



**REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ DES FRÈRES MENTOURI-CONSTANTINE 1**

**FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES**

**DÉPARTEMENT DE CHIMIE**

**N° d'ordre :61/D3C/2019**

**Série :08/Ch/2019**

**THÈSE PRÉSENTÉE**

**POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT 3<sup>ème</sup> Cycle**

**EN CHIMIE**

**OPTION**

***Chimie Inorganique***

**THEME**

**Conception, caractérisation et application des complexes à base de ligands hétérocycliques : azotés et soufrés**

Présentée par

**Feriel Aouatef SAHKI Epouse HAMMOUDI**

Soutenue le 30/06/2019 devant le jury :

**Hocine MERAZIG**

Professeur à l'Université des frères Mentouri-Constantine 1

**Sofiane BOUACIDA**

Professeur à l'Université d'Oum El Bouagui

**Chaouki BOUDAREN**

Professeur à l'Université des frères Mentouri-Constantine 1

**Karim BOUCHOUIT**

Professeur à l'Ecole National Supérieur de Constantine

Président

Directeur de thèse

Examineur

Examineur



## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*A ceux qui ont consacré leur vie pour mon éducation, et ma réussite, mes très chers parents, mon père et ma mère; Tous les mots ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance pour votre dévouement et sacrifices. J'implore Dieu, tout puissant, de vous accorder une bonne santé, une longue vie et beaucoup de bonheur.*

*A mon très cher mari : hamza; Je te remercie pour ton soutien inconditionnel durant toutes ces longues années d'études, Je te dédie ce travail qui est aussi le tien, en implorant DIEU le tout puissant de nous accorder une longue vie de bonheur, de prospérité et de réussite.*

*A ma petite princesse : Mélina; Que Dieu te protège et t'accorde longue Vie et bonne santé.*

*A mes très chères sœurs : Samar, Roumeissa et Celia.*

*A mon cher frère : Rami.*

*A ma chère belle mère et mes chères belles sœurs : Soumia et Ines.*

*A ma très chère collègue; avec laquelle j'ai partagé des moments inoubliables pendant le travail : Mlle Esma LAMERA.*

*A tous ceux que j'aime et qui m'aime.*

## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), de l'université des frères Mentouri Constantine 1. Sous la direction du professeur Sofiane BOUACIDA et la co-direction du Dr. Abdelmalek BOURAIOU.*

*Je remercie mon directeur de thèse, le Professeur Sofiane BOUACIDA, Je lui suis également reconnaissante pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.*

*J'adresse de chaleureux remerciements à mon co-encadrant de thèse, le Docteur Abdelmalek BOURAIOU, pour son attention de tout instant sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui.*

*J'adresse mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance à M. Le professeur MERAZIG Hocine du département de chimie de l'université des frères Mentouri-Constantine 1 d'avoir accepté de présider ce jury, à Messieurs les professeurs Chaouki BOUDAREN de l'université des frères Mentouri-Constantine 1 et Karim BOUCHOUIT de E.N.S Constantine d'avoir accepté de juger ce travail et pour l'intérêt qu'ils y ont porté.*

*Je remercie le directeur de l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS) le Professeur Hocine MERAZIG et le Professeur Aissa CHIBANI de m'avoir accueillie au sein de leurs équipes de recherches ainsi que pour leurs encouragements et sympathie.*

*Je remercie le professeur Bachir ZOUCOUNE de l'unité de recherche CHEMS pour avoir effectué l'étude théorique. Ainsi que le Dr. Belkacem BENMERAD, Maître de Conférences au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse, Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université de Bejaia, pour les analyses thermiques. Le Dr. KANDOULI Chouaib, Maître de Conférence au Laboratoire de Biologie et Environnement (LBE), Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie (SNV), Université des Frères Mentouri, Constantine 01, pour l'activité antioxydante, Le Dr .Seif Eddine DJOUAD, Maître-assistant, Hospitalo-Universitaire en Chimie Thérapeutique, CHU Batna, pour l'activité antibactérienne.*

*Je souhaite exprimer un grand merci à tous les membres de l'unité de recherche CHEMS en particulier : Dr BOUCHOUIT Mehdi, Mlle Hadjer BELAHLLOU.*

*Les études décrites dans cette thèse n'auraient pas pu être réalisées sans de nombreuses bonnes volontés. Tout particulièrement, je voudrais remercier pour leur aide, le personnel des différents services communs : M. Nacer de la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire et M. Touil Azzedine de la spectroscopie infra-rouge, ainsi que toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement et à l'aboutissement de cette thèse.*

*Sans pouvoir les citer tous, je n'oublie pas tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué directement ou indirectement à ce travail et je tiens à les remercier bien sincèrement.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Ministère de l'Enseignement Supérieur Algérien et de la recherche scientifique pour son soutien financier.*

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>Å</b>	Angstrom
<b>AcOH</b>	Acide acétique
<b>ATCC</b>	American Type Culture Collection
<b>BBMS</b>	(( <i>1H</i> -benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)sulfane
<b>BTMB</b>	2-(( <i>1H</i> -benzo[d]imidazol-2-yl)méthylthio)- <i>1H</i> -benzo[d]imidazole
<b>BQ</b>	2-( <i>1H</i> -benzo[d]imidazol-2-yl) quinoléine
<b>CCM</b>	Chromatographie sur couche mince.
<b>CMI</b>	La concentration minimale inhibitrice
<b>CLSI</b>	The Clinical and Laboratory Standards Institute
<b>DMF</b>	<i>N,N</i> -diméthylformamide
<b>DFT</b>	Density Functional Theory
<b>DMSO</b>	Diméthylsulfoxyde
<b>DPPH</b>	2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle
<b>éq.</b>	Equivalent
<b>F</b>	Facteur de structure
<b>Hz</b>	Hertz
<b>Hkl</b>	Indices de Miller
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>I. R</b>	Infra-rouge
<b>LUMO</b>	Lowest Occupied Molecular Orbital
<b>MIMTMB</b>	2-(((1-méthyl- <i>1H</i> -imidazol-2-yl)méthyl)sulfanyl)méthyl)- <i>1H</i> -benzo[d]imidazole
<b>MIMTBT</b>	2-(((1-méthyl- <i>1H</i> -imidazol-2-yl)méthyl)sulfanyl)benzo[d]thiazole
<b>ORTEP</b>	Oak Ridge Thermal Ellipsoid
<b>OA</b>	Orbitale Atomique
<b>Ppm</b>	Partie par million
<b>RX</b>	Rayons X
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire
<b>Rdt</b>	Rendement
<b>R</b>	Facteur de reliabilié <i>R</i>
<b>SH</b>	Surface d'Hirshfeld
<b>T.fus</b>	Température de fusion
<b>T.amb</b>	Température ambiante
<b>UV-vis</b>	Spectrométrie Ultraviolet-Visible
<b>VIH</b>	Virus de l'immunodéficience humaine

# LISTE DES TABLEAUX

## Chapitre I

<b>Tableau I.1 :</b>	Etat d'oxydation et stéréochimie du Cobalt	28
<b>Tableau I.2 :</b>	Stéréochimie du Zinc	30
<b>Tableau I.3 :</b>	Etat d'oxydation et stéréochimie du Manganèse	31
<b>Tableau I.4 :</b>	Stéréochimie du Mercure	33
<b>Tableau I.5 :</b>	Stéréochimie du Plomb	35
<b>Tableau I.6 :</b>	Etat d'oxydation et stéréochimie du cuivre	36
<b>Tableau I.7 :</b>	Chimie de coordination du cadmium	38

## Chapitre II

<b>Tableau II.1 :</b>	Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement de <b>BQ</b>	70
<b>Tableau II.2 :</b>	Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du ligand <b>BQ</b>	71
<b>Tableau II.3 :</b>	Les distances (Å) et les angles (°) des liaisons hydrogènes du <b>BQ</b>	73
<b>Tableau II.4 :</b>	Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement des complexes <b>A1</b> et <b>A2</b> .	74
<b>Tableau II.5 :</b>	Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés des complexes <b>A1</b> et <b>A2</b>	75
<b>Tableau II.6 :</b>	Les distances (Å) et les angles des liaisons hydrogènes du <b>A1</b> et <b>A2</b>	77
<b>Tableau II.7 :</b>	Les longueurs de liaison (Å) et les angles (°) sélectionnées pour le ligand <b>BQ</b> , les complexes <b>A1</b> et <b>A2</b> avec les écarts types estimés	80
<b>Tableau II.8 :</b>	Les paramètres chimiques quantiques calculés du <b>BQ</b> et des complexes <b>A1</b> et <b>A2</b>	80
<b>Tableau II.9 :</b>	Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement des complexes <b>A3</b> , <b>A4</b> et <b>A5</b> .	81
<b>Tableau II.10 :</b>	Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés des complexes <b>A3</b> , <b>A4</b> et <b>A5</b>	83
<b>Tableau II.11 :</b>	Les distances (Å) et les angles (°) des liaisons hydrogènes des complexes <b>A3</b> et <b>A4</b>	85
<b>Tableau II.12 :</b>	Les distances (Å) et les angles (°) des liaisons hydrogènes du <b>A5</b> .	86
<b>Tableau II.13 :</b>	Interactions de type C-H... $\pi$ dans le complexe <b>A5</b>	87
<b>Tableau II.14 :</b>	Les valeurs des angles dièdres dans le ligand <b>BQ</b> et les complexes <b>A1</b> , <b>A2</b> , <b>A3</b> , <b>A4</b> et <b>A5</b> .	88
<b>Tableau II.15 :</b>	Paramètres géométriques optimisés des complexes <b>A3</b> , <b>A4</b> et <b>A5</b>	89
<b>Tableau II.16 :</b>	Les paramètres chimiques quantiques des complexes <b>A3</b> , <b>A4</b> et <b>A5</b> en utilisant B3LYP/Ln2DZ.	91
<b>Tableau II.17 :</b>	Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement du complexe <b>A6</b>	92
<b>Tableau II.18 :</b>	Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du complexe <b>A6</b>	93
<b>Tableau II.19 :</b>	Les distances (Å) et les angles (°) des liaisons hydrogènes du <b>A6</b>	94
<b>Tableau II.20 :</b>	Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement du ligand <b>MIMTMB</b>	103
<b>Tableau II.21 :</b>	Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du ligand <b>MIMTMB</b>	104

<b>Tableau II.22 :</b>	Les distances (Å) et les angles (°) des liaisons hydrogènes du <b>MIMTMB</b>	106
<b>Tableau II.23 :</b>	Interactions de type C-H... $\pi$ dans le <b>MIMTMB</b>	107
<b>Tableau II.24 :</b>	Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement du <b>B1</b>	108
<b>Tableau II.25 :</b>	Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés <b>B1</b>	109
<b>Tableau II.26 :</b>	Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du <b>B1</b>	110
<b>Tableau II.27 :</b>	Interactions de type C-H... $\pi$ dans le complexe <b>B1</b>	111
<b>Tableau II.28 :</b>	Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement des complexes <b>B2, B3</b> et <b>B4</b>	112
<b>Tableau II.29 :</b>	Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés des complexes <b>B2, B3</b> et <b>B4</b>	113
<b>Tableau II.30 :</b>	Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans les complexes <b>B2, B3</b> et <b>B4</b>	115
<b>Tableau II.31 :</b>	Interactions de type C-H... $\pi$ dans les complexes <b>B2, B3</b> et <b>B4</b>	116
<b>Tableau II.32 :</b>	Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et les résultats d'affinement du complexe <b>B5</b>	117
<b>Tableau II.33 :</b>	Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du complexe <b>B5</b> .	118
<b>Tableau II.34 :</b>	Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe <b>B5</b>	119
<b>Tableau II.35 :</b>	Les interactions de type C-H... $\pi$ dans le complexe <b>B5</b>	120
<b>Tableau II.36 :</b>	Les valeurs des angles dièdres dans le ligand <b>MIMTMB</b> et les complexes <b>B1, B2, B3, B4</b> et <b>B5</b>	121
<b>Tableau II.37 :</b>	Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement du ligand <b>MIMTBT</b> .	130
<b>Tableau II.38 :</b>	Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du <b>MIMTBT</b>	131
<b>Tableau II.39 :</b>	Interactions de type C-H... $\pi$ dans le ligand <b>MIMTBT</b>	132
<b>Tableau II.40 :</b>	Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement des complexes <b>C1, C2</b> et <b>C3</b> .	134
<b>Tableau II.41 :</b>	Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés des complexes <b>C1, C2</b> et <b>C3</b>	135
<b>Tableau II.42 :</b>	Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans les complexes <b>C1, C2</b> et <b>C3</b>	137
<b>Tableau II.43 :</b>	Interactions de type C-H... $\pi$ dans les complexes <b>C1, C2</b> et <b>C3</b>	138
<b>Tableau II.44 :</b>	Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement des complexes <b>C4</b> et <b>C5</b>	140
<b>Tableau II.45 :</b>	Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés des complexes <b>C4</b> et <b>C5</b>	141
<b>Tableau II.46 :</b>	Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogènes dans les complexe <b>C4</b> et <b>C5</b>	142
<b>Tableau II.47 :</b>	Les valeurs des angles dièdres dans le ligand <b>MIMTBT</b> et les complexes <b>C1, C2, C3, C4</b> et <b>C5</b> .	144
<b>Tableau II.48 :</b>	Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement du complexe <b>D1</b> .	152
<b>Tableau II.49 :</b>	Distances interatomiques et angles de valence sélectionnés du <b>D1</b>	153
<b>Tableau II.50 :</b>	Les distances (Å) et les angles (°) des liaisons hydrogènes du <b>D1</b> .	155
<b>Tableau II.51 :</b>	Interactions de type C-H... $\pi$ dans le complexe <b>D1</b> .	155

<b>Tableau II.52 :</b>	Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement des complexes <b>E1</b> et <b>E2</b>	156
<b>Tableau II.53 :</b>	Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés des complexes <b>E1</b> et <b>E2</b>	157
<b>Tableau II.54 :</b>	Les distances (Å) et les angles (°) des liaisons hydrogènes des complexes <b>E1</b> et <b>E2</b> .	159
<b>Tableau II.55 :</b>	Interactions de type C-H... $\pi$ dans les complexes <b>E1</b> et <b>E2</b>	159
<b>Chapitre III</b>		
<b>Tableau III.1 :</b>	Composés à tester	180
<b>Tableau III.2 :</b>	Diamètres des zones d'inhibition des souches bactériennes vis-à-vis aux composés étudiés.	183
<b>Tableau III.2.1 :</b>	Activité antioxydante des ligands <b>MIMTMB</b> , <b>MIMTBT</b> et leurs complexes	187



# LISTE DES FIGURES

## Chapitre I

<b>Figure I.1 :</b>	Quelques composés prometteurs avec le système cyclique quinoléine	9
<b>Figure I.2 :</b>	Quelques composés comportant le noyau quinoléine avec un potentiel antipaludéen	11
<b>Figure I.3 :</b>	Structures des médicaments antipaludéens à base de quinoléine	12
<b>Figure I.4 :</b>	Structures des médicaments anti-inflammatoires à base de quinoléine	12
<b>Figure I.5 :</b>	Structures des inhibiteurs du lysozyme dérivés de quinoléine.	13
<b>Figure I.6 :</b>	Structures d'arylquinoléines avec l'effet hypocholestérolémiant	13
<b>Figure I.7 :</b>	Structures des antituberculeux à base de quinoléine.	13
<b>Figure I.8 :</b>	Structures des inhibiteurs de la VIH-1 à base de quinoléine	14
<b>Figure I.9 :</b>	Structures des dérivés de quinoléine disposant une activité cytotoxique	14
<b>Figure I.10 :</b>	Structures des dérivés de quinoléine avec une activité antibactérienne	14
<b>Figure I.11 :</b>	Le noyau benzimidazole	15
<b>Figure I.12 :</b>	Complexes de coordination en tant qu'agents antimicrobiens	18
<b>Figure I.13 :</b>	Structure de benzimidazole avec des propriétés anti-virales	18
<b>Figure I.14 :</b>	Le noyau d'imidazole	19
<b>Figure I.15 :</b>	Structures des dérivés d'imidazole avec des activités antibactérienne et antifongique	21
<b>Figure I.16 :</b>	Structure des médicaments analgésiques et anti-inflammatoires à base d'imidazole	22
<b>Figure I.17 :</b>	Structure des dérivés d'imidazole comportant l'activité antituberculeuse	22
<b>Figure I.18 :</b>	Structures des agents antiviraux ayant comme noyau de base l'imidazole	23
<b>Figure I.19 :</b>	Structure de médicament antidépresseur à base d'imidazole	23
<b>Figure I.20 :</b>	Le noyau de benzothiazole	24
<b>Figure I.21 :</b>	Structures d'une série des agents antimicrobiens à base de benzothiazole	26
<b>Figure I.22 :</b>	Structure d'un nouveau composé à base de benzothiazole avec une activité antimicrobienne importante	26
<b>Figure I.23 :</b>	Structures des agents anticancéreux à base de benzothiazole	26
<b>Figure I.24 :</b>	Structure des agents antidiabétiques à base de benzothiazole	27
<b>Figure I.25 :</b>	Structure des inhibiteurs de l'enzyme cyclooxygénase à base de benzothiazole	27
<b>Figure I.26 :</b>	Un exemple du complexe de Co (IV) macrocyclique	29
<b>Figure I.27 :</b>	Structure schématique de la forme $\beta$ du bis(8-quinolinolato)cuivre (II), dans laquelle chaque atome de cuivre a une coordination de cinq	37
<b>Figure I.28 :</b>	Polymérisation d'éthylène	40
<b>Figure I.29 :</b>	Complexes de coordination avec des propriétés ONL	41
<b>Figure I.30 :</b>	Le bleu de phtalocyanine	42
<b>Figure I.31 :</b>	Les dérivés de $\beta$ -dicétonates utilisés comme précurseurs des maladies cardiovasculaires	42
<b>Figure I.32 :</b>	Structure du ligand et ses complexes de Zn ( $X=Cl, Br, I, CS, N_3$ )	44
<b>Figure I.33 :</b>	$[Co(bz)_2Br_2]$	44
<b>Figure I.34 :</b>	Structure des complexes métalliques	45

