), 2482, (2009).

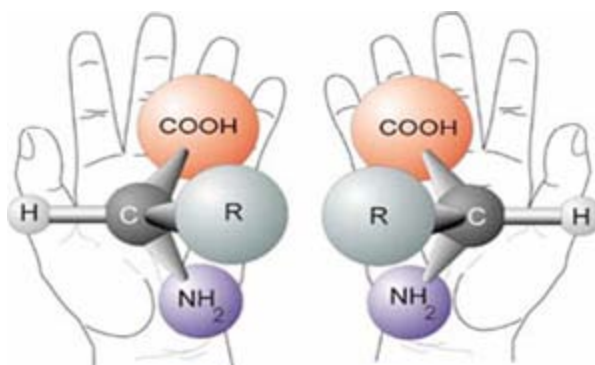
Chapitre I : Généralités

Dans ce chapitre nous introduisons des notions sur la chiralité et l'activité optique, ainsi que sur la chimie de coordination, à la fin de ce chapitre est présentée les différents ligands utilisés au cours de ce travail.

I. La chiralité:

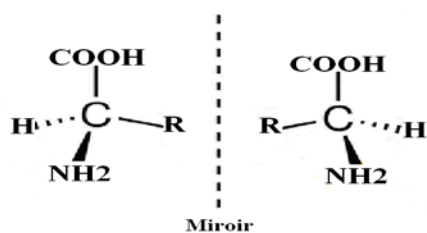
I.1. Introduction:

La chiralité est une importante propriété d'asymétrie dans diverses branches de la science. Le terme de chiralité tient son étymologie du grec, chyros, la main. En effet tout comme deux mains sont images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables.



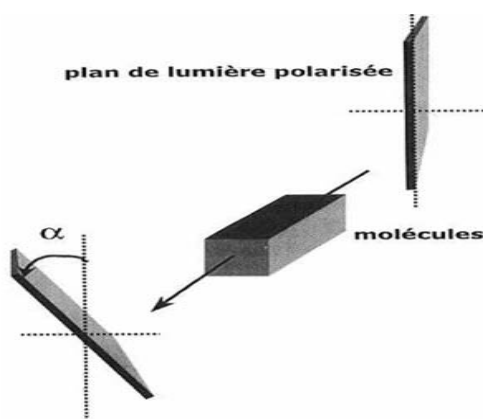
En chimie une molécule est dite chirale si elle n'est pas superposable à son image dans un plan c'est-à-dire qu'elle peut exister sous deux formes.

La chiralité d'une molécule est liée à l'absence de certains éléments de symétrie c'est-à-dire qu'elle ne possède ni axe de symétrie impropre d'ordre n ni miroir ni plan de glissement ou autrement dit que la molécule n'appartient pas à un groupe d'espace centrosymétrique.



Deux molécules chirales, image l'une de l'autre dans un miroir sont appelées: énantiomères. Dans la plupart des cas, les deux énantiomères ont les mêmes propriétés physiques et chimiques (sauf *vis-à-vis* d'une autre molécule chirale). Dans le cas des limonènes, par exemple, un des énantiomères a une odeur d'orange, l'autre de citron. Ceci est dû au fait que le récepteur de l'odorat, qui est une protéine, est lui aussi chiral et donc qu'il reconnaît la structure spatiale de la molécule qui vient interagir. Cette propriété, plutôt plaisante dans le cas du goût ou de l'odorat, peut devenir vitale quand il s'agit de médicaments. Ce fut le cas de la thalidomide, un médicament anti-nauséeux pour femmes enceintes, dont l'un des énantiomères est inoffensif mais l'autre est un agent tératogène qui a provoqué la naissance de très nombreux bébés malformés.

Il existe un seul point sur lequel deux énantiomères se différencient toujours et même s'opposent: c'est le pouvoir rotatoire. Si on interpose un énantiomère dans un faisceau de lumière polarisée, on remarque une rotation du plan de polarisation et on trouve que les deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires identiques mais de signe opposé.^[1]



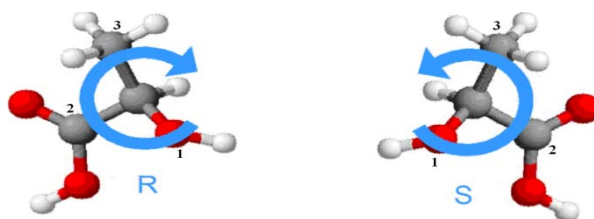
I. 2. Relation entre chiralité et activité optique:^[1, 2, 3]

La chiralité est une propriété structurale des molécules dissymétriques. L'activité optique est une manifestation physique, parmi d'autres, de la chiralité. C'est le chimiste Louis Pasteur en 1848 qui, dans son étude concernant l'acide tartrique, a été le premier à mettre en relation l'activité optique et la chiralité. L'origine microscopique de l'activité optique provient de la variation du champ électromagnétique sur l'étendue de la molécule lors de l'interaction lumière-matière. Ce lien étroit entre chiralité et activité optique, fait qu'à quelques exceptions près un composé chiral est optiquement actif et inversement un composé optiquement actif est chiral.

I.3. Nomenclature:^[4, 5]

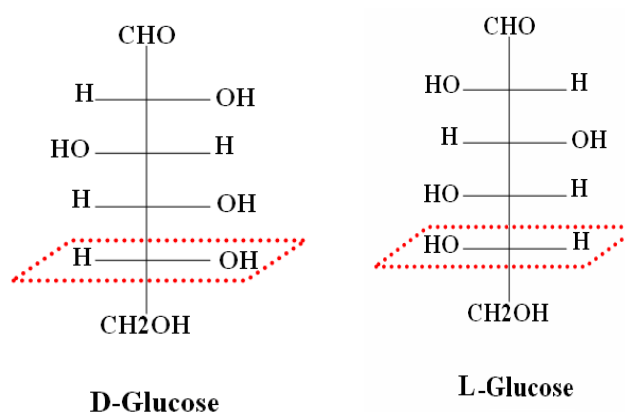
I.3.a. Configuration absolue-Règle de Cahn - Ingold – Prelog:

La nomenclature *R/S* définit la configuration absolue puisqu'elle est applicable à tous types de molécules, sur la base de critères non-ambigus. À chaque carbone asymétrique (C^*) est attribué un descripteur *R* ou *S* en donnant à chacun de ses substituants une priorité selon le numéro atomique de l'atome lié au C^* (la plus grande priorité étant accordée au substituant titulaire du numéro atomique le plus élevé). Si deux substituants sont liés au C^* par le même atome, il faut, pour attribuer la priorité, se référer aux autres atomes liés à ce dernier, et ainsi de suite. Ensuite, il s'agit de savoir si les trois substituants prioritaires sont présentés d'une façon horaire (en plaçant conventionnellement le substituant le moins prioritaire à l'arrière) ou antihoraire. L'énantiomère *R* (**rectus**) est donc vers la droite, soit une configuration où les substituants prioritaires « tournent » dans le sens horaire. L'énantiomère *S* (**sinister**) est vers la gauche correspond à la rotation antihoraire. Plusieurs carbones peuvent être asymétriques, donc pour présenter le nom complet de la molécule, on ajoute, devant le nom de la molécule (*xR, yS*), où *x* et *y* sont les numéros de position des carbones asymétriques et *R* et *S* sont les configurations possibles à chaque carbone chiral.



I.3.b. La nomenclature D et L:^[6,7]

Cette nomenclature est une désignation graphique due à Emil Fischer, elle est utilisée dans le cas des composés d'intérêt biologique tels que les sucres et les acides aminés est reliée au pouvoir rotatoire de ces molécules. La plupart des molécules non-symétriques sont optiquement actives, c'est-à-dire qu'elles font tourner le plan de vibration de la lumière polarisée à droite (dextrogyre, (+), D) ou à gauche (lévogyre, (-), L). Dans le cas des sucres, si l'on considère un stéréo-isomère en projection de Fischer, le groupement -OH du carbone asymétrique le plus éloigné du groupe carbonyle est à droite de l'axe vertical. Cet -ose appartient à la série D. Il s'agit du D-glucose naturel. Son énantiomère, composé non naturel, appartient à la série L.



Par extension, cette nomenclature est utilisée pour les molécules similaires aux sucres, tels que les acides aminés, sans pour autant correspondre nécessairement dans ce cas au pouvoir rotatoire de la molécule.

I.3.c. En chimie de coordination: configuration Delta-Lambda:^[7]

Si la chiralité est une propriété très présente dans l'histoire et le présent de la chimie organique qui a pour objet les molécules à base de carbone, il faut souligner l'importance de la chiralité dans l'histoire de la chimie de coordination qui s'intéresse aux complexes métalliques. C'est sur la base d'arguments basés sur la chiralité qu'Alfred Werner a postulé l'importance de la géométrie octaédrique pour les complexes très communs des métaux de transition qui possèdent 6 ligands. Pour prouver leurs théories, Werner et ses collaborateurs ont dû isoler les formes énantiomériquement pures de complexes métalliques. Par ailleurs, ils ont aussi prouvé que la chiralité en chimie n'était pas seulement associée au carbone en isolant le premier

complexe énantiomériquement pur qui ne contenait aucun atome de carbone. Pour ces travaux, il a reçu le prix Nobel de chimie en 1913.

Les énantiomères de complexes métalliques octaédriques sont dénommés Δ (droit) et Λ (gauche) et déterminés comme suit:

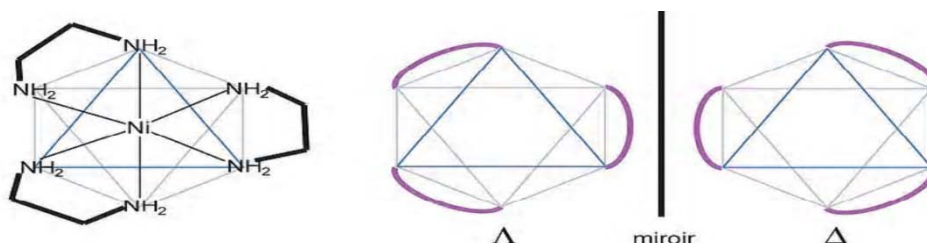


Figure 1. Les énantiomères de complexes métalliques octaédriques Δ et Λ .

On dispose l'octaèdre sur une face qui regroupe un bout de chaque ligand (on le regarde selon un axe de symétrie d'ordre 3), les sommets de l'octaèdre se répartissent sur deux plans. Si un sommet du plan supérieur est lié par un ligand au sommet à sa droite sur le plan inférieur, le complexe est dit droit ou Δ (Delta). En revanche, si le sommet inférieur est à sa gauche, le complexe est gauche ou Λ (Lambda).



Là encore il n'y a pas de lien direct entre la configuration absolue Λ / Δ et la direction de déviation du plan de la lumière. Cependant, on peut choisir de distinguer 2 isomères par les préfixes *levo* ((-) ou *l*) et *dextro* ((+) ou *d*) selon qu'ils font tourner le plan de polarisation de la lumière vers la gauche et la droite. L'utilisation de *l*- ou *d*- n'est pas recommandée car elle peut se trouver en conflit avec L et D.

I. 4. Dichroïsme circulaire:^[7]

Une molécule chirale, présente des propriétés de **dichroïsme circulaire**. Cela signifie que la molécule a des coefficients d'absorption différents pour la lumière polarisée circulairement à gauche et à droite pour chaque longueur d'onde. Un **spectre de dichroïsme circulaire** (un spectre DC) est un graphe de la différence des coefficients d'absorption molaire pour la lumière polarisée à gauche et à droite en fonction de la longueur d'onde.

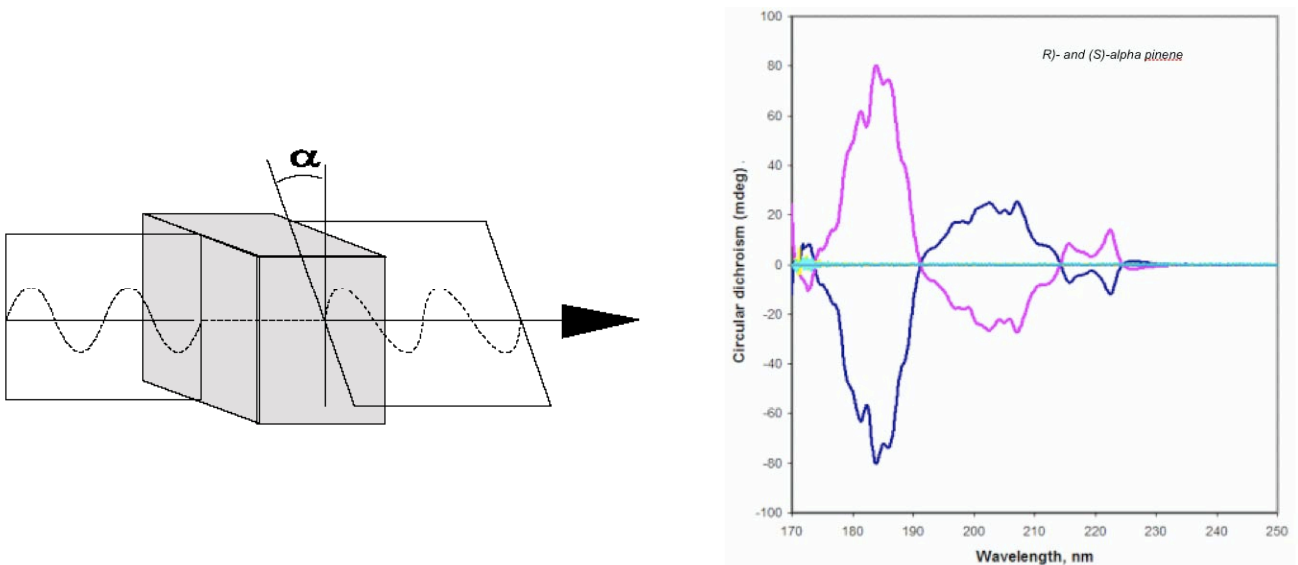


Figure 2. Principe de la mesure du dichroïsme circulaire

On définit le dichroïsme circulaire molaire:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_l - \varepsilon_r = \frac{k_l - k_r}{c.d}$$

avec k_l et k_r : coefficients d'absorption pour la polarisation gauche et droite respectivement. Ils sont définis par $I = I_0 \cdot 10^{-kd}$ avec I et I_0 respectivement les intensités de la lumière résultante et incidente.

c : concentration en produit optiquement actif du milieu traversé et d : épaisseur du milieu traversé.

On peut aussi utiliser l'ellipticité définie comme suit :

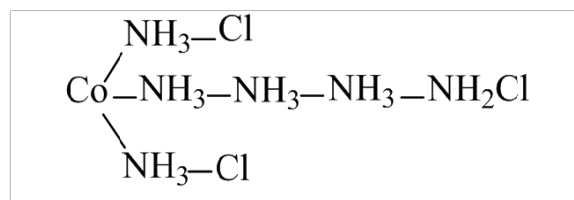
$$[\Theta] = 3298 \times \Delta\varepsilon \text{ où } [\Theta] \text{ est l'ellipticité en m deg}$$

II. La chimie de coordination :

La chimie de coordination a trouvé l'expression pour expliquer les substances chimiques que nous envisageons aujourd'hui comme extrêmement simple, cependant qu'on appelait auparavant "composés complexes" à cause de la consternation que leur existence générait dans l'esprit des chimistes au début du 20^{ème} siècle, car ces substances sont stables et en même temps ce sont des combinaisons de composés chimiques indépendamment stables.

II.1. Un peu d'histoire :^[8]

Le père de la chimie de coordination moderne est *Alfred Werner*, né en 1866, qui a passé la majeure de sa vie à Zürich. À cette époque, on savait que l'oxydation des sels de cobalt(II) (cobalteux) rendus alcalins par l'ammoniac aqueux menait à la formation de sels de cobalt(III) (cobaltiques), contenant jusqu'à six molécules d'ammoniac par atome de cobalt. Manifestement, ces molécules d'ammoniac étaient fortement liées car des conditions extrêmes de l'acide sulfurique bouillant, par exemple étaient nécessaires pour les séparer du cobalt. On a beaucoup spéculé en ce temps-là sur la liaison cobalt- ammoniacque. Des structures telles que:



Ont été proposées pour le sel de cobalt (III) $\text{CoN}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_3$ (que nous écririons maintenant $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$). Elles semblent aujourd'hui un peu ridicules, bien qu'elles soient fondées sur l'hypothèse, raisonnable, que l'azote, comme le carbone, peut former des chaînes linéaires. La contribution majeure de *Werner* à la chimie de coordination est venue d'un éclair d'inspiration (en 1893 à deux heures du matin) quand il s'est aperçu que le nombre de groupement fixés à un atome (quelque chose qu'il a appelée sa valence secondaire) n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation (qu'il a nommé sa valence primaire). Il a de plus fait l'hypothèse que, quelque soit l'élément, ses valences primaires et secondaires pouvaient varier indépendamment. On pouvait alors rationaliser la chimie des adduits cobalt(III)-ammoniac si le cobalt avait une valence primaire de trois, comme pour CoCl_3 , mais une valence secondaire de six, comme pour $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$. Le terme de valence secondaire a

maintenant été remplacé par «*coordinence*» et celui de valence primaire par «*degré d'oxydation*», mais à part cela, l'idée de *Werner* reste essentiellement inchangée. Par la suite, *Werner* et ses étudiants ont obtenu de nombreuses preuves expérimentales, appuyant toutes son idée de base. Ils ont montré en outre que, dans les complexes qu'ils étudiaient, les six ligands coordonnés étaient disposés de façon octaédrique autour de l'atome central (Figure 3).

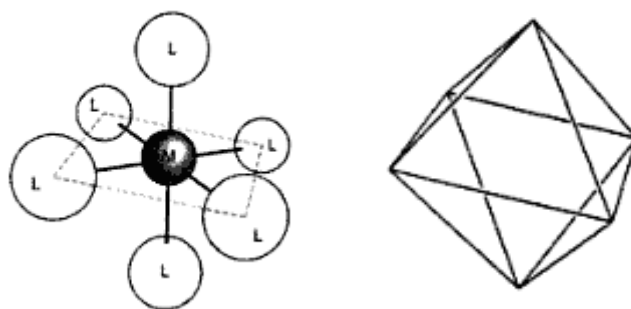


Figure 3. environnement octaédrique

Werner a reçu le prix Nobel de chimie pour son œuvre en 1913. Nous pouvons nous rendre compte de sa stature et de son œuvre par le fait que, dans les complexes polynucléaires cobaltamines, il n'y a guère eu à ce jour d'ajouts à la liste des composés qu'il a préparés.

II.2. Rappels sur les métaux de transition:^[9]

Les anciens chimistes ne connaissaient pas encore la configuration électronique des éléments et ils ont pensé que les éléments du milieu de la classification périodique présentaient des propriétés transitoires entre les éléments métalliques et les éléments non métalliques. Les 38 éléments chimiques situés au centre de la classification périodique sont communément appelés les métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale *d* des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période. Les métaux de transition sont chimiquement définis comme « les éléments qui forment au moins un ion avec une sous-couche *d* partiellement remplie. » Comme nous le verrons ci-dessous certains éléments de ce groupe ne correspondent pas exactement à cette définition. Du Scandium au Zinc, les éléments du bloc *d* remplissent progressivement leur orbitale *d* à travers la série. À l'exception du cuivre et du chrome, tous les éléments du bloc *d* ont deux électrons dans leur orbitale extérieure *s*, même les éléments avec une orbitale *3d* incomplète. Ceci est inhabituel car normalement les orbitales plus basses sont remplies avant les orbitales extérieures, mais

dans ce cas les orbitales s des éléments du bloc d sont à un niveau d'énergie plus faible que les orbitales d . Comme les atomes sont toujours dans leur état énergétique le plus stable, les orbitales s sont remplies d'abord. Le cuivre et le chrome possèdent un seul électron dans leur orbitale extérieure s à cause de la répulsion électronique. Partager un électron entre les orbitales s et d est plus stable énergétiquement que d'avoir deux électrons dans l'orbitale s extérieure. Tous les éléments du bloc d ne sont pas des métaux de transition. Par exemple, le scandium et le zinc ne correspondent pas à la définition donnée ci-dessus. Le scandium a un électron dans son orbitale d et deux électrons dans son orbitale extérieure s . Comme le seul ion du scandium (Sc^{3+}) n'a aucun électron dans son orbitale d , il ne correspond plus à la définition des métaux de transition car il n'a plus de sous-couche d partiellement remplie. De la même façon, cette définition ne peut être appliquée au Zinc, car l'ion Zn^{2+} possède une orbitale d pleine.

Les éléments de transition ont en général une forte densité, une température de fusion et de vaporisation élevée. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la couche d de se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus fort est le métal. Voici quatre caractéristiques communes des métaux de transition : ils forment des composés colorés, ils possèdent de nombreux états d'oxydation, ce sont de bons catalyseurs, ils peuvent former des complexes. Une caractéristique importante des éléments alcalins ou alcalino-terreux est qu'ils ne peuvent exister à l'état combiné que dans **un seul état d'oxydation** positif : +I (alcalins) ou +II (alcalino-terreux). Par contre l'existence des **plusieurs états d'oxydation** est une caractéristique des éléments de transition. L'élément vanadium (colonne 5) a cinq électrons de valence, et le degré d'oxydation maximal est cinq (V^{V}), par exemple dans V_2O_5 . Le même degré d'oxydation maximum est caractéristique des éléments niobium et tantale. Dans la solution aqueuse le vanadium peut exister sous forme de cations V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^+ . Le rayon ionique du cation diminue et le champ électrique augmente avec le degré d'oxydation. Le pouvoir polarisant du cation augmente donc avec l'augmentation du degré d'oxydation et la conséquence est la formation de liaisons de plus en plus covalentes. Ce phénomène est illustré par l'existence du cation VO^{2+} et non du cation $\text{V}^{4+}(\text{aq})$.

II.3. Définition d'un complexe métallique :^[8]

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés ligands. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands. Lorsqu'un ion s'entoure de ligands pour former un complexe, on parle de réaction de complexation. Ces réactions provoquent souvent des changements de couleur, démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ.

II.4. Les différentes géométries de coordination :^[8]

II.4.a. Complexes de coordinence 1, 2 ou 3 :

Les complexes de coordinence 1, 2 ou 3 sont rares.

Coordinence 1: Bien qu'il soit possible de concevoir des complexes de coordination 1, un ligand très volumineux avec un seul atome coordinant caché au milieu pourrait probablement former un tel complexe. Le 2,4,6-triphényl-phénylcuivre et argent ont été décrits comme composés de coordinence 1, ceux sont des complexes organométalliques de cuivre et d'argent avec un ligand possédant trois groupements phényle liés symétriquement à un phényle central, lui-même lié au métal à travers un autre carbone du cycle phényle (Figure 1).

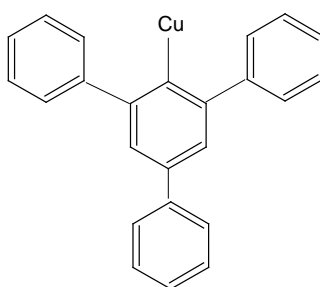


Figure4. La géométrie du complexe
{2,4,6-triphényl-phénylcuivre}

Coordinence 2: implique une géométrie (quasi) linéaire (Figure 5). L'exemple le plus connu de coordinence deux est l'ion complexe formé par la dissolution d'un sel d'argent dans une solution aqueuse d'ammoniac $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Comme tous les autres exemples de cette

coordinnence, ce complexe est linéaire $[\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3]^+$. Il est probablement possible d'obtenir des exemples de composés coudés, peut être avec deux ligands différents, mais stériquement encombrants. $[\text{CuCl}_2]^-$ et $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ sont d'autres complexes de cette coordinnence, qui est pratiquement entièrement réservée aux composés de Cuivre(I), Argent(I), Or(I) et mercure(II).



Figure 5. Complexe de coordinnence deux.

Coordinnence 3: Cette coordinnence correspond à une géométrie trigonale équilatérale (Figure 6-a) ou à une géométrie pyramidale du trigonale (Figure 6-b). Dans le second cas trois orbitales participent à la formation des liaisons métal-ligand et la quatrième orbitale est occupé par une pair électronique libre. La coordinnence trois se rencontre souvent avec les ligands volumineux. Les deux anions complexes $[\text{HgI}_3]^-$ et $[\text{SnCl}_3]^-$ sont des exemples de la géométrie triangulaire plane et de la géométrie pyramidale



Figure 6. Complexes de coordinnence trois

a- Géométrie trigonale équilatérale (triangulaire plane)

b- Géométrie pyramidale du trigonale

II.4.b. Complexes de coordinnence quatre:

Une disposition tétraédrique est fréquente chez les complexes de coordinnence quatre. Les complexes de métaux de transition dans leurs plus hauts degrés d'oxydation sont souvent tétraédriques et également souvent anioniques comme: TiCl_4 , $[\text{CrO}_4]^{2-}$ et $[\text{MnO}_4]^{2-}$, mais on retrouve aussi la même géométrie pour d'autres états de valence.

L'arrangement tétracoordiné dans lequel les ligands se trouvent sur les arrêtes d'un carré (*les complexes plan-carrés*) se retrouve presque uniquement dans les complexes de métaux de

transition (mais XeF_4 possède également cette structure). Cet arrangement est fréquent et dominant pour les ions de la deuxième et de la troisième série possédant une configuration d^8 [rhodium(I), iridium(I), palladium(II), platine(II) et or(III)]. Nous pouvons citer en exemples les anions $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ et $[\text{AuF}_2]^{2-}$. Le nickel(II), qui est aussi un anion d^8 , est intéressant par le fait qu'il forme à la fois des complexes tétraédriques et des complexes plan-carrés. Par exemple, le précipité rouge obtenu lorsque l'on ajoute de la diméthylglyoxime à une solution de nickel(II) est un complexe plan.

Comme on le voit sur la figure 7, il est possible en principe, sinon en pratique de former un arrangement tétraédrique de ligands pour qu'ils adoptent la structure plan-carré, et vice versa. Cela suggère qu'ils peuvent exister des complexes dont la structure n'est ni tétraédrique ni plan-carrée, mais intermédiaire. De fait, c'est le cas de l'anion $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, obtenu en dissolvant CuCl_2 dans de l'acide chlorhydrique concentré. Il faut cependant faire attention car certains arguments de symétrie suggèrent que les interconversions tétraèdre \longleftrightarrow plan-carré sont peu probables.

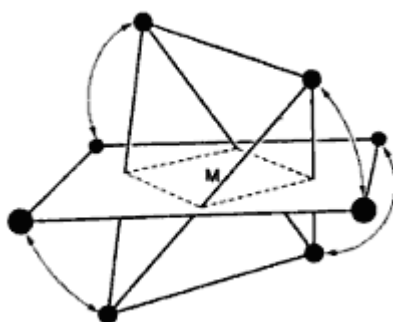


Figure 7. Le passage
tétraèdre \longleftrightarrow plan-carré

On trouve une structure apparentée, mais différente (Figure 8) pour certains composés des groupes principaux, par exemple $[\text{SbCl}_4]^{2-}$ et $[\text{AsCl}_4]^-$. On peut décrire leur géométrie comme dérivant de la structure pentacoordinée d'une bipyramide trigonale, en enlevant un des trois ligands en position équatoriale. On a suggéré que la position de coordination vide de la bipyramide trigonale n'est pas réellement vacante, mais occupée par le doublet libre de l'atome central (Sb, As).

Cette liste des géométries possibles pour la coordination quatre n'est pas exhaustive. Une géométrie monopyramide trigonale, C_{3v} existe lorsqu'elle est imposée par le ligand. Ainsi, on connaît des complexes de M^{III} ($M=\text{Ti, V, Cr, Mn}$ et Fe) avec le ligand R_3N , où R-

est $(t\text{-BuMe}_2\text{Si})\text{NCH}_2\text{CH}_2-$, les quatre azotes étant coordonnés. Les trois groupements encombrants $(t\text{-BuMe}_2\text{Si})$ bloquent la deuxième position axiale, la charge négative formelle portée par les N dans R- signifie que les complexes $[\text{R}_3\text{NM}]$ sont électriquement neutres, et n'attirent que faiblement la plupart des ligands.

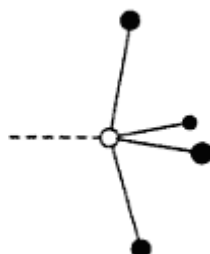


Figure 8. Géométrie tétracoordinée ressemblant à la géométrie pentacoordinée en bipyramide trigonale.

II.4.c. Complexes de coordination cinq:

De nombreux exemples de coordination cinq ont été découverts et il est clair, à présent, que cette coordination est beaucoup plus fréquente qu'on ne le pensait. Bien que, dans la pratique, elles soient souvent déformées, il existe deux structures pentacoordinées idéales, la bipyramide trigonale et la pyramide à base carrée (Figure 9(a)-(b)). Ces structures sont énergétiquement similaires et il semble qu'il n'y ait aucune méthode générale pour prévoir laquelle sera adoptée par un complexe donné. En fait, la structure est probablement déterminée par des forces intermoléculaires dans le cristal (presque toutes les structures ont été déterminées à l'état solide).

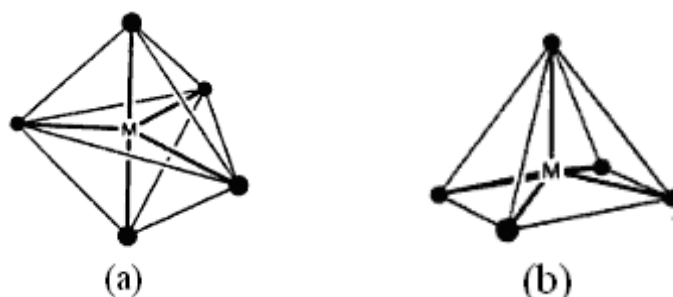


Figure 9. Complexes de coordination cinq

a- géométrie bipyramidale trigonale

b- géométrie pyramidale à base carrée

Pour certains composés pentacoordinés, on a pu montrer que les ligands s'échangent facilement entre les sites non-équivalents de chacune des deux structures.

Des déplacements angulaires relativement faibles sont suffisants pour interconvenir les structures pyramide à base carrée et bipyramide trigonale, et l'alternance entre les deux pourrait être responsable des échanges des positions des ligands observés. De plus, des géométries entre ces deux extrêmes sont possibles et sont souvent observées, particulièrement pour les complexes contenant des ligands chélatants.