<b>Figure I.35 :</b>	Structure des complexes métalliques du ligand monométhyle succinate	46
<b>Chapitre II</b>		
<b>Figure II.1 :</b>	Le benzo[d]thiazole-2-thiol	61
<b>Figure II.2 :</b>	ORTEP de l'unité asymétrique du ligand <b>BQ</b>	71
<b>Figure II.3 :</b>	Projection de l'empilement des molécules du ligand <b>BQ</b>	72
<b>Figure II.4 :</b>	Projection de la structure de <b>BQ</b> vue le long de l'axe a montrant des couches en zigzag parallèles au plan (010)	72
<b>Figure II.5 :</b>	Interactions de type $\pi$ - $\pi$ dans le ligand <b>BQ</b>	73
<b>Figure II.6 :</b>	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plots (ORTEP) de la structure moléculaire des complexes {Co(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> } ( <b>A1</b> ) et {Mn(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> } ( <b>A2</b> )	75
<b>Figure II.7 :</b>	Projection du réseau cristallin du complexe <b>A1</b> montrant les couches parallèle au plan (1-10) et les interactions N-H...Cl en rouge ( $R_2^2(14)$ )	76
<b>Figure II.8 :</b>	Projection du réseau cristallin du complexe <b>A1</b> vue via l'axe a montrant les interactions C-H...Cl en noir ( $R_2^2(12)$ )	76
<b>Figure II.9 :</b>	Interactions de type $\pi$ - $\pi$ dans le complexe <b>A2</b>	77
<b>Figure II.10 :</b>	Les orbitales moléculaires frontières du ligand <b>BQ</b> (a), les complexes {Co(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> } (b) et {Mn(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> } (c)	79
<b>Figure II.11 :</b>	ORTEP de la structure moléculaire des complexes {Hg(BQ)Cl <sub>2</sub> } ( <b>A3</b> ), {Zn(BQ)Cl <sub>2</sub> } ( <b>A4</b> ) et {Pb(BQ)Cl <sub>2</sub> } ( <b>A5</b> )	82
<b>Figure II.12 :</b>	L'empilement moléculaire dans le réseau cristallin du complexe <b>A3</b>	84
<b>Figure II.13 :</b>	Liaison hydrogène intermoléculaire C-H...Cl (en jaune) et N-H...Cl (en rouge) du complexe <b>A4</b>	84
<b>Figure II.14 :</b>	Interactions de type $\pi$ - $\pi$ dans le complexe <b>A4</b>	85
<b>Figure II.15 :</b>	Projection de la structure sur le plan (a, c) du complexe <b>A5</b>	86
<b>Figure II.16 :</b>	Projection sur le plan (b, c) de l'empilement tridimensionnel du complexe <b>A5</b> montrant les interactions N-H ...Cl en rouge et C-H...Cl en jaune	86
<b>Figure II.17 :</b>	Interactions de type $\pi$ - $\pi$ dans le complexe <b>A5</b>	87
<b>Figure II.18 :</b>	Orbitales moléculaires frontières des complexes {Hg(BQ)Cl <sub>2</sub> }( <b>A3</b> ), {Zn(BQ)Cl <sub>2</sub> }( <b>A4</b> ) et {Pb(BQ)Cl <sub>2</sub> }( <b>A5</b> )	91
<b>Figure II.19 :</b>	ORTEP de l'unité asymétrique du complexe {Cu(BQ)(OOCH <sub>3</sub> )OOCH <sub>3</sub> ,CH <sub>3</sub> COOH} ( <b>A6</b> )	93
<b>Figure II.20 :</b>	L'empilement des molécules dans la structure du complexe <b>A6</b>	94
<b>Figure II.21 :</b>	Liaisons hydrogènes intramoléculaire du complexe <b>A6</b>	95
<b>Figure II.22 :</b>	Liaisons hydrogènes intramoléculaire du complexe <b>A6</b>	95
<b>Figure II.23 :</b>	Liaisons hydrogènes inter et intramoléculaire du complexe <b>A6</b>	96
<b>Figure II.24 :</b>	Interactions de type $\pi$ - $\pi$ dans le complexe <b>A6</b>	96
<b>Figure II.25 :</b>	Environnement moléculaire autour de la SH du ligand <b>BQ</b>	97
<b>Figure II.26 :</b>	Contact des interactions de la SH avec différentes entités atomiques	99
<b>Figure II.27 :</b>	L'environnement moléculaire autour de la surface d'Hirshfeld du complexe <b>A4</b>	100
<b>Figure II.28 :</b>	Contact des interactions de la surface d'Hirshfeld avec différentes entités atomiques	102
<b>Figure II.29 :</b>	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plots (ORTEP) de la structure moléculaire de <b>MIMTMB</b>	104

<b>Figure II.30 :</b>	L'ensemble de diagrammes de <b>MIMTMB</b> vue le long de l'axe <b>b</b> montrant des couches en zigzag parallèles au plan (101)	105
<b>Figure II.31 :</b>	Projection du ligand <b>MIMTMB</b> dans le plan (b, c)	106
<b>Figure II.32 :</b>	Interactions de type $\pi$ - $\pi$ et C-H... $\pi$ dans le <b>MIMTMB</b>	107
<b>Figure II.33 :</b>	ORTEP de l'unité asymétrique du complexe $\{\text{Zn}(\text{MIMTMB})\text{Cl}_2\}$ ( <b>B1</b> )	109
<b>Figure II.34 :</b>	Géométrie autour du Zinc dans le complexe <b>B1</b>	109
<b>Figure II.35 :</b>	Projection de la structure du complexe <b>B1</b> sur le plan (a, c)	110
<b>Figure II.36 :</b>	Représentation des liaisons hydrogène intermoléculaires	111
<b>Figure II.37 :</b>	Les interactions de type $\pi$ - $\pi$ et C-H... $\pi$ dans le complexe <b>B1</b>	111
<b>Figure II.38 :</b>	ORTEP de l'unité asymétrique des complexes $\{\text{Hg}(\text{MIMTMB})\text{Cl}_2\}$ ( <b>B2</b> ), $\{\text{Cd}(\text{MIMTMB})\text{Cl}_2\}$ ( <b>B3</b> ) et $\{\text{Mn}(\text{MIMTMB})\text{Cl}_2\}$ ( <b>B4</b> )	113
<b>Figure II.39 :</b>	L'empilement des molécules dans la structure du complexe <b>B3</b>	114
<b>Figure II.40 :</b>	Liaisons hydrogènes intermoléculaire du complexe <b>B2</b>	115
<b>Figure II.41 :</b>	Interactions de type $\pi$ - $\pi$ et C-H... $\pi$ dans le complexe <b>B3</b>	116
<b>Figure II.42 :</b>	ORTEP de l'unité asymétrique du complexe $\{\text{Co}(\text{DMF})(\text{MIMTMB})\text{Cl}_2\}$ ( <b>B5</b> )	118
<b>Figure II.43 :</b>	Projection de l'empilement cristallin du complexe <b>B5</b> sur le plan (b, c)	119
<b>Figure II.44 :</b>	Les liaisons hydrogène dans le complexe <b>B5</b>	120
<b>Figure II.45 :</b>	Projection sur le plan (b, c) des interactions de type $\pi$ - $\pi$ et C-H... $\pi$ dans le complexe <b>B5</b>	120
<b>Figure II.46 :</b>	L'environnement moléculaire autour de la surface d'Hirshfeld du ligand <b>MIMTMB</b>	122
<b>Figure II.47 :</b>	Empreinte 2D de la surface d'Hirshfeld entourant le ligand <b>MIMTMB</b> , illustrant les couples ( $d_i$ , $d_e$ ) de tous les contacts interatomiques	122
<b>Figure II.48 :</b>	Empreintes digitales avec pourcentages des différents contacts présents dans le ligand <b>MIMTMB</b>	124
<b>Figure II.49 :</b>	Positions des interactions intermoléculaires dues à l'environnement moléculaire autour du complexe <b>B1</b>	125
<b>Figure II.50 :</b>	Graphiques 2D exhibant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant le complexe <b>B1</b>	128
<b>Figure a :</b>	L'appareil Labsys Evo-gas option-TG-DSC 1600 °C (SETARAM)	129
<b>Figure b :</b>	Courbes d'analyse thermogravimétrique des complexes <b>B1</b> et <b>B5</b> avec une vitesse de chauffage de 10°C.min <sup>-1</sup>	129
<b>Figure II.51 :</b>	ORTEP de l'unité asymétrique de <b>MIMTBT</b>	131
<b>Figure II.52 :</b>	Projection de l'empilement cristallin du <b>MIMTBT</b> sur le plan (b, c)	132
<b>Figure II.53 :</b>	Les interactions de type $\pi$ - $\pi$ et C-H... $\pi$ dans le ligand <b>MIMTBT</b>	133
<b>Figure II.54 :</b>	ORTEP de l'unité asymétrique des complexes $\{\text{Hg}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$ ( <b>C1</b> ), $\{\text{Cd}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$ ( <b>C2</b> ) et $\{\text{Mn}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$ ( <b>C3</b> )	135
<b>Figure II.55 :</b>	L'empilement des molécules dans la structure du complexe <b>C3</b>	136
<b>Figure II.56 :</b>	Liaison hydrogène intramoléculaire du complexe <b>C2</b>	137
<b>Figure II.57 :</b>	Les interactions de type $\pi$ - $\pi$ et C-H... $\pi$ dans le <b>C2</b>	139
<b>Figure II.58 :</b>	ORTEP de l'unité asymétrique des complexes $\{\text{Co}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$ ( <b>C4</b> ) et $\{\text{Zn}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$ ( <b>C5</b> )	141
<b>Figure II.59 :</b>	L'empilement des molécules dans la structure du complexe <b>C5</b>	142
<b>Figure II.60 :</b>	Liaison hydrogène intramoléculaire du type C-H...Cl (en rouge) et C-H...N (en bleu) du complexe <b>C4</b>	143
<b>Figure II.61 :</b>	Liaison hydrogène intermoléculaire du type C-H...Cl du complexe <b>C4</b>	143
<b>Figure II.62 :</b>	Les interactions de type $\pi$ - $\pi$ dans le complexe <b>C4</b>	144

<b>Figure II.63 :</b>	Positions des interactions intermoléculaires dues à l'environnement moléculaire autour du ligand <b>MIMTBT</b>	145
<b>Figure II.64 :</b>	Graphiques 2D de la totalité des contacts entourant le ligand <b>MIMTBT</b>	147
<b>Figure II.65 :</b>	Environnement moléculaire autour de la SH entourant le cristal <b>C5</b>	148
<b>Figure II.66 :</b>	Contact des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques du complexe <b>C5</b>	150
<b>Figure a :</b>	Courbes d'analyse thermogravimétrique du ligand <b>MIMTBT</b> et des complexes <b>C2</b> , <b>C4</b> et <b>C5</b>	151
<b>Figure II.67 :</b>	ORTEP de l'unité asymétrique du complexe $\{\text{Zn}(\text{DMF})_2(\text{BBMS})\text{Cl}_2\}$ ( <b>D1</b> )	153
<b>Figure II.68 :</b>	L'empilement des molécules dans la structure du complexe <b>D1</b>	154
<b>Figure II.69 :</b>	Représentation des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires	154
<b>Figure II.70 :</b>	Les interactions de type $\pi$ - $\pi$ et C-H... $\pi$ dans le complexe <b>D1</b>	155
<b>Figure II.71 :</b>	<b>ORTEP de l'unité asymétrique des complexes</b> $\{\text{Zn}(\text{DMF})_3(\text{BTMB})\text{Cl}_2\}$ ( <b>E1</b> ) et $\{\text{Co}(\text{DMF})_3(\text{BTMB})\text{Cl}_2\}$ ( <b>E2</b> )	157
<b>Figure II.72 :</b>	L'empilement des molécules dans la structure du complexe <b>E2</b>	158
<b>Figure II.73 :</b>	Représentation des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires de type N-H...O (en rouge) et C-H...O (en noir) du complexe <b>E2</b> .	158
<b>Figure II.74 :</b>	Les interactions de type C-H... $\pi$ dans le complexe <b>E1</b>	160
<b>Chapitre III</b>		
<b>Figure III.1 :</b>	L'évaluation de l'activité des ligands et de leurs complexes (déterminations de la zone d'inhibition).	182
<b>Figure III.2.1 :</b>	Réaction de réduction du radical DPPH•	186
<b>Figure III.2.2 :</b>	Pourcentage d'inhibition du radical DPPH	189

## Sommaire

<b>Introduction générale</b>	1
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>Etude bibliographique et techniques expérimentales</b>	
<b>I.1 La chimie de coordination</b>	5
I.1.1 Historique : les postulats d'Alfred Werner	5
I.1.2 Les éléments de transitions	5
I.1.3 Les ligands	6
I.1.3.1 Classification des ligands	6
I.1.4 Les structures géométriques des composés de coordination	6
<b>I.2 La chimie des ligands hétérocycliques N-donneur : quinoléine, benzimidazole, imidazole et benzothiazole</b>	8
I.2.1 Synthèse et applications des composés à base de quinoléine	8
I.2.1.1 La quinoléine	8
I.2.1.2 Quelques méthodes de synthèse de la quinoléine et ses dérivés	9
I.2.1.3 Intérêt des dérivés de la quinoléine	11
I.2.2 Synthèse et applications des composés à base de benzimidazole	15
I.2.2.1 Le benzimidazole	15
I.2.2.2 Quelques méthodes de synthèse de benzimidazole et ses dérivés	15
I.2.2.3 Intérêt des dérivés de benzimidazole	17
I.2.3 Synthèse et applications des composés à base d'imidazole	19
I.2.3.1 L'imidazole	19
I.2.3.2 Quelques méthodes de synthèse d'imidazole et ses dérivés	20
I.2.3.3 Intérêt des dérivés d'imidazole	21
I.2.4 Synthèse et applications des composés à base de benzothiazole	23
I.2.4.1 Le benzothiazole	23
I.2.4.2 Quelques méthodes de synthèse de benzothiazole et ses dérivés	24
I.2.4.3 Intérêt des dérivés de benzothiazole	25
<b>I.3 La chimie des métaux utilisés</b>	27
I.3.1 Le cobalt	27
I.3.2 Le zinc	30
I.3.3 Le manganèse	30
I.3.4 Le mercure	32
I.3.5 Le plomb	34
I.3.6 Le cuivre	36
I.3.7 Le cadmium	38
<b>I.4 Les applications des complexes de coordination</b>	39
I.4.1 La catalyse	39
I.4.2 Propriétés optiques non linéaires	40
I.4.3 Les colorants et les pigments	41
I.4.4 Les précurseurs pour les films semi-conducteurs et les nanoparticules	42
I.4.5 L'application des complexes de coordination en biologie	43
<b>I.5 Les surfaces d'Hirshfeld</b>	47
<b>I.6 Généralité expérimentale</b>	49
<b>Références</b>	51

**CHAPITRE II**  
**Résultats et discussion :**  
**Synthèse et caractérisation**

<b>II. Résultats et discussion</b>	59
<b>II.1 Synthèse des produits de départ</b>	
<b>II.1.1 Préparation des matériaux de base</b>	59
II.1.1.a Préparation de (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanethiol	59
II.1.1.b Préparation de 1H-benzo[d]imidazole-2-thiole	59
II.1.1.c Préparation de 2-(chlorométhyl)-1H-benzo[d]imidazole	60
II.1.1.d Préparation de (1-méthyl-1H-imidazol-2-yl)-méthanol	61
II.1.1.e Préparation de 2-(chlorométhyl)-1-méthyl-1H-imidazole chlorhydraté	61
II.1.1.f Le benzo[d]thiazole-2-thiol	61
<b>II.1.2 Synthèse des ligands de coordination</b>	62
II.1.2.a Le 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl) quinoléine 7 (BQ)	62
II.1.2.b Le 2-(1-méthyl-1H-imidazol-2-yl)méthylsulfanylméthyl)-1H-benzoimidazole 8 (MIMTMB)	62
II.1.2.c Le 2-(1-méthyl-1H-imidazol-2-yl)méthylsulfanyl)-benzothiazole 9 (MIMTBT)	63
II.1.2.d Le bis ((1H-benzo[d]imidazol-2-yl) méthyl)sulfane 10 (BBMS)	64
II.1.2.e Le 2-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthylthio)-1H-benzo[d]imidazole 11 (BTMB)	64
<b>II.2 Réactions de complexation</b>	65
<b>II.2.1 Préparation des complexes à base de ligand BQ</b>	65
II.2.1.a {Co(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> } (A1) et {Mn(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> } (A2)	65
II.2.1.b {Hg(BQ)Cl <sub>2</sub> } (A3), {Zn(BQ)Cl <sub>2</sub> } (A4) et {Pb(BQ)Cl <sub>2</sub> } (A5)	66
II.2.1.c {Cu(BQ)(OOCH <sub>3</sub> )OOCH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COOH} (A6)	66
<b>II.2.2 Préparation des complexes à base de ligand MIMTMB</b>	67
II.2.2.a {Zn(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> } (B1), {Hg(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> } (B2), {Cd(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> } (B3) et {Mn(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> } (B4)	67
II.2.2.b {Co(DMF)(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> } (B5)	67
<b>II.2.3 Préparation des complexes à base de ligand MIMTBT</b>	68
II.2.3.a {Hg(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> } (C1), {Cd(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> } (C2), {Mn(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> } (C3), {Co(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> } (C4) et {Zn(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> } (C5)	68
<b>II.2.4 Préparation des complexes à base de ligand BBMS</b>	68
II.2.4.a {Zn(DMF) <sub>2</sub> (BBMS)Cl <sub>2</sub> } (D1)	68
<b>II.2.5 Préparation des complexes à base de ligand BTMB</b>	69
II.2.5.a {Zn(DMF) <sub>3</sub> (BTMB)Cl <sub>2</sub> } (E1) et {Co(DMF) <sub>3</sub> (BTMB)Cl <sub>2</sub> } (E2)	69
<b>II.3 Caractérisation structurale et analyse des interactions</b>	69
<b>II.3.1 Le ligand 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl) quinoléine (BQ) et ses complexes</b>	69
II.3.1.1 Etude cristallographique de 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl) quinoléine (BQ)	69
II.3.1.2 Etude cristallographique des complexes {Co(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> } (A1) et {Mn(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> } (A2)	73
II.3.1.3 Etude théorique des complexes A1 et A2	77
II.3.1.4 Etude cristallographique des complexes {Hg(BQ)Cl <sub>2</sub> } (A3), {Zn(BQ)Cl <sub>2</sub> } (A4) et {Pb(BQ)Cl <sub>2</sub> } (A5)	81
II.3.1.5 Etude théorique des complexes A3, A4 et A5	88
II.3.1.6 Etude cristallographique du complexe {Cu(BQ)(OOCH <sub>3</sub> )OOCH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COOH} (A6)	92

II.3.1.7 Analyse de la surface d'Hirshfeld de ligand BQ et le complexe $\{Zn(BQ)Cl_2\}$ (A4)	96
<b>II.3.2 Le ligand 2-(1-méthyl-1H-imidazol-2-ylméthylsulfanylméthyl)-1H benzoimidazole (MIMTMB) et ses complexes</b>	103
II.3.2.1 Etude cristallographique de 2-(1-méthyl-1H-imidazol-2-ylméthylsulfanylméthyl)-1H-benzimidazole (MIMTMB)	103
II.3.2.2 Etude cristallographique du complexe $\{Zn(MIMTMB)Cl_2\}$ (B1)	107
II.3.2.3 Etude cristallographique des complexes $\{Hg(MIMTMB)Cl_2\}$ (B2), $\{Cd(MIMTMB)Cl_2\}$ (B3) et $\{Mn(MIMTMB)Cl_2\}$ (B4)	112
II.3.2.4 Etude cristallographique du complexe $\{Co(DMF)(MIMTMB)Cl_2\}$ (B5)	117
II.3.2.5 Analyse de la surface d'Hirshfeld du ligand MIMTMB et le complexe $\{Zn(MIMTMB)Cl_2\}$ (B1)	121
II.3.2.6 Etude thermique des complexes $\{Zn(MIMTMB)Cl_2\}$ (B1) et $\{Co(MIMTMB)Cl_2\}$ (B5)	128
<b>II.3.3 Le ligand 2-(1-méthyl-1H-imidazol-2-ylméthylsulfanyl)-benzothiazole (MIMTBT) et ses complexes</b>	130
II.3.3.1 Etude cristallographique de 2-(1-méthyl-1H-imidazol-2-ylméthylsulfanyl)-benzothiazole (MIMTBT)	130
II.3.3.2 Etude cristallographique des complexes $\{Hg(MIMTBT)Cl_2\}$ (C1), $\{Cd(MIMTBT)Cl_2\}$ (C2) et $\{Mn(MIMTBT)Cl_2\}$ (C3)	134
II.3.3.3 Etude cristallographique des complexes $\{Co(MIMTBT)Cl_2\}$ (C4), $\{Zn(MIMTBT)Cl_2\}$ (C5)	140
II.3.3.4 Analyse de la surface d'Hirshfeld du ligand MIMTBT et le complexe $\{Zn(MIMTBT)Cl_2\}$ (C5)	146
II.3.3.5 Etude thermique du ligand MIMTBT et les complexes $\{Cd(MIMTBT)Cl_2\}$ (C2), $\{Co(MIMTBT)Cl_2\}$ (C4) et $\{Zn(MIMTBT)Cl_2\}$ (C5)	152
<b>II.3.4 L'étude cristallographique du complexe <math>\{Zn(DMF)_2(BBMS)Cl_2\}</math> (D1)</b>	153
<b>II.3.5 L'étude cristallographique des complexes <math>\{Zn(DMF)_3(BTMB)Cl_2\}</math> (E1) et <math>\{Co(DMF)_3(BTMB)Cl_2\}</math> (E2)</b>	157
<b>II.4 Conclusion</b>	161
<b>II.5 Partie experimentale</b>	162
<b>Références</b>	176

### Chapitre III :

#### Partie I : L'évaluation de l'activité antibactérienne *in vitro* des ligands MIMTMB, MIMTBT et ses complexes

<b>III.1 Introduction</b>	178
<b>III.2 Composés testés et souches bactériennes utilisés pour l'évaluation de l'activité antibactérienne <i>in vitro</i></b>	178
III.2.1 Matériel biologique	178
III.2.1.1 Souches bactériennes	178
<b>III.3 Méthodologie</b>	179
III.3.1 L'évaluation de l'activité antibactérienne (détermination de la zone d'inhibition)	179
III.3.2 Protocole expérimental	179
III.3.2.1 Préparation de l'inoculum	179
III.3.2.2 Ensemencement	179
III.3.2.3 Application des disques	179
III.3.2.4 Incubation	179
III.3.2.5 Lecture	179

<i>III.3.2.6 Composés à tester</i>	180
<b>III.4 Résultats</b>	182
<b>III.5 Discussion</b>	183
<b>Références</b>	184

### **Chapitre III :**

#### **Partie II : L'étude du pouvoir antioxydant des ligands MIMTMB, MIMTBT et leurs complexes**

<b>III.2.1 Introduction</b>	185
<b>III.2.2 Méthodologie utilisée pour l'évaluation de l'activité antioxydante</b>	185
III.2.2.1 Test du DPPH	186
<b>III.2.3 Résultats et discussions de l'activité antioxydante des ligands MIMTMB, MIMTBT et leurs complexes</b>	186
III.2.3.1 Pourcentage d'inhibition de DPPH à 4 mM	187
III.2.3.2 Discussion	189
<b>Références</b>	190
<b>Conclusion générale</b>	191



# *Introduction générale*

## *Introduction générale*

La chimie de coordination de tous les métaux de transition semble être une fonction compliquée qui implique de nombreuses variables. Comprendre et prédire les résultats des réactions impliquant un métal de transition est un objectif ultime de la chimie inorganique. Les complexes de coordination des métaux ont une grande variété de technologies et des applications industrielles allant de la catalyse jusqu'aux médicaments anticancéreux. Dans ces composés l'atome de métal lui-même peut avoir plusieurs rôles, en fonction de sa géométrie de coordination, de son état d'oxydation et des comportements électroniques et photochimiques magnétiques [1-5].

Au cours de ces dernières années, la synthèse et la caractérisation de complexes de métaux de transition ont suscité un vif intérêt. La préparation d'un nouveau ligand a peut-être été l'étape la plus importante du développement de complexes métalliques qui présentent des propriétés uniques avec de nouvelles réactivités. Étant donné que les propriétés donneur et accepteur d'électrons du ligand, les groupements fonctionnelles structurales et la position du ligand dans la sphère de coordination, ainsi que la réactivité des composés de coordination peuvent être le facteur déterminant pour différentes études [6-8]. Leur intérêt provient de leur polyvalence et de leurs larges capacités de complexation.

Les complexes métalliques donnent accès à différents champs de voies en médecine que les composés organiques, en raison de la grande variété de leurs géométries de coordination, du nombre de coordination et des modes d'interaction avec leurs ligands, de plus, les complexes métalliques à base de ligands biologiquement importants sont parfois plus efficaces que le ligand libre [9].

Les complexes métalliques d'élément de transition à base des ligands hétérocycliques, en particulier ceux contenant de l'azote et du soufre, ont des diverses applications dans divers domaines, notamment la biologie. Les ligands donneurs de soufre et d'azote font de ces derniers des matériaux importants et incontournables dans la recherche de composés à activité utile [10]. Les activités biologiques des ligands hétérocycliques ainsi que leurs complexes métalliques ont attiré beaucoup d'attention au fil des ans. Un grand nombre de composés hétérocycliques sont bien connus et de telles activités ont souvent été liées à leurs capacités de chélation vis-à-vis d'un ou plusieurs ions métalliques.

Les quinoléines, les benz-imidazoles et les benzothiazoles sont des hétérocycles intéressants, car ils sont présents dans de nombreux produits naturels et divers médicaments. Ils ont été étudiés de manière approfondie et se sont avérés avoir une réactivité chimique, et un large spectre d'activités biologiques et thérapeutiques, tels que des agents antitumoraux [11], antimicrobiens [12], analgésiques [13], anti-inflammatoires [14], anti-VIH [15], antioxydants [16], antiviraux [17], *ect.*

Au cours de notre investigation dans ce travail de thèse et en poursuivant notre axe de recherche développé dans notre équipe, consacré principalement à la synthèse de nouveaux ligands hétérocycliques azotés et soufrés, nous nous sommes intéressés aux composés contenant le noyau quinoléine, benz-imidazole et benzothiazole et leurs complexes métalliques. Nous avons en particulier axé notre recherche sur leur synthèse, leur caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur monocristaux et par analyse spectrale. Ces derniers seront soumis par la suite à une évaluation antibactérienne et antioxydante.

Ce manuscrit de thèse se présente sous forme de trois principaux chapitres :

Le premier chapitre est relatif aux quelques généralités sur la chimie de coordination des métaux et des ligands hétérocycliques ainsi que leurs applications dans des divers domaines. À la fin de ce chapitre, nous présentons les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de recherche.

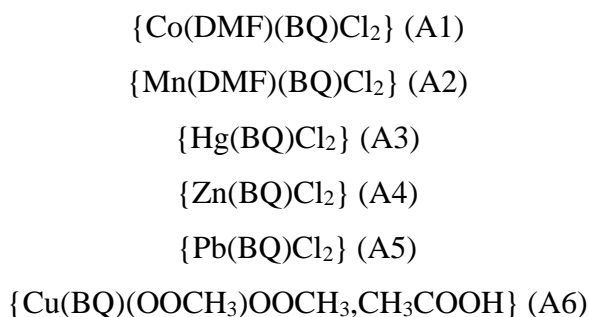
Le deuxième chapitre rassemble les résultats de la préparation et la synthèse, la caractérisation et l'étude structurale des différents ligands et leurs complexes de coordination, une étude théorique pour quelques ligands et complexes obtenus, avec une analyse des interactions interatomique par la théorie des graphes et les surfaces d'Hirshfeld à fait l'objet de cette même partie.

Une évaluation de l'activité antibactérienne et antioxydante à été exposé, pour certain ligands et complexes obtenus, dans le troisième chapitre.

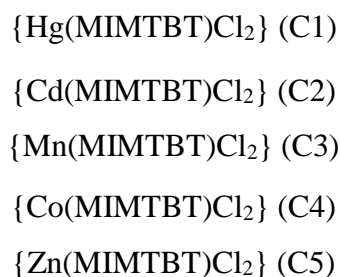
Nous clôturons ce manuscrit par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse. Les références ayant trait à un chapitre seront répertoriées à la fin de chacun d'entre eux.

Nouveaux ligands et complexes obtenus au cours de cette thèse de doctorat :

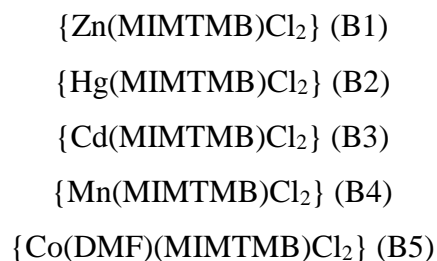
**Le 2-((1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl) quinoléine (BQ)**



**Le 2-((1-méthyl-1*H*-imidazol-2-yl)méthylsulfanyl)-benzothiazole (MIMTBT)**



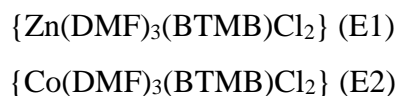
**Le 2-((1-méthyl-1*H*-imidazol-2-yl)méthylsulfanyl)méthyl)-1*H* benzoimidazole (MIMTMB)**



**Le bis ((1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)sulfane (BBMS)**



**Le 2-((1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl)méthylthio)-1*H*-benzo[d]imidazole (BTMB)**



Ce travail a fait l'objet d'une publication internationale dans un journal scientifique de qualité (IF=1.3), et plusieurs communications nationales et internationales.

**Références :**

- [1] - Krishna kumar, V., Xavier, R. J. *Spectrochim. Acta A.* **2004**, *60*, 709.
- [2] - Amirnasr, A., Vafazadeh, R. A., Mahmoudkhani, H. *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 1196.
- [3] - Jhaumer-Lauloo, B. S., Bhowon, M. G. *Indian J. Chem.* **2003**, *42*, 2536.
- [4] - Khan, M. M. T., Martell, A. E. *Homogeneous Catalysis of metal complexes*. Ed. Academic Press, New York, vol.1, **1974**.
- [5] - Liang, H., Yu, Q., Hu, R. X., Zhou, Z. Y., Zhou, X. G. *Transit. Met. Chem.* **2002**, *27*, 454.
- [6] - Kajdan, T. W., Squattrito, P. J., Dubey, S. N. *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, *300*, 1082.
- [7] - Vasantha, K., Basavarajaswamy, G., Rai, M. V., Boja, P., Pai, V. R., Shruthi, N., Bhat, M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2015**, *25*, 1420.
- [8] - Syamal, A. *Indian J. Chem.* **2002**, *41*, 1385.
- [9] - Mane, P. S., Shirodkar, S. G., Chondhekar, T. K. *Indian J. Chem. Soc.* **2002**, *79*, 376.
- [10] - Montalban, A. G. *Heterocycles in Natural Product Synthesis*. Ed. Wiley-VCH, New York, **2011**, 299.
- [11] - (a) Caleta, I., Gridisa, M., Mrovs, S. D., Cetina, M., Tralic, K. V., Pavelic, K. *Il Farmaco.* **2004**, *59*, 297. (b) Suvarna, K., Swain, S. P., Gandhi, A. M. *Indian J. Pharm. Sci.* **2007**, *69*, 46.
- [12] - (a) Shastry, C. S., Joshi, S. D., Aravind, M. B., Veerapur, V. P. *Indian J. Heterocycl. Chem.* **2003**, *13*, 57. (b) Latrofa, A., Franco, M., Lopodota, A., Rosato, A., Carone, D., Vitali, C. *Il Farmaco.* **2005**, *60*, 291.
- [13] - Kaur, H., Kumar, S., Singh, I., Saxena, K. K., Kumar, A. *Dig J. Nanomater. Biostruct.* **2010**, *5*, 67.
- [14] - (a) Oketani, K., Nagakura, N., Harada, K. T. *Eur. J. Pharmacol.* **2001**, *422*, 209. (b) Paramashivappa, R., Phani, K. P., Rao, P. V. S., Rao, S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 657.
- [15] - Nagarajan, S. R., De, C. G. A., Getman, D. P., Lu, H. F., Sikorski, J. A., Walker, J. L. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *11*, 4769.
- [16] - Ayhan, K. G., Kus, C., Coban, T., Can, Eke, B. *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **2004**, *19*, 129.
- [17] - Tewari, A. K., Mishra, A. *Indian J. Chem.* **2006**, *45*, 489.

# **CHAPITRE I :**

*Etude bibliographique et  
techniques expérimentales*

## **I.1 La chimie de coordination :**

### **I.1.1 Historique : les postulats d'Alfred Werner.**

Alfred Werner (1866-1919), un chimiste alsacien qui a défini les bases de la chimie de coordination, un travail pour lequel il a reçu le prix Nobel de chimie en 1913, en reconnaissance de ses travaux sur le couplage des atomes dans les molécules, par lequel il a jeté un nouvel éclairage sur des recherches antérieures et ouvert de nouveaux domaines de recherche, notamment en chimie inorganique. Ce fut le premier prix Nobel de chimie inorganique et le premier à un chimiste suisse. La théorie moderne de la chimie de coordination repose en grande partie sur ses travaux [1].

En 1893, Werner eut l'inspiration à postuler que les ions métalliques ont deux types de valence différents: une valence primaire (état d'oxydation) qui correspond à la charge positive sur l'ion métallique et une valence secondaire (nombre de coordination) qui est nombre total de ligands liés à l'ion métallique [2].

La chimie de coordination est l'étude de composés de coordination ou, comme ils sont souvent définis, de complexes de coordination. Les composés de coordination ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leurs structures moléculaires et de la liaison chimique, ainsi que de la nature chimique inhabituelle et les propriétés utiles de certains composés de coordination. La classe générale des composés de coordination est vaste et diversifiée [3].

La caractéristique essentielle des composés de coordination est la liaison de coordination, dite liaison dative ou encore liaison donneur-accepteur. Elle se forme entre les donneurs de paires d'électrons, connus sous le nom de ligands, et les accepteurs de paires d'électrons, les atomes de métal ou les ions. Le nombre de paires d'électrons donnés au métal est appelé son nombre de coordination [4].

### **I.1.2 Les éléments de transitions :**

Les éléments de transition sont les éléments ayant une sous-couche **d** ou **f** partiellement remplie dans n'importe quel état d'oxydation. Le terme "éléments de transition" désigne le plus souvent les éléments de transition de bloc **d**.

Ils ont de nombreuses propriétés physiques et chimiques, ils sont tous des métaux à une densité ainsi qu'une température de fusion et de vaporisation élevées. Ils ont plusieurs états d'oxydation et ils forment souvent des composés colorés. Ils conduisent bien la chaleur et l'électricité. Ces propriétés procèdent de la capacité des électrons de la sous-couche **d** à se délocaliser dans le réseau métallique [5, 6].

### **I.1.3 Les ligands :**

La molécule neutre ou les ions qui sont directement attachés à l'atome ou l'ion métallique central par les liaisons de coordination dans le complexe s'appelle ligand.

Les ligands jouent un rôle très important dans la chimie de coordination, depuis qu'ils peuvent provoquer des changements dans les propriétés chimiques et physiques des complexes des métaux de transitions [7,8]. Ils interagissent avec le métal par leurs OM frontières [9].

#### **I.1.3.1 Classification des ligands :**

Le principal moyen de classer les ligands est le nombre de points auxquels ils sont attachés ou liés au centre métallique. C'est la denticité. Beaucoup de ligands sont monodentés, mais les plus importants sont polydentés [10].

Une autre méthode largement utilisée en chimie organométallique, la méthode CBC (Covalent Bond Classification ou classification par liaisons covalentes) de Malcolm Green [11] qui ramène tous les ligands à seulement trois types, on peut définir les ligands de type L, X ou Z [12].

- Les ligands L sont dérivés de précurseurs neutres en charge.
- Les ligands X sont dérivés de précurseurs anioniques.
- Les ligands Z sont rares. Ils acceptent deux électrons du centre métallique.

#### **I.1.4 Les structures géométriques des composés de coordination :**

En chimie de coordination, le nombre de coordination est le nombre de ligands attachés à l'ion central (plus précisément, le nombre d'atomes donneurs). Les numéros de coordination sont généralement compris entre deux et neuf. Le nombre de liaisons dépend de la taille, de la charge et de la configuration électronique de l'ion métallique et des ligands. Les nombres de coordination les plus courants sont 6, 4 et 5.

**a) Les nombre de coordination NC = 2 :** Bien qu'il soit rare pour la plupart des métaux, ce nombre de coordination est étonnamment commun pour les ions métalliques  $d^{10}$ , en particulier Cu(I), Ag(I), Hg(II), Au(II). La géométrie est linéaire.

Exemples :  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Au}(\text{Cl})_2]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$ .

**b) Les nombre de coordination NC = 3 :** Bien qu'il soit également rare, ce nombre de coordination est rencontré avec des ions métalliques  $d^{10}$  tels que  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Hg}^{2+}$ . Les deux géométries importantes sont :



- Triangulaire plane comme  $[\text{HgI}_3]^-$  et  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ .

- Triangulaire pyramidale comme  $[\text{SnCl}_3]$ .

**c) Les nombre de coordination NC = 4 :** Deux structures communes sont observées pour les complexes métalliques qui ont un nombre de coordination égal à 4 : tétraédrique et plane carrée. La structure tétraédrique est observée pour tous les complexes à ce nombre de coordination de métaux non transitoires.

En revanche, les structures planes carrées sont régulièrement observées pour les complexes de métaux de transition des deuxième et troisième rangées avec des configurations électroniques  $d^8$ , telles que  $\text{Rh}^+$  et  $\text{Pd}^{2+}$ , et ils se rencontrent aussi dans certains complexes de  $\text{Ni}^{2+}$  et de  $\text{Cu}^{2+}$ .

La géométrie tétraédrique est favorisée : par un métal à un degré d'oxydation élevé, donc petit. Exemple :  $[\text{VO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{CrO}_4]^{2-}$ . Ou par des ligands volumineux. Exemple :  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]$ .

La géométrie plan carré est favorisée : avec des métaux possédant 8 électrons de valence sur le niveau **d** :  $\text{Rh}^I$ ;  $\text{Ir}^I$  ;  $\text{Pd}^{II}$  ;  $\text{Pt}^{II}$  ;  $\text{Au}^{III}$  et pour le nickel  $\text{Ni}^{II}$  avec certains ligands.

**d) Les nombre de coordination NC = 5 :** Ce nombre de coordination est moins commun que le 4 et le 6, mais on le trouve fréquemment dans deux structures différentes: bipyramide à base triangulaire ou pyramide à base carrée. De nombreux complexes à ce nombre de coordination ont des structures déformées situées quelque part entre les deux extrêmes, à cause de leurs énergies structurales qui sont généralement assez similaires pour la plupart des ligands, exemple :  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ .

**e) Les nombre de coordination NC = 6 :** Cette coordinance est la plus courante. Les six ligands sont presque toujours aux sommets d'un octaèdre ou d'un octaèdre déformé. Il existe essentiellement plusieurs complexes avec cette coordinance, la seule autre structure est le prisme trigonal, très rare dans les complexes métalliques simples, exemple :  $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$  ;  $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ .

**f) Les nombre de coordination NC = 7 :** Ce nombre de coordination relativement peu commun ne se rencontre généralement que pour les gros métaux (tels que les métaux de transition des deuxième et troisième rangées, les lanthanides et les actinides). Au moins trois structures différentes sont connues, dont deux sont dérivées d'un prisme octaèdre ou trigone en ajoutant un ligand à une face du polyèdre pour donner un octaèdre à face centrée ou un

trigonal prismatique a une face centrée. Cependant, la bipyramide pentagonale est de loin la plus courante.

- octaèdre à face centrée ;  $[\text{V}(\text{CO})_3 (\text{Pme}_3)_4]^+$  .
- trigonal prismatique a une face centrée ;  $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{V}(\text{CO})_5]^-$ .
- bipyramide pentagonale  $[\text{UF}_7]^{3-}$ ,  $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ .

**g) Les nombre de coordination NC = 8 :** Ce nombre de coordination est relativement commun pour les plus gros ions métalliques. La structure la plus simple est le cube, ce qui est rare car elle ne minimise pas les interactions répulsives inter-ligands. Les structures communes sont l'antiprisme carré et le dodécaèdre, qui peuvent tous deux être générés à partir du cube.

- l'antiprisme à base carré :  $\text{H}_4[\text{W}(\text{CN})_8].6\text{H}_2\text{O}$ .
- le dodécaèdre :  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8].2\text{H}_2\text{O}$ .

Les composés de coordination avec de coordinnence plus grande sont très rares.

## **I.2 La chimie des ligands hétérocycliques N-donneur : quinoléine, benzimidazole, imidazole et benzothiazole :**

### **I.2.1 Synthèses et applications des composés à base de quinoléine :**

#### **I.2.1.1 La quinoléine :**

La quinoléine [13] ou le 1-aza-naphtalène ou la benzo[b]pyridine est un composé aromatique hétérocyclique contenant un atome d'azote. Il a une formule moléculaire de  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  et son poids moléculaire est de 129.16. La valeur du logP est de 2,04 et il a un  $\text{pK}_b$  acide de 4,85 et un  $\text{pK}_a$  de base de 9,5. La quinoléine est une base tertiaire faible. Elle peut former du sel avec des acides et affiche des réactions similaires à celles de pyridine et de benzène. Elle montre à la fois des réactions de substitution électrophile et nucléophile. Elle est non toxique pour les humains soit en absorption par voie orale ou par inhalation.

Le noyau de la quinoléine est présent dans plusieurs composés naturels (Alcaloïdes de Cinchona) et aussi dans des substances pharmacologiquement actives affichant une large gamme d'activité biologique.

Quelques composés prometteurs avec le système cyclique quinoléine est donné à la figure I.1.