L'interconversion indiquée sur la figure 10 est appelée pseudorotation de Berry-Berry étant le nom de la personne qui a la première suggéré le mécanisme et pseudorotation pour la raison indiquée sur la figure 10(c,d). Alors que la moitié supérieure de la figure montre les mouvements nécessaires pour transformer une bipyramide pentagonale en une pyramide à base carrée et *vice-versa*, la moitié inférieure montre ce qui passe si l'amplitude de la vibration indiquée dans le coin supérieur à gauche est assez importante pour que les atomes continuent au-delà de la pyramide à base carrée pour donner une autre bipyramide trigonale. Un observateur non averti, ne connaissant rien de l'intermédiaire bipyramide à base carrée et voyant uniquement les configurations avant (a) et après (d), pourrait conclure que la molécule originale a simplement tourné pour donner la molécule finale. Bien sûr, aucune rotation n'a eu lieu, ce n'est qu'une apparence. De là l'utilisation du mot pseudorotation. D'autres mécanismes, certains plutôt ingénieux, intervenant dans l'interconversion équatorial-axial dans les complexes bipyramide trigonaux ont été proposés, mais le mécanisme de Berry semble le plus important. De fait, il est devenu très courant, dans les travaux cristallographiques décrivant la structure d'un complexe pentacoordiné, que les auteurs commentent la position que leur complexe occupe sur le chemin de la réaction de Berry.

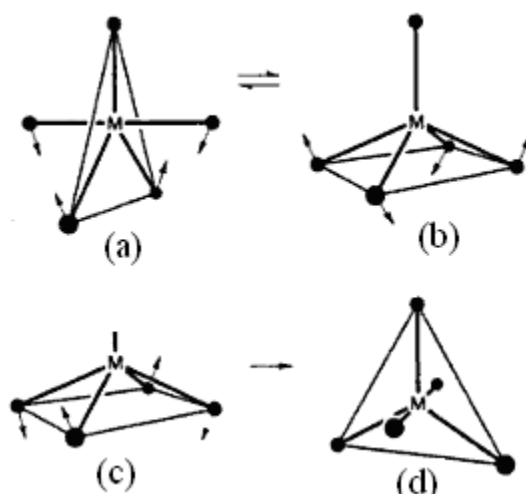


Figure 10. Pseudorotation de Berry-Berry

La faible différence d'énergie entre les deux géométries de coordinence cinq a été démontrée dans la structure cristalline du composé $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, où il existe deux types d'anions $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ distincts, l'un en pyramide à base carrée, l'autre approximativement en bipyramide trigonale. Si une des formes était bien plus stable que l'autre, elle serait la seule présente dans le cristal. Bien que ce soit difficile à mettre en évidence à partir de la structure cristalline, il semble que les $1.5\text{H}_2\text{O}$ jouent un rôle-clé, probablement par liaison hydrogène avec l'anion. Lorsque le composé est déshydraté, on voit par spectroscopie que tous les anions prennent la configuration en pyramide trigonale. Les cations $[\text{Co}(\text{NCCH}_3)_5]^+$ et $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{I}]^+$ sont des exemples de structures bipyramides trigonales. Dans ce dernier, un azote de chaque bipyridine se trouve en position axiale. $[\text{CuCl}_5]^{3-}$, $[\text{SnCl}_5]^-$ et $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ sont des exemples anioniques. L'exemple peut-être le plus connu de pyramide à base carrée est le bisacétylacétonatovanadyle, $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, où *acac* représente l'acétylacétonate ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$) moins un des hydrogènes centraux (acide), et dans lequel l'atome d'oxygène directement lié au vanadium occupe la position apicale. Dans un sel de l'anion $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, les ponts entre les anions adjacents conduisent à une configuration en pyramide à base carrée pour chaque atome de cuivre (Figure 11).

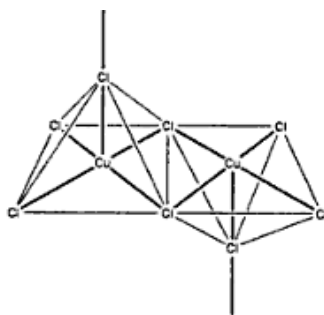


Figure 11. La géométrie du complexe anionique $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$

Une des caractéristiques des structures pyramides à base carrée est la possibilité d'obtenir un complexe hexacoordiné en ajoutant un ligand supplémentaire sur le site axiale vacant. Quelques-unes des petites variations qui ont été observées dans le spectre électronique de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ dans différents solvants sont probablement provoquées par une molécule de solvant liée faiblement sur la sixième position de coordination. On a montré que les solvants bons donneurs introduisent parfois un atome en position *cis* par rapport à l'oxygène du vanadyle.

II.4.d. Complexes de coordinence six:

La majorité des composés de coordination que l'on rencontre sont hexacoordinés, la structure adoptée étant celle d'un octaèdre régulier ou légèrement déformé (Figure 12). Il est important de remarquer que l'on trouve la géométrie octaédrique aussi bien dans les complexes de métaux de transition que dans ceux des éléments des groupes principaux (bien que moins fréquemment pour les derniers lanthanides et actinides). $[\text{Al}(\text{acac})_3]$, $[\text{InCl}_6]^{3-}$ et $[\text{PCl}_6]^{3-}$ sont des exemples de complexes octaédriques des éléments des groupes principaux. Dans l'octaèdre, les ligands se situent au centre des faces d'un cube, le métal se trouve au centre de ce cube. La géométrie octaédrique est caractéristique pour les composés hexaammine, hexaaqua, hexahalogeno ou hexacyano métallate.

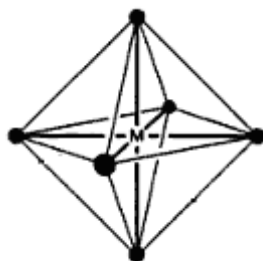


Figure 12. Géométrie octaédrique de coordinence six

Une autre forme, mais rare, de coordinence six est la configuration trigonale prismatique que l'on trouve dans quelques complexes possédant des ligands soufrés, comme $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$ (Figure 13). l'exemple le plus notable de cette forme de coordination six est le composé $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$; alors que tous les complexes $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{n+}$ sont octaédriques, il semble que l'hexaméthyltungstène ait une configuration trigonale prismatique pour des raisons électroniques. Cela n'est pas encore compris, bien que la discussion ci-dessous sur la liaison dans les molécules ayant une octacoordination cubique suggère une explication. On trouve également cette forme d'hexacoordination autour des atomes métalliques dans MoS_2 et WS_2 (les cristaux de ces composés contiennent des réseaux en couches et non des molécules séparées).

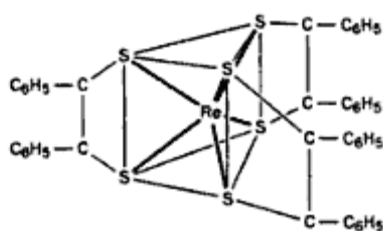


Figure 12. Géométrie prismatique trigonale
de coordination six

On obtient une autre géométrie hexacoordinée en plaçant six ligands aux sommets d'un hexagone régulier dont le métal occupe le centre. On n'a trouvé cette disposition que lorsque la géométrie est par la structure du ligand, comme pour K^+ au centre du ligand 2-dibenzo-18-couronne-6 dans la figure 13.

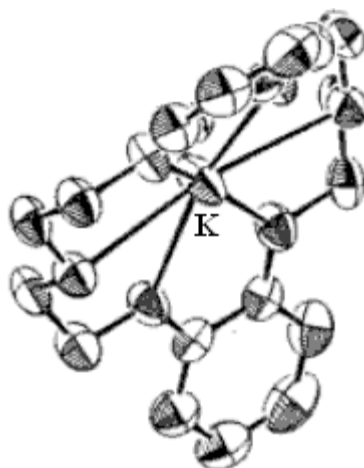


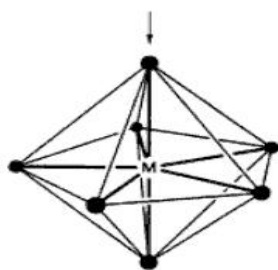
Figure 13. Le ligand 2-dibenzo-18-couronne-6

II.4.e. Complexes de coordination sept :

Trois structures principales sont adoptées par les complexes de coordination sept. Comme c'est souvent le cas avec les coordinences élevées, il y a peu de différence d'énergie entre elles. Dans le sel $Na_3[ZrF_7]$. L'anion a la structure d'une bipyramide pentagonale (Figure 14-a), mais dans $\{NH_4\}_3[ZrF_7]$, il a la structure indiquée sur la figure (14-b), dans laquelle un septième ligand occupe une face rectangulaire de ce qui serait approximativement un prisme trigonal pour un complexe hexacoordiné. La liaison hydrogène du sel d'ammonium contribue sans doute à la différence de géométrie, tout comme dans le cas de l'anion

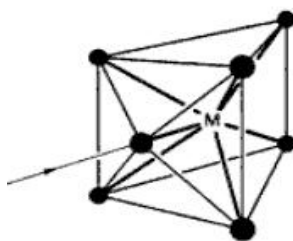
$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ discuté plus haut. L'anion $[\text{NbOF}_6]^{3-}$, qui est isoélectronique de $[\text{ZrF}_7]^{3-}$, adopte le troisième mode de coordination sept, indiqué sur la figure (14-c). Il est dérivé d'un arrangement hexacoordiné approximativement octaédrique où un ligand supplémentaire occupe une face.

On utilise quelquefois la nomenclature suivante pour distinguer ces trois formes de coordination sept: en descendant le long des axes indiqués par des flèches dans les figures {14(a-b-c)} (ce sont les axes de plus haute symétrie), on compte le nombre de ligands se trouvant dans les plans perpendiculaires à ces axes. Dans cette nomenclature, les géométries sont appelées modes d'heptacoordination 1:5:1(Figure 14-a), 1:4:2 (Figure 14-b), 1:3:3(Figure 14-c).



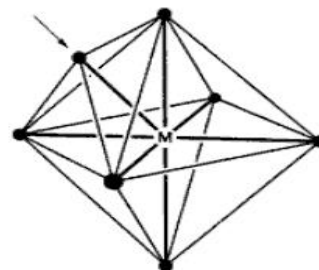
(a)

Le mode bipyramide
pentagonale (1:5:1)



(b)

Le mode trigonale prismatique
avec une face centrée (1:4:2)



(c)

Le mode bipyramide
pentagonale avec une face
centrée (1:3:3)

Figure 14. Complexes de coordination sept

II.4.f. Complexes de coordination huit:

Il existe deux configurations habituelles de huit ligands autour d'un atome central, l'antiprisme à base carré et le dodécaèdre. Imaginons huit ligands disposés aux coins d'une boîte à base carrée (pas nécessairement cubique). Si les ligands du haut de la boîte sont tournés de 45° par rapport à l'axe de rotation 4, il en résulte un antiprisme carré (Figure 15).

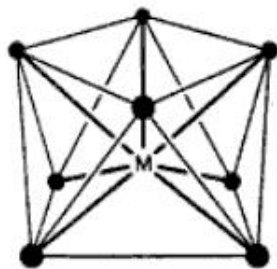


Figure 15. Le mode antiprisme carré de coordinence huit

La coordination dodécaédrique est plus difficile à décrire. Considérons deux parties d'un carton que l'on coupe et que l'on marque comme représenté sur la figure (16-a). Si on les positionne comme l'indique la figure (16-b), les huit points se trouvent aux coins d'un dodécaèdre (Figure 16-c) [les huit ligands sont disposés sur les huit sommets du dodécaèdre qui possède douze faces].

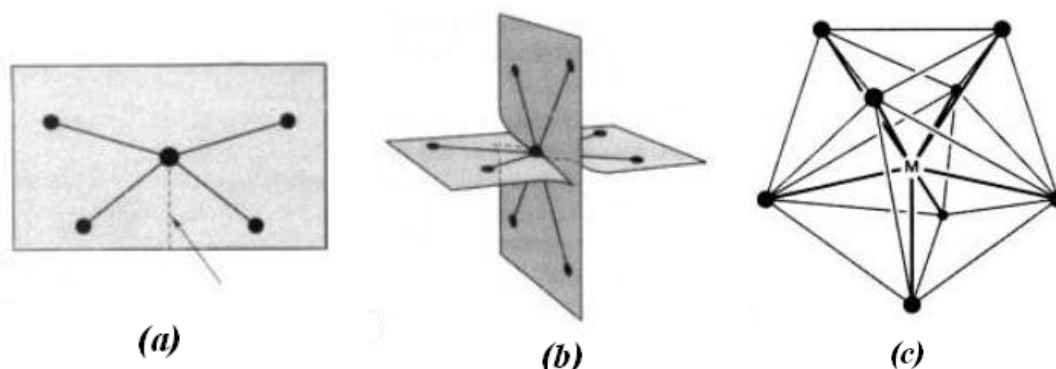


Figure 16. Le mode dodécaédrique de coordinence huit

Il existe peu de différence d'énergie entre ces deux structures et, alors que $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$ et un antiprisme carré, $[\text{Zr}(\text{ox})_4]^{4-}$, contenant l'anion oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, est un dodécaèdre. De même, l'anion $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ peut avoir l'une ou l'autre de ces configuration dans le cristal, la forme adoptée variant suivant le cation. Les anions $[\text{TaF}_8]^{3-}$ et $[\text{ReF}_8]^{2-}$ sont d'autres exemples d'antiprisme carré. Typiquement, les ligands bidentates où la distance entre les deux atomes coordinants est relativement petite, c'est-à-dire avec une petite pince, forment des complexes dodécaédriques. On peut donner l'exemple des composés $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, dans lequel deux oxygènes de chaque nitrate se coordinent pour donner des cycles à quatre atomes, et

$[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$, dans lequel les deux atomes des anions peroxyde O_2^{2-} se coordinent pour donner des cycles à trois atomes.

Le dodécaèdre et l'antiprisme carré peuvent être vus comme des déformations d'une configuration cubique des ligands (Figure 17). Ils sont favorisés car une configuration cubique impliquerait des interactions stériques interligands plus importantes. Cependant, un argument similaire favorise l'octaèdre par rapport au prisme trigonal (pour la coordination six) et pourtant ce dernier a été observé. Cela suggère l'existence d'une configuration cubique pour la coordination huit. De fait, elle a été observée pour l'anion $[\text{PaF}_8]^{3-}$ dans Na_3PaF_8 ainsi que dans $[\text{UF}_8]^{3-}$ et $[\text{NpF}_8]^{3-}$.

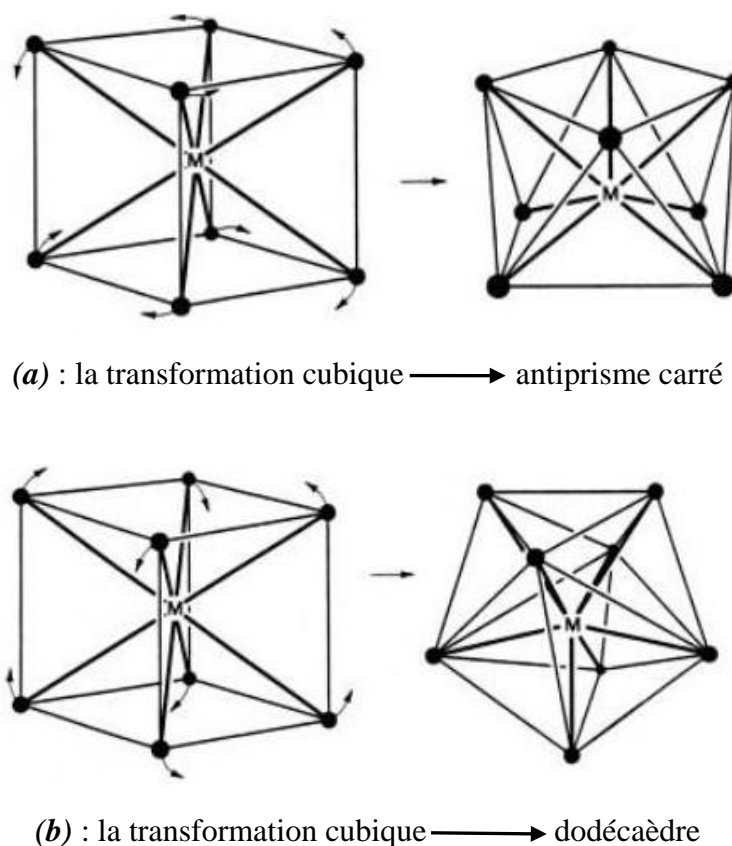


Figure 17. les transformations cubiques en antiprisme carré et dodécaèdre

Une autre forme de coordination huit, pratiquement limitée à la série des actinides, est la bipyramide hexagonale (Figure 18). La géométrie idéale n'a pas encore été observée. Quand les distances entre les paires adjacentes de six ligands équivalents sont égales, l'hexagone est plat, ces distances sont alternativement longues et courtes. Les deux ligands axiaux sont en général des atomes d'oxygène qui sont fortement liés au métal central, comme dans l'anion tris-acétato-uranyle $[\text{UO}_2(\text{acétate})_3]$; communément appelé uranylacétate. On trouve une

configuration plus proche à l'idéal dans certains complexes contenant des éthers-couronne. Par exemple, dans son complexe 18-couronne-6, l'ion K^+ est entouré par un hexagone quasi-régulier d'oxygènes. Des ligands supplémentaires peuvent se placer au-dessus ou en-dessous de cet hexagone pour donner une coordination huit.



Figure 18. Le mode idéal de coordination huit : la bipyramide hexagonale

II.4.g. Complexes de coordination neuf:

Il existe une géométrie très fréquente de neuf atomes autour d'un métal central, c'est la trigonal prismatique de six ligands (Figure 19), chacune des trois faces rectangulaires du prisme étant occupée par un ligand supplémentaire. Un exemple spectaculaire de coordination neuf est celui de l'anion $[ReH_9]^{2-}$. De nombreux sels hydratés de lanthanides (par exemple $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$) adoptent cette coordination. On la trouve également dans les réseaux cristallins des sels tels que $PbCl_2$ et UCl_4 .

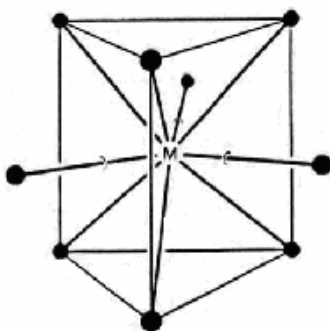


Figure 19: Le mode trigonal prismatique à trois faces centrées de coordination neuf

II.4.h. Complexes de coordinence plus grande:

Bien que des exemples existent, les coordinences dix et plus sont relativement rares. De plus, il semble que le concept de géométrie de coordination devienne alors moins applicable. En effet, alors que des géométries idéales peuvent être identifiées, la plupart des structures réelles présentent des déformations et il peut alors être quelque peu arbitraire d'affirmer que telle structure réelle dérive de telle structure idéale. On donne quelques exemples de structures idéales :

Coordinence 10: Le mode antiprisme carré coiffé (Figure 20-a), les deux ligands coiffant sont ceux du haut et du bas du dessin. À ce jour, on ne connaît aucun complexe contenant dix ligands monodentates.

Coordinence 11: La coordinence onze est très rares. Un des modes de coordination possible est le prisme trigonale à toutes faces coiffées (Figure 20-b). Il diffère du prisme trigonal à trois faces centrées par ajout de ligands en haut et en bas.

Coordinence 12: Il existe sept modes de coordinence douze, toutes de symétrie élevées (bien qu'on ne connaisse aucun complexe contenant les douze ligands monodentates nécessaires pour donner ces symétries). La structure indiquée ici est le cuboctaèdre (Figure 20-c). Il est plus connu sous le nom d'empilement cubique compact dans les métaux. On peut considérer que ce mode est dérivé du mode octaédrique de coordinence six. La face triangulaire équilatérale que l'on voit clairement dans le cuboctaèdre vient d'une face de l'octaèdre parent, mais elle est plus petite. Cela est dû au fait que la face carrée est obtenue en coupant l'octaèdre solide perpendiculairement à chaque axe d'ordre quatre pour donner le cuboctaèdre. Cela a pour effet d'enlever les coins des faces de l'octaèdre, de telle manière que les coins des faces triangulaires du cuboctaèdre soient au milieu des faces de l'octaèdre parent.

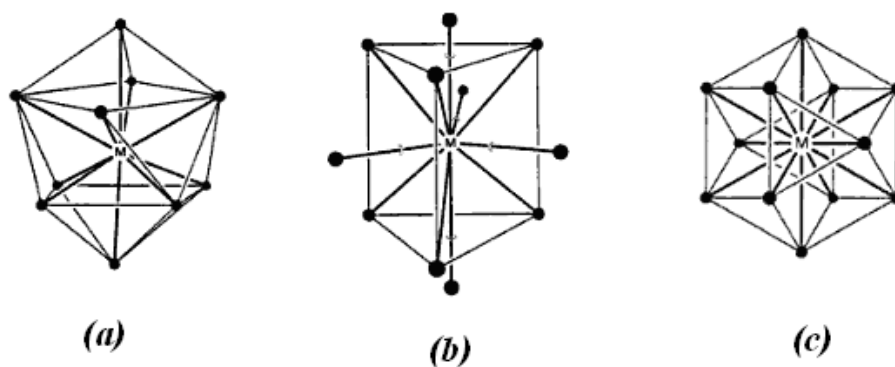


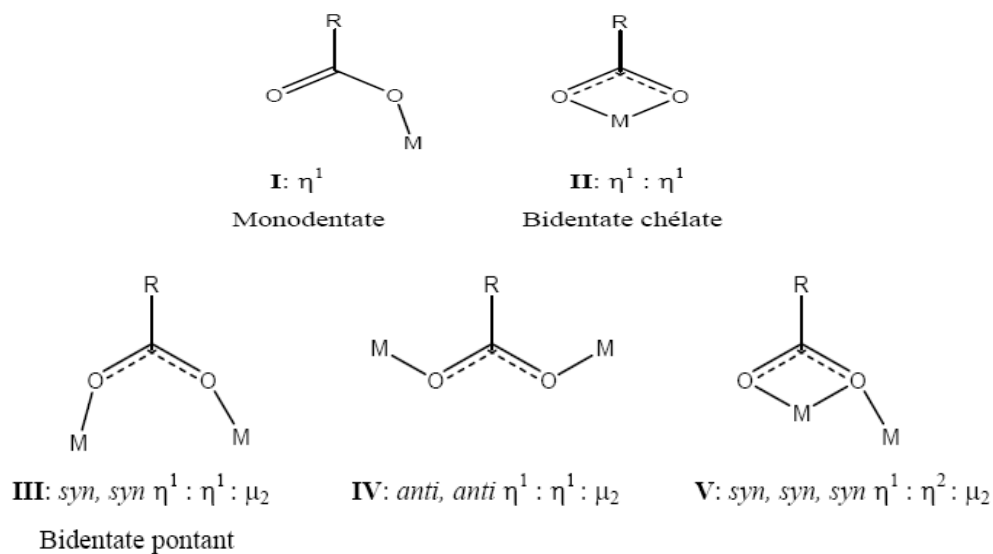
Figure 20. Complexes de coordinence plus grande

- a- Le mode antiprisme carré coiffé
- b- Le mode prisme trigonale à toutes faces coiffées
- c- Le mode cuboctaèdre

III. Choix des ligands :

III.1.L'acide cystéique (L'acide (R)-2-amino-3-sulfopropanoïque):

L'acide cystéique, est un ligand chiral simple et intéressant pour la conception de systèmes magnétiques chiraux. Il a été choisit pour la présence des trois fonctionnalités : la fonction carboxylate COOH, la fonction amine NH₂ et la fonction sulfonâtes. Notant qu'un grand travail a été réalisé on utilisant les ligand carboxylates à cause de leurs modes de coordination très variés (Figure 14).^[13,21]



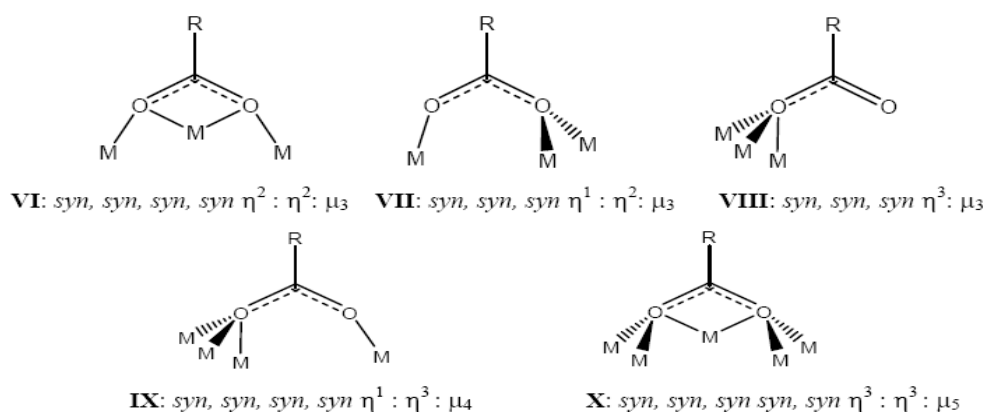


Figure 14. Les différents modes de coordination des carboxylates.

La recherche bibliographique montre que peu de complexes ont été synthétisés à partir de ce ligand, jusqu'à aujourd'hui (six complexes seulement sont connus), les deux premiers sont à base d'argent $[\text{Ag}(\text{cyst})]_n$, $[\text{Ag}(\text{cyst})(\text{H}_2\text{O})]_n$ par P. J. Rilley *et al.* en 2002^[10], les deux autres par H-Y. Li *et al.* en 2008^[11] un à base de cuivre et l'autre à base de cadmium $[\text{Cu}(\text{cyst})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $[\text{Cd}(\text{cyst})(\text{H}_2\text{O})]_n$, et très récemment deux autres complexes isomères à base d'acide cystéique et d'un co-ligand (bpy) ont été mis en évidence par les mêmes auteurs^[12] : $\{[\text{Co}_2(\text{cyst})_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2].3\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Co}_2(\text{cyst})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{bpy}).\text{H}_2\text{O}\}_n$.

III.2. L'azoture de Sodium (L'azide N_3^-) :

Un travail majeur a été réalisé en utilisant le ligand pontant d'azide à cause de ces modes de coordination très variés (ligand versatile (Figure 15))^[14,15]. Les modes de coordination les plus fréquents sont : **End-On(1,1)** et **End-to-End(1,3)**. Du point de vue magnétique :

➤ Les ponts d'azide avec une conformation **End-On(1,1)** peuvent médier des interactions soit ferromagnétiques soit antiferromagnétiques, cela dépend de l'angle de liaison M-N-M.^[13]

➤ Cependant, le mode **End-to-End(1,3)** favorise en générale des couplages antiferromagnétiques, à part quelques exceptions où Chaudhuri *et al.* ont montré la possibilité d'avoir des interactions ferromagnétiques *via* les ponts azides **End-to-End**.^[13, 16, 17]

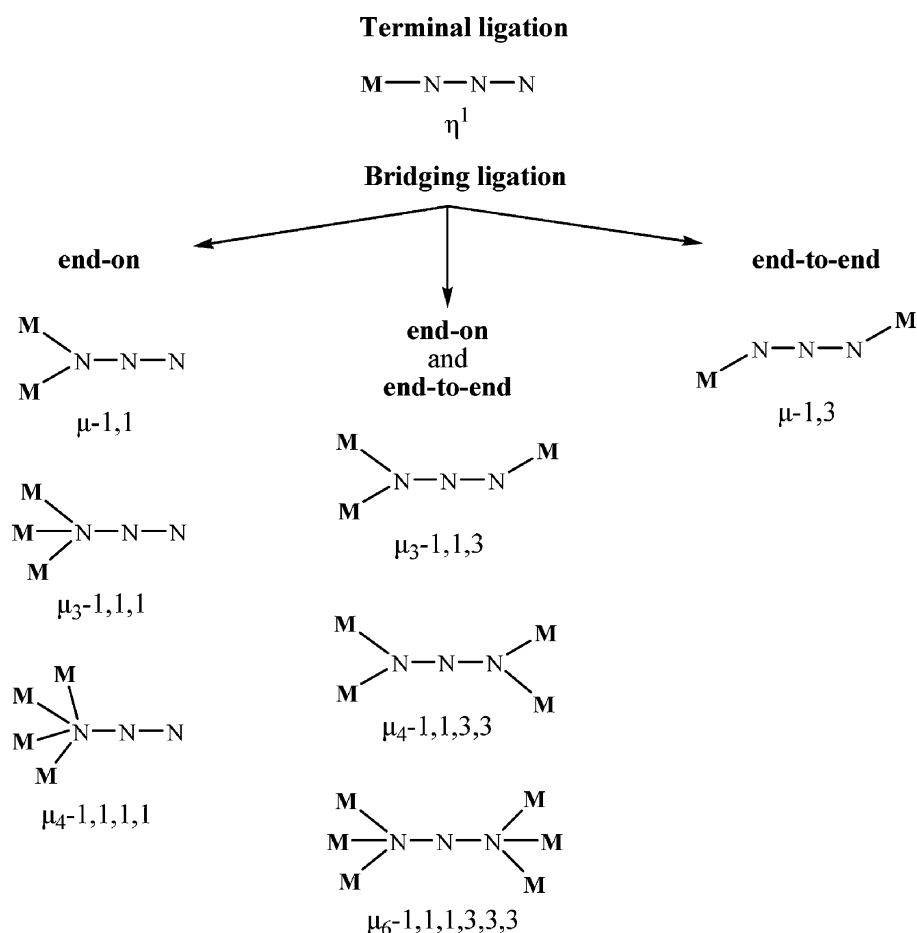


Figure15. Les différents modes de coordination de l'azide.