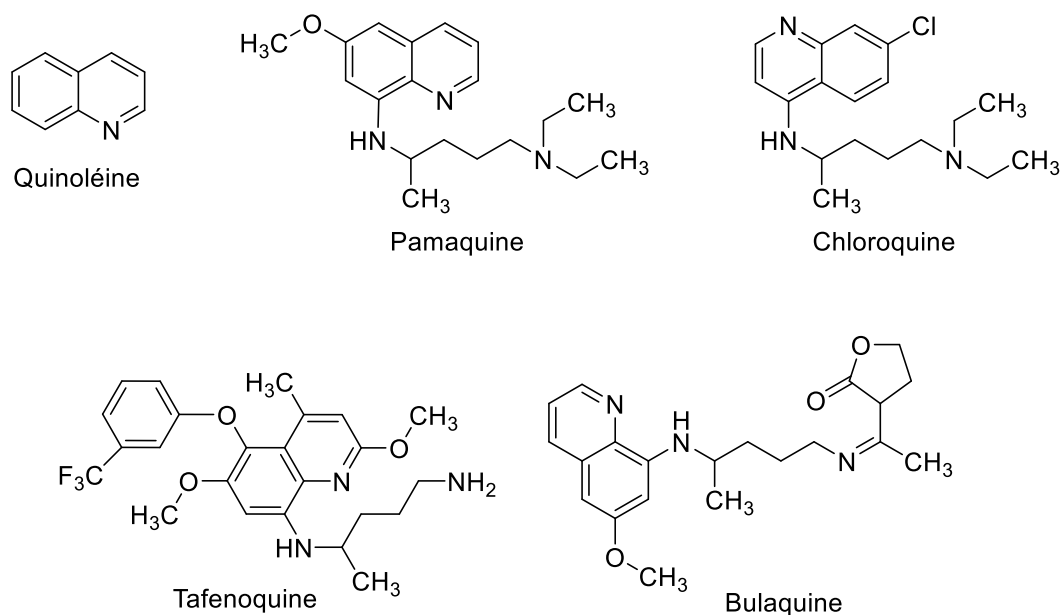


Figure I.1 : Quelques composés prometteurs avec le système cyclique quinoléine.

### I.2.1.2 Quelques méthodes de synthèse de la quinoléine et ses dérivés :

Un certain nombre de protocoles établis existent pour la synthèse du cycle quinoléine, qui peut être bien modifié pour préparer un certain nombre de quinoléines substituées différemment.

Wang et coll. [14] ont synthétisé l'acide 2-phenylquinoléine-4-carboxylique par traitement de l'acide 2-oxopropionique avec l'aniline et le benzaldéhyde en présence des catalyseurs de métaux des terres rares. Le mélange est chauffé à reflux dans de l'eau.

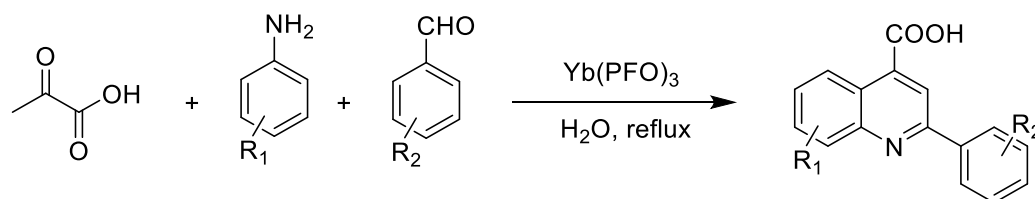


Schéma 1

Le 2,4-diphényl-2-méthyl-1,2-dihydroquinoléine a été synthétisé par Hegedus et coll. [15] en utilisant l'aniline et l'acétophénone en présence d'un catalyseur à base de zéolithe E<sub>4a</sub> de petite taille de pores.

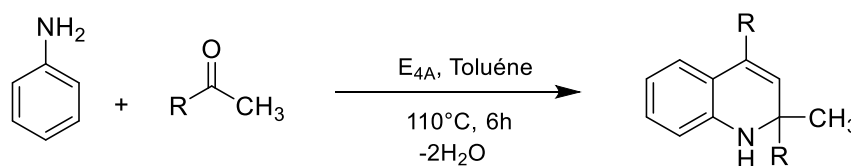
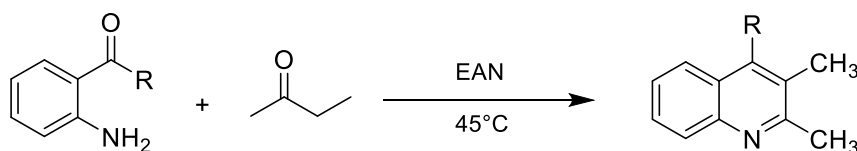


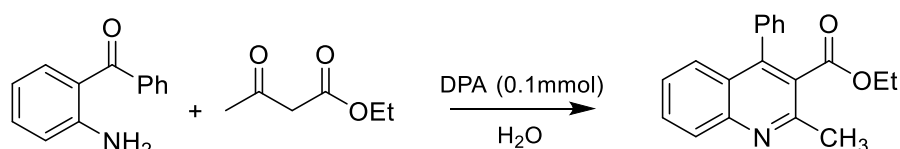
Schéma 2

En agitant les cétones aromatiques substituées par le 2-amino et le composé de carbonyle ayant un groupe réactif  $\alpha$ -méthylène en éthylammonium nitrate (EAN). Les quinoléines 2,3,4-trisubstituées ont été développés par Zhou et coll. [16].



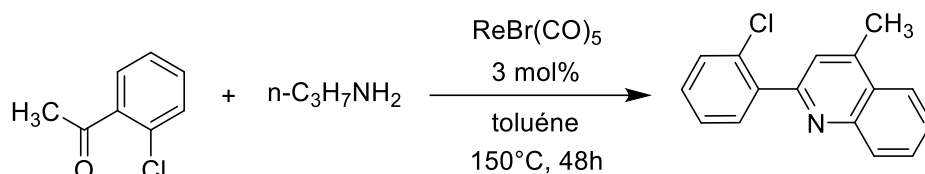
**Schéma 3**

En utilisant la cétone et la cétone substituées par le 2-amino comme réactifs, Ghassamipour et coll. [17] ont été synthétisées les quinoléines poly-substituées en solution aqueuse et dans des conditions sans solvant en présence de l'acide dodécylphosphonique (DPA) comme catalyseur.



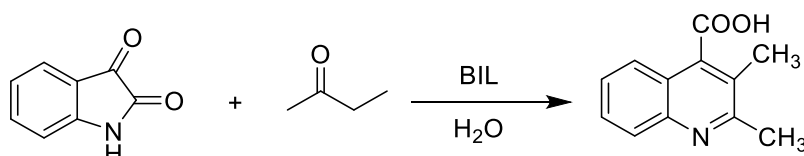
**Schéma 4**

Qi et coll. [18] ont synthétisé certaines quinoléines substituées par des halogènes par la condensation et la cyclisation de deux molécules des o-haloacétophénonnes avec de l'urée ou des amines primaires.



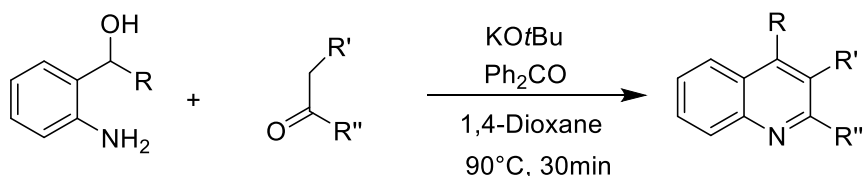
**Schéma 5**

La synthèse de quinoléine favorisée par les ultrasons en utilisant les liquides ioniques basiques (BIL) en milieu aqueux ont été rapportés par Kowsari et coll. [19]. L'avantage d'une telle procédure étant simple à opérer et que les rendements obtenu sont élevés. La réaction implique le traitement de l'isatine avec les cétones aromatique à des fréquences ultrasoniques de 20–50 kHz.



**Schéma 6**

Des quinoléines poly-substituées ont été développées par Martinez et coll. [20] par une réaction de dérivés d'alcool 2-aminobenzyle avec des cétones ou des alcools en présence d'une base et de benzophénone sous forme d'hydrure nécrophage.



R= H, Ph

R'= H, Alkyl

R''= Alkyl, Aryl

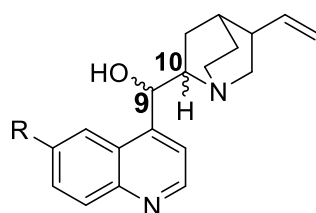
Schéma 7

### I.2.1.3 Intérêt des dérivés de la quinoléine :

#### a) Activité antipaludique :

Les composés quinoléines présentent des activités biologiques dans de nombreux domaines menant à leur large exploitation depuis le 19<sup>ème</sup> siècle. L'utilisation la plus importante de l'anneau quinoléine est son potentiel antipaludéen [21].

La quinine, un alcaloïde naturel isolé d'extraits d'écorce de Quinquina, ayant un noyau quinoléine substitué par un hétérocycle quinuclidine. En 1820, Ce composé était le seul médicament efficace pour le traitement du paludisme et il est encore utilisé de nos jours [22]. D'autres alcaloïdes dérivés du motif quinoléino-quinuclidique : la quinidine, la cinchonine et la cinchonidine, extrait également de l'écorce du Quinquina, utilisés en association à la quinine dans le traitement curatif antipaludique (Figure I.2) [23].



R = OCH<sub>3</sub> : C9(R)/C10 (S) : Quinine

R = OCH<sub>3</sub> : C9(S)/C10 (R) : Quinidine

R = H : C9(S)/C10 (R) : Cinchonine

R = H : C9(R)/C10 (S) : Cinchonidine

Figure I.2 : Quelques composés comportant le noyau quinoléine avec un potentiel antipaludéen.

La chloroquine ou la *N'*-(7-chloroquinolin-4-yl)-*N,N*-diéthyl-pentane-1,4-diamine est le premier antimalarique de synthèse. Découverte en 1940, commercialisé sous forme de sulfate de chloroquine et sous le nom de Nivaquine. Elle a, Outre son effet antipaludique [24], une activité anti-amibiasique, en particulier au niveau des localisations hépatiques de l'amibe ou elle se concentre dans le foie. Cette molécule reste aujourd'hui utilisée dans le traitement curatif du paludisme à *Plasmodium* chloroquino-sensible. En plus son dérivé Plaquenil [25] (hydroxychloroquine) a une activité antirhumatismale.

La méfloquine [26] introduite en 1971, commercialisée sous le nom de Lariam, ce dérivé fait partie de la famille quinoléines et possède une structure voisine de celle des alcaloïdes du Quinquina. Elle est également préconisée pour prévenir et traiter le paludisme (Figure I.3).

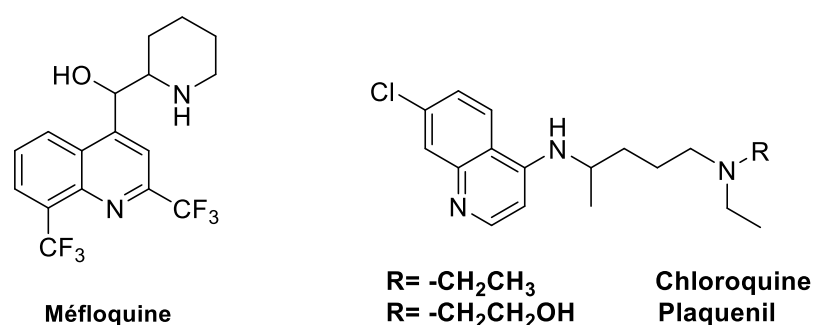


Figure I.3 : Structures des médicaments antipaludéens à base de quinoléine.

#### b) Activité anti-inflammatoire :

Des quinoléines substituées en position 2 par un groupement chromanol ont été synthétisées par Masamune et coll. [27] en 1995, Il a découvert que de tels composés pouvaient avoir une bonne activité inhibitrice *in vitro* sur les leucotriènes B<sub>4</sub> (LTB<sub>4</sub>).

Des quinoléines substituées par des dihydroindoles ont été synthétisées par Sawyer et coll. [28] (Figure I.4) ces composés ont montré une activité significative en tant qu'antagonistes des leucotriènes dans le traitement de l'asthme.

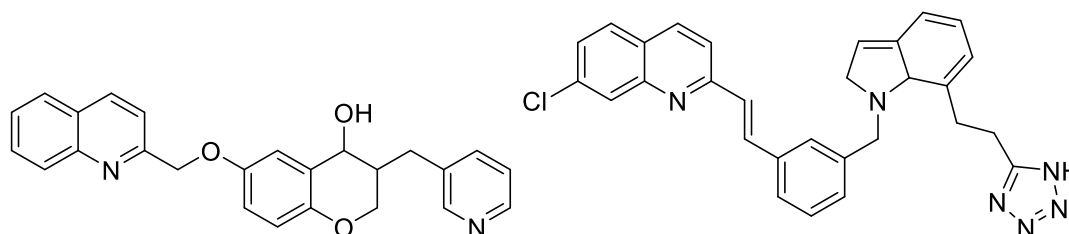
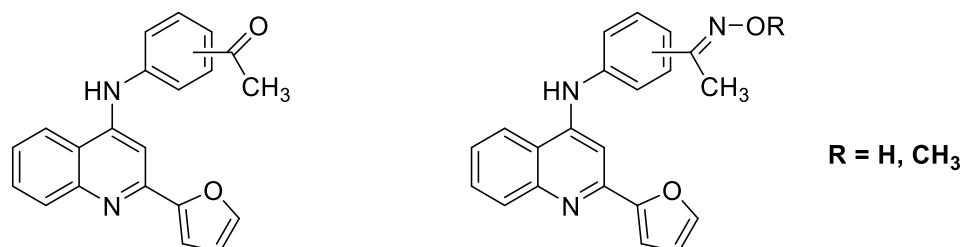


Figure I.4 : Structures des médicaments anti-inflammatoires à base de quinoléine.

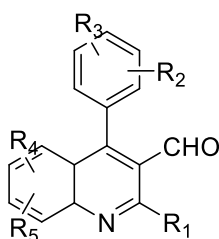
Des dérivés de 2-(furanne-2-yl)-4-phénoxyquinoléine (Figure I.5) développés par Chen et coll. [29] en 2006, ils sont révélés être des inhibiteurs du lysozyme et de la libération de b-glucuronidase.



**Figure I.5 :** Structures des inhibiteurs du lysozyme dérivés de quinoléine.

**c) Activité anti-cholestérol :**

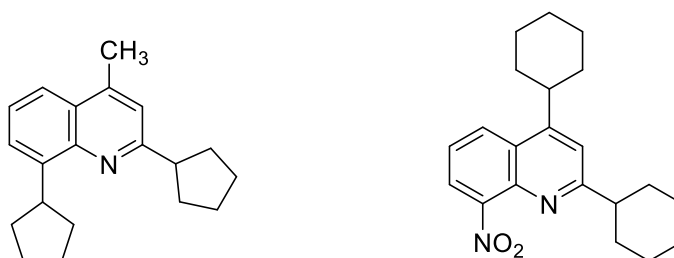
La synthèse d'arylquinoléines a été exposée par trois équipes de recherche japonaises [30], en 2001. Ce sont des inhibiteurs de l'HMG-CoA réductase, un enzyme catalysant l'étape précoce de la biosynthèse du cholestérol, qui possède un effet hypocholestérolémiant fort (Figure I.6).



**Figure I.6 :** Structures d'arylquinoléines avec l'effet hypocholestérolémiant.

**d) Activité antituberculeuse :**

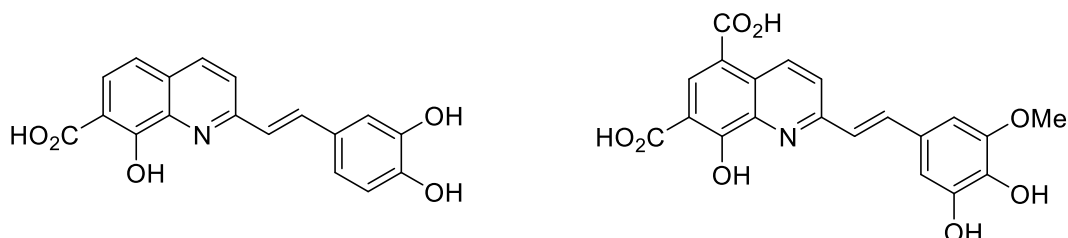
Une activité antituberculeuse importante a été découverte par Vangapandue et coll. [31] des quinoléines substituées par des groupements alkyles ou cycloalkyles sur des souches sensibles ou résistantes de *M. tuberculosis* (Figure I.7).



**Figure I.7 :** Structures des antituberculeux à base de quinoléine.

**e) Activité antivirale :**

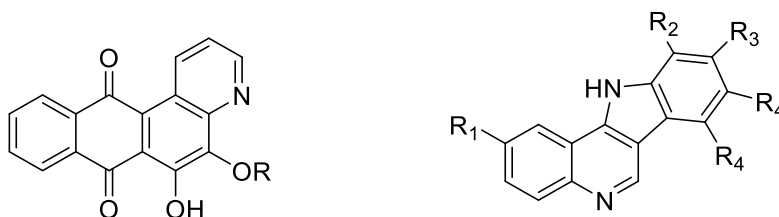
A partir de 1998, Mekouar [32], Polanski [33] puis Zouhri [34, 35] ont découvert que le groupe des styrylquinoléines disposaient des propriétés inhibitrices de la VIH-1 intégrase, une des enzymes incluses dans l'insertion de l'ADN viral au sein du génome de la cellule hôte (Figure I.8).



**Figure I.8 :** Structures des inhibiteurs de la VIH-1 à base de quinoléine.

**f) Activité anticancéreuse :**

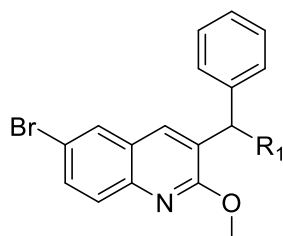
Des dérivés d'hydroxynaphto[2,3-f]quinoléine-dione et d'indolo[3,2-c]quinoléine, ont également montré une bonne activité cytotoxique vis-à-vis de cellules leucémiques ou cancéreuses (Figure I.9) [36, 37].



**Figure I.9 :** Structures des dérivés de quinoléine disposant d'une activité cytotoxique.

**g) Activité antibactérienne:**

Upadhyaya et coll. [38] ont développé des dérivés de quinoléine par des techniques de modélisation moléculaire qui ont été avérées actives contre la souche *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv. Ce sont des dérivés de 3-benzyl-6-bromo-2-méthoxyquinoléine (Figure I.10).



**R<sub>1</sub> = Imidazolyl, Pyrazolyl, 1-(3-Trifluorométhyl-phényl)-piperazinyl, 6-Amino-chromen-2-one**

**Figure I.10 :** Structures des dérivés de quinoléine avec une activité antibactérienne.



## I.2.2 Synthèse et applications des composés à base de benzimidazole :

### I.2.2.1 Le benzimidazole :

Le benzimidazole est un composé organique aromatique hétérocyclique. C'est un pharmacophore important et une structure privilégiée en chimie médicale (Figure I.11). Ce composé est de nature bicyclique qui consiste en la fusion de benzène et d'imidazole. Le benzimidazole dispose d'un caractère basique ( $pK_a = 5.68$ ) inférieur que l'imidazole et un caractère acide ( $pK_a = 12.75$ ) plus fort. Aujourd'hui c'est une fraction de choix qui possède beaucoup de propriétés pharmacologiques. Il est également été nommé dérivé de l'ortho-phénylènediamine. Le benzimidazole le plus important dans la nature est le *N*-ribosyl-diméthylbenzimidazole, qui sert de ligand axial pour le cobalt en vitamine B<sub>12</sub> [39].

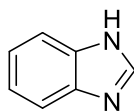


Figure I.11 : Le noyau benzimidazole.

### I.2.2.2 Quelques méthodes de synthèse de benzimidazole et ses dérivés :

Le noyau benzimidazole ne semble pas être très répandu dans la nature. Historiquement, le premier benzimidazole a été préparé en 1872 par Hoebrecker, qui a obtenu le 2, 5 (ou 2, 6) diméthylbenzimidazole par la réduction du 2-nitro-4-méthylacétanilide. Plusieurs années plus tard, Ladenburg a obtenu le même composé en faisant refluer le 3,4-diaminotoluène avec de l'acide acétique [40].

Un certain nombre de méthodes a été développées pour la synthèse de dérivés de benzimidazole. Le procédé « *One pot* » pour la conversion de 2-nitroamines aromatiques et hétéroaromatiques en 2*H*-benzimidazoles bicycliques en utilisant de l'acide formique, de la poudre de fer et du NH<sub>4</sub>Cl comme additif pour réduire le groupe nitro et effectuer la cyclisation de l'imidazole avec des conversions à un rendement très haut, généralement en une à deux heures. La compatibilité avec une large gamme de groupes fonctionnels démontre l'utilité générale de cette procédure [41].