III.3. Le 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine:

Ce ligand a été beaucoup étudié, due à son aspect structurale^[18] et à ces propriétés magneto-chimique^[19] et aussi pour l'utilisation des complexes de métaux de transition à base de polypyridine comme des photo sensibilisateur et espèce de relais électronique dans les systèmes photochimique dirigé vers la conversion et le stockage d'énergie solaire.^[20]

Les ligands polypyridine sont souvent utilisés puisque l'azote de la pyridine aide parfois les réseaux polymériques à être soluble dans les solvants organiques qui est aussi important pour obtenir des monocristaux.^[13]

IV. Références:

- [1] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, (Wiley Interscience), (2001).
- [2] E. Charney, *the Molecular Basis of Optical Activity, Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism*, (Wiley), New-York, (1979).
- [3] A. Beghidja, *Thèse de doctorat*, Université Louis Pasteur, Strasbourg, (2005).
- [4] J.-L. Pierre, *Principes de stéréochimie organique statique*, A. Colin, (1971).
- [5] H. Kagan, *La stéréochimie organique*, PUF, (1975).
- [6] Alexander von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley, New York, (1996).
- [7] D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Chimie Inorganique*, 3^{ème} édition. (DeBoeck Université), (1999).
- [8] S. F. A. Kettle, *Physico-chimie inorganique, une approche basée sur la chimie de coordination*, traduction française, De Boeck Université, Paris, (1999).
- [9] M. Bernard, *Cours de chimie minérale*, 2^e Edition, Dundo, Paris, (1994).
- [10] P.J.Rilley, J.L.Reid & al, *Can. J. Chem*, 80, 1584, (2002).
- [11] H-Y.Li, F-P.Huang & al, *Inorg. Chim. Acta*, 362,1867,(2008).
- [12] F-P.Huang, H-Y.Li & al, *Am. Chem. Soc*, 3191, (2009).
- [13] K.C.Mondal, O.Sengupta & al, *R. Soc. Chem*, 767, (2008).
- [14] F.Meyer, S.Demeshko & al, *Chem. Eur. J*, 11,1518, (2005).
- [15] Z.He, Z-M.Wang & al, *Inorg. Chem.*, 45, 6694, (2006).
- [16] T.K.Maji, P.S.Mukherjee & al, *Chem. Commun.*, 1012, (2001).
- [17] P.S.Mukherjee, S.Delai & al, *Chem. Commun*, 1444, (2001).
- [18] S.K.Padhi, D.Saha & al, *Polyhedron*, 27, 1714, (2008).
- [19] X.Huang, Y.Xia & al, *Inorg. Chem. Commu.*, 11, 450, (2008).
- [20] V.Amani, N.Safari & al, *Polyhedron*, 26, 4257, (2007).
- [21] A. Demessence, *Thèse de doctorat*, Université Louis Pasteur, Strasbourg, (2006).

Chapitre II :

Synthèse étude structurale du

$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cyst})(\text{dmbpy})(\text{H}_2\text{O})$

I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse et la caractérisation structurale ainsi que l'analyse thermogravimétrique et la spectroscopie IR d'un nouveau complexe mononucléaire à base de cuivre(II).

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. Ce fait d'ailleurs expliquant probablement qu'il fut le premier métal utilisé par les hommes. Il a été trouvé dans plusieurs sites, et notamment à Chypre, ce qui lui a donné son nom : *Aes Cyprium* (métal de l'île de Chypre) simplifié par la suite en *Cuprum*. Il est difficile de situer exactement le moment de l'apparition des premiers objets en cuivre et la division classique en âge de Pierre, de Bronze et de Fer n'est pas nettement délimitée.^[1]

Le cuivre ($Z=29$) est un élément de transition appartenant au même groupe du tableau périodique que l'or et l'argent, ces composés sont caractérisés par des niveaux électroniques 3d incomplets; c'est un métal rougeâtre de densité 8.96. Il est malléable, très ductile, et c'est le meilleur conducteur de la chaleur et de l'électricité après l'argent (Figure 1).^[1]



Figure1 : Le cuivre métallique

En solution, le cuivre se retrouve généralement à deux degrés d'oxydation : +1 et +2. La chimie de coordination du cuivre(I) est directement liée à sa configuration électronique d^{10} produisant une répartition symétrique de la charge électronique. Cette situation favorise une disposition tétraédrique autour du centre métallique de sorte à localiser les ligands le plus loin les uns des autres et ainsi minimiser la répulsion électrostatique. Des dérivés cuivreux di- et

tri-valents possédant une géométrie de coordination linéaire et plan trigonal, respectivement, sont aussi connus. Si le cuivre(I) préfère très largement être entouré par quatre ligands adoptant une géométrie tétraédrique. Le cuivre(II) adopte typiquement une géométrie de coordination plan carrée, parfois trigonal plan ou plan carrée avec deux ligands axiaux faiblement liés (octaédrique). La stabilité relative des complexes de cuivre (I) et de cuivre (II) en solution dépend très fortement des ligands présents et peut varier considérablement suivant le solvant.^[2]

II. Synthèse :

Le complexe a été synthétisé par voie douce, en solubilisant le $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1 mmole, 0.24160 g) avec la 4,4'-diméthyle-2,2' bipyridine (1 mmole, 0.186 g) dans le méthanol et l'ajout d'une solution d'acide L-cystéique " (S)-2-amino-3-sulfopropanoic acid "(1 mmole, 0.18717g) en présence de NaN_3 (3 mmole, 0.195 g) dans le méthanol en maintenant le tout sous agitation à température ambiante. La couleur de la solution vire du vert foncé au bleu foncé après quelques minutes d'agitation. Le produit a été filtré pour éliminer le précipité bleu obtenu. L'obtention de ce complexe sous forme de monocristaux de couleur bleu nous a permis de le caractériser par diffraction des rayons X sur monocristal.

III. Analyse par spectroscopie Infrarouge:

Le spectre infrarouge du complexe a été enregistré sur des pastilles contenant le produit broyé dispersé dans une matrice de KBr (1% en masse de composé environ) à température ambiante. Les absorptions caractéristiques du complexe sont présentées sur la figure2.

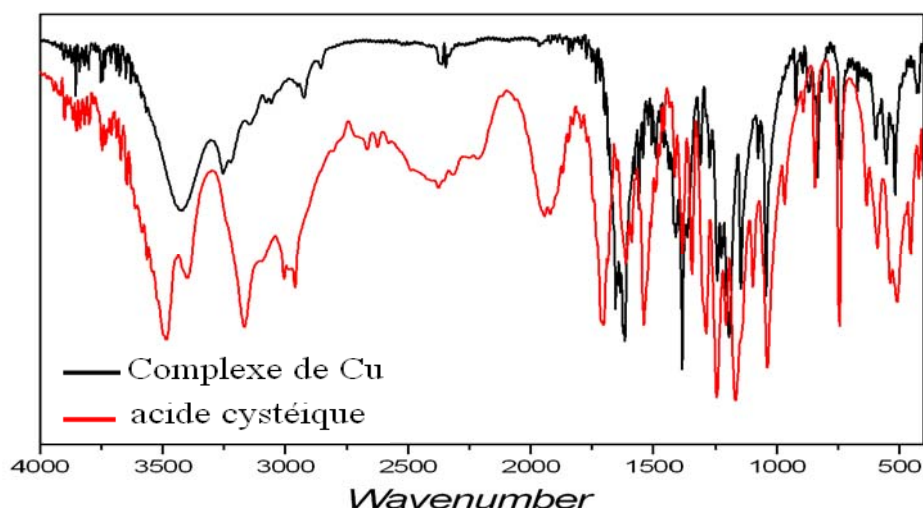


Figure 2. Spectre IR du $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cyst})(\text{dmbpy})(\text{H}_2\text{O})$

Le spectre infrarouge montre les bandes caractéristiques de l'acide cystéique, où la région $1700 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ est riche en informations structurales. Les bandes d'absorption associées aux vibrations d'élongation symétriques $\nu_s(\text{COO})$ et antisymétriques $\nu_{as}(\text{COO})$ de la fonction carboxylate du ligand sont observées. Leurs éclatement $\Delta\nu$ permet de déterminer d'après la littérature le mode de coordination des groupes carboxylates au métal.^[3] La différence entre les fréquences de vibrations des modes symétrique et antisymétrique du groupement carboxylate, $\Delta\nu = 164 \text{ cm}^{-1}$, est beaucoup plus petite que celle observée pour l'acide ($\Delta\nu_i \approx 232 \text{ cm}^{-1}$). Cette valeur de $\Delta\nu$ est en accord avec le mode de coordination unidentate des carboxylates (tableau 1).^[3]

Tableau 1. Quelques bandes caractéristiques de l'acide cystéique et du complexe.

	$\nu_{as}(\text{COO}) (\text{cm}^{-1})$	$\nu_s(\text{COO}) (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$	Mode de coordination
Acide cystéique	1702	1538	164	-
$\text{CuC}_{15}\text{O}_6\text{N}_3\text{H}_{20}\text{S}$	1616	1384	232	Unidentate

La présence d'une large bande dans l'intervalle $3223 - 3254 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux groupements OH de l'acide cystéique lié au métal. Une bande vers 3420 cm^{-1} correspond à la molécule H_2O de coordination. Les bandes d'absorptions du 4,4'-dmbpy apparaissent vers : $1041.6, 1550, 1690, 1410, 918.1$ et 833.1 cm^{-1} , ainsi que dans la région : $2923, 3145 \text{ cm}^{-1}$. Nous constatons aussi trois autres bandes qui concernent les atomes liés au cuivre, la première vers

513 cm^{-1} qui correspond à la bande d'absorption Cu-N_{bipy}, la deuxième à 3743.8 cm^{-1} correspond à Cu-N_(cyst), la troisième à 426.3 cm^{-1} correspond à Cu-H₂O.

III. Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG-ATD):

III.1. L'intérêt de l'ATG-ATD :

Cette technique adaptée à l'étude des variations de masse, l'allure d'une courbe thermogravimétrique dépend largement de la cinétique de mesure (vitesse de chauffage ou de refroidissement). Les mesures s'effectuent à l'aide d'une thermo balance qui comporte trois parties fondamentales, la balance qui assure la pesée en contenu de l'échantillon, un four avec sa régulation de la température et le dispositif automatique d'enregistrement.

Cette analyse permet d'étudier les phénomènes chimique, physique ou physico-chimique, qui se traduisent sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée par une variation de masse. Dans le cas d'une réaction de décomposition d'un solide, la masse initiale sera diminuée progressivement à partir d'une température T_i , désignant le début de la réaction, jusqu'à une masse constante à T_f désignant la fin de la réaction.

III.2. La mesure ATG-ATD :

L'analyse thermogravimétrique de ce complexe a été effectuée avec une thermo balance du type SETARAM TGA 92 à l'Institut de Physique et Chimie de Strasbourg sous air, entre la température ambiante et 600°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/ min.

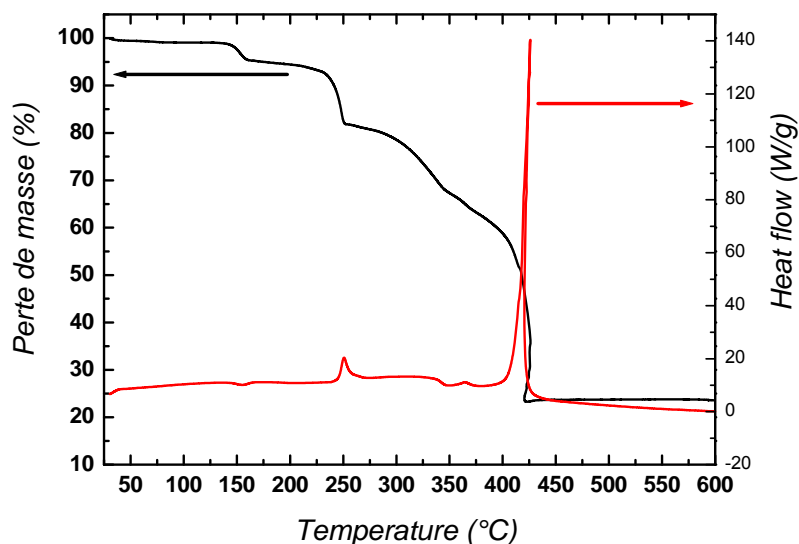


Figure 3. Courbe ATG/ATD du $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cyst})(\text{dmbpy})(\text{H}_2\text{O})$

Une première perte de 5 % de la masse initiale est constatée vers 150°C, correspondant à la molécule d'eau de coordination (H_2O). Une deuxième perte de 13,78 % est constatée vers 250°C correspond aux deux groupements (COO^-) et (NH_2). Une troisième perte de 58 % débute vers 430°C et qui correspond à la dmbpy ($\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_{12}$) et le ($\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_3^-$) jusqu'à la décomposition totale. Cette décomposition nous amène à l'oxyde de cuivre (CuO).

IV. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

Les cristaux du composé ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD ($\text{Mo K}\alpha_1$ $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle Denzo^[4]. Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées collectées sur 10 images (pas de 1,0 ° en rotation Phi) exposées 20 secondes chacune. La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes (SHELXS97), puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du logiciel SHELXL97^[5]. L'absorption n'a pas été corrigée.

Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec SHELXL97.

Tableau 2 : Données Cristallographiques du composé Cu^{II}(Cyst)(dmbpy)(H₂O)

Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₁₅ H ₁₉ CuN ₃ O ₆ S
Masse moléculaire	432.95 g/mole
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace (N°)	P2 ₁ (4)
Paramètres de maille	a = 5.708(5) Å b = 17.157(5) Å c = 8.987(2) Å β = 91.724(5) °
Volume	2412.6(16) Å ³
Z	2
d _c	1.635 g.cm ⁻¹
Coefficient d'absorption	1.398
F(000)	446.0
Condition d'enregistrement	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Réflexions mesurées	11136
Réflexions indépendantes	4406
réflexions I>2σ(I) ; R _{int}	3595 ; 0.068
θ _{min} - θ _{max}	2.27 – 30.07°
h ; k ; l	-7/8 ; -24/22 ; -12/12
Affinement	
R ₁ (all data) ; wR ₂ (all data)	0.0544 ; 0.089
R ₁ (obs data)	0.0378
wR ₂ (obs)	0.0977
S (GooF)	1.026
Facteur de Flack	0.002(12)
Réflexions	4406
Paramètres	247
Min, max. resd. dens. [e/Å ³]	0.41, - 0.43

Les Positions atomiques sont reportés dans le tableau 3.

Tableau 3: Positions atomiques du $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cyst})(\text{dmbpy})(\text{H}_2\text{O})$:

<i>Atome</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Cu1	0.95726(5)	0.61219(2)	0.85014(4)
S1	1.31337(14)	0.36406(5)	0.83298(10)
C1	1.26894(57)	0.52916(20)	1.02776(38)
C2	1.06373(53)	0.47210(19)	1.00097(38)
C3	1.13111(54)	0.38645(18)	0.98458(36)
C4	1.23438(56)	0.75931(20)	0.83311(36)
C5	1.29226(61)	0.82953(23)	0.77258(41)
C6	1.16507(62)	0.85941(23)	0.65334(38)
C7	0.97344(62)	0.81599(22)	0.60101(38)
C8	0.92083(54)	0.74640(19)	0.66628(34)
C9	0.72306(52)	0.69560(19)	0.61571(35)
C10	0.56862(56)	0.71443(22)	0.50028(39)
C11	0.38898(58)	0.66289(23)	0.45748(39)
C12	0.37275(56)	0.59491(21)	0.53716(42)
C13	0.53268(55)	0.57839(23)	0.65251(39)
C14	1.22943(96)	0.93501(30)	0.58203(53)
C15	0.22180(69)	0.68243(31)	0.32962(45)
N1	0.91291(48)	0.49913(18)	0.87473(39)
N2	1.05145(42)	0.71747(15)	0.78107(29)
N3	0.70666(43)	0.62767(16)	0.69190(30)
O1	1.25223(38)	0.59322(13)	0.95907(28)
O2	1.43195(50)	0.51124(18)	1.11303(35)

O3	1.21801(69)	0.40530(23)	0.70537(34)
O4	1.54487(55)	0.38963(25)	0.87072(39)
O5	1.29761(74)	0.28170(17)	0.81438(46)
O1W	0.76237(53)	0.63806(22)	1.05595(38)

V. Description de la structure:

Le composé a été obtenu sous forme de plaquettes bleues, il cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace chirale $P2_1$ avec les paramètres de maille suivants : $a=5.7079(2)$ Å, $b=17.1575(6)$ Å, $c=8.9866(3)$ Å, $\beta=91.724(2)$.

L'unité asymétrique est constituée d'un atome de cuivre(II) coordonné à une molécule de dmbpy via les deux atomes d'azote N2 et N3 et une molécule de l'acide cystéique via l'atome d'azote N1 et l'atome d'oxygène O. La sphère de coordination est complétée par un atome d'oxygène O1w appartenant à la molécule d'eau de coordination en position apicale comme (Figure 4).

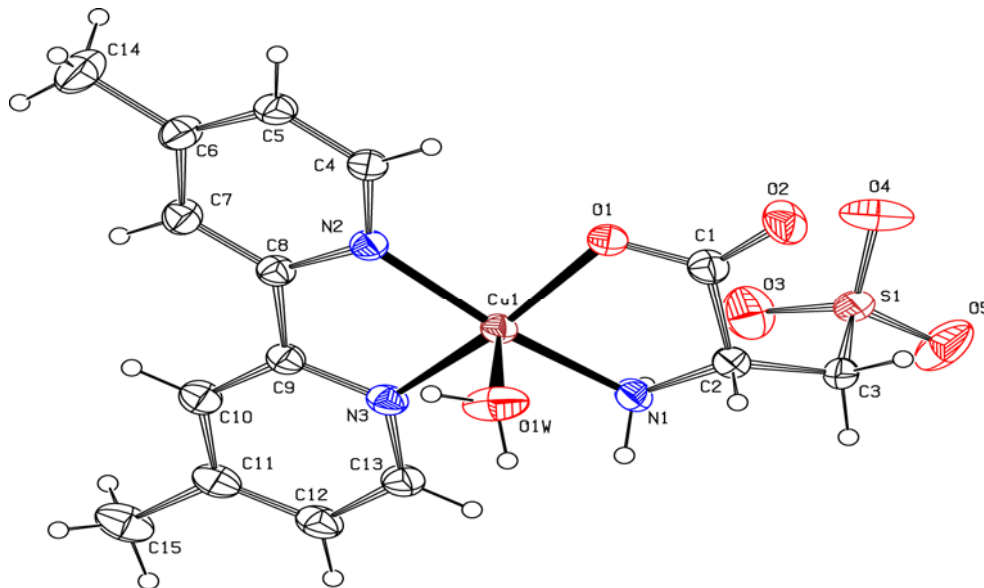


Figure 4. Représentation Ortep du $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cyst})(\text{dmbpy})(\text{H}_2\text{O})$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique.

Le groupe d'espace $P2_1$ admet un axe hélicoïdal 2_1 à $(0,1,0)$; $(0,0,1/2)$; $(1/2,0,0)$; $(1/2,0,1/2)$ (Figure 5).

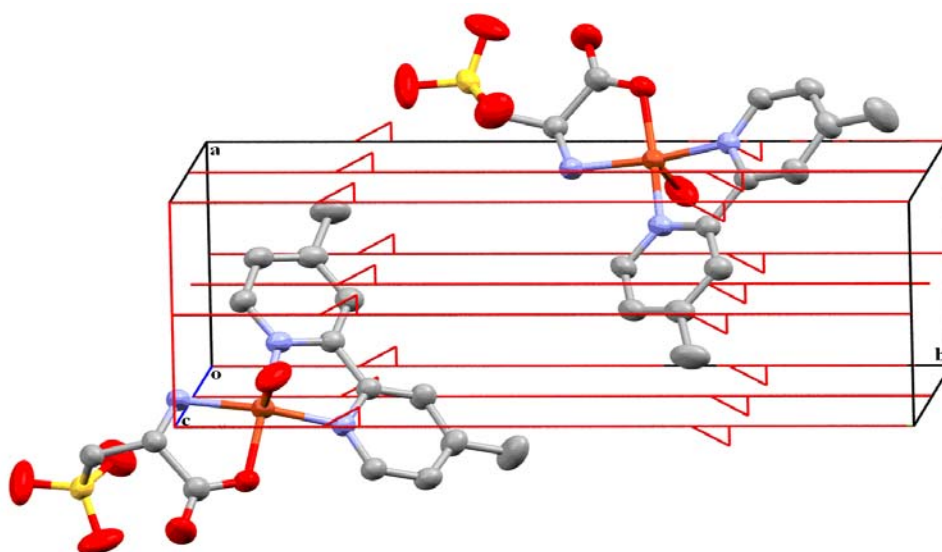


Figure 5. L'élément de symétrie du $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cyst})(\text{dmbpy})(\text{H}_2\text{O})$. [L'axe en rouge est un axe hélicoïdal 2_1]. Les atomes d'hydrogène sont volontairement omis par souci de clarté.

L'ion cuivre(II) occupe une position générale et adopte une géométrie pyramidale à base carré, les distances Cu-N varient entre 1.96 Å et 2.006 Å, elles sont en accord avec celles observées en littérature.^[6] On constate que le site pyramidal est légèrement déformé avec des angles de liaison $[\text{N1-Cu1-N2}=165.06(13)^\circ, \text{N3-Cu1-O1}=164.95(11)^\circ]$ au lieu de 180° (Figure 6).

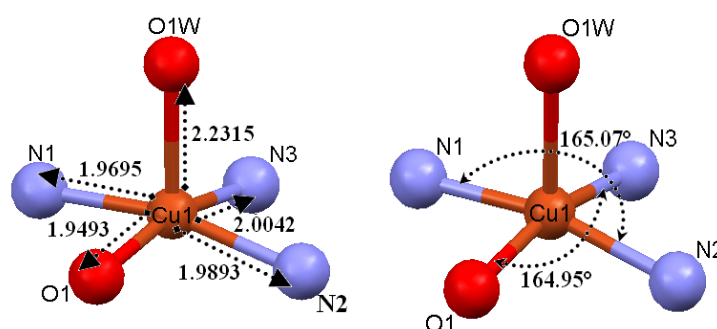


Figure 6. Sphère de coordination

La base de la pyramide est formée par les atomes N1, N2, N3, O1 (plan1), où l'atome central est dévié par $0.255(3) \text{ \AA}^\circ$ par rapport à ce plan (Figure 7).

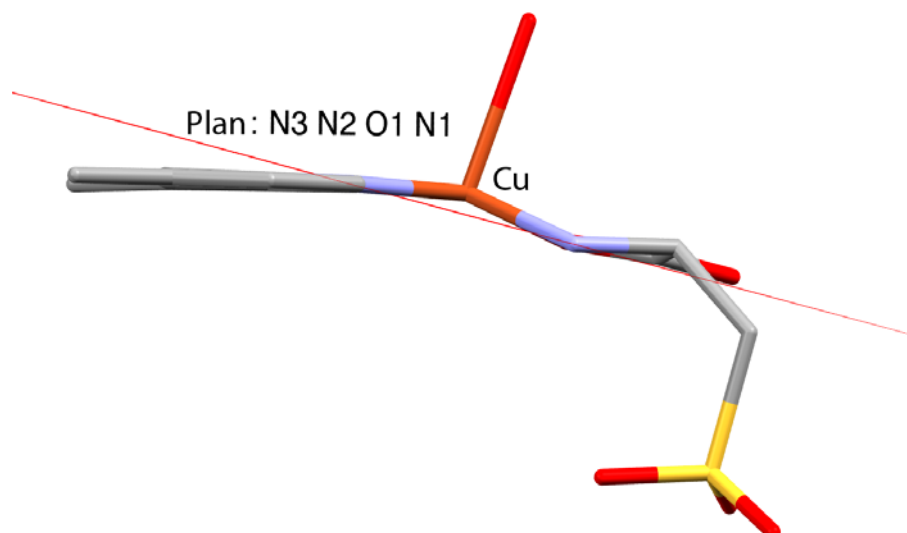


Figure 7. Représentation du plan

Les principaux distances et angles sont reportés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le composé
 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cyst})(\text{dmbpy})(\text{H}_2\text{O})$

<i>Atomes</i>	<i>Distances (Å)</i>	<i>Atomes</i>	<i>Angles(°)</i>
Cu1-N1	1.9695(32)	C2-N1-Cu1	108.74(2)
Cu1-N2	1.9893(26)	C4-N2-Cu1	126.4(2)
Cu1-N3	2.0042(28)	C9-N3-Cu1	114.42(2)
Cu1-O1	1.9493(26)	C13-N3-Cu1	127.6(2)
Cu1- O1W	2.2315(35)	C1-O1-Cu1	116.25(2)
C1-O1	1.2628(41)	C8-N2-Cu1	115.11(2)
C1-O2	1.2266(45)	N1-Cu1-N2	165.06(13)
C2-N1	1.4780(46)	N1-Cu1-N3	96.82(11)
C4-N2	1.3398(41)	N2-Cu1-N3	81.49(11)
C8-N2	1.3492(40)	N1-Cu1-O1W	91.94(14)
C9-N3	1.3564(42)	N1-Cu1-O1	83.75(11)
S1-C3	1.7808(34)	N2-Cu1-O1	94.06(10)
S1-O3	1.4403(35)	N2-Cu1-O1W	102.96(13)
S1-O4	1.4236(35)	N3-Cu1-O1	164.95(11)
S1-O5	1.4254(31)	N3-Cu1-O1W	101.47(13)
		O1-Cu1-O1W	93.53(13)

V.1 Les liaisons hydrogènes : [7, 8]

Les espèces chimiques sont constituées d'atomes et de molécules qui sont liés entre elles par plusieurs types de liaisons (covalente, ionique, polaire, liaisons hydrogène, de Van der Waals, hydrophobe etc...), d'intensités et de propriétés différentes. La liaison hydrogène est une interaction entre deux atomes électronégatifs nommés donneur D et accepteur A, elle est donc définie par ; la distance entre les deux atomes qui forment la liaison covalente D-H, la longueur de l'interaction H...A et l'angle D-H...A. Elle est formée quand l'électronégativité, définie par Pauling (Pauling, 1939)^[9], de D est relativement supérieure à celle de H. Ainsi, dans la liaison covalente D-H, l'électron de H est déplacé vers D. Ce qui rend l'atome d'hydrogène partiellement chargé. Dans ce cas, H se lie électrostatiquement à A, pour peu que A soit possède un doublet libre ou des électrons π polarisables. D'après la distance D-H, l'interaction H...A et l'angle D-H...A on distingue trois type de liaison hydrogène:

- a- Les liaisons fortes** où l'interaction H...A a un caractère majoritairement covalent.
- b- Les liaisons modérées** où l'interaction H...A a un caractère majoritairement électrostatique.
- c- Les liaisons faibles** où l'interaction H...A a un caractère électrostatique.

La valeur de la liaison hydrogène se situe dans un intervalle dont les limites supérieures et inférieures sont définies par les interactions de Van Der Waals et les liaisons covalentes. Une forte liaison hydrogène ressemble à une liaison covalente alors qu'une liaison hydrogène faible ressemble à une interaction type Van Der Waals. Le tableau ci-dessous représente la variation des trois variables caractéristiques de la liaison hydrogène:

Tableau5 : Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faible

	Liaisons fortes	Liaisons modérées	Liaisons faibles
L'interaction D-H...A	Majoritairement covalente	Majoritairement électrostatique	Electrostatique
Distances	D-H \approx H...A	D-H < H...A	D-H \ll H...A
H...A (Å)	~1.2-1.5	~ 1.5-2.2	2.2-3.2
D...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
D-H...A (°)	175-180	130-180	90-150

V.1. 1. Les liaisons hydrogène observées dans le complexe :

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

- ✓ Liaisons hydrogène de type intramoléculaire et intermoléculaire (générer à l'aide du programme PLATON^[10]).
- ✓ Interaction de type π - π stacking.

La liaison hydrogène intramoléculaire est observée dans cette structure entre l'atome d'azote N1 et l'oxygène O3 du même ligand *via* l'hydrogène H1B [N1...O3 = 2.844(5) Å; N1—H1B...O3 = 141°] et entre le carbone C4 de l'hétérocycle et l'oxygène O1 du ligand *via* l'hydrogène H4 [C4...O1 = 3.064(4) Å ; C4—H4...O1 = 112°] (Figure 8).

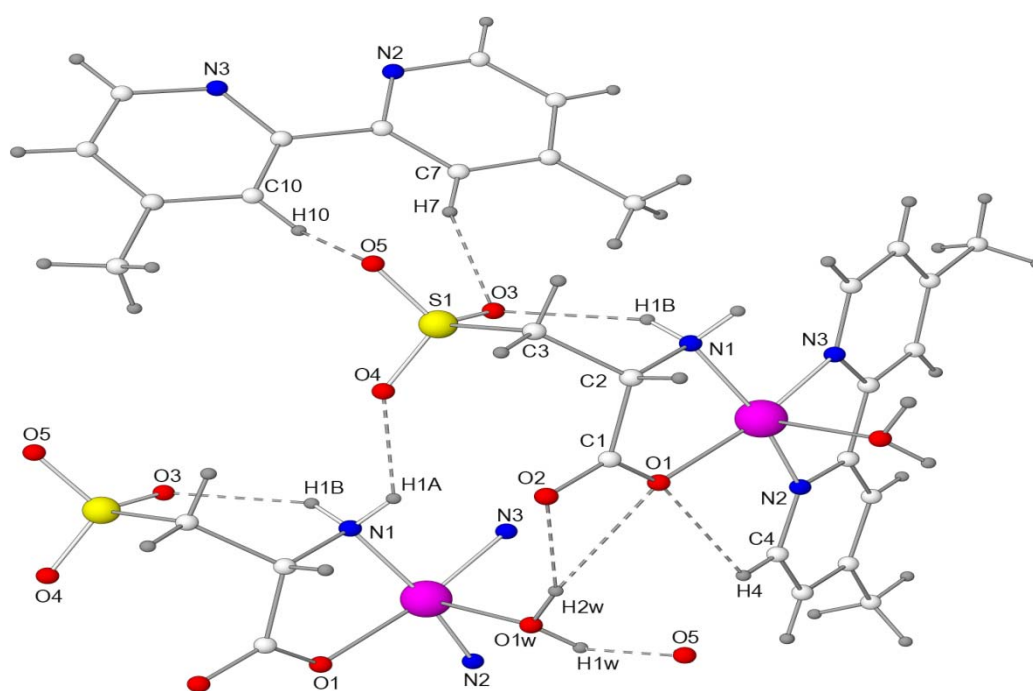


Figure 8. Liaisons hydrogène du composé $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cyst})(\text{dmbpy})(\text{H}_2\text{O})$

La structure du cristal peut être décrite comme un ensemble tridimensionnel de chaînes de complexes qui se développent en zigzag le long de l'axe (b) en formant des hélices le long de l'axe (c), liées entre elles par des liaisons hydrogène intermoléculaire moyenne du type O—H...O et N—H...O et faibles du type C—H...O. Au sein de la même chaîne la connexion entre les molécules est assurée par l'interaction entre le carbone C7 de la bipyridine et l'oxygène O3 du groupement sulfonates de la molécule adjacente (1+x,y,z) *via* l'hydrogène H7 [C7...O3=3.311(5) Å, C7—H7...O3 = 158°] , entre le carbone C10 de la bipyridine et l'oxygène O5 du groupement sulfonates de la molécule adjacente (1+x,y,z) *via*

l'hydrogène H10 [$C10\dots O5=3.166(6)\text{Å}$, $C10-H10\dots O5=127^\circ$], ainsi par l'interaction entre l'oxygène de la molécule d'eau O1w et l'oxygène O5 du ligand de la molécule adjacente ($1-x, 1/2+y, -z$) *via* l'hydrogène H1w [$O1w\dots O5=2.759(5)\text{Å}$; $O1w-H1w\dots O5=143(5)^\circ$].

Les chaînes sont interconnectés selon (a) par l'interaction entre l'atome d'azote N1 du ligand et l'oxygène O4 du groupement sulfonâtes de la molécule adjacente ($-x, 1/2+y, 1-z$) *via* l'hydrogène H1A [$N1\dots O4=2.816(5)\text{Å}$; $N1-H1A\dots O4=135(4)^\circ$], ainsi par l'interaction entre l'oxygène de la molécule d'eau O1w et les oxygènes O1 et O2 du groupement carboxylate du ligand de la molécule adjacente ($-x, 1/2+y, 1-z$) *via* l'atome d'hydrogène H2w [$O1w\dots O1=3.112(4)\text{Å}$, $O1w-H2w\dots O1=142(4)^\circ$], [$O1w\dots O2=2.93(5)\text{Å}$; $O1w-H2w\dots O2=150(3)^\circ$] (Figure 9).

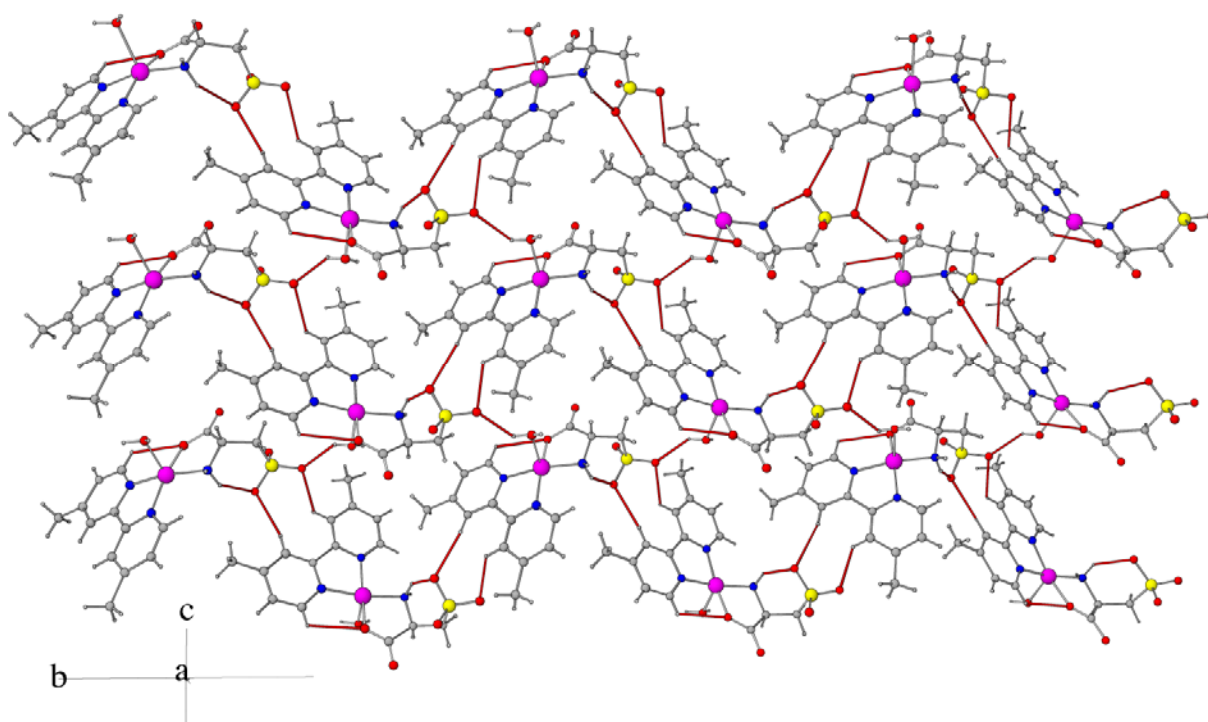


Figure 9. Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline *via* les liaisons hydrogène selon le plan (b,c), les liaisons hydrogène sont représentées en rouge.

Tableau 6. Les liaisons hydrogènes générées par PLATON

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
N1—H1A...O4 ⁽ⁱ⁾	0.90	2.11	2.816(5)	135
N1—H1B...O3	0.90	2.09	2.844(5)	141
O1w—H1w...O5 ⁽ⁱⁱ⁾	0.85(7)	2.03(3)	2.759(5)	143(5)
O1w—H2w...O1 ⁽ⁱ⁾	0.85(3)	2.40(3)	3.112(4)	142(4)
O1w—H2w...O2 ⁽ⁱ⁾	0.85(3)	2.17(3)	2.930(5)	150(3)
C4—H4...O1	0.93	2.59	3.064(4)	112
C7—H7...O3 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.93	2.43	3.311(5)	158
C10—H10...O5 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.93	2.52	3.166(6)	127

Code de symétrie :

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

L'interaction de type π - π stacking est observée entre l'hétérocycle de le dmbpy portant l'azote N2 et l'hétérocycle de le dmbpy portant l'azote N3 d'une molécule adjacente (Figure 10).

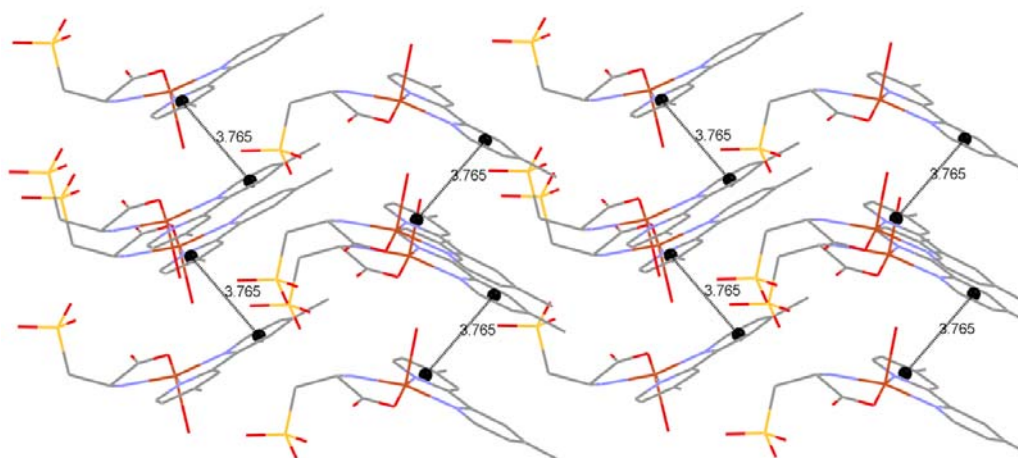


Figure 9. Interaction de type π - π stacking dans le complexe

VI. Conclusion :

À partir d'une réaction classique entre le nitrate de cuivre(II) et un ligand chiral ((S)-2-amino-3-sulfopropanoic acid) et deux co-ligands (dmbpy et l'azoture de sodium), nous avons obtenus un nouveau complexe chiral de formule $\text{Cu}(\text{cyst})(\text{dmbpy})(\text{H}_2\text{O})$.

La résolution structurale par diffraction des rayons X montre qu'il cristallise dans le groupe d'espace chirale $P2_1$ du système monoclinique, et que l'ion cuivre (II) a une géométrie pyramidal à base carré, légèrement déformé où la molécule d'eau est en position apicale.

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

- ✓ Liaisons hydrogène de type intramoléculaire et intermoléculaire.
- ✓ Interaction de type π - π stacking.

VII. Références:

- [1] M .Bernard, *Cours de chimie minérale*, 2^e Edition, Dundo, Paris, (1994).
- [2] O.Moudam, *thèse de doctorat*, Université de Toulouse Paul Sabatier, (2007).
- [3]. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Organic and Coordination Compounds*, 4th ed, New-York, (1986).
- [4] *Kappa CCD Operation Manual*, Nonius B.V., Delft, The Netherlands, (1997).
- [5].G.M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, (1997).
- [6] L.Gasque, R Morino-Espaza & al, *Acta Cryst*, C54, 1848, (1998).
- [7] A. Cherouana, *Thèse de doctorat*, Université Mentouri Constantine, (2004).
- [8] L. Bendjeddou, *Thèse de doctorat*, Université Mentouri Constantine, (2004).
- [9] Pauling, L. The nature of the chemical bond. Ithaca, N Y :Cornell University Press, (1939)
- [10] A. L. Spek, *J. Appl, Crystallogr.* 36, 7, (2003).

Chapitre III :
Synthèse, étude structurale du
 $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_2(\text{N}_3)(\text{Cl})$

I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse, l'étude de la structure par la diffraction des R.X sur monocristal, ainsi que les propriétés spectroscopiques (IR) d'un nouveau complexe mononucléaire avec la formule : $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_2(\text{N}_3)(\text{Cl})$.

Le manganèse ($Z=25$) fait partie de la première série des métaux de transition (groupe du fer) où la couche 3d est la plus externe, c'est un métal de couleur gris-blanc, dont les propriétés chimiques ressemblent à celle du fer, mais il est plus dur et beaucoup plus cassant. Il possède une densité située entre 7.27 et 7.44 (Figure 1).^[1]



Figure1 : Le manganèse métallique

Le manganèse fut isolé pour la première fois en 1774 par Scheele et Cahn,^[2] il apparaît en teneurs variables dans de nombreux minéraux indépendamment des conditions de genèse. Il se rencontre dans tous les types de milieux, mais se concentre principalement, du fait de sa grande mobilité, dans les filons pegmatitiques et hydrothermaux. Une des particularités que le manganèse partage avec peu d'autres éléments, le vanadium par exemple, est la grande multiplicité de ses états de valence Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{5+} , Mn^{6+} et Mn^{7+} . L'état de valence Mn^{2+} semble le plus fréquent et apparemment le plus stable; l'ion Mn^{2+} est de configuration électronique $3d^5$ et porte un spin $s = 5/2$.^[1]

Dans le milieu minéral naturel, seuls les trois états de valence 2+, 3+ et 4+ sont connus, les autres états plus élevés ne se rencontrent que dans les composés de synthèse. Une autre particularité du manganèse provient du fait qu'à l'état divalent, le plus fréquent, il est le plus gros cation parmi les éléments de transition du groupe du fer^[1].

Du fait de sa forte affinité pour l'oxygène, le manganèse s'intègre dans des nombreux oxydes comme Mn_2O_3 , MnO , Mn_3O_4 etc...^[2]

La chimie de coordination du manganèse est connue par son rôle important dans la biologie la catalyse et dernièrement dans le domaine du magnétisme.^[3]

II. Synthèse :

Le complexe a été synthétisé par voie douce, par solubilisation du $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.5 mmole, 0.0989g) et NaN_3 dans le méthanol et ajout d'une solution de l'acide L-cystéique (0.5 mmole, 0.0935g) dans le méthanol et quelque gouttes de DMF (diméthyle formamide) avec addition d'une solution de la 4,4' diméthyle-2,2' bipyridine (0.5 mmole; 0.093g) dans le méthanol en maintenant le tout sous agitation à température ambiante. La couleur de la solution vire du beige caramel au marron clair après quelques minutes d'agitation. Le produit a été filtré pour éliminer le précipité beige obtenu. L'obtention de ce complexe sous forme de monocristaux nous a permis de le caractériser par diffraction des rayons X sur monocristal.

III. Analyse par spectroscopie Infrarouge :

Le spectre infrarouge du complexe a été enregistré sur des pastilles contenant le produit broyé dispersé dans une matrice de KBr (1% en masse de composé environ) à température ambiante. Le spectre infrarouge du $Mn^{II}(dmbpy)_2(N_3)(Cl)$ est présenté sur la figure 2

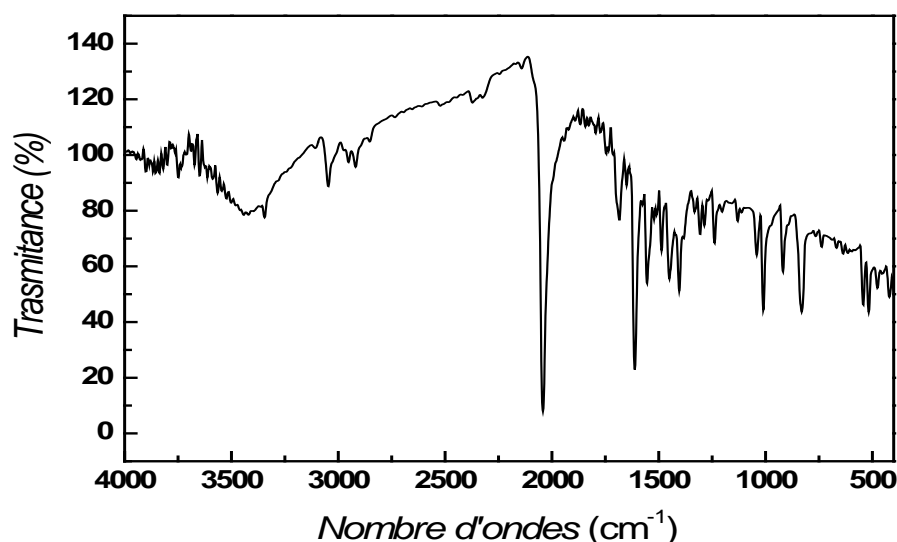


Figure 2. Spectre IR du $Mn^{II}(dmbpy)_2(N_3)(Cl)$

La bande d'absorption située à 2040 cm^{-1} est attribuée à l'absorption du groupement azoture ($\nu_{as}(N_3^-)$), la bande située à 1299.9 cm^{-1} est attribuée à $\nu_s(N_3^-)$. Des bandes caractéristiques de la 4,4'-dmbpy apparaissent dans la région : $1041, 1612, 1550.7, 1685.7, 1446, 914$ et 833 cm^{-1} ainsi que dans la région de $2858.3, 2920, 3109, 3047.3\text{ cm}^{-1}$. On constate aussi une bande large vers 3348 cm^{-1} correspond à $\nu(OH)$ de l'eau adsorbé. Il y a aussi deux bandes une à 513 cm^{-1} qui correspond à $Mn-N_{bipy}$ et l'autre à 474.5 cm^{-1} correspond à $Mn-Cl$.^[4]

IV. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

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

Tableau 1: Données cristallographiques du $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_2(\text{N}_3)(\text{Cl})$

Données cristallographiques	
Formule chimique	$\text{C}_{24} \text{H}_{24} \text{N}_3 \text{Cl Mn}$
Masse moléculaire	500.89
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace (N°)	$\text{P2}_1/\text{c}$ (14)
Paramètres de maille	a=9.589(5) Å b=16.080(5) Å c=8.9650(2) Å $\beta=119.817(5)^\circ$
Volume	2412.6(16) Å ³
Z	4
d_c	1.379 g.cm ⁻¹
Coefficient d'absorption	0.684
F(000)	1036.0
Collecte des données	
Réflexions mesurées	21736
Réflexions indépendantes	7012
réflexions $I > 2\sigma(I)$	4768
R_{int}	0.065
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$	1.82 – 29.99°
h ; k ; l	-13/13 ; -20/22 ; -25/16
Affinement	
R_1 (all data)	0.097
w R_2 (all data)	0.126
R_1 (obs data)	0.0566
w R_2 (obs)	0.112
S (GooF)	1.049
Réflexions	7012
Paramètres	302
Min, max. resd. dens. [e/Å ³]	0.270, -0.321

Tableau 2: Positions atomiques du $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_2(\text{N}_3)(\text{Cl})$:

<i>Atome</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Mn1	-0.09385(4)	0.24445(2)	0.50188(2)
Cl1	-0.21601(8)	0.34394(4)	0.55625(4)
N1	-0.00168(21)	0.16690(11)	0.42678(11)
N2	-0.21413(21)	0.29133(12)	0.36571(11)
N3	0.10225(22)	0.20792(12)	0.63497(11)
N4	0.11984(23)	0.33463(12)	0.54224(12)
N5	-0.24907(29)	0.13920(14)	0.48532(15)
N6	-0.31574(26)	0.10160(15)	0.42639(16)
N7	-0.38428(48)	0.05980(23)	0.36405(21)
C1	0.10347(28)	0.10387(15)	0.45926(15)
C2	0.15366(29)	0.05864(15)	0.41210(16)
C3	0.09393(28)	0.07710(14)	0.32687(16)
C4	-0.01772(27)	0.14087(14)	0.29243(14)
C5	-0.06415(24)	0.18408(13)	0.34313(13)
C6	-0.18525(24)	0.25171(13)	0.30899(13)
C7	-0.26612(26)	0.27369(14)	0.22284(13)
C8	-0.37880(26)	0.33722(15)	0.19380(13)
C10	-0.32191(29)	0.35290(15)	0.33730(14)
C11	0.14742(37)	0.03037(18)	0.27262(19)
C12	-0.46912(33)	0.36005(20)	0.10062(15)
C13	0.07569(29)	0.15382(16)	0.68299(15)
C14	0.16067(31)	0.15351(17)	0.77088(15)
C15	0.27945(27)	0.21286(16)	0.81390(14)
C16	0.31152(27)	0.26672(15)	0.76436(15)
C17	0.22197(25)	0.26343(13)	0.67628(14)
C18	0.24509(26)	0.32447(13)	0.62161(14)
C19	0.38570(28)	0.37044(15)	0.65132(16)
C20	0.39919(32)	0.42996(15)	0.60031(18)
C21	0.26570(38)	0.44318(17)	0.52045(19)
C22	0.13222(33)	0.39414(17)	0.49427(16)

C23	0.36716(35)	0.22091(20)	0.90929(15)
C24	0.55358(35)	0.47761(19)	0.63022(22)

V. Description de la structure:

Ce complexe a été obtenu sous forme d'aiguilles oranges, il cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique, avec les paramètres de mailles : $a=9.588(5)$ Å, $b=16.079(8)$ Å, $c=15.659(7)$ Å, $\beta=92.27^\circ(3)$.

L'unité asymétrique est constituée d'un atome de manganèse (II) chélaté par deux molécules de dmbpy et d'un groupement azoture (N_3), la sphère de coordination est complétée par un atome de chlore (figure 3).

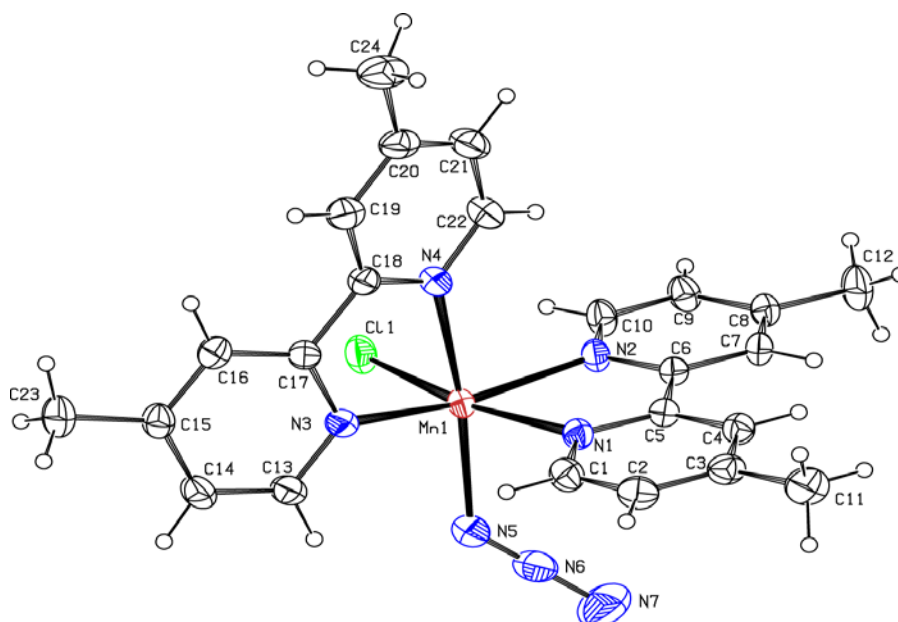


Figure 3. Représentation Ortep du $Mn^{II}(dmbpy)_2(N_3)(Cl)$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique

Le groupe d'espace $P2_1/c$ admet un axe hélicoïdal 2_1 suivant l'axe $[010]$ à $(0,0,1/4)$; $(1/4,0,1/4)$; $(0,0,3/4)$ et $(1/4,0,3/4)$ et un plan de glissement de type C parallèle au plan (010) à $(0, 1/4,0)$ $(0, 3/4,0)$, les centres d'inversions sont situés à $(0,0,0)$; $(1/2,0,0)$; $(0,1/2,0)$; $(0,0,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$; $(1/2,0,1/2)$; $(0, 1/2,1/2)$ et $(1/2,1/2,1/2)$ comme le montre la figure 4.

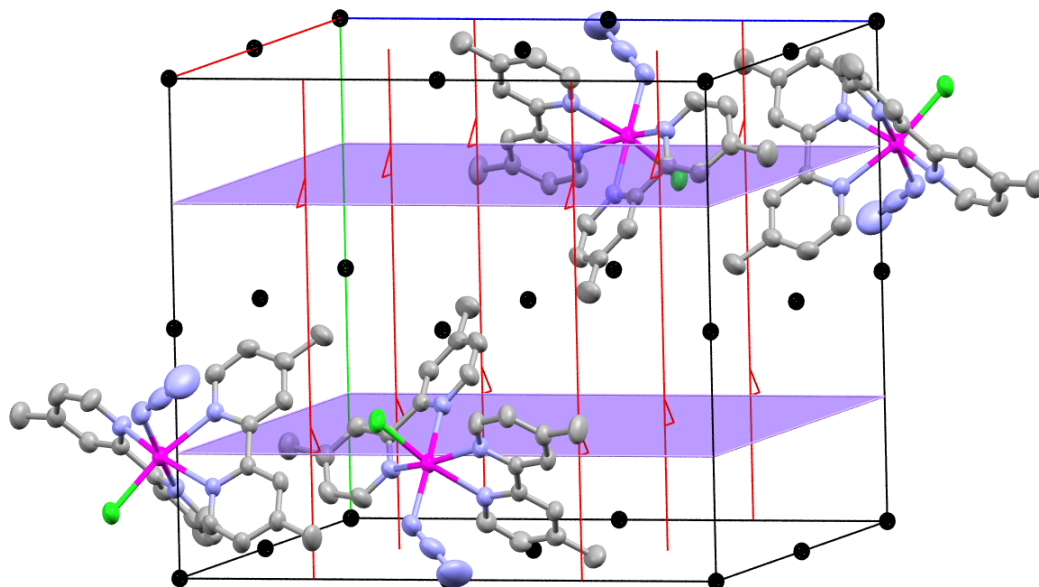


Figure 4. Les éléments de symétrie du $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_2(\text{N}_3)(\text{Cl})$. [Les axes en rouge sont des axes hélicoïdaux 2_1 , les plans en violet sont des plans de glissement du type C et les points noirs sont des centres d'inversions i]. Les atomes d'hydrogène sont volontairement omis par souci de clarté

L'ion $\text{Mn}(\text{II})$ adopte une géométrie octaédrique, les distances Mn-N et Mn-Cl sont comparable par rapport a celles trouvée en littérature : $\text{Mn1-N1}=2.313(2)$ Å, $\text{Mn1-N2}=2.270(2)$ Å, $\text{Mn1-N3}=2.261(2)$ Å, $\text{Mn1-N4}=2.315(2)$ Å, $\text{Mn1-N5}=2.174(3)$ Å, $\text{Mn1-Cl1}=2.457(15)$ Å (Figure 5). Nous constatant une légère déformation du site octaédrique avec des angles de liaison $\text{Cl1-Mn1-N4}=168.71(5)^\circ$, $\text{N1-Mn1-N5}=166.01(9)^\circ$, $\text{N2-Mn1-N3}=160.32(8)^\circ$ au lieu de 180° pour un octaèdre parfait (Figure 5).

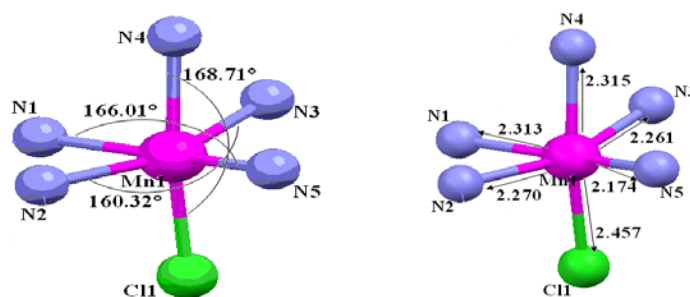


Figure 5. Sphère de coordination

Aussi, nous constatons que les deux hétérocycles de la molécule de dmbpy qui porte les azotes N1 et N2 sont inclinés l'un par rapport à l'autre par un angle de $22.27(2)^\circ$ cette inclinaison est citée dans la littérature ^[7] (Figure 6).

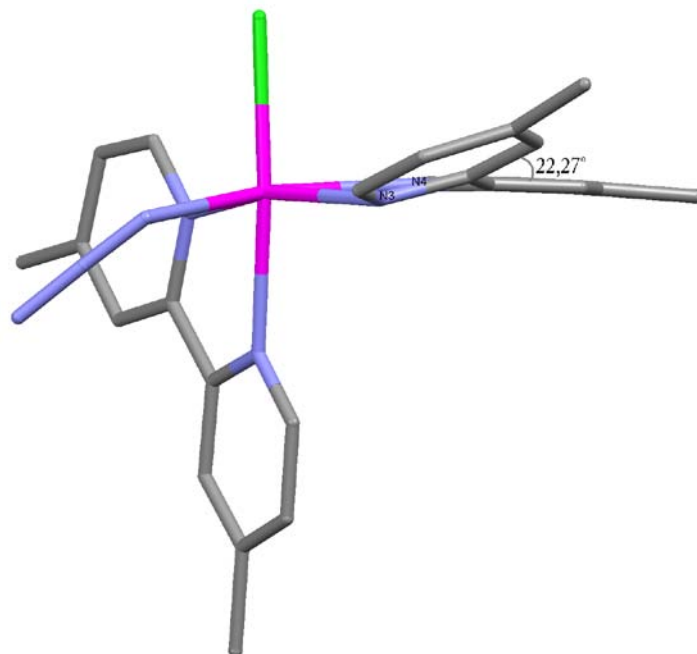


Figure 6. Les deux plans inclinés de la bi pyridine

Les deux molécules de la dmbpy sont presque perpendiculaires où l'angle dièdre entre les deux plans contenant les deux molécules est de 84.86° (Figure 7).

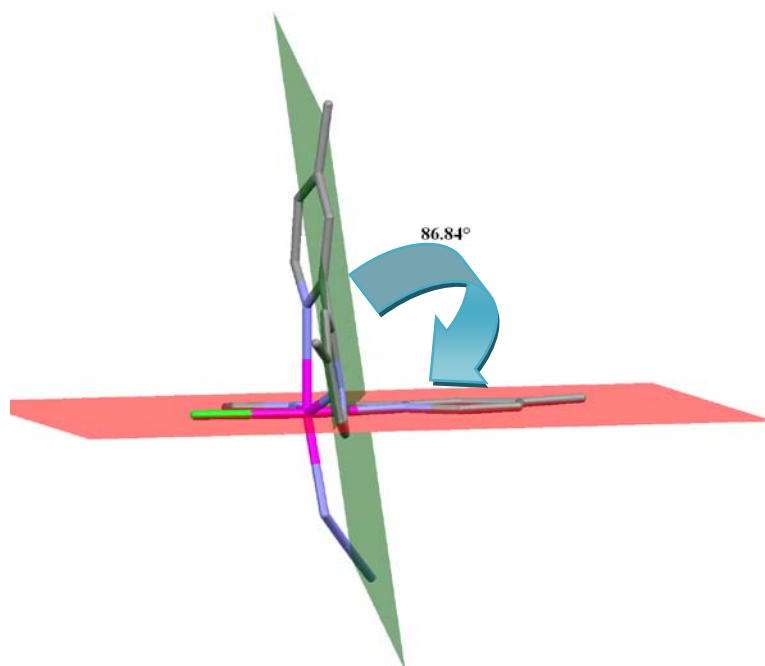


Figure 7. Angle dièdre entre les deux dmbpy

Les principaux distances et angles sont reportés dans le tableau 3.

Tableau3. : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le composé
Mn^{II}(dmbpy)₂(N₃)(Cl)

<i>Atomes</i>	<i>Distances</i>	<i>Atomes</i>	<i>Angles</i>
Mn1-Cl1	2.4567(15)	Cl1-Mn1-N4	168.71(5)
Mn1-N4	2.315(2)	Cl1-Mn1-N2	97.44(6)
Mn1-N3	2.261(2)	Cl1-Mn1-N3	93.17(5)
Mn1-N2	2.270(2)	Cl1-Mn1-N1	89.41(6)
Mn1-N1	2.313(2)	Cl1-Mn1-N5	97.58(8)
Mn1-N5	2.174(3)	N1-Mn1-N2	71.40(7)
N1-C1	1.342(3)	N1-Mn1-N3	97.04(7)
N1-C5	1.346(3)	N1-Mn1-N4	89.19(7)
N2-C6	1.345(3)	N1-Mn1-N5	86.26(9)
N2-C10	1.336(3)	C1-N1-C5	117.6(2)
N3-C13	1.338(3)	N2-Mn1-N3	160.31(8)
N3-C17	1.349(3)	N2-Mn1-N4	91.51(7)
N4-C18	1.345(3)	N2-Mn1-N5	99.54(8)
N4-C22	1.334(3)	N3-Mn1-N4	71.99(7)
N5-N6	1.108(3)	N3-Mn1-N5	95.43(8)
N6-N7	1.188(4)	N1-Mn1-N5	166.01(9)
		Mn1-N1-C1	125.05(15)
		Mn1-N1-C5	117.28(15)
		Mn1-N2-C6	118.77(15)
		Mn1-N2-C10	122.90(15)
		Mn1-N3-C13	121.87(17)
		Mn1-N3-C17	116.29(14)

		Mn1-N4-C18	116.21(16)
--	--	------------	------------

La stabilité de l'édifice cristallin est assurée par de faibles liaisons hydrogène non classiques de type intermoléculaire. Les principales liaisons hydrogène observé dans ce complexes on été analysés au moyen du programme PLATON^[8] et sont représentées sur la Figure 8.