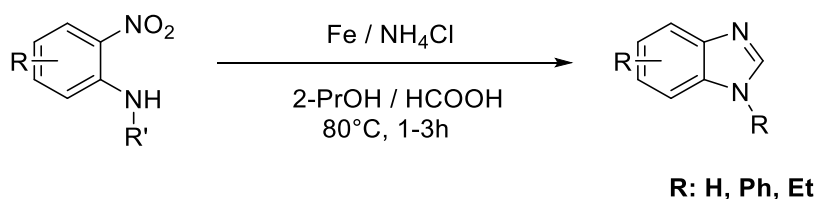


Schéma 8

L'utilisation de divers o-phénylènediamines et de formamides N-substitués en tant que sources de C<sub>1</sub> dans une cyclisation catalysée par le zinc en présence de poly (méthylhydrosiloxane) fournit des benzimidazoles avec de bons rendements. Les dérivés de benzoxazole et de benzothiazole peuvent également être synthétisés [42].

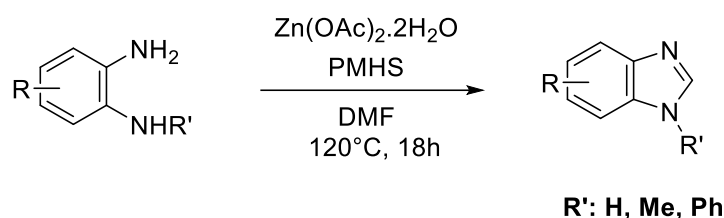


Schéma 9

Une réaction multicomposante « *One pot* » permet de transformer des arylamines, des aldéhydes et des azotures commerciaux en unités structurales de benzimidazole, avec une large gamme de substrats et une grande diversité via une amination efficace de N-aryl imines catalysée par le cuivre, dans laquelle l'imine agit comme un groupe directeur en se chélatant vers le centre métallique [43].

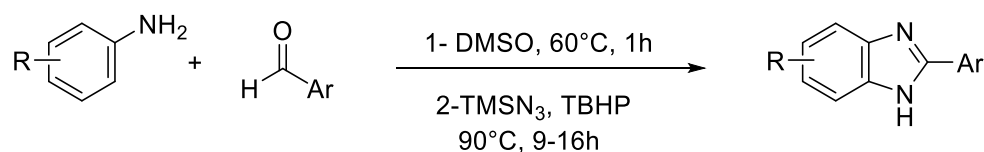


Schéma 10

Une méthodologie pratique d'amidation intramoléculaire de C-H, utilisant l'iode moléculaire dans des conditions basiques permet une cyclisation d'imines brutes sans métal de transition pour la synthèse séquentielle de benzimidazoles, sans purification d'intermédiaires de condensation. Les substrats d'imine requis ont été facilement obtenus par condensation de simples dérivés d'o-phénylènediamine et d'une large gamme d'aldéhydes [44].

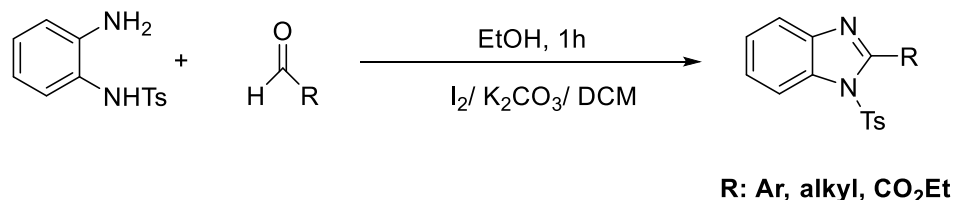


Schéma 11

Des catalyseurs d'ortho-quinone bioinspirés ont été appliqués à la synthèse oxydative de benzimidazoles, de quinoxalines et de benzoxazoles à partir d'amines primaires avec des

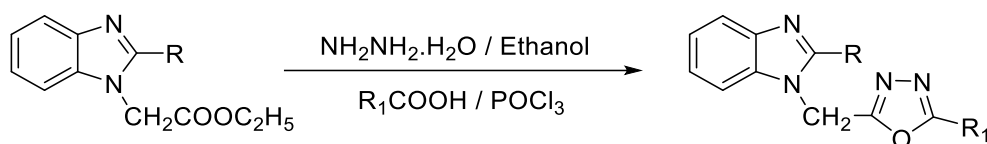
rendements élevés, dans des conditions douces et avec de l'oxygène comme oxydant terminal [45].



### I.2.2.3 Intérêt des dérivés de benzimidazole :

#### a) Effets antimicrobiens et antibactériens :

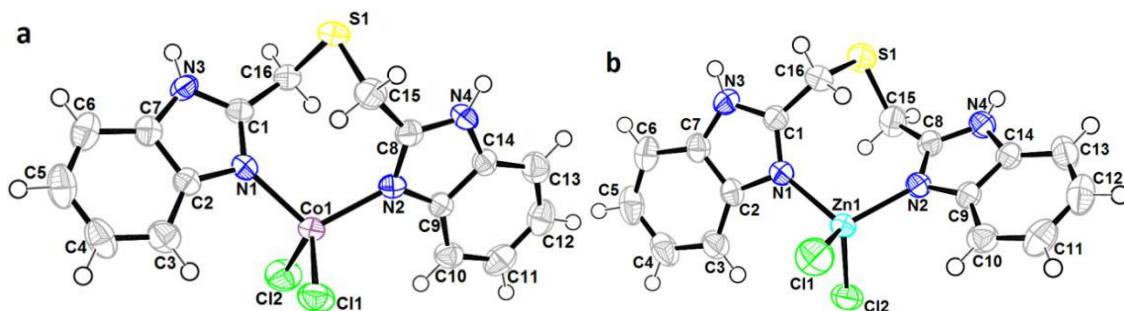
L'étude de la littérature montre que les dérivés de benzimidazole substitués en position 2, sont pharmacologiquement plus puissants et donc leurs conceptions et synthèse est le potentiel domaine de recherche [46, 47].



Certains médicaments antibactériens largement utilisés tels que le furaciline, furazolidone et ftivazide sont connus pour contenir ce groupe [48].

Dans les années passées, les hydrazones ont reçu beaucoup d'attention et de nombreuses études ont été rapportées en raison de leur valeur chimiothérapeutique dans le développement de nouveaux agents antimicrobiens [49, 50]. Une série de dérivés de 1, 2-disubstitués-1*H*-benzimidazole-*N*-alkylés-5-carboxamide ont des activités antibactériennes très puissantes contre le *S. aureus* et le *S. aureus* résistant à la méticilline (SARM). L'étude a révélé une meilleure activité, avec des valeurs de CMI de 0,78 à 0,39 µg / mL contre ces espèces. Divers chloro et dichloro benzimidazole substitués possèdent également des activités antibactériennes [51].

Un certain nombre de composés de coordination contenant le noyau benzimidazole (Figure I.12) réalisés au niveau de notre équipe, ont montré des activités antimicrobiennes modérées à significatives contre: le *Pseudomonas syringae*, la *Staphylococcus aureus* et la *Pichia caribbica* [52].



**Figure I.12 :** Complexes de coordination en tant qu'agents antimicrobiens.

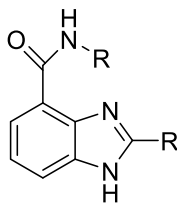
**b) Agents antihypertenseurs :**

Les biphenyl benzimidazoles ont une action antihypertensive puissante par rapport aux médicaments précédents en raison d'une meilleure disponibilité lors de l'administration orale, la position 2- du biphenyle est essentielle pour l'activité. 5 dérivés aryl ou alkyl carboxamide substitués ont signalé qu'ils possèdent une activité antagoniste du récepteur AT1 de l'angiotensine-II, de sorte qu'ils sont de bons agents antihypertenseurs [53].

**c) Effet antiviral:**

Les benzimidazoles ont été rapporté d'avoir des propriétés anti-virales contre les Picornavirus [54], Poliovirus [55], Enterovirus, ainsi une recherche indique que les benzimidazoles N-substitués et 2-substitués ont une activité contre le virus de la mosaïque du tabac [56].

Dans une série de recherches rapportées [57], de nouveaux dérivés de benzimidazole ont été conçus, synthétisés et évalués pour leurs activités contre quatre types d'entérovirus, à savoir le virus Coxsackie A16, B3, B6 et les entérovirus 71 dans des cellules VERO. Le composé le plus prometteur était le (L)-2-(pyridin-2-yl)-N-(2-(4-nitrophényl)pentan-3-yl)-1H-benzimidazole-4-carboxamide (Figure I.13), doté d'un pouvoir antiviral élevé (IC<sub>50</sub> = 1,76 µg / mL) et un index de sélectivité remarquable (328) [57].



**Figure I.13 :** Structure de benzimidazole avec des propriétés anti-virales.

**d) Activité antitumorale :**

Il a été rapporté que plusieurs nouveaux composés de nitrobenzimidazoles possèdent une activité cytotoxique contre le cancer du sein. La recherche rapportée a également révélé que des composés tels que le thiadiazole, le tétrazole, les triazines et les imidazoles possèdent aussi cette activité [58].

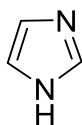
**e) Activité antioxydante :**

Certains benzimidazole possédant des dichlorhydrates ont également été rapportés comme des composés ayant une activité antioxydante, ces sels possèdent également une activité antiagrégante des plaquettes et des érythrocytes [59]. Dans une autre approche, il a été découvert que l'utilisation du groupe triméthyle avec le benzimidazole ajoute également une propriété antioxydante par action inhibitrice de la 5-lipoxygénase [60].

**I.2.3 Synthèse et applications des composés à base d'imidazole :**

**I.2.3.1 L'imidazole :**

L'imidazole (1,3-diaza-2,4-cyclopentadiène) est un composé hétérocyclique, classé comme un diazole, il a deux atomes d'azote séparés par un CH intérieur d'un anneau à cinq termes. Il se présente comme un cycle planaire à 5 chaînons (Figure I.14), soluble dans l'eau et dans d'autres solvants polaires. Il existe sous deux formes tautomères équivalentes car l'atome d'hydrogène peut être situé sur l'un des deux atomes d'azote. Ce noyau est amphotère; c'est-à-dire qu'il peut fonctionner à la fois comme un acide et une base. Il est classé comme un composé aromatique en raison de la présence d'un sextet de  $\pi$ -électrons, consistant en une paire d'électrons de l'atome d'azote protoné et un de chacun des quatre atomes restants du cycle.



**Figure I.14 :** *Le noyau d'imidazole.*

Le noyau imidazole constitue la structure principale de certains composants bien connus d'organismes humains, il s'agit de l'acide aminé histidine, le Vit-B12, la structure de base de l'ADN et des purines, de l'histamine et de la biotine.

L'imidazole est très utilisé en médecine clinique [61], il est présent également dans la structure de nombreuses molécules de médicament naturelles ou synthétiques, comme la cimétidine, l'azomycine et le métronidazole.

### I.2.3.2 Quelques méthodes de synthèse d'imidazole et ses dérivés :

L'imidazole a été synthétisé pour la première fois par Heinrich Debus en 1858, mais divers dérivés d'imidazoles avaient été découverts dès les années 1840. Dans cette première synthèse, il a utilisé du glyoxal et du formaldéhyde dans de l'ammoniac pour former de l'imidazole [62]. Avec des rendements relativement faibles, mais cette synthèse est toujours utilisée pour créer des imidazoles substitués en C.

Des recherches récentes ont développées de nouvelles méthodes pour la synthèse et la préparation de dérivés d'imidazole. À partir de 1,2-dicétones et d'urotropine en présence d'acétate d'ammonium, une méthode simple et efficace assistée par micro-ondes et sans solvant a permis la synthèse d'imidazoles 4,5-disubstitués [63].

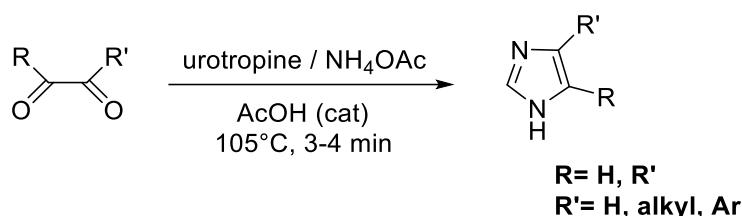


Schéma 14

Une insertion d'isocyanure catalysée par le cuivre-NHC dans un alcool pour former un intermédiaire N-arylformimidate et une cycloaddition ultérieure activée par une base avec des dérivés d'isocyanure de benzyle permettent une synthèse directe et à haut rendement de 1,4-diaryl-1*H*-imidazoles [64].

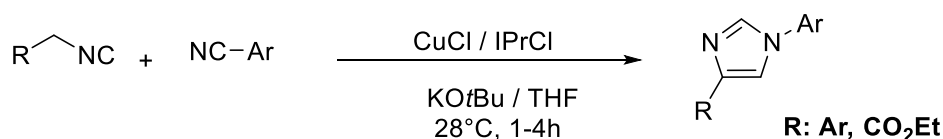


Schéma 15

Une approche simple et efficace permet la préparation de 2,4(5)-diarylimidazoles biologiquement actifs par synthèse parallèle. La formation de 2-aroyle-4(5)-arylimidazoles en tant que produits secondaires dépend fortement des conditions de réaction utilisées [65].

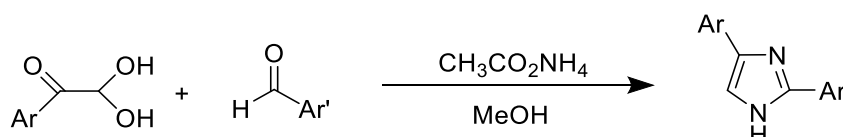


Schéma 16

Une voie simple via une réaction de cycloaddition [3 + 2] catalysée par le cuivre fournit des imidazoles multisubstitués avec de bons rendements et une régiosélectivité élevée en utilisant de l'oxygène en tant qu'oxydant sans l'addition de catalyseurs coûteux [66].

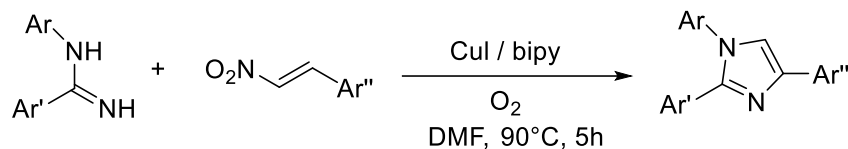


Schéma 17

Une réaction de N-arylation de l'imidazole catalysée par le cuivre se déroule dans des conditions très douces en l'absence de ligand supplémentaire. Ce protocole tolère un ensemble de groupes fonctionnels sensibles à la chaleur, mais permet également d'obtenir une chimiosélectivité élevée [67a].

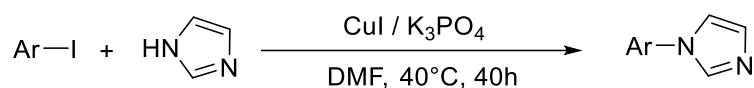


Schéma 18

### I.2.3.3 Intérêt des dérivés d'imidazole :

#### a) Activité antifongique et antibactérienne :

Dorota Olender et coll. [67b] ont synthétisé des dérivés de nitroimidazole et ont testé leurs propriétés antifongiques, en utilisant la méthode nutritionnelle standard contre le *sclerophoma pityophila*. Ce composé montre une activité fongistatique plus puissante.

Daniele Zampieri et coll. [68] ont synthétisé des dérivés de bis-imidazole et ont criblé des activités antibactérienne et antifongique. Tous les composés ont montré une activité modérée à bonne contre *Candidaalbicans* et *Candida glabrata*. Le miconazole est utilisé comme médicament de référence (Figure I.15).

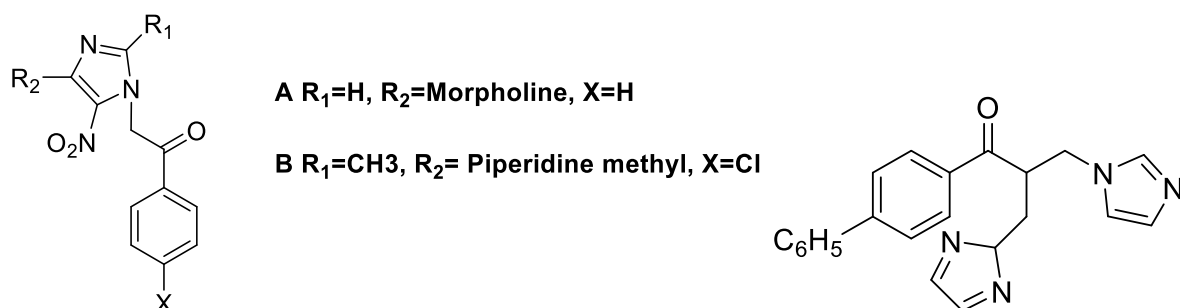
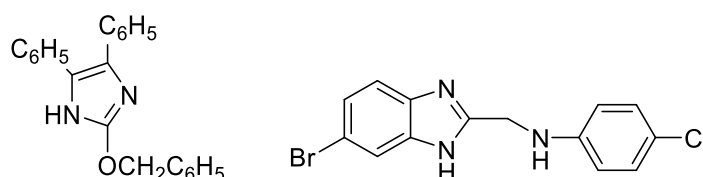


Figure I.15 : Structures des dérivés d'imidazole avec des activités antibactérienne et antifongique.

**b) L'activité anti-inflammatoire et analgésique :**

Puratchikody et coll. [69] ont synthétisés les 4,5-diphényl-1*H*-imidazoles substitués en position 2 et testé l'activité anti-inflammatoire basée sur l'œdème induit par la carragénine. Ce composé présente une activité maximale. L'indométacine a été utilisée comme médicament de référence.

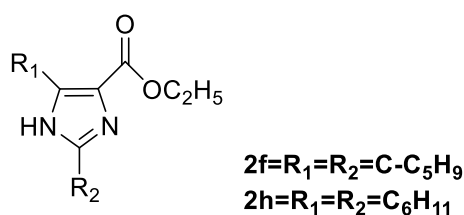
Kavitha et coll. [70] ont synthétisé une série de dérivés de 2-méthylaminobenzimidazole et des composés nouvellement synthétisés ont été criblés pour leurs activités analgésiques et anti-inflammatoires. Ce composé présente une activité analgésique modérée, il a été comparé au médicament standard nimésulide (Figure I.16).



**Figure I.16 :** Structure des médicaments analgésiques et anti-inflammatoires à base d'imidazole.

**c) Activité antituberculeuse :**

Preeti Gupta et coll. [71] décrivent les activités anti-*Mycobacterium tuberculosis* de dérivés de 1*H*-imidazole-4-acide carboxylique et de dérivés de la 3-(2alkyl-1*H*-imidazole-4-yl)-acide propionique contre des souches de *M. tuberculosis*. Les composés 2f et 2h qui sont présentés dans la figure I.17 étaient les composés les plus puissants.



**Figure I.17 :** Structures des dérivés d'imidazole comportant l'activité antituberculeuse.

**d) Activité antivirale :**

Deepika Sharma et coll. [72] ont synthétisé quelques dérivés d'imidazole (Figure I.18), le dépistage antiviral de (phényl substitué)-[2-(phényl substitué)-imidazol-1-yl]-méthanones contre des souches virales a indiqué que les composés A et B étaient les agents antiviraux les plus puissants. La ribavirine a été utilisée comme médicament de référence.



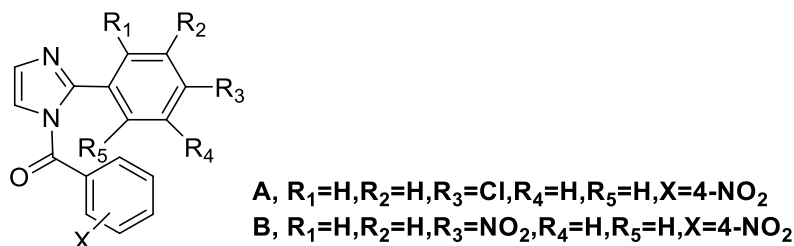


Figure I.18 : Structures des agents antiviraux ayant comme noyau de base l'imidazole.

### e) Activité antidépressive :

Farzin Hadizadeh et coll. [73] ont synthétisé des analogues de moclobémide en remplaçant le noyau phényle de moclobémide par un imidazole substitué (Figure I.19) et ont étudié l'activité antidépressive en utilisant un test de nage forcée. Les analogues (a-c) se sont avérés plus puissants que le moclobémide.

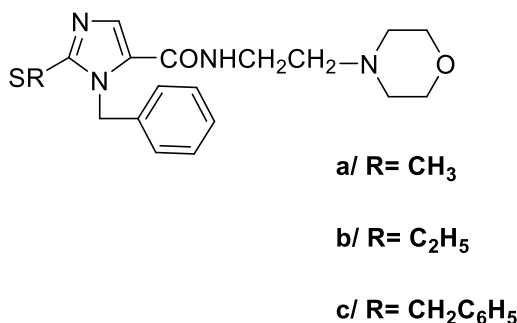


Figure I.19 : Structure de médicament antidépressif à base d'imidazole.

## I.2.4 Synthèse et applications des composés à base de benzothiazole :

### I.2.4.1 Le benzothiazole :

Le benzothiazole est un composé hétérocyclique aromatique. Il est constitué d'un cycle thiazole fusionné avec un noyau benzène. C'est une base faible qui se présente sous la forme d'un liquide incolore légèrement visqueux (Figure I.20).

Les atomes de soufre et d'azote constituent la structure centrale du thiazole et de nombreux composés pharmacologiquement et biologiquement actifs. Ils ont des activités biologiques variées et toujours d'un grand intérêt scientifique. Ils sont largement présents dans la chimie bioorganique et médicinale et s'appliquent à la découverte de médicaments.

Si le composé en lui-même n'est pas très utilisé, il a beaucoup de dérivés. Quelques-uns sont présents dans la nature. Certains dérivés industriels sont très utilisés comme additifs de produits commerciaux. Certains d'entre eux sont hautement toxiques (dont le MBT/mercaptobenzothiazole par exemple, qui peut être relégué par le caoutchouc, et qui est notamment cancérigène).

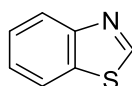


Figure I.20 : Le noyau de benzothiazole.

#### I.2.4.2 Quelques méthodes de synthèse de benzothiazole et ses dérivés :

De nombreuses méthodes de synthèse ont été rapportées dans la littérature. Quelques nouvelles méthodes ont été répertoriées dans ce qui suit.

Une synthèse simple de 2-arylbenzothiazoles à partir de 2-aminothiophénol et d'arylaldehydes dans un système oxydant air/DMSO, a été utilisée sans catalyseur, tolère un large domaine de fonctionnalités et fournit les produits souhaités avec des rendements bons à excellents [74].

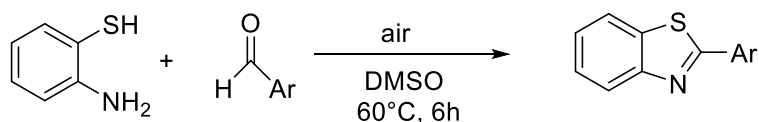


Schéma 19

Un procédé simple, écologique et efficace permet la synthèse de benzoxazoles et de benzothiazoles à partir d'o-amino(thio)phénols et d'aldehydes en utilisant du triflate de samarium comme catalyseur acide réutilisable dans des conditions de réaction douces en milieu aqueux [75].

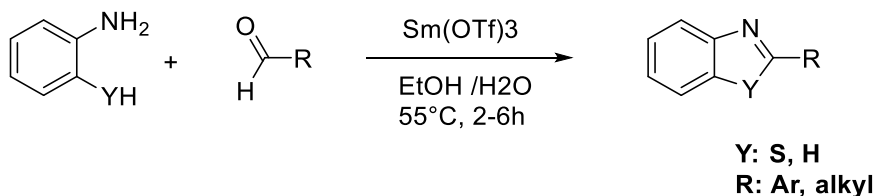


Schéma 20

Une condensation catalysée par le cuivre de 2-aminobenzénethiols avec des nitriles permet une synthèse efficace et pratique de benzothiazoles 2-substitués. La méthode développée est applicable à une large gamme de nitriles contenant différents groupes fonctionnels offrant d'excellents rendements des produits correspondants [76].

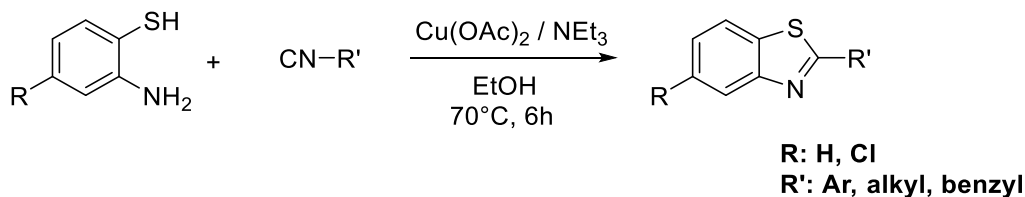


Schéma 21

L'utilisation de Pd/C comme catalyseur permet une synthèse de benzothiazoles 2-substitués sans l'utilisation du ligand ni d'additif, par une cyclisation de dérivés d'o-iodothiobenzanilide à température ambiante. Le protocole permet l'obtention de bon rendement et implique des conditions très douces [77].

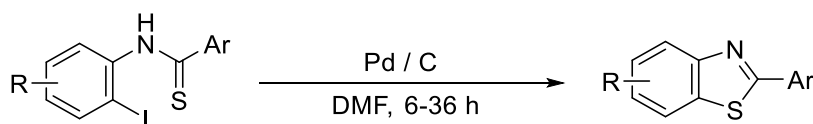


Schéma 22

Le 2-aminobenzthiazole est une structure privilégiée avec une gamme d'activités biologiques. En utilisant des anilines comme produits de départ, un protocole très efficace et doux permet la synthèse de 2-aminiobenzthiazoles en présence de NaICl<sub>2</sub> [78].

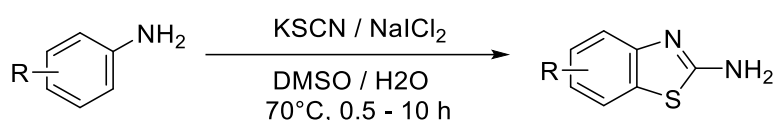


Schéma 23

#### I.2.4.3 Intérêt des dérivés de benzothiazole:

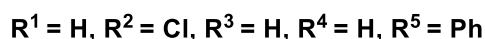
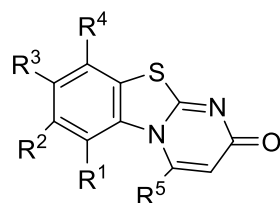
Les benzothiazoles sont largement présents dans la chimie bioorganique et médicinale et s'appliquent à la découverte de médicaments. Ils font partie de composés présentant de nombreuses activités biologiques.

##### a) Activité anti-microbienne :

Les microbes sont des agents responsables de divers types de maladies, telles que la pneumonie, l'amibiase, la typhoïde, le paludisme, diverses infections communes du rhume et de la toux et certaines maladies graves telles que la tuberculose, la grippe, la syphilis et le sida.

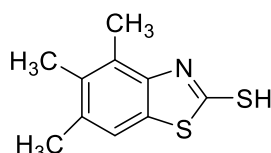
Diverses approches ont été adoptées pour vérifier le rôle de la fraction benzothiazole en tant qu'agent antimicrobien depuis la découverte de la molécule jusqu'au présent jour.

Gupta S et coll. [79] ont décrit la synthèse d'une série de pyrimido[2,1-b]benzothiazoles (Figure I.21), ces composés synthétisés ont donné des résultats importants pour l'activité antimicrobienne, contre *E.coli* et *Enterobacter* à une concentration de 100 µg par disque, en utilisant la vancomycine et le méropénam comme médicament standard.



**Figure I.21 :** Structures d'une série des agents antimicrobiens à base de benzothiazole.

Murthi Y et coll. [80] ont synthétisé de nouveaux composés 2-mercaptobenzothiazoles et ont testé l'effet sur l'activité antimicrobienne en faisant varier les substituants dans la partie benzène du système cyclique benzothiazole (Figure I.22). Un dépistage antimicrobien a été réalisé contre *E.coli*, *S. aureus* et *C. albicans* en utilisant la méthode de diffusion sur disque dans du DMF comme solvant. Les résultats obtenue ont été remarquable, l'ofloxacine (100 µg / ml) a été utilisé comme médicament de référence pour cette activité.

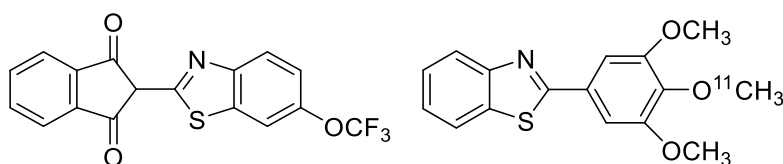


**Figure I.22 :** Structure d'un nouveau composé à base de benzothiazole avec une activité antimicrobienne importante.

#### b) Activité anticancéreuse :

Stanton HLK et coll. [81] ont synthétisé du phthalimide contenant du benzothiazole et ont étudié leur activité anticancéreuse sur les lignées cellulaires de carcinome humain. Les résultats ont montré une grande activité cytotoxique vis-à-vis les trois lignées de cellules cancéreuses humaines.

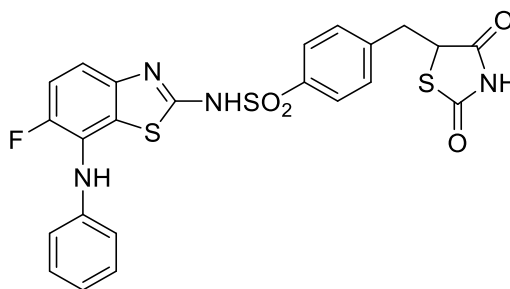
Wang M et coll. [82] ont synthétisé du 2-arylbzothiazoles fluorés marqués au carbone 11 utilisés pour la tomographie à émission de protéines (TEP) afin de produire une image de la tyrosine kinase dans le cancer. Ce composé a dévoilé des résultats remarquables.



**Figure I.23 :** Structures des agents anticancéreux à base de benzothiazole.

**c) Activité anti-diabétique :**

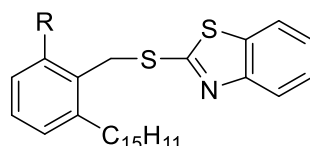
Pattan S et coll. [83] ont synthétisé une série de 2-amino[5(4-sulfonylbenzylidène)-2,4-thiazolidinédione]-7-chloro-6-fluorobenzothiazole (Figure I.24) et ont analysé l'activité antidiabétique sur le rat albinos par la méthode de basculement de la queue induite par l'alloxane. Le composé concerné et ses dérivés se sont révélés être des agents antidiabétiques prometteurs.



**Figure I.24 :** Structure des agents antidiabétiques à base de benzothiazole.

**d) Activité inhibitrice de la cyclooxygénase :**

Parmshivappa R et coll. [84] ont synthétisé une série de 2-[(2-alcoxy-6-pentadécylphényl)méthyl]thio-1H-benzimidazoles/benzothiazole de l'acide anacardique (acide pentadécylsalicylique) et ont étudié leur capacité à inhiber l'enzyme cyclooxygénase humaine (Figure I.25). Ces composés présentent une activité inhibitrice modérée.



**Figure I.25 :** Structure des inhibiteurs de l'enzyme cyclooxygénase à base de benzothiazole.

**I.3 La chimie des métaux utilisés :**

Les métaux de transition, notamment le cobalt, le zinc, le manganèse, le mercure, le cuivre et le cadmium se trouvent dans les trois périodes de métaux de transition dans le tableau périodique, également dans les périodes 4-6. Ils ont été l'objet de cette thèse, ainsi que le plomb qui appartient au groupe 14 et à la période 6 du tableau périodique. C'est le plus lourd des éléments stables, Dans le prochain sous-chapitre les caractéristiques de ces métaux seront introduites.

**I.3.1 Le cobalt :**

Les minéraux de cobalt les plus importants sont smaltite (CoAs<sub>2</sub>) et cobaltite (CoAsS). Ce métal blanc est plutôt non réactif. La production du métal se fonde généralement sur le fait

qu'il se produit souvent dans les minerais d'autres métaux (par exemple, Ni, Cu et Ag). Le Co pure est fragile, mais il est commercialement important dans les aciers spéciaux, Il a de nombreux états d'oxydation (tableau I.1), mais les plus stables sont le cobalt (II) et le cobalt (III) [85, 86].

Etat d'oxydation	Nombre de coordination	Géométrie
Co <sup>-I</sup> , d <sup>10</sup>	4	Tétraédrique
Co <sup>0</sup> , d <sup>9</sup>	4	Tétraédrique
Co <sup>I</sup> , d <sup>8</sup>	3	Plane
	4	Tétraédrique
	5	Bipyramide trigonale
	5	Bipyramide carrée
	6	Octaédrique
Co <sup>II</sup> , d <sup>7</sup>	3	Trigonal
	4	Tétraédrique
	4	Plan carré
	5	Bipyramide trigonale
	5	Bipyramide carrée
	6	Octaédrique
	8	Dodécaédrique
Co <sup>III</sup> , d <sup>6</sup>	4	Tétraédrique
	4	Plan carré
	5	Bipyramidal trigonale
	5	Bipyramidal carrée
	6	Octaédrique
Co <sup>IV</sup> , d <sup>5</sup>	4	Tétraédrique
	6	Octaédrique
Co <sup>V</sup> , d <sup>4</sup>	4	Tétraédrique

**Tableau I.1:** Etat d'oxydation et stéréochimie du Cobalt [85].

### I.3.1.1 Complexes de Cobalt (II) :

Il existe de nombreuses formes des complexes de cobalt(II). L'ion Co<sup>2+</sup> a une configuration d<sup>7</sup>. Les plus fréquents sont avec une géométrie tétraédrique, cependant, il existe

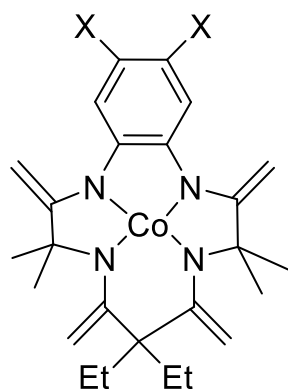
de nombreux cas où les complexes tétraédriques et octaédriques restent en équilibre par exemple les complexes de thiocyanate dans le méthanol. Les complexes tétraédriques sont la plupart du temps sous la forme de  $[\text{CoX}_4]^{2-}$  ou  $[\text{CoX}_2\text{L}_2]$ . Les complexes plans carrés sont obtenus avec monoanions bidentés ou avec des ligands bidentés neutres. En outre, les ligands tétradentés (salen ou porphyrines) forment également des complexes plans carrés. Les complexes octaédriques sont formés avec des halogénures et des pseudohalogénures [87].

### **I.3.1.2 Complexes de Cobalt (III) :**

Les complexes de Cobalt (III) de configuration  $d^6$  sont aussi nombreux. Presque ils sont tous octaédrique mais quelques-uns sont tétraédrique, plan carré et antiprismatique carré. En général, ces complexes sont construits en quelques étapes, en commençant par l'oxydation de l'ion  $\text{Co}^{\text{II}}$  par  $\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  souvent avec un catalyseur. Ils peuvent agir comme agents d'intercalation dans l'ADN ou comme photosensibilisants. Et on les trouve également dans de nombreux organismes sous forme de cobalamines. Le plus connu est un dérivé cyano appelé vitamine B12. Dans ces complexes organométalliques se produisent la liaison métal-carbone. Le corps humain contient 5 mg de cobalamines. L'absence de cette vitamine peut entraîner une anémie pernicieuse, une maladie potentiellement mortelle. Il y a eu aussi beaucoup d'intérêt centré sur les cobaloxymes (des complexes de glyoximes) [88].

### **I.3.1.3 Complexes de Cobalt (IV) et Cobalt (V) :**

Les états d'oxydation IV et V ne sont représentés que par un petit nombre de composés. Par exemple le complexe de Co (IV) macrocyclique qui est montré sur la figure I.26 avec la géométrie plane carrée qui peut s'oxyder lentement à l'eau et se réduit au cobalt (III) [89].



**Figure I.26 :** *Un exemple du complexe de Co (IV) macrocyclique.*

### **I.3.2 Le zinc :**

Dans le tableau périodique, le zinc appartient au groupe des éléments 12, il suit le cuivre. Le zinc n'est pas classée dans le groupe des éléments de transition car les métaux du groupe 12 ne donnent pas lieu à des composés dans les états d'oxydation II et III, contrairement au cuivre. Néanmoins, il forme de nombreux complexes. L'état de d'oxydation II est le seul qui est important pour le zinc [90].

<b>Etat d'oxydation</b>	<b>Nombre de coordination</b>	<b>Géométrie</b>
$Zn^{II}$	2	Linéaire
	3	Plane
	4	Tétraédrique
	5	Bipyramide trigonale
	5	Bipyramide carrée
	6	Octaédrique
	7	Bipyramide pentagonal
	8	Dodécaédrique

**Tableau I.2:** Stéréochimie du Zinc [90].

Le tableau I.2 présente le nombre de coordination et la stéréochimie du zinc. L'état monovalent de l'ion  $Zn^{2+}$  n'est pas mentionné car il n'est pas d'une grande importance. Les complexes de zinc présentent une toxicité élevée. Les halogénures de zinc sont très solubles dans l'eau et dans d'autres solvants tels que l'éthanol et l'acétone. En outre le zinc peut former de nombreux sels (nitrates, sulfates) qui présente une forte solubilité dans l'eau.

### **I.3.3 Le manganèse :**

Le manganèse est un métal de transition gris-blanc qui ressemble au fer. C'est un métal dur et fragile, il fond sans difficulté, mais il est facilement oxydé. Le manganèse n'est pas ferromagnétique qu'après un traitement spécifique. Le métal et ses ions les plus communs sont paramagnétiques. Les états d'oxydation les plus communs sont +2, +3, +4, +6 et +7. Le  $Mn^{2+}$  est souvent en compétition avec le  $Mg^{2+}$  dans les systèmes biologiques [91]. L'état d'oxydation le plus stable du Mn est II, les états +3, +4, +5 et +6 devenant de moins en moins stable [92]. Les états d'oxydation courants et les stéréochimies sont résumés dans le tableau I.3.



Etat d'oxydation	Nombre de coordination	Géométrie
Mn <sup>II</sup> , d <sup>5</sup>	2	Linéaire
	3	Triangulaire plane
	4	Tétraédrique
	4	Plan carré
	5	Bipyramide trigonal
	5	Distorde Bipyramide trigonal
	6	Octaédrique
	6	Distorde octaédrique
	7	Bipyramide pentagonal
	7	Distorde bipyramide pentagonal
	8	Dodécaédrique
Mn <sup>III</sup> , d <sup>4</sup>	3	Triangulaire plane
	4	Plan carré
	5	Bipyramide plane
	5	Bipyramide trigonal
	6	Octaédrique
	6	Distorde octaédrique
	7	Bipyramide pentagonal
Mn <sup>IV</sup> , d <sup>3</sup>	4	Tétraédrique
	6	Octaédrique
Mn <sup>V</sup> , d <sup>2</sup>	4	Tétraédrique
Mn <sup>VI</sup> , d <sup>1</sup>	4	Tétraédrique
Mn <sup>VII</sup> , d <sup>0</sup>	3	Triangulaire plane
	4	Tétraédrique

**Tableau I.3:** Etat d'oxydation et stéréochimie du Manganèse [92].

### I.3.3.1 Complexes de Manganèse (II) :

Les composés de manganèse (II) sont généralement assez labiles. L'état de spin de la majorité des complexes Mn<sup>II</sup> est de haut spin d<sup>5</sup> en raison de la stabilité de leur couche **d** à moitié rempli. Les nombres de coordination et les géométries sont très variables en raison de

l'absence d'un ligand de stabilisation du champ énergétique pour la configuration haut spin. La géométrie six semble être la plus commune par contre les nombre de coordination (trois, quatre et cinq) sont assez rares, tandis que les nombres de coordination les plus élevé (sept et huit) sont plus fréquents que les autres éléments de transition de la première rangée (+2) [93].

### **I.3.3.2 Complexes de Manganèse (III) :**

Les nombres de coordination les plus observés de manganèse (III) sont 5 et 6. Peu de composés sont connus avec des ligands S et P donneurs. La configuration électronique de manganèse (III) est  $3d^4$ , et Par conséquent, la configuration haut spin dans un champ octaédrique est soumise à la distorsion de l'effet Jahn-Teller [94].