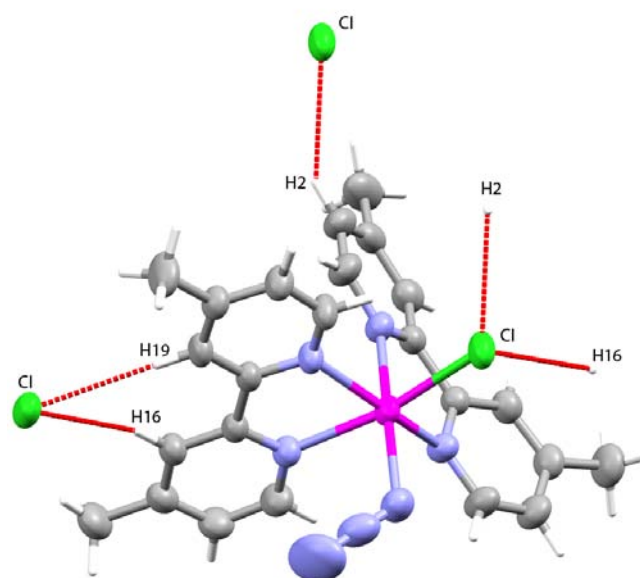


Figure 8. Liaisons hydrogène

La structure du cristal peut être décrite comme un ensemble de deux chaînes de complexes le long de l'axe *c* et à $\frac{1}{4}$ et à $\frac{3}{4}$ de l'axe *a* interconnectées par de faibles liaisons hydrogène du type C—H...Cl.

Au sein de la même chaîne la connexion entre les molécules est assurée par l'interaction entre le carbone C19 appartenant à la molécule de la bipyridine et l'atome du chlore adjacent ($1+x, 1/2-y, 1/2+z$) via l'hydrogène H19 [C19...C19=3.778(4)Å; C19—H19...Cl1=173.46°] ainsi par l'interaction entre le carbone C16 de la même molécule de bipyridine et le chlore adjacent ($x; 1/2-y; -1/2+z$) via l'hydrogène H16 [C16...Cl1=3.7089(4)Å; C16—H16...Cl1=166°].

Entre deux chaînes c'est l'interaction entre le carbone C2 de l'autre molécule de bipyridine et le chlore Cl1 adjacent ($-x; 1-y; 1-z$) via l'hydrogène H2 [C2...Cl1=3.6314(4)Å; C2—H2...Cl1=145°] qui les connecte (Figure 9).

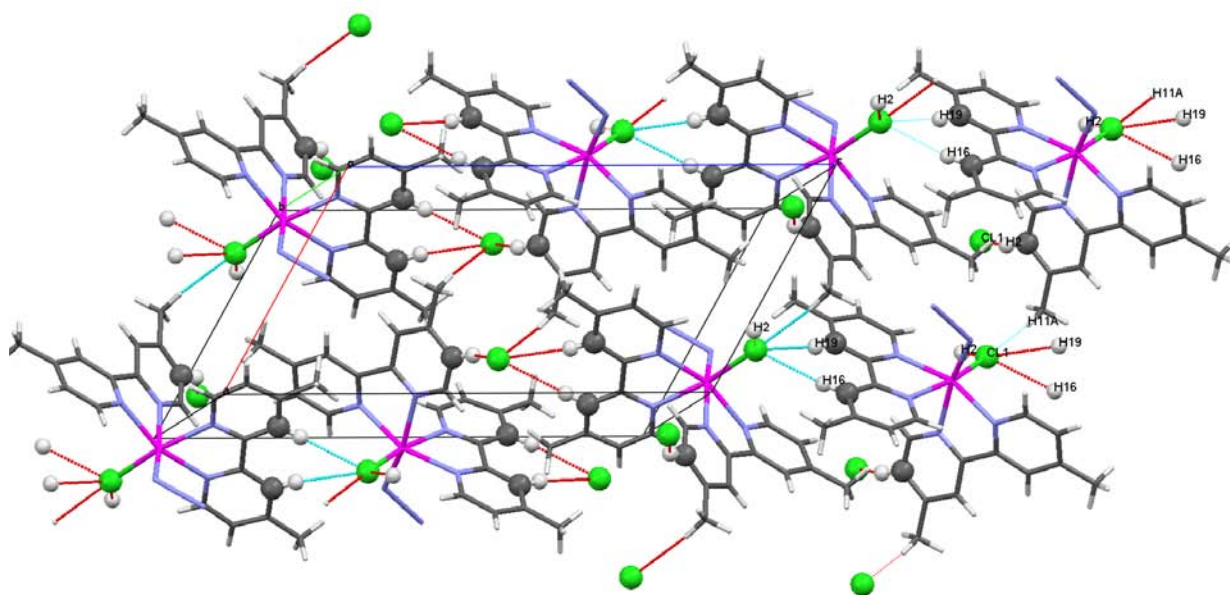


Figure 9. Représentation Mercury de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline selon un plan intermédiaire.

Tableau4. : Les liaisons hydrogènes non classiques

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
C ₂ -H ₂ ...Cl ₁ ⁽ⁱ⁾	0.95	2.81	3.6314(4)	145
C ₁₉ -H ₁₉ ...Cl ₁ ⁽ⁱⁱ⁾	0.95	2.833	3.778(4)	173.46
C ₁₆ -H ₁₆ ...Cl ₁ ⁽ⁱⁱ⁾	0.95	2.78	3.7089(4)	166

Code de symétrie :

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

VI. Conclusion :

À partir d'une réaction classique entre le chlorure de manganèse(II) et deux co-ligands (dmbpy et l'azoture de sodium), on a obtenu un nouveau complexe mononucléaire Mn(dmbpy)₂(N₃)(Cl).

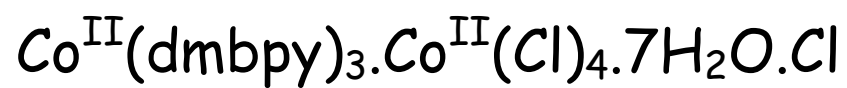
La résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal montre qu'il cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique, avec des paramètres de maille : $a=9.588(5)$ Å, $b=16.079(8)$ Å, $c=15.659(7)$ Å, $\beta=92.27(3)$ °, l'ion centrale à savoir le manganèse adopte une géométrie octaédrique, où les deux dmbpy sont chélaté au manganèse en position cis. L'angle dièdre entre les deux hétérocycles des deux dmbpy est de 22.27° . L'édifice cristallin est principalement basé sur des faibles liaisons hydrogène non classiques du type C—H...Cl, qui permet la jonction bidimensionnelle des entités.

VII. Références:

- [1] M. Bernard, *Cours de chimie minérale*, 2^e Edition, Dundo, Paris, (1994).
- [2] M.V. Regnault, *Cours élémentaire de chimie*, Craplet, Paris, (1851).
- [3] [a] C. Beghidja, *Thèse de doctorat*, Université de Strasbourg I- Louis pasteur, (2005).
[b] V. L. Pecoraro, *Manganese Redox Enzymes*, (VCH), N-Y, (1992).
[c] J. J. R. Frausto da Silva, R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of Elements*, (Clarendon Press), Oxford, (1991).
[d] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 387, (1991).
[e] K. Bernando, S. Lippard, A. Robert, G. Commenges, F. Dahan, B. Meunier, *Inorg. Chem*, 35, 387, (1996).
[f] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, 365, 141, (1993).
- [4] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Organic and Coordination Compounds*, 4th ed, New-York, (1986).
- [5] *Kappa CCD Operation Manual*, Nonius B.V., Delft, The Netherlands, (1997).
- [6] G.M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, (1997).
- [7] K. A. Abdou, B.H.Ward & D.R.Talahan, *Acta cryst*, C54, 180, (1998).
- [8] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* 36, 7, (2003).

Chapitre IV :

Synthèse étude structurale du



I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse et la caractérisation structurale par la diffraction des R.X, l'étude thermogravimétrique et la spectroscopie IR d'un nouveau complexe dinucléaire à base de cobalt(II).

Le cobalt ($Z=27$) est un élément de transition appartenant à la série de transition, qui réunit le fer, le cobalt et le nickel, qui montrent des analogies certaines dans leurs propriétés physiques et chimiques. C'est un métal de couleur blanc grisâtre, malléable et ductile dont la densité est 8.9 (Figure1).^[1]



Figure1. : Le cobalt métallique

On connaît le cobalt depuis l'antiquité, les Egyptiens de la V^e dynastie ont réalisé des statuettes décorées avec des couleurs au cobalt. Plus tard, les "oushebtis", statuettes funéraires en faïence, étaient décorées d'hiéroglyphes tracés avec une peinture à base de cobalt. En Perse (2250 avant notre ère), du verre coloré en bleu par du cobalt avait été utilisé pour un collier imitant le lapis lazuli.

Jusqu'au XVIII^e siècle, le terme de "**Cobalt**" (de l'allemand: **Kobold**, génie malfaisant des mines) désigne le minerai contenant cet élément. En 1735, le chimiste Suédois **G.Brandt** a pu extraire le cobalt métallique. En 1745, il a démontré que le cobalt est la cause de la couleur bleue que le minerai de cobalt communique aux verres, alors que l'on attribuait précédemment celle-ci soit au bismuth, soit au fer et à l'arsenic.^[2,3]

Le cobalt, dont l'abondance est estimée à 29 ppm dans la croûte terrestre, est extrait de nombreuses mines dans le monde entier. Bien souvent, il est accompagné d'argent, de nickel et de plomb. La découverte de l'amélioration des propriétés des aciers à coupe rapide précipita la recherche dans ce domaine et une très grande quantité de brevets sur les aciers spéciaux au cobalt fut déposée. Le cobalt a trouvé beaucoup d'autres applications dans des domaines comme les aimants permanents, la radiographie et la radiothérapie, la catalyse par exemple.⁽⁴⁾ Le cobalt existe sous forme ionique à deux degrés d'oxydation Co^{2+} et Co^{3+} . L'ion Co^{2+} qui nous intéresse plus particulièrement a une configuration électronique $3d^7$, il porte un spin $3/2$ et un moment magnétique de $3 \mu_B$. A basse température, il adopte une configuration bas spin $s= 1/2$.^[1]

II. Synthèse :

Le complexe a été synthétisé par voie douce, par solubilisation du $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmole, 0.1185g) et la 4,4'-diméthyle-2,2' bipyridine (0.5 mmole, 0.093g) dans le méthanol et ajout d'une solution de l'acide L-cystéique (0.5 mmole, 0.0935g) et NaN_3 (0.5 mmole, 0.0325g) dans le méthanol en maintenant le tout sous agitation à température ambiante. La couleur de la solution vire du prune au rouge brique après quelques minutes d'agitation. Le produit a été filtré pour éliminer le précipité obtenu. L'obtention de ce complexe sous forme de monocristaux de couleur verte nous a permis de le caractériser par diffraction des rayons X sur monocristal.

III. Analyse par spectroscopie Infrarouge:

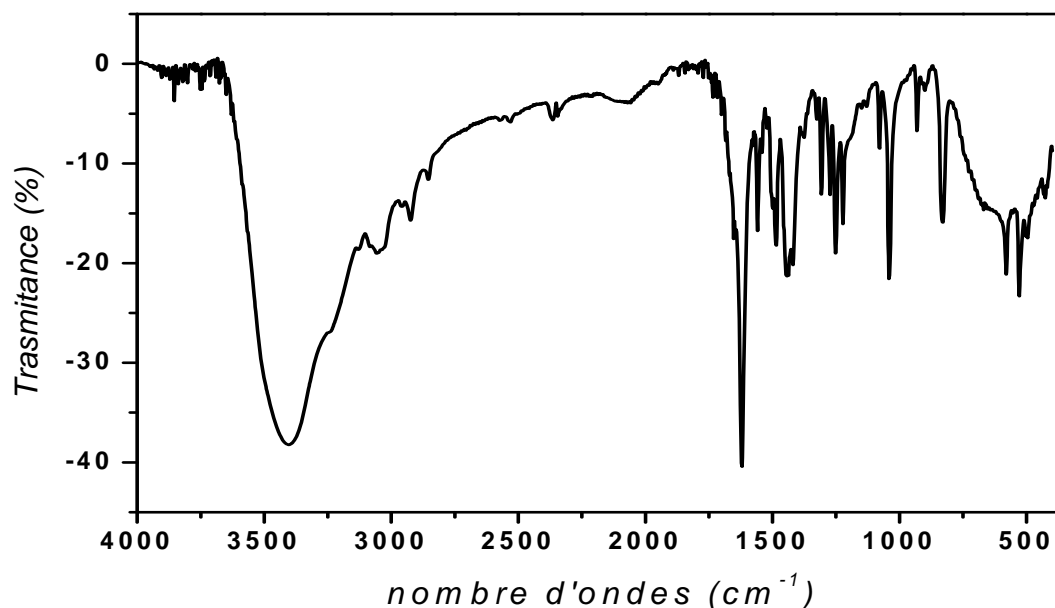


Figure 2. : Spectre IR du $\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3 \cdot \text{Co}^{\text{II}}(\text{Cl})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}$

Le spectre infrarouge du complexe a été enregistré sur des pastilles contenant le produit broyé dispersé dans une matrice de KBr (1% en masse de composé environ) à température ambiante. Les absorptions caractéristiques pour IR sont configurées dans le spectre présenté sur la figure 2.

Le spectre IR du composé présente une large bande dans la région $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ due aux sept molécules d'eau de solvation. Les bandes caractéristiques de la dmbpy apparaissent dans la région de $1041.6, 1558, 1620, 1444, 931$ et 831 cm^{-1} ainsi que dans la région de $2923, 3145\text{ cm}^{-1}$. Une bande à 528 cm^{-1} correspond à la bande d'absorption $\text{Co-N}_{(\text{bipy})}$ [5].

III. Analyse thermogravimétrique:

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sous air entre la température ambiante et 1000°C à une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Sur la figure 3 est présentée les courbes ATG/ATD en fonction de la température, On constate une première perte vers 100°C de 15% de la masse initiale, correspondant aux sept molécules d'eau de solvation ($7\text{H}_2\text{O}$) et l'anion chlorure (Cl^-).

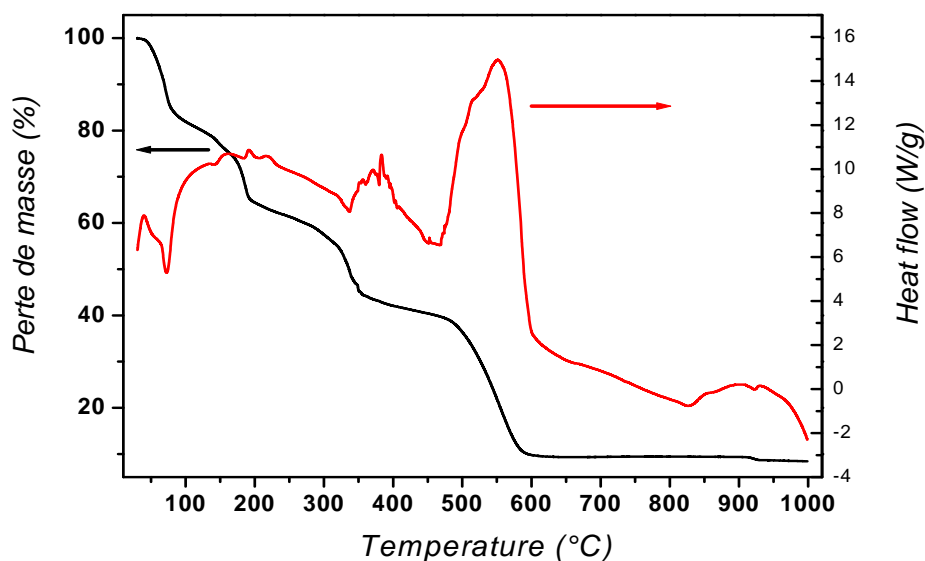


Figure 3. : Courbe ATG/ATD du $\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3 \cdot \text{Co}^{\text{II}}(\text{Cl})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}$

Une deuxième perte est observée vers 190°C de 20% correspond au groupement tetrachlorocobaltate $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Une troisième perte de 20% est observée à 350°C qui correspond à une molécule de la dmbpy ($\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_{12}$). La quatrième perte de 35% est observée vers 550°C et qui correspond à la perte des deux molécules de la dmbpy ($\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_{12}$)₂ restante, au delà de 600°C en enregistrent la décomposition totale du complexe qui nous mène à l'oxyde de cobalt correspondant et le plus stable dans cette gamme de température (700 - 1000°C) (Co_3O_4).

IV. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

Les monocristaux du composé ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD ($\text{Mo K}\alpha_1$ $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle Denzo^[6]. Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées collectées sur 10 images (pas de 1,0° en rotation Phi) exposées 20 s chacune. La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes (SHELXS97), puis affinée sur la base de F^2 à l'aide du logiciel SHELXL97^[7]. L'absorption n'a pas été corrigée. Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec SHELXL97.

Tableau 1. Données Cristallographiques du $\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3 \cdot \text{Co}^{\text{II}}(\text{Cl})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}$

Données cristallographiques	
Formule chimique	$\text{C}_{36} \text{H}_{50} \text{Co}_2 \text{N}_6 \text{O}_7 \text{Cl}_5$
Masse moléculaire	974.0 g/mole
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace, (N°)	$\text{P2}_1/\text{c}$ (14)
Paramètres de la maille	a=10.9460(5)Å b=20.9360(5)Å c=20.5980(5)Å $\beta=104.538(5)^\circ$
Volume	4596.21(3)Å ³
Z	4
d_c	1.42 g.cm ⁻¹
Coefficient d'absorption	1.068. mm ⁻¹
F(000)	2011.7
Condition d'enregistrement	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Réflexions mesurées	145496
Réflexions indépendantes	9002
réflexions $I > 2\sigma(I)$	7101
R_{int}	0.045
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$	1.4 – 26°
h / k / l	-13/13/-25/25/-25/25
Affinement	
$R_1(\text{all data})$	0.058
$wR_2(\text{all data}) / S$ (GooF)	0.174 / 1.029
$R_1(\text{obs data})$	0.073
$wR_2(\text{obs})$	0.184
Paramètres	548
Réflexions	9002
Min, max. resd. dens. [e/Å ³]	0.68 / -0.94

Tableau 2. Positions atomiques du $\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3 \cdot \text{Co}^{\text{II}}(\text{Cl})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}$.

<i>Atome</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>Atom</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
C1	0.5270(3)	0.13314(17)	0.47967(18)	C26	0.6438(3)	0.33002(19)	0.59164(18)
C2	0.5999(3)	0.08193(17)	0.50785(19)	C27	0.6010(3)	0.39238(19)	0.58807(18)
C3	0.5866(3)	0.05502(17)	0.56708(19)	C28	0.4760(3)	0.40324(17)	0.55254(19)
C4	0.9941(3)	0.08065(17)	0.59522(18)	C29	0.4023(3)	0.35307(16)	0.52240(16)
C5	0.4227(3)	0.13158(15)	0.56524(16)	C30	0.2723(3)	0.35914(16)	0.48012(16)
C6	0.3258(3)	0.16341(16)	0.59227(16)	C31	0.2046(3)	0.41578(17)	0.46988(19)
C7	0.2932(4)	0.14408(19)	0.64998(18)	C32	0.0849(4)	0.41750(17)	0.4262(2)
C8	0.2021(4)	0.17695(19)	0.67261(18)	C33	0.0381(4)	0.36117(19)	0.39482(19)
C9	0.1481(4)	0.22926(18)	0.6360(2)	C34	0.1075(3)	0.30540(18)	0.40735(18)
C10	0.1834(3)	0.24671(18)	0.57876(18)	C35	0.6852(5)	0.4458(2)	0.6200(3)
C11	0.6675(4)	0.0007(2)	0.5998(2)	C36	0.0099(4)	0.4780(2)	0.4135(3)
C12	0.1643(5)	0.1555(3)	0.7345(2)	N1	0.4384(3)	0.15837(13)	0.50771(13)
C13	0.1177(3)	0.13865(16)	0.43836(18)	N2	0.2704(3)	0.21397(13)	0.55624(13)
C14	0.0440(3)	0.09533(17)	0.39581(19)	N3	0.2120(3)	0.17130(12)	0.42105(13)
C15	0.0631(3)	0.08347(17)	0.33336(18)	N4	0.3884(3)	0.24041(13)	0.39545(14)
C16	0.1605(3)	0.11671(17)	0.31552(17)	N5	0.4468(3)	0.29186(13)	0.52555(13)
C17	0.2319(3)	0.16040(15)	0.35967(16)	N6	0.2229(3)	0.30427(13)	0.45027(13)
C18	0.3346(3)	0.19913(16)	0.34517(16)	O1W	0.7982(4)	0.31771(18)	0.1500(2)
C19	0.3759(3)	0.19517(19)	0.28751(17)	O2W	0.8860(4)	0.1549(2)	0.0156(2)
C20	0.4729(4)	0.23413(19)	0.27841(18)	O3W	0.7958(6)	0.1970(3)	0.3443(3)
C21	0.5224(4)	0.2785(2)	0.32883(19)	O4W	0.9224(5)	0.22091(19)	0.2425(2)
C22	0.4794(3)	0.27997(18)	0.38615(19)	O5W	0.865(2)	0.2324(13)	0.4647(11)
C23	-0.0143(5)	0.0349(2)	0.2875(2)	O6W	0.1819(3)	0.49222(18)	0.05202(19)
C24	0.5231(5)	0.2282(3)	0.2171(2)	O7W	-0.0108(3)	0.13447(17)	0.14829(18)

C25	0.5670(3)	0.28131(18)	0.56067(17)	Cl1	0.73246(12)	0.57540(5)	0.34185(6)
Cl4	0.44681(15)	0.47941(11)	0.26164(8)	Co1	0.32918(4)	0.23044(2)	0.47593(2)
Cl5	0.94567(11)	0.40616(6)	0.06167(6)	Co2	0.64857(6)	0.47436(3)	0.32368(3)

V. Description de la structure:

Le composé a été obtenu sous la forme de cubes verts troubles, il cristallise dans le système monoclinique, avec le groupe d'espace $P2_1/c$, avec les paramètres de maille $a=10.9460(5)$ Å, $b=20.9360(5)$ Å, $c=20.5980(5)$ Å, $\beta=104.538(5)^\circ$.

L'unité asymétrique de ce complexe est constituée de deux entités : un cation $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ et un anion $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ et sept molécules d'eau de solvation dont l'une est un cation d'hydronium et un anion de chlore. La première entités est composée d'un atome de cobalt(II) en site octaédrique, chélaté par trois molécule de dmbpy $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$, la deuxième entité est constituée d'un autre atome de cobalt divalent qui occupe un site tétraédrique entouré de quatre atome de chlore $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (Figure4).

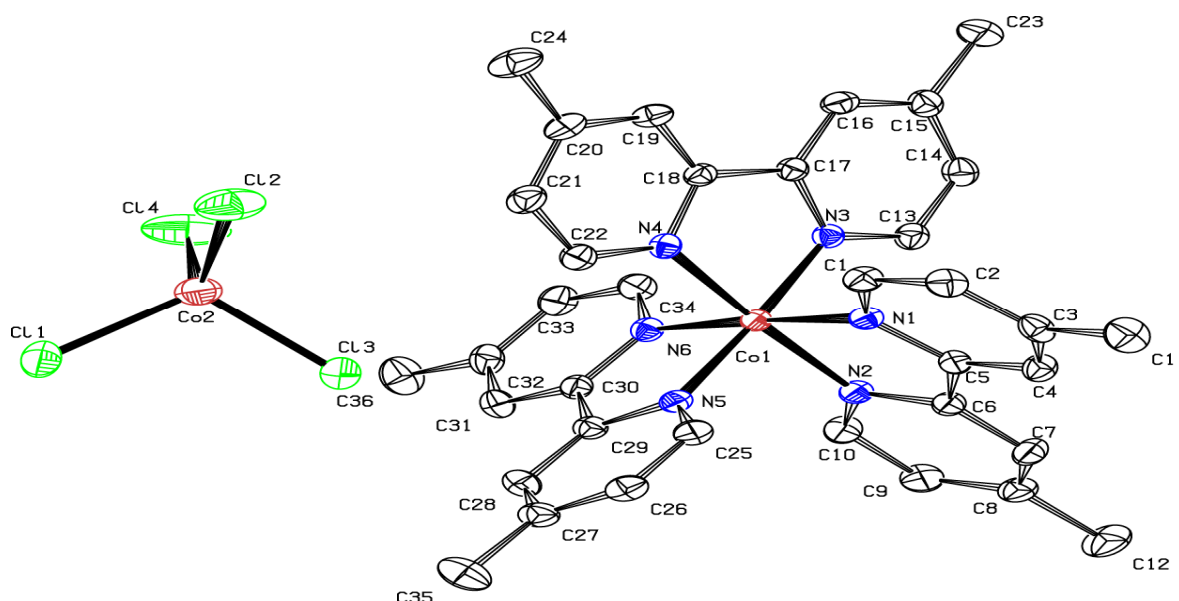


Figure 4. Représentation Ortep du $\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3 \cdot \text{Co}^{\text{II}}(\text{Cl})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}$. Les atomes d'hydrogène et les molécules d'eau sont volontairement omis par souci de clarté

Nous montrons les éléments de symétrie présent dans la maille élémentaire sur la figure 4 Le groupe d'espace $P2_1/c$ admet un axe hélicoïdal 2_1 en rouge, qui se situ selon l'axe $[010]$ à $(0,0,1/4)$; $(1/4,0,1/4)$; $(0,0,3/4)$ et $(1/4,0,3/4)$, un plan de glissement de type C en

violet parallèle au plan (010) à $(0, 1/4, 0)$ $(0, 3/4, 0)$ et un centre d'inversion i à $(0, 0, 0)$, $(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$, $(0, 0, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$.

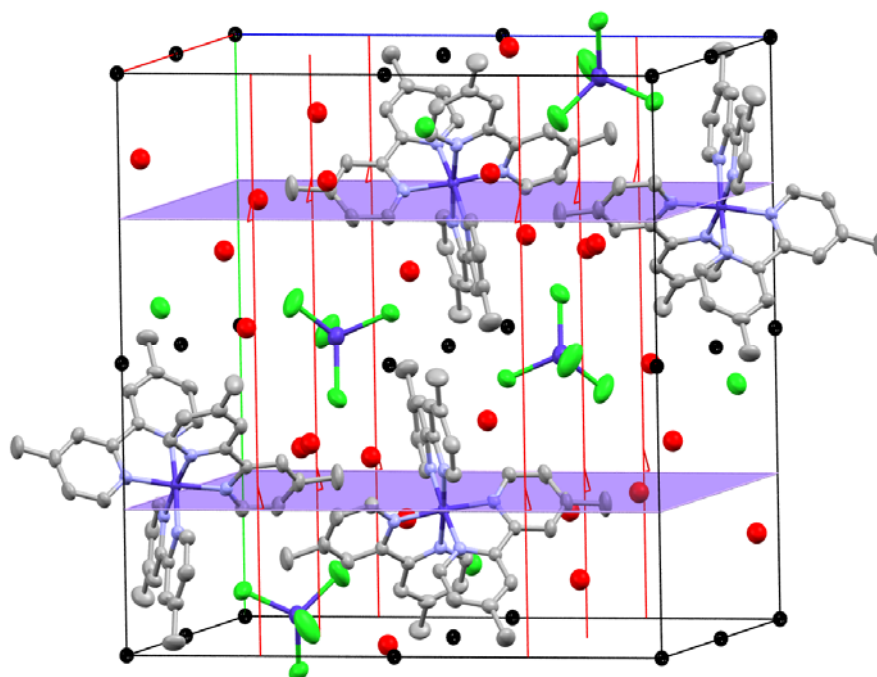


Figure 5. Les éléments de symétrie du $\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3 \cdot \text{Co}^{\text{II}}(\text{Cl})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}$. Les atomes d'hydrogène sont volontairement omis par souci de clarté

Le premier atome de cobalt adopte une géométrie octaédrique, est chélaté par trois molécules de dmbpy via les atomes d'azotes N1, N2, N3, N4, N5, N6 avec des distances Co-N varie entre 1.93 et 1.95 Å, avec des angles de liaisons varie entre 176° et 176.45° au lieu de 180° (Figure 6), à noter que les trois molécules de la dmbpy sont planes.

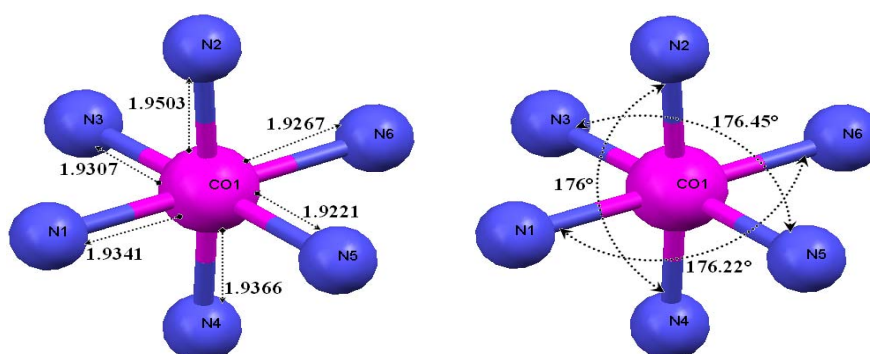


Figure 6. Sphère de coordination du Co(1) octaédrique

L'anion tetrachlorocobaltate adopte une géométrie tétraédrique, il montre une légère altération de la géométrie idéal T_d (un comportement normal pour cet anion)^[8]. Les distances Co—Cl varient entre 2.259(26)Å et 2.2986(22)Å, avec une distance moyenne de 2.2788Å, est en accord avec la valeur moyenne « 2.2725Å » trouvée en littérature.^[8,9] Les angles Cl—Co—Cl varient entre 106.52° et 113.60° comme le montre la figure 7.

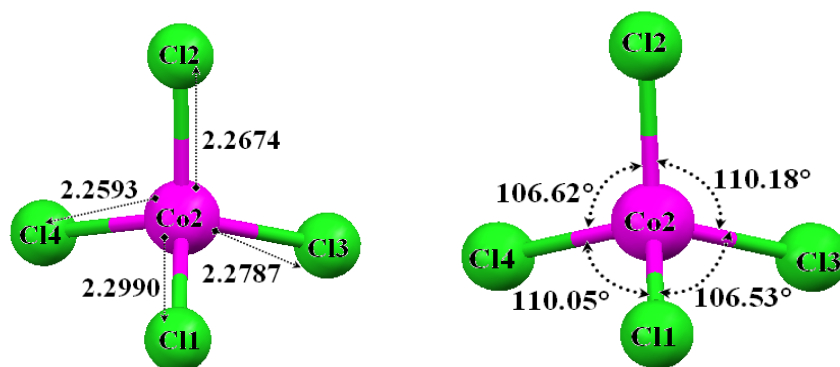


Figure 7. Sphère de coordination du Co(2) tétraédrique

Les principaux distances et angles sont reportés dans le tableau 3.

Tableau3. : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le composé $\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3 \cdot \text{Co}^{\text{II}}(\text{Cl})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}$

Atomes	Distances : (Å)	Atomes	Angles : (°)
Co1-N1	1.9341(27)	C1- N1- Co1	127.4(2)
Co1-N2	1.9503(30)	C5- N1- Co1	114.47(2)
Co1-N3	1.9307(25)	C6- N2 - C10	118.01(2)
Co1-N4	1.9366(32)	C6- N2- Co1	114.08(2)
Co1-N5	1.9221(26)	C10-N2- Co1	127.92(2)
Co1-N6	1.9267(27)	C13-N3- C17	118.10(2)
Co2-Cl1	2.2990(13)	C13-N3- Co1	127.29(2)
Co2-Cl2	2.2674(19)	C17-N3- Co1	114.55(2)

Co2-Cl3	2.2787(15)	C18-N4- C22	118.39(2)
Co2-Cl4	2.2593(18)	C18-N4- Co1	114.12(2)
C1-N1	1.3550(50)	C22-N4- Co1	127.36(2)
C5-N1	1.3602(45)	C25-N5- C29	117.79(2)
C6-N2	1.3463(41)	C25-N5-Co1	127.41(2)
C10-N2	1.3470(51)	C29-N5-Co1	114.77(2)
C13-N3	1.3582(48)	C30-N6-C34	119.05(2)
C17-N3	1.3551(45)	C30-N6-Co1	114.38(2)
C18-N4	1.3637(41)	C34-N6-Co1	126.56(2)
C22-N4	1.3460(50)	N1-Co1-N2	83.25(12)
C25-N5	1.3513(41)	N1-Co1-N3	87.77(12)
C29-N5	1.3666(43)	N1-Co1-N4	93.60(12)
C30-N6	1.3501(42)	N1-Co1-N5	93.87(12)
C34-N6	1.3485(40)	N1-Co1-N6	176.22(12)
		N2-Co1-N3	94.08(12)
		N2-Co1-N4	176.00(12)
N5-Co1-N6	83.49(12)	N2-Co1-N5	89.24(12)
Cl1-Co2-Cl2	113.65(6)	N2-Co1-N6	93.99(12)
Cl1-Co2-Cl3	106.53(5)	N3-Co1-N4	83.32(12)
Cl1-Co2-Cl4	110.05(7)	N3-Co1-N5	176.45(12)
Cl2-Co2-Cl3	110.18(6)	N3-Co1-N6	95.02(12)
Cl2-Co2-Cl4	106.62(7)	N4-Co1-N5	93.43(12)
Cl3-Co2-Cl4	109.82(7)	N4-Co1-N6	89.27(12)

La stabilité dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène du type intramoléculaire et intermoléculaire, elles ont été générées à l'aide du programme PLATON,^[10] l'ensemble des liaisons hydrogènes sont reportées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Les liaisons hydrogènes dans le composé $\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3 \cdot \text{Co}^{\text{II}}(\text{Cl})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}$

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
O1w—H11w....Cl5 ^(g)	0.85(4)	2.47(4)	3.289(5)	163(3)
O1w—H12w....Cl2	0.86(4)	2.38(4)	3.228(5)	172(5)
O2w—H21w....O5w ^(f)	0.85 (4)	2.27(5)	2.57 (3)	101(3)
O2w—H22w....Cl3	0.85 (4)	2.54(5)	3.288(5)	149(5)
O3w—H31w....O4w ^(f)	0.85 (4)	2.00(4)	2.833 (8)	167(4)
O4w—H41w....O7w ^(c)	0.85 (3)	2.17(5)	2.879 (6)	140(5)
O4w—H42w....O1w ^(d)	0.85 (5)	2.04(4)	2.878 (6)	170(4)
O5w—H51w....O2w ^(d)	0.85 (5)	1.79(4)	2.57 (3)	150(4)
O6w—H61w....Cl5 ^(h)	0.85 (4)	2.37(4)	3.212 (4)	170(4)
O6w—H62w....Cl5	0.85 (4)	2.41(4)	3.199 (4)	154(4)
O7w—H71w....Cl1	0.85(3)	2.41(3)	3.246 (4)	171(5)
O7w—H72w....O2w ⁽ⁱ⁾	0.85(2)	1.870(17)	2.716 (6)	175(6)
C2—H2....O6w ^(e)	0.93	2.59	3.497 (5)	165
C7—H7....Cl4 ^(a)	0.93	2.67	3.586 (5)	169
C9—H9....O7w ^(b)	0.93	2.59	3.383 (6)	144
C19—H19....Cl1 ^(c)	0.93	2.71	3.634 (4)	171
C33—H33....Cl2 ^(d)	0.93	2.80	3.678 (5)	157
C35—H35A....Cl4 ^(b)	0.96	2.70	3.500(6)	141

Code de symétrie :

(a): x, 1/2-y, 1/2+z, (b) : 1-x, 1-y, 1-z, (C) : 1-x, -1/2+y, 1/2-z, (d) : -1+x, y, z,

(e) 1-x, -y, 1-z, (f) : 1+x, y, z, (g): 1+x, 1/2-y, -1/2+z, (h): -x, -y, 1-z, (i) : 2-x, 1-y, 1-z.

Les liaisons hydrogène intramoléculaires sont toutes du type O—H...Cl faibles, entre molécules d'eau et anions : $[\text{CoCl}_4]^{-2}$ ou Cl^- , elles sont observées dans cette structure entre l'atome d'oxygène O1w et l'atome du chlore Cl2 *via* l'hydrogène H12w [O1w... Cl2=3.228(5) Å, O1w—H12w...Cl2=172(5)°], entre l'atome d'oxygène O2w et le chlore Cl3 *via* l'hydrogène H22w [O2w...Cl3=3.288(5)Å, O2w—H22w...Cl3=149(5)°], entre l'atome d'oxygène O7w et le chlore Cl1 *via* l'hydrogène H72w [O7w.... Cl1=3.246(4)Å, O7w—H71w...Cl1=171(5)°] ainsi entre l'atome d'oxygène O6w et le chlore Cl5 *via* l'hydrogène H62w [O6w.... Cl5=3.199(4) Å, O6w—H62w...Cl5=154(4)°] (Figure 8).

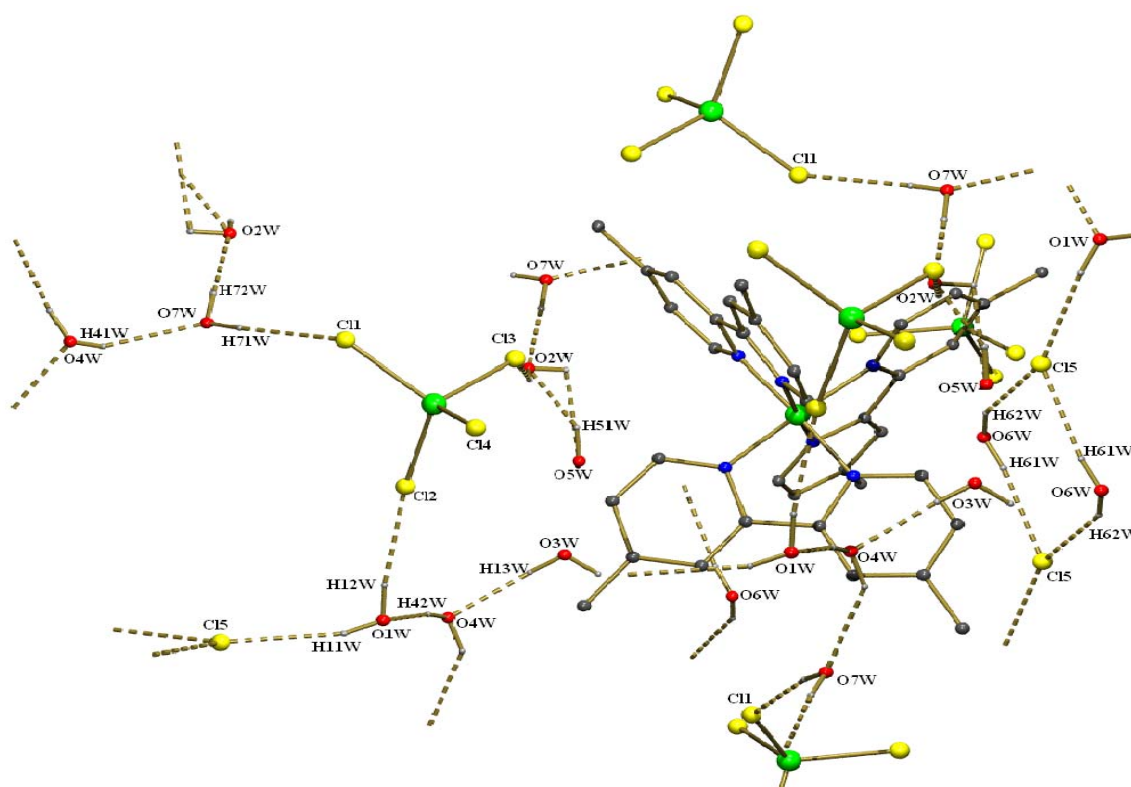


Figure 8. Liaison hydrogène classique du composé



La jonction tridimensionnelle des entités est assurée par des interactions intermoléculaires du type $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3] - \text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3] - [\text{CoCl}_4]$.

Concernant les interactions entre molécules d'eau, nous avons constaté que cinq d'entre elles forment des liaisons hydrogènes moyennes et une faible du type O—H...O entre l'oxygène O2w et l'oxygène O5w de la molécule adjacente (1+x, y, z) *via* l'hydrogène H21w [O2w... O5w=2.57(3)Å, O2w—H21w...O5w=101(3)°], entre l'oxygène O3w et l'oxygène

O4w de la molécule adjacente (1+x, y, z) *via* l'hydrogène H31w [O3w.... O4w=2.833(8)Å, O3w—H31w....O4w=167(4)°], entre l'oxygène O4w et les deux oxygènes O7w de la molécule adjacente (1-x, -1/2+y, 1/2-z) et O1w de la molécule adjacente (-1+x, y, z) *via* les hydrogène H41w et H42w [O4w.... O7w=2.879(6)Å, O4w—H41w....O7w=140(5)°] [O4w.... O1w=2.878(6)Å, O4w—H42w....O1w=170(4)°], entre l'oxygène O7w et l'oxygène O2w de la molécule adjacente (2-x, 1-y, 1-z) *via* l'hydrogène H21w [O7w.... O2w=2.716(6)Å, O7w—H21w....O2w=175(6)°] ainsi entre l'oxygène O5w et l'oxygène O2w de la molécule adjacente (-1+x, y, z) *via* l'hydrogène H51w [O5w.... O2w=2.57(3)Å, O5w—H51w....O2w=150(4)°].

Les interactions molécules d'eau-anion chlorure de type O—H...Cl sont observées entre l'atome d'oxygène O1w et l'anion chlorure Cl5 de la molécule adjacente (1+x, 1/2-y, -1/2+z) *via* l'hydrogène H12w [O1w.... Cl5=3.289(5)Å, O1w—H12w....Cl5=163(3)°] et entre l'atome d'oxygène O6w et l'anion chlorure Cl5 de la molécule adjacente (-x, -y, 1-z) *via* l'hydrogène H61w [O6w....Cl5=3.212(4)Å, O6w—H61w....Cl5=170(4)°] (Figure 8).

Les interactions cation- molécules d'eau sont du type C—H...O elles sont observées entre le carbone C2 du cation et l'oxygène de la molécule d'eau O6w de la molécule adjacente (1-x, -y, 1-z) *via* l'hydrogène H2 [C2....O6w=3.497 Å, C2—H2....O6w=165°] et entre le carbone C9 du cation et l'oxygène de la molécule d'eau O7w de la molécule adjacente (x, 1/2-y, 1/2+z) *via* l'hydrogène H7 [C9....O7w=3.383 Å, C9—H7....O7w=144°] (Figure 9).

Les interactions cation- anion tetrachlorocobaltate sont du type C—H...Cl elles sont observées entre le carbone C7 et l'atome du chlore Cl4 de l'anion de la molécule adjacente (x, 1/2-y, 1/2+z) *via* l'hydrogène H7 [C7....Cl4=3.586(5)Å, C7—H7....Cl4=169°], entre le carbone C19 et l'atome du chlore Cl1 de l'anion tetrachlorocobaltate de la molécule adjacente (1-x, -1/2+y, 1/2-z) *via* l'hydrogène H19 [C19....Cl1=3.634(4)Å, C19—H19....Cl1=171°], entre le carbone C33 et l'atome du chlore Cl2 de l'anion de la molécule adjacente (-1+x, y, z) *via* l'hydrogène H33 [C33....Cl2=3.678(5)Å, C33—H33....Cl2=157°] ainsi entre le carbone C35 et l'atome du chlore Cl4 de l'anion tetrachlorocobaltate de la molécule adjacente (1-x, 1-y, 1-z) *via* l'hydrogène H35 [C35....Cl4=3.500(6)Å, C35—H35A....Cl4=141°] (Figure 9).

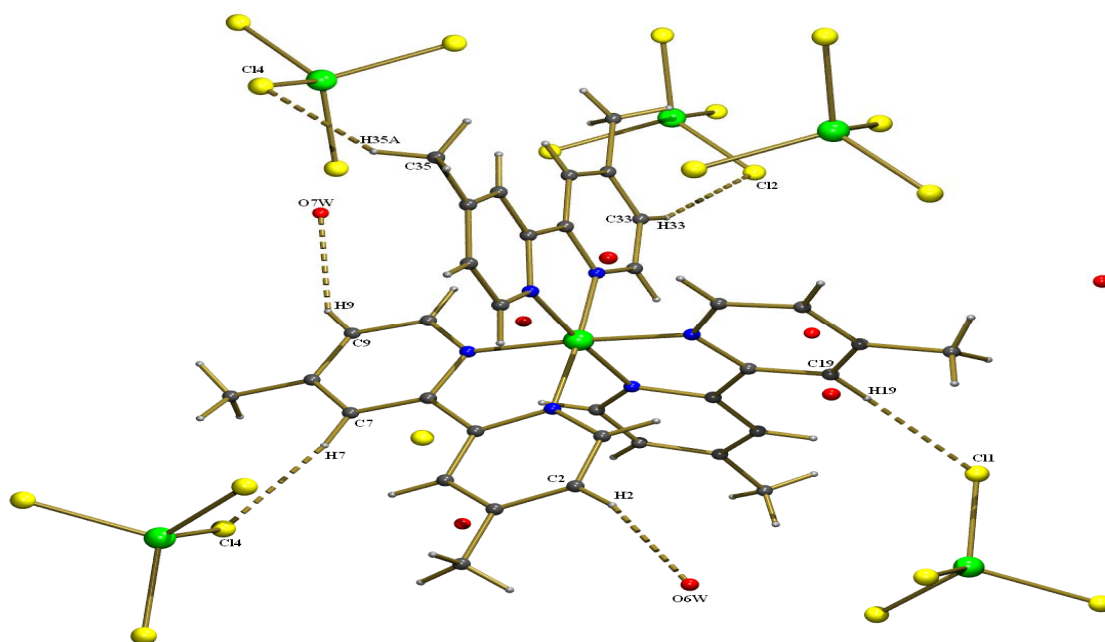


Figure 9. Liaison hydrogène non- classique du composé
 $\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3 \cdot \text{Co}^{\text{II}}(\text{Cl})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}$

VI. Conclusion :

À partir d'une réaction classique entre le chlorure de cobalt(II) et deux co-ligands (dmbpy et l'azoture de sodium), on a obtenus un nouveau complexe binucléaire $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3] \cdot [\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cl})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}$.

La résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal montre qu'il cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique, avec des paramètres de maille : $a = 10.9460(5) \text{ \AA}$, $b = 20.9360(5) \text{ \AA}$, $c = 20.5980(5) \text{ \AA}$, $\beta = 104.538(5)^\circ$.

Dans cette structure l'ion métallique adopte deux géométries différentes, la première est octaédrique présentée par le fragment $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3]$ où l'ion cobalt (II) est chélaté par trois molécules de la 4,4' diméthyle-2,2' bipyridine, la deuxième est tétraédrique présentée par le $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cl})_4]$.

La jonction tridimensionnelle entre le cation, l'anion tetrachlorocobaltate, les molécules d'eau et l'anion chlorure est assuré par des liaisons hydrogène classiques moyennes et faibles de type $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ et $\text{O}-\text{H} \dots \text{Cl}$, ainsi que d'autres non-classiques moyennes et faibles de type $\text{C}-\text{H} \dots \text{O}$ et $\text{C}-\text{H} \dots \text{Cl}$.

VII. Références:

- [1] M. Bernard, *Cours de chimie minérale*, 2^{ème} Edition, Dundo, Paris, (1994).
- [2] G. Brandt, *Dissertatio de semi-Metallis*, Acta litteraria et scientiarum Sueciae, vol IV, 1-12, (1735).
- [3] G. Brandt, *Cobalti nova species examinata et descripta*, Acta Societatis regiae scientiarum upsaliensis, 33-41, (1742).
- [4] F. Delamare, *Saffre, smalt, bleu d'esmail et azur*, in *Bleus en poudres, de l'Art à l'industrie*, Mines Paris, Paris Tech, Les presses, 71-122, (2008).
- [5] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Organic and Coordination Compounds*, 4th ed, New-York, (1986).
- [6] *Kappa CCD Operation Manual*, Nonius B.V., Delft, The Netherlands, (1997).
- [7] G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, (1997).
- [8] S. Haddad, A.Vij & R. D. Willet, *J. Chem. Crystallogr.* 33, 245–25, (2003).
- [9] C. R. Malonado, M. Quiros, J.M. Salas & M.P. Sánchez *Acta Cryst. E.* 61, 1721–1723, (2005)
- [10] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* 36, 7, (2003).

Conclusion générale et perspectives

Le but de ce travail était l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux hybrides bi fonctionnels associant magnétisme et chiralité. Pour y parvenir nous avons utilisé un ligand chirale ((S)-2-amino-3-sulfopropanoïque) et un ligand pontant favorisant le couplage ferromagnétique soit l'azoture de sodium et enfin un deuxième co-ligand pour qu'on puisse isoler des monocristaux soit la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine.

Au cours de ce travail, nous avons obtenus trois nouveaux complexes mono et bi nucléaire: $Cu^{II}(Cyst)(dmbpy)(H_2O)$; $Mn^{II}(dmbpy)_2(N_3)(Cl)$; $Co^{II}(dmbpy)_3.Co^{II}(Cl)_4.7H_2O.Cl$.

- Le premier composé est un complexe mononucléaire de Cu(II) qui cristallise dans le groupe d'espace chirale $P2_1$ du système monoclinique. L'ion métallique Cu(II) adopte une géométrie pyramidal à base carrée légèrement déformée où la molécule d'eau est en position apicale.

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

- ✓ Liaisons hydrogène intramoléculaire et intermoléculaire de type N—H...O et C—H...O, ces dernières emploient un enchaînement bidimensionnel entre les entités.
- ✓ Interaction de type π - π stacking.

- Le deuxième composé est un monomère de Mn(II) qui cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique. L'ion paramagnétique à savoir le manganèse adopte une géométrie octaédrique, où les deux dmbpy sont coordonnés au manganèse en position cis. L'angle dièdre entre les deux hétérocycles des deux dmbpy est de 22.27° . L'édifice cristallin est principalement basé sur des liaisons hydrogène non-classique faibles de type C—H...Cl, qui permet la jonction bidimensionnelle des entités.
- Le troisième composé est un complexe bi nucléaire de Co(II) qui cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$. La structure de ce complexe est composée d'un cation $[Co(dmbpy)_3]^{2+}$ et d'un anion $[CoCl_4]^{2-}$ et sept molécules d'eau de solvation dont

l'une est un cation d'hydronium (H_3O^+) et un anion de chlore. Dans cette structure l'ion métallique adopte deux géométries différentes, la première est octaédrique présentée par le fragment $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3]$ où l'ion cobalt (II) est chélaté par trois molécules de la 4,4' diméthyle-2,2' bipyridine ; la deuxième est tétraédrique présentée par le $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cl})_4]$.

La jonction tridimensionnelle entre le cation, l'anion tetrachlorocobaltate, les molécules d'eau et l'anion chlorure est assuré par des liaisons hydrogène classique moyennes et faibles de type $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ et $\text{O}-\text{H}\dots\text{Cl}$, ainsi que des liaisons non-classiques moyennes et faibles de type $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$ et $\text{C}-\text{H}\dots\text{Cl}$.

Vu l'intérêt des ligands carboxylates chiraux et du ligand pontant azoture dans le magnétisme, il est envisageable d'essayer d'améliorer la dimensionnalité des complexes (obtenir des systèmes étendus : 1D, 2D, 3D) par l'introduction d'autres ligands polyamines aliphatique pontants tels que l'hydrazine pour empêcher l'encombrement stérique posé par la 4,4'diméthyle-2,2' bipyridine.

Annexes : Données Cristallographiques

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination for:
CuII(Cyst)(dmbpy)(H2O)**

Crystal Data				
Formula	C15	H19	Cu N3 O6 S	
Formula Weight				432.95
Crystal System				Monoclinic
Space group		P21		(No. 4)
a, b, c [Angstrom]	5.708(5)	17.157(5)		8.987(5)
alpha, beta, gamma [deg]	90	91.724(5)		90
V [Ang**3]				879.7(9)
Z				2
D(calc) [g/cm**3]				1.635
Mu(MoKa) [/mm]				1.398
F(000)				446
Crystal Size [mm]	0.10 x	0.10 x	0.10	

Data Collection

Temperature (K)				571
Radiation [Angstrom]		MoKa		0.71069
Theta Min-Max [Deg]				2.3, 30.1
Dataset	-7: 8 ;	-24: 22 ;	-12: 12	
Tot., Uniq. Data, R(int)	11136,	4406,	0.068	
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]				3595

Refinement

Nref, Npar				4406, 247
R, wR2, S				0.0378, 0.0977, 1.03
w = 1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0479P)^2^+0.1374P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3				
Max. and Av. Shift/Error				0.04, 0.00
Flack x				0.002(12)
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]				-0.53, 0.46

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: CuII(Cyst)(dmbpy)(H2O)

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
Cu1	0.95726(5)	0.61220(2)	0.85014(4)	0.0357(1)
S1	1.31338(14)	0.36408(5)	0.83298(10)	0.0414(3)
O1	1.2522(4)	0.59324(13)	0.9591(3)	0.0438(7)
O1W	0.7624(5)	0.6381(2)	1.0559(4)	0.0695(11)
O2	1.4320(5)	0.51126(18)	1.1130(4)	0.0651(10)
O3	1.2180(7)	0.4053(2)	0.7054(3)	0.0775(15)
O4	1.5449(5)	0.3896(2)	0.8707(4)	0.0823(13)
O5	1.2976(7)	0.28172(17)	0.8144(5)	0.0912(15)
N1	0.9129(5)	0.49914(18)	0.8747(4)	0.0487(10)
N2	1.0514(4)	0.71748(15)	0.7811(3)	0.0354(8)
N3	0.7067(4)	0.62769(16)	0.6919(3)	0.0388(8)
C1	1.2689(6)	0.5292(2)	1.0278(4)	0.0422(10)
C2	1.0637(5)	0.47211(19)	1.0010(4)	0.0397(10)
C3	1.1311(5)	0.38646(18)	0.9846(4)	0.0387(9)
C4	1.2344(6)	0.7593(2)	0.8331(4)	0.0390(9)
C5	1.2923(6)	0.8295(2)	0.7726(4)	0.0445(11)
C6	1.1651(6)	0.8594(2)	0.6533(4)	0.0454(10)
C7	0.9734(6)	0.8160(2)	0.6010(4)	0.0440(10)
C8	0.9208(5)	0.74641(18)	0.6663(3)	0.0358(9)
C9	0.7231(5)	0.69561(19)	0.6157(3)	0.0361(9)
C10	0.5686(6)	0.7144(2)	0.5003(4)	0.0437(10)
C11	0.3890(6)	0.6629(2)	0.4575(4)	0.0452(10)
C12	0.3728(6)	0.5949(2)	0.5372(4)	0.0482(13)
C13	0.5327(6)	0.5784(2)	0.6525(4)	0.0445(10)
C14	1.2294(10)	0.9350(3)	0.5820(5)	0.0752(17)
C15	0.2218(7)	0.6825(3)	0.3296(4)	0.0630(16)

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

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: CuII(Cyst)(dmbpy)(H2O)

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang ²]
H1A	0.76170	0.48880	0.89260	0.0590
H1B	0.95140	0.47410	0.79100	0.0590
H1W	0.731(7)	0.6866(7)	1.052(5)	0.069(16)
H2	0.96790	0.47520	1.08940	0.0480
H2W	0.637(5)	0.614(2)	1.073(6)	0.101(18)
H3A	0.98840	0.35600	0.97360	0.0460
H3B	1.21090	0.36980	1.07600	0.0460
H4	1.32460	0.74000	0.91270	0.0470
H5	1.41900	0.85740	0.81240	0.0530
H7	0.88110	0.83440	0.52150	0.0530
H10	0.58400	0.76170	0.45060	0.0520
H12	0.25360	0.55960	0.51370	0.0580
H13	0.51880	0.53170	0.70410	0.0530
H14A	1.24220	0.97490	0.65670	0.1130
H14B	1.11050	0.94920	0.50920	0.1130
H14C	1.37690	0.92940	0.53450	0.1130
H15A	0.10510	0.64230	0.31960	0.0940
H15B	0.30690	0.68600	0.23930	0.0940
H15C	0.14700	0.73140	0.34860	0.0940

=====

Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters for: CuII(Cyst)(dmbpy)(H2O)

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Cu1	0.0310(2)	0.0322(2)	0.0436(2)	-0.0008(2)	-0.0048(1)	-0.0011(2)
S1	0.0412(4)	0.0344(4)	0.0486(5)	-0.0015(4)	-0.0003(3)	-0.0061(3)
O1	0.0361(10)	0.0406(15)	0.0540(13)	0.0031(10)	-0.0092(9)	-0.0054(9)
O1W	0.0568(16)	0.072(2)	0.081(2)	-0.0280(17)	0.0248(15)	-0.0202(15)
O2	0.0631(17)	0.0565(18)	0.0733(19)	0.0005(14)	-0.0377(15)	-0.0002(13)
O3	0.095(3)	0.090(3)	0.0469(17)	0.0047(17)	-0.0051(16)	0.019(2)
O4	0.0445(16)	0.122(3)	0.081(2)	-0.019(2)	0.0105(14)	-0.0296(18)
O5	0.123(3)	0.0345(16)	0.119(3)	-0.0057(17)	0.052(2)	-0.0069(17)
N1	0.0362(14)	0.0338(15)	0.075(2)	0.0022(14)	-0.0152(13)	-0.0001(11)
N2	0.0338(12)	0.0323(13)	0.0398(14)	-0.0033(11)	-0.0020(10)	-0.0017(10)
N3	0.0322(11)	0.0399(17)	0.0440(14)	-0.0064(11)	-0.0036(10)	-0.0020(10)
C1	0.0421(16)	0.0410(18)	0.0429(17)	-0.0048(14)	-0.0072(13)	-0.0011(13)
C2	0.0347(15)	0.0371(17)	0.0470(18)	0.0017(14)	-0.0023(13)	0.0006(12)
C3	0.0362(15)	0.0367(16)	0.0428(16)	0.0094(13)	-0.0041(12)	-0.0017(12)
C4	0.0360(15)	0.0392(16)	0.0414(17)	-0.0012(14)	-0.0050(12)	-0.0039(13)
C5	0.0378(16)	0.049(2)	0.0461(19)	0.0030(16)	-0.0075(14)	-0.0088(14)
C6	0.0501(19)	0.0436(18)	0.0423(17)	0.0036(15)	-0.0021(14)	-0.0105(16)
C7	0.0487(17)	0.0436(18)	0.0391(17)	0.0037(14)	-0.0104(14)	-0.0046(15)
C8	0.0344(14)	0.0373(16)	0.0354(16)	-0.0027(12)	-0.0031(11)	-0.0020(12)
C9	0.0336(14)	0.0384(16)	0.0361(15)	-0.0028(13)	-0.0015(11)	0.0001(12)
C10	0.0413(17)	0.0492(19)	0.0401(17)	-0.0018(15)	-0.0044(13)	-0.0004(14)
C11	0.0360(16)	0.059(2)	0.0404(17)	-0.0130(16)	-0.0036(13)	0.0007(14)
C12	0.0361(14)	0.050(3)	0.058(2)	-0.0122(16)	-0.0086(13)	-0.0025(14)
C13	0.0377(17)	0.0412(17)	0.054(2)	-0.0048(14)	-0.0066(15)	-0.0059(12)
C14	0.092(3)	0.066(3)	0.066(3)	0.025(2)	-0.024(2)	-0.032(3)
C15	0.046(2)	0.097(4)	0.045(2)	-0.012(2)	-0.0140(16)	-0.002(2)