### **I.3.3.3 Complexes de Manganèse (IV) :**

En solution aqueuse, l'insoluble  $MnO_2$  est formé facilement. Une grande partie de la chimie du manganèse (IV) implique les ligands O-donneur. Les composés sont généralement des espèces de haut spin  $d^3$  ( $S = 3/2$ ) et beaucoup sont octaédrique [95].

### **I.3.3.4 Complexes de Manganèse (V), (VI) et (VII) :**

La plupart des composés de manganèse qui ont un fort état d'oxydation impliquent des composés oxo; cependant d'autre composés dans ces états d'oxydation ont été synthétisés et caractérisés, en particulier ceux qui sont basés sur des ligands nitrodo et imido [96].

### **I.3.4 Le mercure :**

Le mercure est le seul métal qui est liquide à la température ambiante. Il est également l'un des très quelques éléments qui est monoatomique dans sa phase vapeur à basse températures, une indication des faibles forces intermoléculaires qui sont présents dans le mercure. Il existe plusieurs isotopes stables du mercure, ce qui permet parfois d'identifier la source de ce métal. Le mercure apparaît dans la nature sous forme : élémentaire ( $Hg^0$ ) et sous les états d'oxydation :

+1 (ion mercurieux  $Hg^I$ )

+2 (ion mercurique  $Hg^{II}$ )

Ce sont les deux électrons de la couche  $6s^2$  qui sont responsables de la chimie du mercure. À partir du troisième électron, qui se trouve sur une orbitale 5d, les enthalpies d'ionisation deviennent très élevées, ce qui explique qu'on ne retrouve pas de composés d'état

d'oxydation +3 ou plus. Les composés non artificiels du mercure comprennent des sels avec divers anions, des oxydes, des sulfures et des composés organométalliques [97].

#### **I.3.4.1 Le mercure monovalent Hg(I) :**

Le mercure existe parfois sous la forme d'ion dimercure  $\text{Hg}_2^{2+}$ , où les deux atomes de mercure sont liés par un lien covalent. Cet ion est soluble dans l'eau sous forme d'hydrate  $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . Ses halogénures sont presque insolubles, les nitrates, perchlorates ou chlorates solubles.

#### **I.3.4.2 Le mercure bivalent Hg(II) :**

Sous forme bivalente (+II), le mercure est généralement hybridé en orbitales **sp** et forme donc des molécules linéaires. Lorsque le mercure forme des complexes, il peut adopter une géométrie triangulaire (nombre de coordination 3), tétraédrique (nombre de coordination 4), autres pour des nombres de coordinations plus élevés. Le  $\text{Hg}^{\text{II}}$  est la forme la plus courante du mercure à la surface de la terre [98].

<b>Etat d'oxydation</b>	<b>Nombre de coordination</b>	<b>Géométrie</b>
$\text{Hg}^{\text{II}}$	2	Linéaire
	3	Triangulaire plane
	4	Tétraédrique
	4	Plan carrée
	5	Bipyramide trigonal
	5	Bipyramide carrée
	6	Octaédrique
	6	Prisme trigonal
	8	Distorde carrée
	8	Anti-prisme

**Tableau I.4:** Stéréochimie du Mercure [98].

#### **I.3.4.3 Complexes de mercure (I):**

Les complexes d'Hg (I) sont considérablement moins de ceux d'Hg (II), la tendance de l'ion pour disproportionner mène à des difficultés en cours de la préparation. La diminution de la concentration d'Hg (II) par la complexation ou bien la précipitation favorise la déséquilibres comme est le cas pour les ligands  $\text{S}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NH}_3$  et l'acac (Acétylacétone). Très peu de complexes de mercure (I) qui contient ces espèces ont été

isolées. De même, les ligands volumineux forme des complexes à faible solubilité de  $\text{Hg}^{\text{I}}$  de type  $[\text{Hg}_2\text{L}_2]^{2+}$  peut être préparé à partir de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  [99].

#### **I.3.4.4 Complexes de mercure (II) :**

Le grand diamètre d' $\text{Hg}^{\text{II}}$  lui offre une capacité à former des complexes de différent nombre de coordination avec le même type de ligand. Les complexes d' $\text{Hg}(\text{II})$  avec des ligands monodentés semblent favorables à des géométries linéaires et tétraédriques, les contraintes de liaison des ligands polydentés ont augmenté le nombre de géométries accessibles. La chimie de coordination du groupe 12 a été revue chaque année depuis 1994 [100].

#### **I.3.4.5 Complexes de mercure (III) :**

Il existe des preuves potentiométrique pour la formation de complexes de mercure (III) par oxydation des complexes du mercure (II) et il ya aussi des preuves pour l'oxydation biologique du mercure  $\text{Hg}^{\text{III}}$  [101].

#### **I.3.5 Le plomb :**

Le plomb est l'élément lourd le plus répandu sur terre, il appartient au bloc des éléments **p** à la 6ème période. Le plomb est peu abondant dans la croûte terrestre. Ses minerais sont essentiellement des sulfures, la galène ( $\text{PbS}$ ), mais aussi des carbonates, la cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ), des oxydes  $\text{PbO}$  (litharge) et  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (minium). Il forme des complexes de diverses géométries. Le plomb s'oxyde facilement à l'air, Il possède un caractère métallique marqué. Le plomb existe essentiellement aux degrés d'oxydation 0 (métal), +II et +IV [102].

La variété des géométries de coordination exposées par le plomb est illustrée dans le tableau I.5, qui contient des exemples de principaux types trouvés. La liste est longue avec des nombres de coordination allant de un à douze. De nombreuses géométries de coordination irrégulières avec un nombre de coordination élevé sont observées [103].

Etat d'oxydation	Nombre de coordination	Géométrie
Pb <sup>II</sup>	1	Diatomique
	2	Linéaire
	2	Courbé
	3	Trigonal plane
	3	Pyramidal
	4	Tétraédrique
	4	Bipyramide plane
	4	Bipyramide pseudo trigonal
	5	Bipyramide trigonal
	6	Octaédrique
	7	Bipyramide pentagonal
	8	Bipyramide hexagonal
	8	Dodécaédrique
	8	Antiprismatique carrée
	9	Trigonal prismatique
	10	Variées
12	Variées	

**Tableau I.5:** Stéréochimie du Plomb [103].

La stabilité de l'état d'oxydation +II est supérieure à l'état +IV. Les composés dans l'état + III sont seulement des intermédiaires transitoirement stables. De tels radicaux peuvent avoir une durée de vie extrêmement longue. Les composés du plomb à l'état d'oxydation + IV sont beaucoup plus fréquentes lorsque les liaisons « plomb-carbone » sont présentes. La coordination quatre tétraédrique est observée uniquement pour le cas R<sub>4</sub>Pb (R = groupe organique) [103].

### **I.3.5.1 Complexes de plomb (II) :**

La plupart des composés inorganiques formés par le plomb sont les composés du plomb (II), ce qui est l'état d'oxydation le plus stable pour le plomb. Cela comprend les composés binaires [104]. Même si la plupart des composés de plomb (II) sont ioniques, ils ne sont pas aussi ioniques par rapport à d'autres métaux. En particulier, un grand nombre des composés de plomb (II) sont insolubles dans l'eau. En solution, les ions plomb (II) sont incolores, mais dans des conditions particulières, le plomb est capable de changer sa couleur [105].

### I.3.5.2 Complexes de plomb (IV) :

Peu de composés de plomb (IV) sont connus. Les composés inorganiques de plomb (IV) sont généralement des oxydants forts ou ils existent seulement dans des solutions très acides [106].

### I.3.6 Le cuivre :

Le cuivre est un élément du groupe 11, de la période 4, un métal de transition du bloc **d**. Naturellement présent dans la croûte terrestre, le cuivre a été le premier métal extrait et fabriqué par l'homme. Il est majoritairement utilisé sous forme de métal [107]. Le cuivre a une configuration  $3d^{10}$ . Il a trois états d'oxydation stables: Cu (I), Cu (II) et Cu (III) et la géométrie de l'atome central dépend de l'état d'oxydation (tableau I.6) [108].

Etat d'oxydation	Nombre de coordination	Géométrie
Cu <sup>I</sup> , d <sup>10</sup>	2	Linéaire
	3	Triangulaire plane
	4	Tétraédrique
	4	Plan carré (déformé)
	5	Bipyramide plane
Cu <sup>II</sup> , d <sup>9</sup>	3	Triangulaire plane
	4	Tétraédrique (déformé)
	4	Plan carré
	6	Octaédrique (déformé)
	5	Bipyramide trigonal
	5	Bipyramide carré
	6	Octaédrique
	7	Bipyramide pentagonal
	8	Dodécaèdre déformé
Cu <sup>III</sup> , d <sup>8</sup>	4	Plan carré
	6	Octaédrique

**Tableau I.6:** Etat d'oxydation et stéréochimie du cuivre [108].

### I.3.6.1 Complexes de cuivre (I) :

Les composés du cuivre (I) sont diamagnétiques et généralement incolores et cela est dû à l'absence des transitions **d-d**. Les stabilités relatives de Cu (I) et Cu (II) dans des solutions aqueuses dépendent de la nature des anions ou d'autres ligands et varient avec le solvant ou la nature des autres atomes présente dans le cristal [109].

Les complexes de cuivre (I) peuvent être obtenus de plusieurs manières:

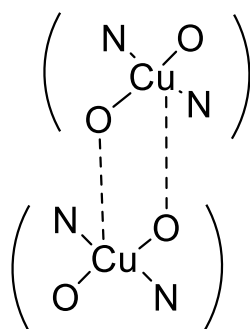
- Interaction directe des ligands avec les halogénures de cuivre (I).
- Réduction des complexes de cuivre (II).
- Réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  en présence du ligand.

### I.3.6.2 Complexes de cuivre (II) :

La plupart des composés du cuivre (I) peuvent être oxydés en composés du cuivre (II). Les complexes de cuivre (II) ont une configuration électronique **d<sup>9</sup>**. Cette configuration est caractéristique de l'effet de Jahn-Teller pour la symétrie octaédrique ou tétraédrique régulière, ce qui a un effet sur la stéréochimie.

Des structures tétraédriques déformées comprenant de l'imidazole et de la cystéine ont été étudiées comme modèles pour le cuivre (II) dans les protéines azurine et plastacyanine [109].

Les complexes avec des ligands chélates ont principalement une géométrie de coordination plane carrée. Dans certains cas, cependant, les ligands supplémentaires forment un octaèdre très allongé présentée à la figure I.27.



**Figure I.27** : Structure schématique de la forme  $\beta$  du bis(8-quinolinolato)cuivre (II), dans laquelle chaque atome de cuivre a une coordination de cinq.

### I.3.6.3 Complexes de cuivre (III) :

Cet état d'oxydation est peu commun, mais il existe certains alcalins et alcalino-terreux connus, par exemple  $\text{NaCuO}_2$ . Il peut former des composés de coordination avec des ligands

tels que les amines, les ligands à base de pyridine, les amides déprotonés, les ligands thiol ou les ligands macrocycliques [110].

### **I.3.7 Le cadmium:**

Le Cd est un métal lourd hautement toxique, présent en tant que constituant naturel dans la croûte terrestre. Il est situé dans le bloc **d** et le groupe 12 du tableau périodique possédant un numéro atomique de 48 et une masse atomique de 112,411 g. Dans ses composés, le cadmium présente généralement l'état d'oxydation +2, comme dans l'ion incolore  $\text{Cd}^{2+}$ , qui forme un certain nombre d'ions complexes stables, notamment des complexes d'halogénures [111].

La chimie de coordination de l'ion cadmium (II) est semblable à celui de l'ion mercure (II). Cependant, les interactions avec des ligands contenant des groupes donneurs d'oxygène sont bien connues. La stéréochimie de  $\text{Cd}^{II}$  est résumée dans le tableau I.7. Les principaux numéros de coordination sont 4, 5 et 6 [112].

<b>Etat d'oxydation</b>	<b>Nombre de coordination</b>	<b>Exemple de quelque Composés</b>
$\text{Cd}^{II}$	2	$\text{CdMe}_2$ , $\text{CdX}_2$ (gas phase, X = F, Cl, Br, I)
	3	$\text{CdX}_3^-$ (solvants non aqueux, X = F, Cl, Br, I).
	4	$\text{CdS}_2\{\text{CdS}_4\}$ , $\text{CdCl}_2$ (biuret) $_2\{\text{CdCl}_2\text{O}_2\}$ , $\text{CdCl}_2\text{tu}_2\{\text{CdCl}_2\text{S}_2\}$ .
	5	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{CdCl}_5]$ $\{\text{CdCl}_5\}$ , $\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\{\text{CdS}_5\}$ .
	6	$\text{CdO}$ $\{\text{CdO}_6\}$ , $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]$ $\{\text{CdO}_6\}$ , $\text{Cd}(\text{acac})_2\{\text{CdO}_6\}$
	7	$\text{Cd}(\text{MeCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{CdO}_7\}$ , $\text{Cd}(\text{salicylate})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{CdO}_7\}$
	8	$\text{CdF}_2\{\text{CdF}_8\}$ , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{CdO}_8\}$ , $\text{Cd}(\text{maleate}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{CdO}_8\}$ ,

**Tableau I.7:** Chimie de coordination du cadmium [113].



#### **I.4 Les applications des complexes de coordination :**

Les composés de coordination sont connus et utilisés depuis l'antiquité. Ils ont une importance capitale en chimie et interviennent dans beaucoup de domaines d'avant-garde [114].

##### **I.4.1 La catalyse:**

Les atomes de métaux de transition ont des orbitales **s**, trois **p** et cinq **d** qui possèdent des caractéristiques géométriques et énergétiques appropriées pour construire la liaison avec les ligands. Dans certains cas, ces neuf orbitales permettent la formation de liaisons avec neuf ligands. Ce type de polyvalence ainsi que la possibilité d'échanger des ligands et la capacité de certains métaux à s'insérer dans des liaisons covalentes de façon réversible est la base de l'activité catalytique des complexes métallique.

Un catalyseur est capable d'accélérer une réaction permise thermodynamiquement en abaissant la barrière d'énergie, dans certains cas, l'espèce catalytiquement active n'est pas le même composé que celui ajouté au mélange réactionnel en tant que catalyseur. Certaines transformations pourraient se produire pour générer les espèces actives pouvant provoquer la catalyse [115].

L'utilisation des catalyseurs des complexes solubles de métaux de transition ou de sels ou bien de catalyseurs organométalliques, dans la catalyse homogène, lui importe une grande importance industrielle avec des avantages d'une bonne sélectivité, d'une plus grande efficacité, et de conditions de réactions plus douces qu'en catalyse hétérogène.

On peut citer plus de vingt réactions dont les complexes métalliques sont utilisés comme catalyseurs : dans des réactions d'hydrogénation et d'oxydation des hydrocarbures, de polymérisation, de synthèses d'acides, d'aldéhydes et d'alcools, pour l'addition de monoxyde de carbone, pour les réactions de couplage croisé carbone-hétéroatome et comme catalyseurs d'acides de Lewis en synthèse organique [116].

On montre ici quelque exemple des complexes métalliques utilisés comme des catalyseurs :

- Pour la réaction de polymérisation : [117]

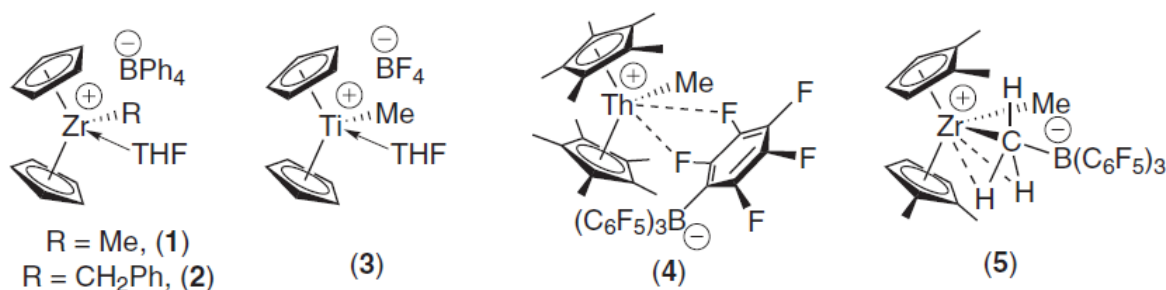


Figure I.28 : Polymérisation d'éthylène.

- Pour la réaction de Cross-couplage Carbone-hétéroatome : [118]

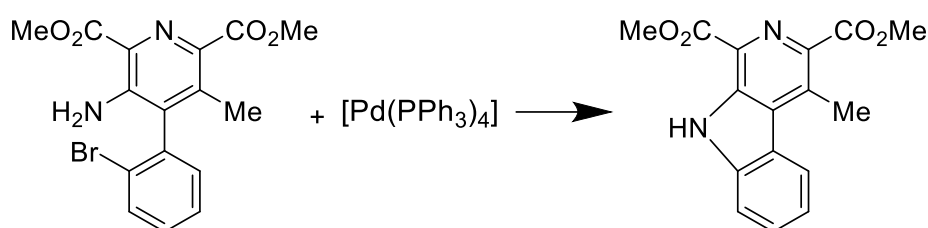


Schéma 24 : La réaction stœchiométrique qui forme des liaisons aromatiques d'azote-carbone en présence des quantités stœchiométriques de Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

- Pour la réaction d'addition de H-X (X=B) à C-C : [119]

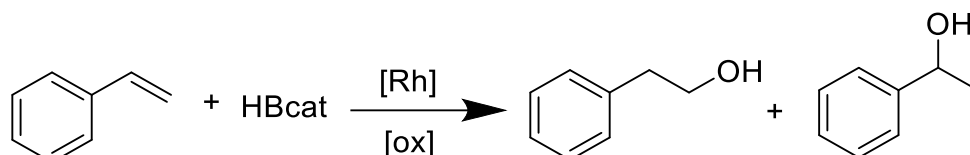


Schéma 25 : Le catalyseur du complexe de Rhodium [Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl] pour l'hydroboration de Vinylarènes.

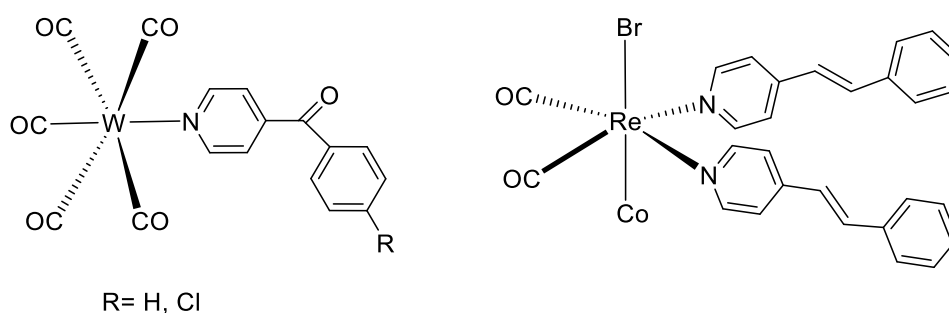
#### I.4.2 Propriétés optiques non linéaires :

Les matériaux qui présentent le comportement optique non linéaire (ONL) sont utiles car ils permettent la manipulation des propriétés fondamentales des faisceaux de lumière du laser, et sont donc d'une grande importance technologique dans des divers domaines tels que le traitement de données optiques [120].

Le plus facile à comprendre parmi les effets optiques non linéaires c'est le doublage ou le triplage de fréquence (génération de deuxième et troisième harmonique (GHS / THG), respectivement), mais divers autres phénomènes ONL plus ésotériques sont potentiellement utiles. Des sels inorganiques cristallins tels que le niobate de lithium (LiNbO<sub>3</sub>), le dihydrogénophosphate d'ammonium (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, ADP), ou le phosphate de potassium

( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , KDP) et les semi-conducteurs comme l'arséniure de gallium (GaAs) sont déjà largement utilisés dans les appareils commerciaux ONL [121], mais l'applicabilité de ces matériaux est limitée.

Les exigences des technologies émergentes optoélectroniques et photonique ont stimulé beaucoup de recherches sur les propriétés ONL de divers matériaux organique moléculaire [122]. Ces composés offrent un certain nombre d'avantages potentiels par rapport à les matériaux inorganiques classiques pour des applications avancées [123].