=====

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) for: CuII(Cyst)(dmbpy)(H2O)

Cu1	-O1	1.949(3)	C6	-C7	1.394(5)
-----	-----	----------	----	-----	----------

Cu1	-O1W	2.231(4)	C6	-C14	1.497(6)
Cu1	-N1	1.970(4)	C7	-C8	1.368(5)
Cu1	-N2	1.989(3)	C8	-C9	1.486(4)
Cu1	-N3	2.004(3)	C9	-C10	1.379(5)
S1	-O3	1.440(3)	C10	-C11	1.399(5)
S1	-O4	1.423(3)	C11	-C15	1.510(5)
S1	-O5	1.425(3)	C11	-C12	1.374(5)
S1	-C3	1.781(4)	C12	-C13	1.389(5)
O1	-C1	1.263(4)	C2	-H2	0.9800
O2	-C1	1.227(5)	C3	-H3A	0.9700
O1W	-H1W	0.852(14)	C3	-H3B	0.9700
O1W	-H2W	0.85(3)	C4	-H4	0.9300
N1	-C2	1.478(5)	C5	-H5	0.9300
N2	-C8	1.349(4)	C7	-H7	0.9300
N2	-C4	1.340(4)	C10	-H10	0.9300
N3	-C13	1.344(4)	C12	-H12	0.9300
N3	-C9	1.356(4)	C13	-H13	0.9300
N1	-H1B	0.9000	C14	-H14A	0.9600
N1	-H1A	0.9000	C14	-H14B	0.9600
C1	-C2	1.540(5)	C14	-H14C	0.9600
C2	-C3	1.527(5)	C15	-H15A	0.9600
C4	-C5	1.366(5)	C15	-H15B	0.9600
C5	-C6	1.376(5)	C15	-H15C	0.9600

**Table S6 - Bond Angles (Degrees) for:
CuII(Cyst) (dmbpy) (H2O)**

O1	-Cu1	-O1W	93.52(11)	H1A	-N1	-H1B	108.00
O1	-Cu1	-N1	83.76(11)	C2	-N1	-H1A	110.00
O1	-Cu1	-N2	94.07(10)	Cu1	-N1	-H1A	110.00
O1	-Cu1	-N3	164.96(11)	Cu1	-N1	-H1B	110.00
O1W	-Cu1	-N1	91.97(13)	O2	-C1	-C2	119.8(3)
O1W	-Cu1	-N2	102.93(12)	O1	-C1	-O2	124.6(3)
O1W	-Cu1	-N3	101.47(11)	O1	-C1	-C2	115.5(3)
N1	-Cu1	-N2	165.06(12)	N1	-C2	-C3	111.7(3)
N1	-Cu1	-N3	96.82(12)	C1	-C2	-C3	115.8(2)
N2	-Cu1	-N3	81.49(11)	N1	-C2	-C1	110.1(3)
O3	-S1	-O4	111.4(2)	S1	-C3	-C2	115.8(2)
O3	-S1	-O5	111.9(2)	N2	-C4	-C5	121.9(3)
O3	-S1	-C3	106.72(18)	C4	-C5	-C6	120.7(3)
O4	-S1	-O5	112.8(2)	C5	-C6	-C7	117.0(3)
O4	-S1	-C3	108.12(18)	C5	-C6	-C14	121.7(3)
O5	-S1	-C3	105.5(2)	C7	-C6	-C14	121.2(3)
Cu1	-O1	-C1	116.3(2)	C6	-C7	-C8	120.1(3)
H1W	-O1W	-H2W	108(4)	N2	-C8	-C7	121.7(3)
Cu1	-O1W	-H1W	106(3)	N2	-C8	-C9	114.5(3)
Cu1	-O1W	-H2W	120(3)	C7	-C8	-C9	123.7(3)
Cu1	-N1	-C2	108.7(2)	N3	-C9	-C8	114.4(2)
C4	-N2	-C8	118.5(3)	C8	-C9	-C10	123.7(3)
Cu1	-N2	-C8	115.1(2)	N3	-C9	-C10	121.9(3)
Cu1	-N2	-C4	126.3(2)	C9	-C10	-C11	120.4(3)
C9	-N3	-C13	118.0(3)	C10	-C11	-C12	117.0(3)
Cu1	-N3	-C13	127.6(2)	C10	-C11	-C15	120.7(3)
Cu1	-N3	-C9	114.43(19)	C12	-C11	-C15	122.4(3)
C2	-N1	-H1B	110.00	C11	-C12	-C13	120.6(3)
N3	-C13	-C12	122.2(3)	C11	-C12	-H12	120.00
N1	-C2	-H2	106.00	C13	-C12	-H12	120.00
C1	-C2	-H2	106.00	N3	-C13	-H13	119.00
C3	-C2	-H2	106.00	C12	-C13	-H13	119.00
S1	-C3	-H3A	108.00	C6	-C14	-H14A	109.00
S1	-C3	-H3B	108.00	C6	-C14	-H14B	110.00
C2	-C3	-H3A	108.00	C6	-C14	-H14C	109.00
C2	-C3	-H3B	108.00	H14A	-C14	-H14B	109.00
H3A	-C3	-H3B	107.00	H14A	-C14	-H14C	109.00
N2	-C4	-H4	119.00	H14B	-C14	-H14C	110.00
C5	-C4	-H4	119.00	C11	-C15	-H15A	109.00
C4	-C5	-H5	120.00	C11	-C15	-H15B	109.00
C6	-C5	-H5	120.00	C11	-C15	-H15C	110.00

C6	-C7	-H7	120.00	H15A	-C15	-H15B	109.00
C8	-C7	-H7	120.00	H15A	-C15	-H15C	109.00
C9	-C10	-H10	120.00	H15B	-C15	-H15C	110.00
C11	-C10	-H10	120.00				

**Table S7 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for:
CuII(Cyst)(dmbpy)(H2O)**

N1	--	H1A	..	O4	0.9000	2.1100	2.818(5)	135.00	1_455
N1	--	H1B	..	O3	0.9000	2.0900	2.846(5)	141.00	.
O1W	--	H1W	..	O5	0.852(14)	2.04(3)	2.752(5)	141(4)	2_757
O1W	--	H2W	..	O1	0.85(3)	2.42(4)	3.111(5)	139(4)	1_455
O1W	--	H2W	..	O2	0.85(3)	2.15(3)	2.935(5)	154(3)	1_455
C4	--	H4	..	O1	0.9300	2.5900	3.066(5)	113.00	.
C7	--	H7	..	O3	0.9300	2.4300	3.308(5)	158.00	2_756
C10	--	H10	..	O5	0.9300	2.5200	3.170(6)	127.00	2_756

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	=	[1655.00]	=	1+x,y,z
b	=	[2746.00]	=	2-x,-1/2+y,1-z
c	=	[1455.00]	=	-1+x,y,z
d	=	[2757.00]	=	2-x,1/2+y,2-z
e	=	[2847.00]	=	3-x,-1/2+y,2-z
f	=	[2747.00]	=	2-x,-1/2+y,2-z
g	=	[2756.00]	=	2-x,1/2+y,1-z
h	=	[2857.00]	=	3-x,1/2+y,2-z

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination for: Mn^{II}(dmbpy)₂(N₃)(Cl)

Crystal Data				
Formula	C24	H24	Cl	Mn N7
Formula Weight	500.89			
Crystal System	Monoclinic			
Space group	P21/c		(No. 14)	
a, b, c [Angstrom]	9.589(5)	16.080(5)	18.034(5)	
alpha, beta, gamma [deg]	90	119.817(5)	90	
V [Ang**3]	2412.6(16)			
Z	4			
D(calc) [g/cm**3]	1.379			
Mu(MoKa) [/mm]	0.684			
F(000)	1036			
Crystal Size [mm]	0.10 x	0.10 x	0.10	

Data Collection

Temperature (K)	173		
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71069	
Theta Min-Max [Deg]	1.8, 30.0		
Dataset	-13: 13 ; -20: 22 ; -25: 16		
Tot., Uniq. Data, R(int)	21736,	7012,	0.065
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	4768		

Refinement

Nref, Npar	7012,	302
R, wR2, S	0.0566,	0.1261, 1.05
	w = P = 0.33333FO ² + 0.66667FC ²	
Max. and Av. Shift/Error	0.03, 0.00	
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-0.32, 0.27	

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: Mn^{II}(dmbpy)₂(N₃)(Cl)

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
Mn1	-0.09385(4)	0.24445(2)	0.50188(2)	0.0392(1)
Cl1	-0.21601(8)	0.34394(4)	0.55625(4)	0.0559(2)
N1	-0.0017(2)	0.16690(11)	0.42678(11)	0.0406(6)
N2	-0.2141(2)	0.29133(12)	0.36571(11)	0.0404(6)
N3	0.1022(2)	0.20792(12)	0.63497(11)	0.0441(6)
N4	0.1198(2)	0.33463(12)	0.54224(12)	0.0455(6)
N5	-0.2491(3)	0.13920(14)	0.48532(15)	0.0596(8)
N6	-0.3157(3)	0.10160(15)	0.42639(16)	0.0628(8)
N7	-0.3843(5)	0.0598(2)	0.3641(2)	0.1298(16)
C1	0.1035(3)	0.10387(15)	0.45926(15)	0.0496(8)
C2	0.1537(3)	0.05864(15)	0.41210(16)	0.0528(8)
C3	0.0939(3)	0.07710(14)	0.32687(16)	0.0479(8)
C4	-0.0177(3)	0.14087(14)	0.29243(14)	0.0441(7)
C5	-0.0642(2)	0.18408(13)	0.34313(13)	0.0369(6)
C6	-0.1852(2)	0.25171(13)	0.30899(13)	0.0358(6)
C7	-0.2661(3)	0.27369(14)	0.22284(13)	0.0411(7)
C8	-0.3788(3)	0.33722(15)	0.19380(13)	0.0421(7)
C9	-0.4054(3)	0.37804(16)	0.25291(14)	0.0468(8)
C10	-0.3219(3)	0.35290(15)	0.33730(14)	0.0482(8)
C11	0.1474(4)	0.03037(18)	0.27262(19)	0.0676(11)
C12	-0.4691(3)	0.3601(2)	0.10062(15)	0.0652(10)
C13	0.0757(3)	0.15382(16)	0.68299(15)	0.0532(8)
C14	0.1607(3)	0.15351(17)	0.77088(15)	0.0545(8)
C15	0.2795(3)	0.21286(16)	0.81390(14)	0.0468(7)
C16	0.3115(3)	0.26672(15)	0.76436(15)	0.0452(7)
C17	0.2220(2)	0.26343(13)	0.67628(14)	0.0385(6)
C18	0.2451(3)	0.32447(13)	0.62161(14)	0.0411(7)
C19	0.3857(3)	0.37044(15)	0.65132(16)	0.0504(8)

C20	0.3992(3)	0.42996(15)	0.60031(18)	0.0537(9)
C21	0.2657(4)	0.44318(17)	0.52045(19)	0.0626(10)
C22	0.1322(3)	0.39414(17)	0.49427(16)	0.0580(9)
C23	0.3672(4)	0.2209(2)	0.90929(15)	0.0674(10)
C24	0.5536(4)	0.47761(19)	0.6302(2)	0.0753(13)

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

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: Mn^{II}(dmbpy)₂(N₃)(Cl)

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang ²]
----	---	---	---	-----
H5	-0.24390	0.24500	0.18380	0.0490
H7	0.39580	0.30630	0.79120	0.0540
H11	-0.34230	0.38090	0.37730	0.0580
H11A	0.26130	0.04170	0.29330	0.1010
H11B	0.08350	0.04850	0.21300	0.1010
H11C	0.13210	-0.02940	0.27630	0.1010
H12A	-0.56600	0.32570	0.07110	0.0980
H12B	-0.40050	0.35050	0.07540	0.0980
H12C	-0.49970	0.41890	0.09460	0.0980
H14	0.47310	0.36070	0.70720	0.0600
H17	0.14530	0.08980	0.51770	0.0600
H20	-0.06260	0.15500	0.23380	0.0530
H22	-0.00640	0.11340	0.65480	0.0640
H23	-0.47980	0.42270	0.23590	0.0560
H23A	0.45420	0.26150	0.92700	0.1010
H23B	0.41230	0.16680	0.93520	0.1010
H23C	0.29240	0.23960	0.92800	0.1010
H24	0.13830	0.11300	0.80190	0.0650
H24A	0.60740	0.48470	0.69240	0.1130
H24B	0.52960	0.53230	0.60260	0.1130
H24C	0.62400	0.44680	0.61510	0.1130
H26	0.22920	0.01480	0.43810	0.0630
H27	0.04330	0.40310	0.43870	0.0700
H28	0.26670	0.48580	0.48420	0.0750

=====

Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters for: Mn^{II}(dmbpy)₂(N₃)(Cl)

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Mn1	0.0489(2)	0.0402(2)	0.0286(2)	0.0020(1)	0.0193(1)	-0.0008(1)
Cl1	0.0751(4)	0.0580(4)	0.0427(3)	0.0024(3)	0.0355(3)	0.0108(3)
N1	0.0439(10)	0.0419(10)	0.0323(9)	0.0018(8)	0.0161(8)	0.0017(8)
N2	0.0488(10)	0.0428(10)	0.0314(9)	0.0021(8)	0.0212(8)	0.0066(8)
N3	0.0506(11)	0.0386(10)	0.0377(9)	0.0034(8)	0.0178(9)	-0.0053(8)
N4	0.0589(11)	0.0415(11)	0.0413(10)	0.0028(8)	0.0289(9)	-0.0031(8)
N5	0.0750(15)	0.0543(13)	0.0593(13)	-0.0001(11)	0.0409(12)	-0.0105(11)
N6	0.0560(13)	0.0558(14)	0.0616(14)	0.0143(12)	0.0180(12)	-0.0101(11)
N7	0.148(3)	0.101(3)	0.083(2)	-0.020(2)	0.014(2)	-0.050(2)
C1	0.0518(13)	0.0491(14)	0.0398(12)	0.0075(10)	0.0166(11)	0.0061(11)
C2	0.0538(14)	0.0420(13)	0.0597(15)	0.0082(11)	0.0261(12)	0.0113(11)
C3	0.0530(13)	0.0388(12)	0.0578(14)	-0.0023(11)	0.0320(12)	0.0012(10)
C4	0.0522(13)	0.0423(12)	0.0414(12)	-0.0018(10)	0.0261(10)	0.0019(10)
C5	0.0390(11)	0.0375(11)	0.0342(10)	-0.0013(9)	0.0182(9)	-0.0017(8)
C6	0.0389(10)	0.0376(11)	0.0323(9)	-0.0015(9)	0.0188(9)	-0.0021(9)
C7	0.0464(12)	0.0475(13)	0.0300(10)	-0.0035(9)	0.0194(9)	0.0010(9)
C8	0.0431(11)	0.0494(13)	0.0297(10)	0.0022(9)	0.0150(9)	0.0013(9)
C9	0.0501(13)	0.0520(14)	0.0404(12)	0.0087(10)	0.0241(10)	0.0132(10)
C10	0.0608(14)	0.0517(14)	0.0383(11)	0.0044(10)	0.0294(11)	0.0156(11)
C11	0.0855(19)	0.0516(16)	0.085(2)	-0.0036(14)	0.0570(17)	0.0109(14)
C12	0.0691(17)	0.084(2)	0.0316(12)	0.0091(12)	0.0169(12)	0.0197(15)
C13	0.0573(14)	0.0501(14)	0.0423(12)	0.0063(11)	0.0173(11)	-0.0131(11)
C14	0.0602(15)	0.0562(15)	0.0411(12)	0.0129(11)	0.0206(11)	-0.0017(12)
C15	0.0452(12)	0.0521(14)	0.0362(11)	0.0038(10)	0.0150(10)	0.0069(10)

C16	0.0421(11)	0.0473(13)	0.0414(11)	-0.0038(10)	0.0172(10)	-0.0012(9)
C17	0.0407(11)	0.0352(11)	0.0393(11)	0.0011(9)	0.0197(9)	0.0014(8)
C18	0.0505(12)	0.0358(11)	0.0436(12)	-0.0038(9)	0.0285(10)	-0.0021(9)
C19	0.0514(13)	0.0472(14)	0.0603(15)	-0.0061(12)	0.0337(12)	-0.0035(10)
C20	0.0695(16)	0.0384(13)	0.0779(18)	-0.0125(12)	0.0553(15)	-0.0080(11)
C21	0.093(2)	0.0460(15)	0.0741(18)	0.0032(13)	0.0606(17)	-0.0073(14)
C22	0.0761(17)	0.0517(15)	0.0532(15)	0.0094(12)	0.0375(14)	-0.0037(13)
C23	0.0715(18)	0.082(2)	0.0359(12)	0.0012(13)	0.0170(13)	-0.0016(15)
C24	0.0814(19)	0.0613(18)	0.116(3)	-0.0155(17)	0.074(2)	-0.0195(15)

=====

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) for: Mn^{II}(dmbpy)₂(N₃)(Cl)

Mn1	-C11	2.4567(15)	C14	-C15	1.390(4)
Mn1	-N1	2.315(2)	C15	-C16	1.384(4)
Mn1	-N2	2.261(2)	C15	-C23	1.498(3)
Mn1	-N3	2.270(2)	C16	-C17	1.381(3)
Mn1	-N4	2.312(2)	C17	-C18	1.484(3)
Mn1	-N5	2.174(3)	C18	-C19	1.390(4)
N1	-C1	1.342(3)	C19	-C20	1.378(4)
N1	-C5	1.346(3)	C20	-C21	1.387(4)
N2	-C6	1.346(3)	C20	-C24	1.509(5)
N2	-C10	1.336(3)	C21	-C22	1.372(5)
N3	-C13	1.338(3)	C1	-H17	0.9500
N3	-C17	1.349(3)	C2	-H26	0.9500
N4	-C18	1.345(3)	C4	-H20	0.9500
N4	-C22	1.334(3)	C7	-H5	0.9500
N5	-N6	1.108(3)	C9	-H23	0.9500
N6	-N7	1.188(4)	C10	-H11	0.9500
C1	-C2	1.375(4)	C11	-H11A	0.9800
C2	-C3	1.380(4)	C11	-H11B	0.9800
C3	-C4	1.386(4)	C11	-H11C	0.9800
C3	-C11	1.511(5)	C12	-H12A	0.9800
C4	-C5	1.387(3)	C12	-H12B	0.9800
C5	-C6	1.482(3)	C12	-H12C	0.9800
C6	-C7	1.394(3)	C13	-H22	0.9500
C7	-C8	1.387(4)	C14	-H24	0.9500
C8	-C9	1.379(4)	C16	-H7	0.9500
C8	-C12	1.504(3)	C19	-H14	0.9500
C9	-C10	1.382(3)	C21	-H28	0.9500
C13	-C14	1.376(3)	C22	-H27	0.9500
C23	-H23A	0.9800	C24	-H24A	0.9800
C23	-H23B	0.9800	C24	-H24B	0.9800
C23	-H23C	0.9800	C24	-H24C	0.9800

Table S6 - Bond Angles (Degrees) for: Mn^{II}(dmbpy)₂(N₃)(Cl)

C11	-Mn1	-N1	168.71(5)	N5	-N6	-N7	178.4(4)
C11	-Mn1	-N2	97.44(6)	N1	-C1	-C2	123.2(2)
C11	-Mn1	-N3	93.16(5)	C1	-C2	-C3	119.7(2)
C11	-Mn1	-N4	89.41(6)	C2	-C3	-C4	117.3(2)
C11	-Mn1	-N5	97.58(8)	C2	-C3	-C11	121.8(2)
N1	-Mn1	-N2	71.40(7)	C4	-C3	-C11	120.8(2)
N1	-Mn1	-N3	97.06(7)	C3	-C4	-C5	120.3(2)
N1	-Mn1	-N4	89.19(7)	N1	-C5	-C4	121.7(2)
N1	-Mn1	-N5	86.26(9)	N1	-C5	-C6	115.87(19)
N2	-Mn1	-N3	160.33(8)	C4	-C5	-C6	122.38(19)
N2	-Mn1	-N4	91.51(7)	N2	-C6	-C5	116.49(18)
N2	-Mn1	-N5	99.54(8)	N2	-C6	-C7	121.1(2)
N3	-Mn1	-N4	72.01(7)	C5	-C6	-C7	122.4(2)
N3	-Mn1	-N5	95.41(8)	C6	-C7	-C8	120.3(2)
N4	-Mn1	-N5	166.01(9)	C7	-C8	-C9	117.9(2)
Mn1	-N1	-C1	125.05(15)	C7	-C8	-C12	120.7(2)
Mn1	-N1	-C5	117.28(15)	C9	-C8	-C12	121.5(2)
C1	-N1	-C5	117.6(2)	C8	-C9	-C10	118.9(2)
Mn1	-N2	-C6	118.76(15)	N2	-C10	-C9	123.6(2)
Mn1	-N2	-C10	122.90(15)	N3	-C13	-C14	123.6(2)

C6	-N2	-C10	118.16(18)	C13	-C14	-C15	119.5(2)
Mn1	-N3	-C13	121.91(17)	C14	-C15	-C16	116.9(2)
Mn1	-N3	-C17	116.28(14)	C14	-C15	-C23	122.5(3)
C13	-N3	-C17	117.15(19)	C16	-C15	-C23	120.6(3)
Mn1	-N4	-C18	116.21(16)	C15	-C16	-C17	120.5(2)
Mn1	-N4	-C22	126.60(17)	N3	-C17	-C16	122.1(2)
C18	-N4	-C22	117.2(2)	N3	-C17	-C18	115.99(19)
Mn1	-N5	-N6	125.8(2)	C16	-C17	-C18	121.8(2)
N4	-C18	-C17	116.0(2)	C8	-C12	-H12B	109.00
N4	-C18	-C19	121.8(2)	C8	-C12	-H12C	110.00
C17	-C18	-C19	122.2(2)	H12A	-C12	-H12B	109.00
C18	-C19	-C20	120.5(2)	H12A	-C12	-H12C	109.00
C19	-C20	-C21	117.1(3)	H12B	-C12	-H12C	109.00
C19	-C20	-C24	121.0(3)	N3	-C13	-H22	118.00
C21	-C20	-C24	121.9(3)	C14	-C13	-H22	118.00
C20	-C21	-C22	119.4(3)	C13	-C14	-H24	120.00
N4	-C22	-C21	123.9(2)	C15	-C14	-H24	120.00
N1	-C1	-H17	118.00	C15	-C16	-H7	120.00
C2	-C1	-H17	118.00	C17	-C16	-H7	120.00
C1	-C2	-H26	120.00	C18	-C19	-H14	120.00
C3	-C2	-H26	120.00	C20	-C19	-H14	120.00
C3	-C4	-H20	120.00	C20	-C21	-H28	120.00
C5	-C4	-H20	120.00	C22	-C21	-H28	120.00
C6	-C7	-H5	120.00	N4	-C22	-H27	118.00
C8	-C7	-H5	120.00	C21	-C22	-H27	118.00
C8	-C9	-H23	121.00	C15	-C23	-H23A	109.00
C10	-C9	-H23	121.00	C15	-C23	-H23B	109.00
N2	-C10	-H11	118.00	C15	-C23	-H23C	109.00
C9	-C10	-H11	118.00	H23A	-C23	-H23B	109.00
C3	-C11	-H11A	110.00	H23A	-C23	-H23C	110.00
C3	-C11	-H11B	110.00	H23B	-C23	-H23C	109.00
C3	-C11	-H11C	109.00	C20	-C24	-H24A	109.00
H11A	-C11	-H11B	109.00	C20	-C24	-H24B	109.00
H11A	-C11	-H11C	109.00	C20	-C24	-H24C	109.00
H11B	-C11	-H11C	109.00	H24A	-C24	-H24B	109.00
C8	-C12	-H12A	109.00	H24A	-C24	-H24C	109.00
H24B	-C24	-H24C	109.00				

Table S7 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg)for: Mn^{II}(dmbpy)₂(N₃)(Cl)

C4	--	H20	..	C11	0.9500	2.7800	3.710(3)	166.00	4_554
C24	--	H24C	..	C11	0.9800	2.8000	3.770(4)	171.00	1_655
C21	--	H28	..	C11	0.9500	2.8100	3.634(3)	145.00	3_566

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	=	[1455.00]	=	-1+x,y,z
b	=	[3566.00]	=	-x,1-y,1-z
c	=	[4555.00]	=	x,1/2-y,1/2+z
d	=	[4454.00]	=	-1+x,1/2-y,-1/2+z
e	=	[3556.00]	=	-x,-y,1-z
f	=	[2445.00]	=	-1-x,-1/2+y,1/2-z
g	=	[4655.00]	=	1+x,1/2-y,1/2+z
h	=	[4554.00]	=	x,1/2-y,-1/2+z
i	=	[2555.00]	=	-x,1/2+y,1/2-z
j	=	[2545.00]	=	-x,-1/2+y,1/2-z
k	=	[2455.00]	=	-1-x,1/2+y,1/2-z
l	=	[2646.00]	=	1-x,-1/2+y,3/2-z
m	=	[2656.00]	=	1-x,1/2+y,3/2-z
n	=	[1655.00]	=	1+x,y,z

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination for: CoII(dmbpy)3.CoII(Cl)4.7H2O.Cl

Crystal Data			
Formula	C36 H36 Co N6, Cl4 Co, 7(H2 O),Cl		
Formula Weight	973.93		
Crystal System	Monoclinic		
Space group	P21/c (No. 14)		
a, b, c [Angstrom]	10.946(5)	20.936(5)	20.598(5)
alpha, beta, gamma [deg]	90	104.538(5)	90
V [Ang**3]	4569(3)		
Z	4		
D(calc) [g/cm**3]	1.416		
Mu(MoKa) [/mm]	1.068		
F(000)	2012		
Crystal Size [mm]	0.10 x 0.10 x 0.10		

Data Collection

Temperature (K)	293		
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073	
Theta Min-Max [Deg]	1.4, 26.0		
Dataset	-13: 13 ; -25: 25 ; -25: 25		
Tot., Uniq. Data, R(int)	145496,	9002,	0.045
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	7101		

Refinement

Nref, Npar	9002, 548		
R, wR2, S	0.0576, 0.1844, 1.03		
w = 1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.1204P)^2^+3.8145P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3			
Max. and Av. Shift/Error	0.02, 0.00		
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.93, 1.28		

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: CoII(dmbpy)3.CoII(Cl)4.7H2O.Cl

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
----	----	----	----	-----
Co1	0.32918(4)	0.23044(2)	0.47593(2)	0.0251(1)
N1	0.4384(3)	0.15837(13)	0.50771(13)	0.0289(8)
N2	0.2704(3)	0.21397(13)	0.55624(13)	0.0295(8)
N3	0.2120(3)	0.17130(12)	0.42105(13)	0.0285(8)
N4	0.3884(3)	0.24041(13)	0.39545(14)	0.0300(8)
N5	0.4468(3)	0.29186(13)	0.52555(13)	0.0281(8)
N6	0.2229(3)	0.30427(13)	0.45027(13)	0.0292(8)
C1	0.5270(3)	0.13314(17)	0.47967(18)	0.0365(11)
C2	0.5999(3)	0.08193(17)	0.50785(19)	0.0400(11)
C3	0.5866(3)	0.05502(17)	0.56708(19)	0.0388(11)
C4	0.4941(3)	0.08065(17)	0.59522(18)	0.0364(11)
C5	0.4227(3)	0.13158(15)	0.56524(16)	0.0296(9)
C6	0.3258(3)	0.16341(16)	0.59227(16)	0.0307(10)
C7	0.2932(4)	0.14408(19)	0.64998(18)	0.0398(11)
C8	0.2021(4)	0.17695(19)	0.67261(18)	0.0401(11)
C9	0.1480(4)	0.22926(18)	0.6360(2)	0.0441(12)
C10	0.1834(3)	0.24671(18)	0.57876(18)	0.0380(11)
C11	0.6675(4)	0.0007(2)	0.5997(2)	0.0559(14)
C12	0.1643(5)	0.1555(3)	0.7345(2)	0.0617(16)
C13	0.1177(3)	0.13865(16)	0.43836(18)	0.0346(10)
C14	0.0440(3)	0.09533(17)	0.39581(19)	0.0384(11)
C15	0.0631(3)	0.08347(17)	0.33336(18)	0.0377(11)
C16	0.1605(3)	0.11671(17)	0.31552(17)	0.0353(10)
C17	0.2319(3)	0.16040(15)	0.35967(16)	0.0285(9)
C18	0.3346(3)	0.19913(16)	0.34517(16)	0.0294(9)
C19	0.3759(3)	0.19517(19)	0.28751(17)	0.0381(11)
C20	0.4729(4)	0.23413(19)	0.27841(18)	0.0421(11)
C21	0.5224(4)	0.2785(2)	0.32883(19)	0.0442(12)

C22	0.4794(4)	0.27997(18)	0.38615(19)	0.0381(11)
C23	-0.0143(5)	0.0349(2)	0.2875(2)	0.0587(16)
C24	0.5231(5)	0.2282(3)	0.2171(2)	0.0624(18)
C25	0.5670(3)	0.28131(18)	0.56067(17)	0.0354(10)
C26	0.6438(3)	0.33002(19)	0.59164(18)	0.0390(11)
C27	0.6010(3)	0.39238(19)	0.58807(18)	0.0402(11)
C28	0.4760(3)	0.40324(17)	0.55254(19)	0.0392(11)
C29	0.4023(3)	0.35307(16)	0.52240(16)	0.0300(9)
C30	0.2723(3)	0.35914(16)	0.48012(16)	0.0304(9)
C31	0.2046(3)	0.41578(17)	0.46988(19)	0.0380(11)
C32	0.0849(4)	0.41750(17)	0.4262(2)	0.0410(11)
C33	0.0381(4)	0.36117(19)	0.39482(19)	0.0427(11)
C34	0.1075(3)	0.30540(18)	0.40735(18)	0.0376(11)
C35	0.6852(5)	0.4458(2)	0.6200(3)	0.0672(17)
C36	0.0099(4)	0.4780(2)	0.4135(3)	0.0601(16)
Co2	0.64857(6)	0.47436(3)	0.32368(3)	0.0532(2)
Cl1	0.73246(12)	0.57540(5)	0.34185(6)	0.0621(4)
Cl2	0.75301(16)	0.40961(8)	0.26761(7)	0.0900(6)
Cl3	0.65435(15)	0.43265(6)	0.42659(6)	0.0695(5)
Cl4	0.44681(15)	0.47941(11)	0.26164(8)	0.1104(7)
O1W	0.7982(4)	0.31771(18)	0.1500(2)	0.0793(16)
O2W	0.8860(4)	0.3452(2)	0.5156(2)	0.0918(17)
O3W	0.7958(6)	0.1970(3)	0.3443(3)	0.108(2)
O4W	-0.0776(5)	0.22091(19)	0.2425(2)	0.0865(16)
O5W	-0.135(2)	0.2324(13)	0.4647(11)	0.5780
O6W	0.1819(3)	0.00778(18)	0.55202(19)	0.0672(11)
O7W	1.0107(3)	0.63447(17)	0.35171(18)	0.0693(12)
Cl5	-0.05433(11)	0.09384(6)	0.56167(6)	0.0629(4)

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

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: CoII(dmbpy)3.CoII(Cl)4.7H2O.Cl

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang ²]
----	---	---	---	-----
H1	0.53890	0.15090	0.44030	0.0440
H2	0.65890	0.06520	0.48690	0.0480
H4	0.48080	0.06320	0.63440	0.0440
H7	0.33270	0.10880	0.67370	0.0480
H9	0.08740	0.25300	0.64990	0.0530
H10	0.14580	0.28230	0.55490	0.0460
H11A	0.68440	-0.02700	0.56590	0.0840
H11B	0.62440	-0.02280	0.62730	0.0840
H11C	0.74560	0.01700	0.62700	0.0840
H12A	0.14990	0.19220	0.75950	0.0930
H12B	0.23060	0.13000	0.76170	0.0930
H12C	0.08840	0.13060	0.72170	0.0930
H13	0.10260	0.14580	0.48020	0.0420
H14	-0.01970	0.07370	0.40940	0.0460
H16	0.17730	0.10950	0.27400	0.0420
H19	0.33850	0.16610	0.25430	0.0460
H21	0.58450	0.30700	0.32370	0.0530
H22	0.51440	0.30930	0.41950	0.0460
H23A	-0.08790	0.02470	0.30280	0.0880
H23B	0.03490	-0.00300	0.28740	0.0880
H23C	-0.03960	0.05200	0.24290	0.0880
H24A	0.54660	0.26970	0.20440	0.0930
H24B	0.45900	0.21050	0.18100	0.0930
H24C	0.59560	0.20080	0.22670	0.0930
H25	0.59860	0.23990	0.56400	0.0420
H26	0.72610	0.32090	0.61540	0.0470
H28	0.44280	0.44440	0.54930	0.0470
H31	0.23930	0.45270	0.49220	0.0450
H33	-0.04110	0.36080	0.36480	0.0510
H34	0.07390	0.26790	0.38580	0.0450
H35A	0.67910	0.45130	0.66530	0.1010
H35B	0.65990	0.48440	0.59520	0.1010

H35C	0.77080	0.43590	0.61990	0.1010
H36A	-0.07160	0.47100	0.42170	0.0900
H36B	-0.00020	0.49090	0.36780	0.0900
H36C	0.05330	0.51090	0.44290	0.0900
H11W	0.829(4)	0.3348(19)	0.1202(16)	0.091(5)
H12W	0.789(6)	0.3453(16)	0.179(2)	0.091(5)
H21W	0.869(4)	0.3137(18)	0.538(2)	0.091(5)
H22W	0.824(3)	0.354(3)	0.483(2)	0.091(5)
H31W	0.844(4)	0.202(2)	0.3182(19)	0.091(5)
H32W	0.768(6)	0.1589(11)	0.343(3)	0.091(5)
H41W	-0.090(6)	0.1868(12)	0.219(2)	0.091(5)
H42W	-0.111(5)	0.2528(13)	0.219(2)	0.091(5)
H51W	-0.144(4)	0.2636(18)	0.490(2)	0.091(5)
H52W	-0.071(4)	0.210(2)	0.483(2)	0.091(5)
H61W	0.139(4)	-0.0180(15)	0.523(2)	0.091(5)
H62W	0.138(4)	0.0404(15)	0.556(3)	0.091(5)
H71W	0.9349(18)	0.622(3)	0.345(2)	0.091(5)
H72W	1.041(4)	0.643(3)	0.3929(7)	0.091(5)

=====

**Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters for:
CoII(dmbpy)3.CoII(Cl)4.7H2O.Cl**

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Co1	0.0271(2)	0.0247(2)	0.0246(2)	0.0011(2)	0.0085(2)	0.0038(2)
N1	0.0299(14)	0.0291(14)	0.0281(14)	-0.0001(11)	0.0080(11)	0.0055(12)
N2	0.0327(14)	0.0288(13)	0.0280(14)	0.0006(11)	0.0097(11)	0.0062(12)
N3	0.0304(14)	0.0262(13)	0.0298(14)	0.0020(11)	0.0090(11)	0.0022(12)
N4	0.0301(14)	0.0290(14)	0.0315(14)	0.0040(12)	0.0091(12)	0.0028(12)
N5	0.0304(14)	0.0299(14)	0.0247(13)	0.0014(11)	0.0083(11)	0.0027(12)
N6	0.0298(14)	0.0297(14)	0.0290(14)	0.0028(11)	0.0090(11)	0.0032(12)
C1	0.0371(18)	0.0393(19)	0.0361(18)	-0.0010(15)	0.0146(15)	0.0087(16)
C2	0.0354(18)	0.0381(19)	0.048(2)	-0.0023(17)	0.0132(16)	0.0132(17)
C3	0.0357(18)	0.0264(17)	0.050(2)	-0.0002(16)	0.0029(16)	0.0060(15)
C4	0.0378(18)	0.0334(18)	0.0372(19)	0.0069(15)	0.0079(15)	0.0076(16)
C5	0.0307(16)	0.0268(16)	0.0317(17)	0.0000(13)	0.0085(13)	-0.0007(14)
C6	0.0325(17)	0.0305(17)	0.0295(16)	0.0012(14)	0.0085(13)	0.0016(15)
C7	0.047(2)	0.041(2)	0.0319(18)	0.0089(15)	0.0110(16)	0.0036(17)
C8	0.045(2)	0.047(2)	0.0324(18)	-0.0021(16)	0.0174(16)	-0.0047(18)
C9	0.047(2)	0.047(2)	0.047(2)	-0.0058(18)	0.0283(18)	0.0036(19)
C10	0.042(2)	0.0363(18)	0.040(2)	0.0023(16)	0.0183(16)	0.0117(16)
C11	0.048(2)	0.045(2)	0.069(3)	0.007(2)	0.004(2)	0.020(2)
C12	0.072(3)	0.078(3)	0.047(2)	0.005(2)	0.037(2)	0.002(3)
C13	0.0359(18)	0.0339(18)	0.0364(18)	0.0034(15)	0.0136(15)	0.0006(16)
C14	0.0330(18)	0.0369(19)	0.045(2)	0.0028(16)	0.0092(16)	-0.0036(16)
C15	0.0368(18)	0.0325(18)	0.0388(19)	0.0044(15)	0.0004(15)	0.0007(16)
C16	0.0396(18)	0.0387(19)	0.0261(16)	-0.0003(14)	0.0056(14)	0.0033(16)
C17	0.0290(16)	0.0272(16)	0.0282(16)	0.0021(13)	0.0052(13)	0.0020(14)
C18	0.0310(16)	0.0305(17)	0.0258(16)	0.0026(13)	0.0057(13)	0.0023(14)
C19	0.0398(19)	0.049(2)	0.0270(17)	-0.0021(16)	0.0114(15)	-0.0004(17)
C20	0.043(2)	0.056(2)	0.0306(18)	0.0060(17)	0.0156(16)	0.0039(19)
C21	0.045(2)	0.053(2)	0.038(2)	0.0052(17)	0.0167(17)	-0.0069(19)
C22	0.041(2)	0.0386(19)	0.0380(19)	0.0001(15)	0.0160(16)	-0.0041(16)
C23	0.070(3)	0.054(3)	0.048(2)	-0.011(2)	0.007(2)	-0.021(2)
C24	0.062(3)	0.094(4)	0.040(2)	-0.001(2)	0.029(2)	-0.006(3)
C25	0.0305(17)	0.0411(19)	0.0329(18)	0.0011(15)	0.0048(14)	0.0035(16)
C26	0.0282(17)	0.054(2)	0.0333(18)	0.0006(16)	0.0051(14)	-0.0024(17)
C27	0.0383(19)	0.047(2)	0.0362(19)	-0.0072(16)	0.0110(15)	-0.0109(17)
C28	0.0412(19)	0.0315(18)	0.046(2)	-0.0056(16)	0.0129(17)	0.0002(16)
C29	0.0303(16)	0.0322(17)	0.0291(16)	-0.0015(14)	0.0103(13)	-0.0013(15)
C30	0.0343(17)	0.0287(16)	0.0293(16)	0.0031(13)	0.0098(14)	0.0029(15)
C31	0.0404(19)	0.0284(17)	0.045(2)	0.0017(15)	0.0103(16)	0.0027(16)
C32	0.044(2)	0.0326(18)	0.048(2)	0.0094(16)	0.0143(17)	0.0094(17)
C33	0.0356(19)	0.045(2)	0.044(2)	0.0099(17)	0.0036(16)	0.0090(18)
C34	0.0346(18)	0.0364(19)	0.0381(19)	0.0007(15)	0.0025(15)	0.0040(16)
C35	0.058(3)	0.058(3)	0.082(3)	-0.021(3)	0.011(2)	-0.018(2)

C36	0.053(3)	0.042(2)	0.080(3)	0.010(2)	0.007(2)	0.018(2)
Co2	0.0603(4)	0.0557(4)	0.0418(3)	-0.0033(3)	0.0094(3)	0.0027(3)
C11	0.0731(7)	0.0520(6)	0.0647(7)	0.0152(5)	0.0236(6)	0.0030(6)
C12	0.0997(10)	0.1070(12)	0.0603(8)	-0.0171(8)	0.0144(7)	0.0411(9)
C13	0.1094(10)	0.0475(6)	0.0544(7)	0.0037(5)	0.0257(7)	-0.0097(6)
C14	0.0690(9)	0.1662(18)	0.0811(10)	-0.0572(11)	-0.0090(7)	0.0165(10)
O1W	0.107(3)	0.062(2)	0.075(3)	-0.0046(19)	0.034(2)	-0.001(2)
O2W	0.096(3)	0.108(3)	0.074(3)	0.002(2)	0.026(2)	-0.013(3)
O3W	0.121(4)	0.120(4)	0.085(3)	0.008(3)	0.032(3)	0.034(3)
O4W	0.100(3)	0.068(2)	0.097(3)	0.017(2)	0.035(3)	0.016(2)
O6W	0.0543(19)	0.070(2)	0.078(2)	-0.0110(19)	0.0177(16)	-0.0006(17)
O7W	0.072(2)	0.058(2)	0.075(2)	0.0005(18)	0.0130(18)	0.0035(19)
C15	0.0598(7)	0.0652(7)	0.0675(7)	-0.0066(6)	0.0233(6)	-0.0019(6)

=====

**Table S5 - Bond Distances (Angstrom) for:
CoII(dmbpy)3.CoII(Cl)4.7H2O.Cl**

Co1	-N1	1.934(3)	O4W	-H42W	0.85(3)
Co1	-N2	1.950(3)	O4W	-H41W	0.85(3)
Co1	-N3	1.931(3)	O5W	-H51W	0.86(5)
Co1	-N4	1.937(3)	O5W	-H52W	0.85(5)
Co1	-N5	1.922(3)	O6W	-H61W	0.85(4)
Co1	-N6	1.927(3)	O6W	-H62W	0.85(4)
Co2	-C11	2.2990(16)	O7W	-H72W	0.85(2)
Co2	-C12	2.267(2)	O7W	-H71W	0.85(3)
Co2	-C13	2.2787(17)	C1	-C2	1.375(5)
Co2	-C14	2.259(2)	C2	-C3	1.384(5)
O1W	-H12W	0.86(4)	C3	-C4	1.394(5)
O1W	-H11W	0.85(4)	C3	-C11	1.493(6)
O2W	-H21W	0.85(4)	C4	-C5	1.374(5)
O2W	-H22W	0.85(4)	C5	-C6	1.475(5)
O3W	-H31W	0.85(4)	C6	-C7	1.385(5)
O3W	-H32W	0.85(3)	C7	-C8	1.385(6)
N1	-C1	1.354(5)	C8	-C12	1.504(6)
N1	-C5	1.360(4)	C8	-C9	1.376(6)
N2	-C6	1.347(4)	C9	-C10	1.380(5)
N2	-C10	1.347(5)	C13	-C14	1.374(5)
N3	-C17	1.355(4)	C14	-C15	1.377(5)
N3	-C13	1.358(5)	C15	-C16	1.397(5)
N4	-C18	1.364(4)	C15	-C23	1.497(6)
N4	-C22	1.346(5)	C16	-C17	1.385(5)
N5	-C29	1.367(4)	C17	-C18	1.476(5)
N5	-C25	1.351(5)	C18	-C19	1.375(5)
N6	-C34	1.348(5)	C19	-C20	1.388(6)
N6	-C30	1.350(4)	C20	-C21	1.397(6)
C20	-C24	1.504(6)	C13	-H13	0.9300
C21	-C22	1.377(6)	C14	-H14	0.9300
C25	-C26	1.373(5)	C16	-H16	0.9300
C26	-C27	1.383(6)	C19	-H19	0.9300
C27	-C28	1.399(5)	C21	-H21	0.9300
C27	-C35	1.493(6)	C22	-H22	0.9300
C28	-C29	1.374(5)	C23	-H23B	0.9600
C29	-C30	1.476(5)	C23	-H23A	0.9600
C30	-C31	1.386(5)	C23	-H23C	0.9600
C31	-C32	1.391(6)	C24	-H24B	0.9600
C32	-C33	1.380(5)	C24	-H24C	0.9600
C32	-C36	1.496(6)	C24	-H24A	0.9600
C33	-C34	1.382(6)	C25	-H25	0.9300
C1	-H1	0.9300	C26	-H26	0.9300
C2	-H2	0.9300	C28	-H28	0.9300
C4	-H4	0.9300	C31	-H31	0.9300
C7	-H7	0.9300	C33	-H33	0.9300
C9	-H9	0.9300	C34	-H34	0.9300
C10	-H10	0.9300	C35	-H35C	0.9600
C11	-H11C	0.9600	C35	-H35A	0.9600
C11	-H11B	0.9600	C35	-H35B	0.9600

C11	-H11A	0.9600	C36	-H36A	0.9600
C12	-H12A	0.9600	C36	-H36B	0.9600
C12	-H12B	0.9600	C36	-H36C	0.9600
C12	-H12C	0.9600			

**Table S6 - Bond Angles (Degrees) for:
CoII(dmbpy)3.CoII(Cl)4.7H2O.Cl**

N1	-Co1	-N2	83.25(12)	C6	-N2	-C10	118.0(3)
N1	-Co1	-N3	87.78(12)	Co1	-N2	-C6	114.1(2)
N1	-Co1	-N4	93.58(12)	Co1	-N3	-C17	114.6(2)
N1	-Co1	-N5	93.86(12)	C13	-N3	-C17	118.1(3)
N1	-Co1	-N6	176.22(11)	Co1	-N3	-C13	127.3(2)
N2	-Co1	-N3	94.08(12)	C18	-N4	-C22	118.4(3)
N2	-Co1	-N4	176.00(12)	Co1	-N4	-C22	127.4(2)
N2	-Co1	-N5	89.24(12)	Co1	-N4	-C18	114.1(2)
N2	-Co1	-N6	93.98(12)	Co1	-N5	-C29	114.8(2)
N3	-Co1	-N4	83.33(12)	Co1	-N5	-C25	127.4(2)
N3	-Co1	-N5	176.45(12)	C25	-N5	-C29	117.8(3)
N3	-Co1	-N6	95.00(12)	Co1	-N6	-C34	126.6(2)
N4	-Co1	-N5	93.42(12)	Co1	-N6	-C30	114.4(2)
N4	-Co1	-N6	89.28(12)	C30	-N6	-C34	119.1(3)
N5	-Co1	-N6	83.51(12)	H41W	-O4W	-H42W	110(4)
C13	-Co2	-C14	109.82(7)	H51W	-O5W	-H52W	111(5)
C11	-Co2	-C14	110.05(7)	H61W	-O6W	-H62W	111(4)
C11	-Co2	-C12	113.65(6)	H71W	-O7W	-H72W	110(4)
C11	-Co2	-C13	106.53(5)	N1	-C1	-C2	121.7(3)
C12	-Co2	-C13	110.18(6)	C1	-C2	-C3	120.7(3)
C12	-Co2	-C14	106.63(7)	C2	-C3	-C4	117.3(3)
H11W	-O1W	-H12W	111(4)	C2	-C3	-C11	121.7(3)
H21W	-O2W	-H22W	111(5)	C4	-C3	-C11	121.1(3)
H31W	-O3W	-H32W	112(5)	C3	-C4	-C5	120.2(3)
Co1	-N1	-C5	114.5(2)	C4	-C5	-C6	124.3(3)
Co1	-N1	-C1	127.4(2)	N1	-C5	-C4	122.0(3)
C1	-N1	-C5	118.1(3)	N1	-C5	-C6	113.7(3)
Co1	-N2	-C10	127.9(2)	N2	-C6	-C7	121.7(3)
C5	-C6	-C7	123.8(3)	C26	-C27	-C28	117.1(3)
N2	-C6	-C5	114.5(3)	C26	-C27	-C35	121.4(3)
C6	-C7	-C8	120.4(4)	C28	-C27	-C35	121.6(4)
C9	-C8	-C12	122.0(4)	C27	-C28	-C29	119.9(3)
C7	-C8	-C9	117.3(4)	C28	-C29	-C30	124.8(3)
C7	-C8	-C12	120.8(4)	N5	-C29	-C30	112.8(3)
C8	-C9	-C10	120.3(4)	N5	-C29	-C28	122.2(3)
N2	-C10	-C9	122.3(3)	C29	-C30	-C31	124.3(3)
N3	-C13	-C14	121.9(3)	N6	-C30	-C31	121.4(3)
C13	-C14	-C15	120.9(3)	N6	-C30	-C29	114.3(3)
C16	-C15	-C23	121.4(3)	C30	-C31	-C32	120.1(3)
C14	-C15	-C16	117.4(3)	C31	-C32	-C33	117.3(4)
C14	-C15	-C23	121.2(3)	C31	-C32	-C36	121.4(4)
C15	-C16	-C17	119.9(3)	C33	-C32	-C36	121.2(4)
N3	-C17	-C18	113.9(3)	C32	-C33	-C34	120.8(4)
C16	-C17	-C18	124.3(3)	N6	-C34	-C33	121.2(3)
N3	-C17	-C16	121.8(3)	N1	-C1	-H1	119.00
C17	-C18	-C19	125.0(3)	C2	-C1	-H1	119.00
N4	-C18	-C17	113.6(3)	C1	-C2	-H2	120.00
N4	-C18	-C19	121.4(3)	C3	-C2	-H2	120.00
C18	-C19	-C20	120.6(3)	C5	-C4	-H4	120.00
C19	-C20	-C21	117.2(4)	C3	-C4	-H4	120.00
C19	-C20	-C24	121.2(4)	C6	-C7	-H7	120.00
C21	-C20	-C24	121.6(4)	C8	-C7	-H7	120.00
C20	-C21	-C22	120.0(4)	C8	-C9	-H9	120.00
N4	-C22	-C21	122.2(4)	C10	-C9	-H9	120.00
N5	-C25	-C26	121.9(3)	C9	-C10	-H10	119.00
C25	-C26	-C27	121.1(3)	N2	-C10	-H10	119.00
C3	-C11	-H11A	110.00	C15	-C23	-H23C	109.00
C3	-C11	-H11B	109.00	H23B	-C23	-H23C	109.00
C3	-C11	-H11C	109.00	H24A	-C24	-H24C	109.00
H11A	-C11	-H11B	109.00	H24B	-C24	-H24C	110.00

H11A	-C11	-H11C	110.00	H24A	-C24	-H24B	109.00
H11B	-C11	-H11C	109.00	C20	-C24	-H24A	109.00
H12A	-C12	-H12C	110.00	C20	-C24	-H24B	109.00
C8	-C12	-H12A	109.00	C20	-C24	-H24C	110.00
H12B	-C12	-H12C	109.00	N5	-C25	-H25	119.00
H12A	-C12	-H12B	110.00	C26	-C25	-H25	119.00
C8	-C12	-H12B	109.00	C25	-C26	-H26	119.00
C8	-C12	-H12C	109.00	C27	-C26	-H26	119.00
C14	-C13	-H13	119.00	C27	-C28	-H28	120.00
N3	-C13	-H13	119.00	C29	-C28	-H28	120.00
C15	-C14	-H14	120.00	C30	-C31	-H31	120.00
C13	-C14	-H14	120.00	C32	-C31	-H31	120.00
C15	-C16	-H16	120.00	C32	-C33	-H33	120.00
C17	-C16	-H16	120.00	C34	-C33	-H33	120.00
C20	-C19	-H19	120.00	N6	-C34	-H34	119.00
C18	-C19	-H19	120.00	C33	-C34	-H34	119.00
C20	-C21	-H21	120.00	C27	-C35	-H35C	109.00
C22	-C21	-H21	120.00	H35A	-C35	-H35B	110.00
N4	-C22	-H22	119.00	C27	-C35	-H35A	109.00
C21	-C22	-H22	119.00	C27	-C35	-H35B	109.00
H23A	-C23	-H23B	110.00	H35B	-C35	-H35C	109.00
H23A	-C23	-H23C	109.00	H35A	-C35	-H35C	110.00
C15	-C23	-H23A	109.00	H36B	-C36	-H36C	110.00
C15	-C23	-H23B	110.00	H36A	-C36	-H36C	109.00
C32	-C36	-H36A	109.00	C32	-C36	-H36C	110.00
C32	-C36	-H36B	109.00	H36A	-C36	-H36B	109.00

**Table S7 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg)for:
CoII(dmbpy)3.CoII(Cl)4.7H2O.Cl**

O1W	--	H11W	..	C15	0.85(4)	2.47(4)	3.289(5)	163(3)	4_654
O1W	--	H12W	..	C12	0.86(4)	2.38(4)	3.228(5)	172(5)	.
O2W	--	H21W	..	O5W	0.85(4)	2.27(5)	2.57(3)	101(3)	1_655
O2W	--	H22W	..	C13	0.85(4)	2.54(5)	3.288(5)	149(5)	.
O3W	--	H31W	..	O4W	0.85(4)	2.00(4)	2.833(8)	167(4)	1_655
O4W	--	H41W	..	O7W	0.85(3)	2.17(5)	2.879(6)	140(5)	2_645
O4W	--	H42W	..	O1W	0.85(3)	2.04(4)	2.878(6)	170(4)	1_455
O5W	--	H51W	..	O2W	0.86(5)	1.79(4)	2.57(3)	150(4)	1_455
O6W	--	H61W	..	C15	0.85(4)	2.37(4)	3.212(4)	170(4)	3_556
O6W	--	H62W	..	C15	0.85(4)	2.41(4)	3.199(4)	154(4)	.
O7W	--	H71W	..	C11	0.85(3)	2.41(3)	3.246(4)	171(5)	.
C2	--	H2	..	O6W	0.9300	2.5900	3.497(5)	165.00	3_656
C7	--	H7	..	C14	0.9300	2.6700	3.586(5)	169.00	4_555
C9	--	H9	..	O7W	0.9300	2.5900	3.383(6)	144.00	3_666
C19	--	H19	..	C11	0.9300	2.7100	3.634(4)	171.00	2_645
C33	--	H33	..	C12	0.9300	2.8000	3.678(5)	157.00	1_455
C35	--	H35A	..	C14	0.9600	2.7000	3.500(6)	141.00	3_666

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	=	[4555.00]	=	x,1/2-y,1/2+z	*	=	[3766.00]	=	2-x,1-y,1-z
b	=	[3666.00]	=	1-x,1-y,1-z	*	=	[4455.00]	=	-1+x,1/2-y,1/2+z
c	=	[3656.00]	=	1-x,-y,1-z					
d	=	[1455.00]	=	-1+x,y,z					
e	=	[2645.00]	=	1-x,-1/2+y,1/2-z					
f	=	[4554.00]	=	x,1/2-y,-1/2+z					
j	=	[1455.00]	=	-1+x,y,z					
l	=	[3656.00]	=	1-x,-y,1-z					
m	=	[3556.00]	=	-x,-y,1-z					
p	=	[4655.00]	=	1+x,1/2-y,1/2+z					
q	=	[3766.00]	=	2-x,1-y,1-z					
r	=	[1655.00]	=	1+x,y,z					
s	=	[2655.00]	=	1-x,1/2+y,1/2-z					
t	=	[1655.00]	=	1+x,y,z					
u	=	[4654.00]	=	1+x,1/2-y,-1/2+z					
x	=	[4454.00]	=	-1+x,1/2-y,-1/2+z					
y	=	[3556.00]	=	-x,-y,1-z					
*	=	[2655.00]	=	1-x,1/2+y,1/2-z					

Résumé :

Dans ce travail nous nous sommes intéressés aux complexes de coordination bi fonctionnels associant magnétisme et chiralité. Nous avons consacré à la synthèse et à la caractérisation de trois nouveaux complexes mono et binucléaire en utilisant des métaux de transition complexés par un ligand chiral [*acide (R)-2-amino-3-sulfopropanoïque (cyst)*] et deux co-ligands ; à savoir la *4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (dmbpy)* et *l'azoture de sodium (NaN₃)*.

- ✓ Le premier composé est un complexe mononucléaire de Cu(II) [*CuII(Cyst)(dmbpy)(H₂O)*], qui cristallise dans le groupe d'espace chirale P21 du système monoclinique. L'ion métallique Cu(II) adopte une géométrie pyramidal à base carrée légèrement déformée où la molécule d'eau est en position apicale.
- ✓ Le deuxième composé est un monomère de Mn(II) [*MnII(dmbpy)₂(N₃)(Cl)*], qui cristallise dans le groupe d'espace P21/c. du système monoclinique. L'ion paramagnétique à savoir le manganèse adopte une géométrie octaédrique, où les deux dmbpy sont coordonnés au manganèse en position cis.
- ✓ Le troisième composé est un complexe bi nucléaire de Co(II) [*CoII(dmbpy)₃].[CoII(Cl)₄].7H₂O.Cl*], qui cristallise dans le groupe d'espace P21/c. La structure de ce complexe est composée d'un cation [Co(dmbpy)₃]²⁺ et d'un anion [CoCl₄]²⁻ et sept molécules d'eau de solvation dont l'une est un cation d'hydronium (H₃O⁺) et un anion de chlore. Dans cette structure l'ion métallique adopte deux géométries différentes, la première est octaédrique présentée par le fragment [CoII(dmbpy)₃] où l'ion cobalt (II) est chélaté par trois molécules de la 4,4' diméthyle-2,2' bipyridine ; la deuxième est tétraédrique présentée par le [CoII(Cl)₄].

Mots clés :

Métaux de transitions; Complexes mono et bi nucléaires, Analyse par DRX, Spectroscopie IR, Analyse ATG -ATD.

Summary:

In this work we were interested in the bi functional complexes of coordination associating magnetism and chirality. We dedicated to the synthesis and to the characterization of three new complexes mono and binuclear by using transition metals complexed by a chiral ligand [(*R*)-2-amino-3-sulfopropanoic acid (*cyst*)] and two co-ligands 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl (*dmbpy*) and sodium azide (NaN_3).

- ✓ The first compound is a mononuclear complex of Cu (II) .Which crystallizes in the chiral group of space P21 of the monoclinic system. The metallic ion Cu (II) adopts a pyramidal geometry on slightly deformed square base where the water molecule and in apical position.
- ✓ The second compound is a mononuclear complex of Mn (II) .Which crystallizes in the group of space P21/c of the monoclinic system. The paramagnetic ion to know the manganese adopts an octahedral geometry, where both *dmbpy* are coordinated to the manganese in cis position.
- ✓ The third compound is a bi nuclear complex of Co (II). Which crystallizes in the group of space P21/c. The structure of this complex consists of a cation $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$; and of an anion $[\text{CoCl}_4]^{2-}$; and seven water molecules of solvation among which the one is a cation of hydronium (H_3O^+); and an anion of chlorine. In this structure the metallic ion adopts two different geometries, the first one is octahedral presented by the fragment $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ where the ion cobalt (II) is chelated by three molecules of 4, 4' dimethyl-2,2' bipyridyl; the second is tetrahedral presented by the $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

Key words:

Transition metals, mono and binuclear complexes, analyse with RX, spectroscopy IR, analyses with ATG-ATD.

ملخص

في هذا العمل ركزنا اهتمامنا على التحضير و الدراسة البنيوية لمعقدات تناسقية جديدة أحادية و ثنائية النواة باستخدام معادن انتقالية مركبة مع مخلب كراي. و مخلبين ثانويين متمثلين في:

4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (dmbpy) و *l'azoture de sodium (NaN₃)*

هذا العمل يتكون من:

تحضير و دراسة بنيوية لمعقد هرمي ذو قاعدة مربعة جديد أحادي النواة :

Cu^{II}(Cyst)(dmbpy)(H₂O)

تحضير و دراسة بنيوية لمعقد جديد ثنائي الوجوه أحادي النواة *Mn^{II}(dmbpy)₂(N₃)(Cl)*

تحضير و دراسة بنيوية لمعقد جديد ثنائي النواة يتكون من منسقين منفصلين الأول ثنائي الوجوه و الثاني

رباعي الوجوه *Co^{II}(dmbpy)₃.Co^{II}(Cl)4.7H₂O.Cl*

الكلمات الدالة:

معقدات أحادية و ثنائية النواة, الدراسة البنيوية بانكسار الأشعة السينية, التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء, تفكك الحراري.