**Figure I.29 :** Complexes de coordination avec des propriétés ONL.

#### I.4.3 Les colorants et les pigments :

Les composés métalliques ont figuré en bonne place dans l'histoire de l'humanité. La première utilisation connue de tout composé coloré était par l'homme de Neanderthal, il y a 180.000 ans. Ils ont recueilli le rouge ocre, qui est l'oxyde de fer (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde de fer (III) est un pigment inorganique. Les pigments inorganiques sont les plus stable et durable de tous les colorants. Ils sont utilisés dans des endroits où la durabilité élevée est requise, comme des peintures en plein air [124].

La première utilisation connue d'un colorant organique était par les anciens Egyptiens il y a 4000 ans. Les colorants utilisés étaient des colorants naturels, un problème majeur avec les colorants naturels c'est leur faible durabilité. Jusqu'à la découverte historique de Perkin [125] du premier colorant synthétique du monde, Les nombreuses classes de colorants synthétiques qui ont suivi la découverte de Perkin de mauvéine étaient supérieures aux colorants naturels et ils les ont remplacés rapidement dans la marchandise. Cependant, même les colorants synthétiques ayant une haute résistance à la lumière ont été rares et, encore une fois, les colorants des complexes métalliques ont été nécessaires pour atteindre une haute résistance à la lumière. En général, les colorants ont été métallisés avant l'application sur le tissu (colorants pré-métallisés), et non pas lors de l'application. Des pigments organiques ont été découverts un peu plus tard que les colorants, la différence majeure entre un pigment et un colorant est la solubilité. Un colorant est un colorant organique soluble alors qu'un pigment

est un colorant organique insoluble ou un colorant inorganique. Une conséquence importante de l'insolubilité des pigments est de renforcée la résistance à la lumière.

Les pigments de complexes métalliques sont nombreux et diversifiés mais le plus important est le bleu de phtalocyanine (copper phtalocyanine) (Figure I.30), il a été découvert par accident et maintenant il représente la deuxième classe la plus importante après les colorants azoïques [126].

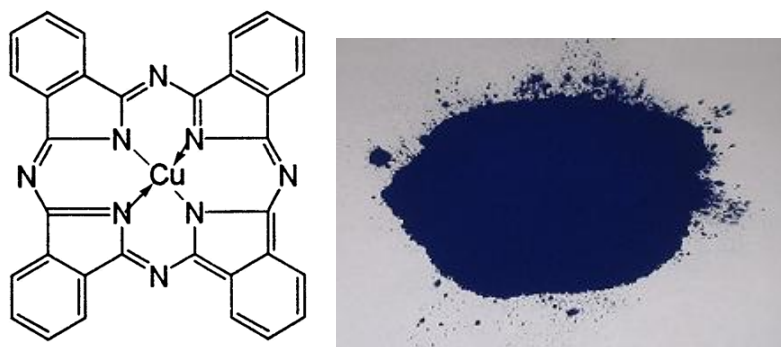


Figure I.30 : Le bleu de phtalocyanine.

#### I.4.4 Les précurseurs pour les films semi-conducteurs et les nanoparticules:

A fin d'apprécier le besoin de la chimie des précurseurs il est nécessaire de comprendre les genres de dispositifs fonctionnels qui sont fabriqués par l'industrie électronique moderne [127].

Les lasers à l'état solide représentent généralement les appareils électroniques les plus disponibles. Ils désignent des structures de complexes impliquant la fabrication des couches minces di- et tridimensionnelle de différents matériaux [128]. La préparation de tels dispositifs nécessite un besoin d'un certain nombre de matériaux avec différentes propriétés électriques ; par exemple, avec des couches de matériaux semi-conducteur, la métallisation (par exemple, Au) peut être nécessaire pour établir les contacts électriques, les isolateurs (par exemple,  $[\text{CaFe}_2]_n$ ) sont souvent requises et les couches limites stables qui empêche l'inter diffusion peuvent être nécessaires (par exemple, des siliciures).

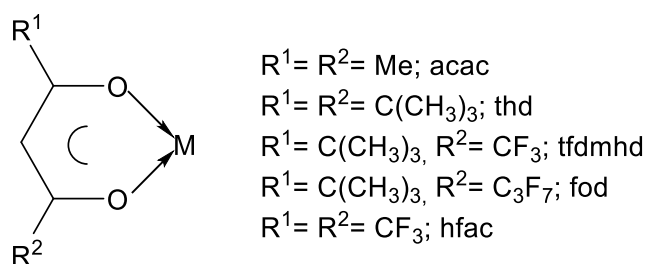


Figure I.31 : Les dérivés de  $\beta$ -dicétonates utilisés comme précurseurs des maladies cardiovasculaires.

#### **I.4.5 L'application des complexes de coordination en biologie:**

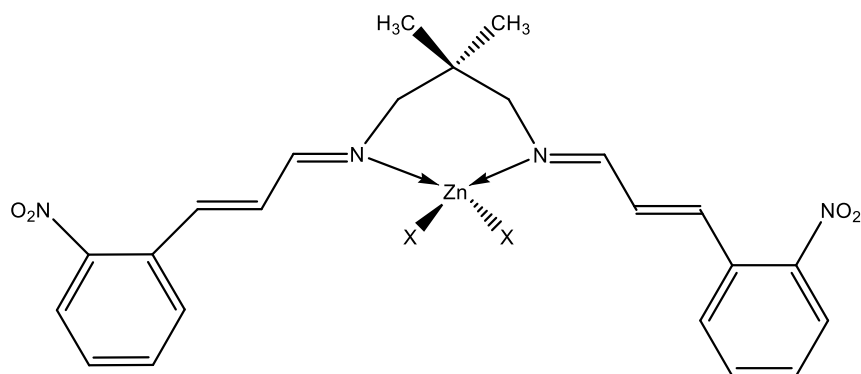
Le domaine des complexes métallique se développe très rapidement grâce à ces applications. Et à son importance dans la chimie de coordination [129, 130]. Les composés de coordination de métaux de ligands biologiquement actifs ont connu récemment une progression sans précédent dans les applications biologiques en raison de leur rôle important dans la thérapie clinique plus particulièrement dans le domaine médical et pharmaceutique. Ils montrent des applications biologiques, y compris l'activité antibactérienne [131], anti-oxydante [132], antifongique [133], anti-inflammatoire [134], anticonceptionnelle [135] et l'activité anticancéreuse [136]. Les microbes rencontrent une variété d'ions métalliques dans l'environnement et interagit avec eux, ce qui est parfois bénéfique ou préjudiciable en fonction de la nature du produit chimique ou physique et de l'état d'oxydation de l'ion métallique. D'un intérêt particulier ce sont les ions métalliques, qui existent la plupart du temps sous forme de cations (ou complexes cationiques), comme les sels et les oxydes sous forme cristalline ou bien comme les précipités amorphes dans la forme insoluble. Les microbes ont la capacité de se lier à des ions métalliques présents dans l'environnement extérieur de la surface cellulaire et les transporter dans la cellule pour diverses fonctions intracellulaires [137].

##### **I.4.5.1 Activité antibactérienne :**

La participation des complexes métalliques pour le traitement médical est d'un intérêt spécial, il est connu que la bactérie montre une résistance aux antibiotiques à travers les modifications biochimiques et morphologiques [138]. Donc la recherche des nouveaux composés avec des activités antibactériennes est d'une suprême importance. C'est un intérêt considérable pour évaluer la synthèse biologique potentiel des complexes M(II) contre les différentes espèces de bactérie.

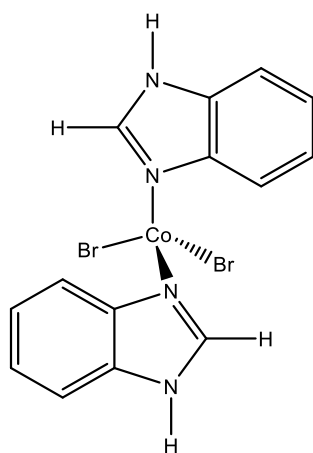
Le but principal de la production et la synthèse de tous composés antimicrobiens est d'empêcher le microbe sans aucun effet secondaire sur le patient.

M. Montazerzohori et coll. [139] ont fait de teste antimicrobiennes sur le (*E*)-3-(2-nitrophenyl)acrylaldehyde, 2,2-diméthyl-1,3-diaminopropane et ses complexes de coordination de Zn (II) (Figure I.32). L'examen antimicrobien a révélé que tous les composés présentent des activités antibactériennes remarquables. Pratiquement les complexes de zinc révèlent une activité antibactérienne plus forte par rapport à un ligand libre.



**Figure I.32 :** Structure du ligand et ses complexes de Zn ( $X=Cl, Br, I, CS, N_3$ ).

H. Lopez-Sandoval et coll. [140] ont évalués les composés de coordination de cobalt(II) avec les dérivées de benzimidazole (bz) pour leur activité antimicrobienne in vitro contre les bactéries *Staphylococcus aureus*, *Micrococcus luteus*, *Salmonella typhi*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* et *Proteus vulgaris*. Le composé tétraédrique halogénure  $[Co(bz)_2Br_2]$  (Figure I.33) affiche des valeurs similaires de concentration d'inhibition minimale (CMI) contre *Micrococcus luteus* et *Escherichia coli*, comparables à ceux de l'amoxicilline et de chloramphénicol.



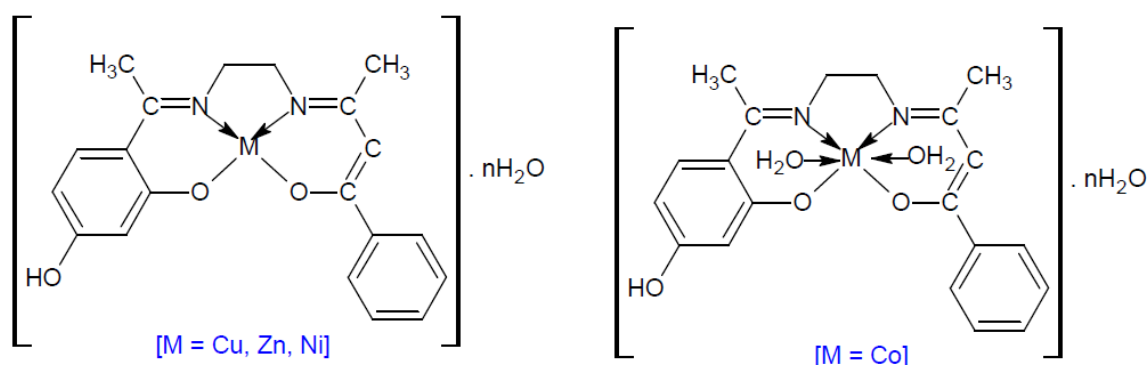
**Figure I.33:**  $[Co(bz)_2Br_2]$ .

#### I.4.5.2 Activité antioxydante :

L'activité anti-oxydante est une technique qui dépend de la mesure de la consommation des radicaux libres stables. Les radicaux libres ont été impliqués dans l'étiologie de plusieurs maladies oxydatifs telles que le chirrrosis du foie, l'athérosclérose, le cancer, le diabète, le vieillissement. Un antioxydant peut être défini comme toute substance que quand ils sont présents à des concentrations faibles par rapport à celles d'un substrat oxydable [141] peut inhiber l'oxydation des lipides ou d'autres molécules, en empêchant l'initiation ou la

propagation de chaîne par des réactions d'oxydations et peuvent ainsi prévenir ou réparer les dommages causés aux cellules de l'organisme par l'oxygène [142]. Les métaux à base des antioxydants ont attiré l'attention récemment pour leur capacité à protéger les organismes et les cellules des dommages induits par le stress oxydatif ou par les radicaux libres [143].

P. Ejidike et coll. [144] ont estimé les complexes de Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cu(II) de (3E)-3-[(2-{(E)-[1-(2,4-dihydroxyphenyl)éthylidène]amino}ethyl)imino]-1-phenylbutan-1-one (Figure I.34) pour leur activités anti-oxydantes. Les résultats de l'activité anti-oxydante obtenue contre les radicaux libres ont confirmé que les complexes sont efficaces dans la prévention de la formation des radicaux DPPH et ABTS, et les valeurs inférieures IC<sub>50</sub> observées dans les essais anti-oxydantes ont montré que les complexes synthétisés présentent des effets différentiel et sélectif pour piéger les radicaux.



**Figure I.34 :** Structure des complexes métalliques ( $n = 2$  pour Cu(II), Co(II) et Zn(II);  $n = 3$  pour Ni(II)).

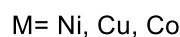
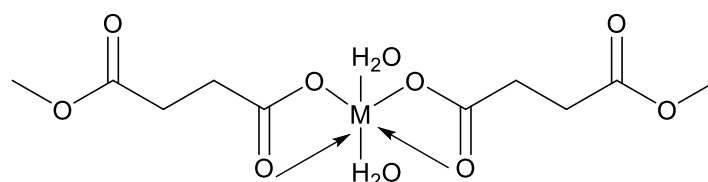
Q. Hasi et coll. [145] ont testé l'activité anti-oxydante du ligand bis(N-(3-methoxy-salicylidene)-4-amino-phenyl)ether et ses complexes métallique du Mn(III) et Cu(II). L'étude anti-oxydante suggère que le ligand est biologiquement active est ses complexes métalliques montrent une grande amélioration dans l'activité anti-oxydante en comparaison avec le ligand libre.

#### **I.4.5.3 Activité antifongique :**

Les traitements antifongiques modernes comprennent deux principales classes de composés: les polyènes et les médicaments azolés [146, 147]. Malgré le fait que les souches de *Candida spp.* et *Aspergillus spp.* sont les principaux agents pathogènes, le nombre de cas d'infections fongiques systémiques dues à des souches de *Fusarium spp.*, *Mucor spp.*, *Scedosporium spp.* et d'autres, qui sont résistantes aux agents antifongiques les plus

couramment utilisés, augmente [148]. Afin d'éviter ce problème médical grave, l'élaboration de nouveaux types d'agents antifongiques ou l'expansion de la bioactivité des médicaments déjà connus est une tâche pressante [149]. La synthèse et la caractérisation de complexes métalliques avec des ligands bioactifs, comprend un champ d'études prometteur dans la chimie bio-inorganique.

W. Rehman et coll. [150] ont exposé trois complexes des métaux de transition du ligand (monométhyle succinate) qui sont présentés sur la figure I.35 à des différents types de champignons pour établir leur bioactivités. Les résultats ont montré que tous les complexes possèdent une excellente toxicité fongique. Ils ont observé que la toxicité s'accroît avec l'augmentation de la concentration du complexe. Le complexe de cuivre montre une activité importante contre tous les champignons et même avec des faibles concentrations. Les complexes de cobalt et de nickel exposent une activité modérée dans tous les concentrations.



**Figure I.35 :** *Structure des complexes métalliques du ligand monométhyle succinate.*

#### **I.4.5.4 Activité anticancéreuse :**

La chimie inorganique médicinale peut exploiter les propriétés uniques des ions métalliques pour la conception de nouveaux médicaments. Les composés de coordination à base de métal ont été utilisés tout au long de l'histoire de la médecine pour traiter des diverses maladies, dont le cancer. Cela, par exemple, conduit à l'application clinique d'agents chimiothérapeutiques pour le traitement du cancer, comme le cisplatine. Depuis la découverte du cisplatine en 1965, un grand nombre de complexes de coordination de métaux tels que le platine, le ruthénium, l'or ou cuivre ont été conçus, synthétisés et testés afin de développer des médicaments cliniquement efficace et innocifs. L'utilisation de cisplatine est fortement limitée par ses effets secondaires toxiques. Ce problème a entraîné la recherche intense de composés similaires présentant une activité au moins égale à celle du cisplatine, et une toxicité générale moindre. Cela a stimulée les chimistes d'employer des stratégies différentes dans le développement de nouveaux agents anticancéreux à base de métal avec des mécanismes d'action différents [151, 152]. Les récents examens couvrant les aspects



chimiques et biologiques des composés de coordination à base de métal dans le traitement du cancer sont encore rares.

Hui-Qin Chang et coll. [153] ont synthétisé trois complexes de nickel(II),  $[\text{Ni}_2(\text{L}_1)_2(\text{tren})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$  (1),  $[\text{NiL}_2(\text{tren})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (2),  $[\text{NiL}_2(\text{tren})_2]\text{I} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (3), (tren= tris(2-aminoethyl)amine). Et ils ont évalué si les complexes ont un effet antitumoral. Les résultats montrent que tous les trois complexes ont une activité anticancéreuse modérée.

### **I.5 Les surfaces d’Hirshfeld :**

Le défi de trouver une analyse systématique et approfondie des facteurs influençant la géométrie de l'ensemble des solides a été développé par Desiraju [154] il y a plus de dix ans. L'ensemble du cristal est décrit en tenant compte des interactions intermoléculaires classiques fortes telles que la liaison hydrogène. De telles analyses ne donnent pas une image complète, toutefois; des effets plus subtils, tels que des liaisons H plus faibles ou des interactions de van der Waals, peuvent être présentes et négligées. Une méthode plus holistique pour la visualisation des interactions a été développée par Spackman et al. [155, 156] dans la surface d’Hirshfeld.

Dans un cristal, la surface d’Hirshfeld d’une molécule (la promolécule) provient d’une partition de l’espace séparant les atomes composant cette molécule de ceux composant le reste du cristal (le procrystal) suivant la distribution électronique des atomes considérés. Cette partition est déterminée par le rapport entre la somme de la densité électronique moyennée des noyaux atomiques constituant la promolécule et la somme de la densité électronique moyennée des atomes constituant le procrystal [157].

La surface d’Hirshfeld résulte d’une fonction de distribution  $w(\mathbf{r})$  définie par l’équation (1).

$$(1) \quad w(\mathbf{r}) = \rho_{\text{promolécule}}(\mathbf{r}) / \rho_{\text{procrystal}}(\mathbf{r}).$$

Où les densités électroniques sphériques de la molécule d'intérêt (la promolécule) sont divisées par les densités électroniques sphériques du cristal (le procrystal).

La surface d’Hirshfeld, entourant une molécule, est déterminée lorsque  $w(\mathbf{r}) \geq 0.5$ , ce qui correspond à la région où la contribution de la promolécule à la densité électronique du procrystal excède celle des autres molécules du cristal. Elle constitue donc un moyen unique pour explorer les effets d'interactions étroites, car les distances intermoléculaires sont très

bien cartographiées sur la surface d'Hirshfeld. Pour tirer un maximum d'informations de façon pratique, il est nécessaire de convertir les résultats qui en proviennent sous forme graphique. La visualisation des surfaces d'Hirshfeld et la représentation des distances intermoléculaires s'effectue facilement à l'aide du programme CrystalExplorer.9 [158].

La valeur  $d_{norm}$  est facilement représentée sur la surface d'Hirshfeld :

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}}$$

Où  $d_i$  est la distance d'un point de la surface au noyau le plus proche à l'intérieur de la surface,  $d_e$  est la distance entre un point de la surface et le noyau le plus proche situé en dehors de la surface, et  $r^{vdW}$  sont les rayons de van der Waals du noyau. La valeur de  $d_{norm}$  permet une visualisation pratique des contacts proches. L'empreintes digitales permet de cartographiés les distances des atomes les plus proches de la molécule et fournisse un résumé utile des types et de la magnitude des interactions intermoléculaires.

## **I.6 Généralités expérimentales**

### **I.6.1 Diffraction des rayons X :**

Les mesures des données de diffraction ont été réalisées sur un diffractomètre APEX II équipé d'un détecteur bidimensionnel Kappa-CCD de l'unité de recherche CHEMS de l'université des frères Montouri-Constantine 1. La radiation utilisée est la raie Mo K $\alpha$  du molybdène de longueur d'onde  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , à 298 K. Le rayonnement est filtré par un monochromateur en graphite.

La détermination de la structure cristalline nécessite trois étapes :

- Sélection et choix du cristal;
- Test préliminaire et définition de la stratégie de mesure;
- Résolution et affinement de la structure.

La résolution structurale a été réalisées à l'aide des méthodes directes en utilisant les programmes SIR(2002) [159] et SHELXS-97 [160], l'affinement des structures cristallographiques a été effectué par la méthode des moindres carrés avec des paramètres thermiques anisotropiques sur le carré des modules des facteurs de structure  $F^2$  pour tous les atomes excepté ceux d'hydrogène. Ces derniers ont été inclus dans des positions calculées et ont été affinés avec les paramètres thermiques isotropes et restreints à 1.2 fois les déplacements équivalents des atomes parents auxquels ils sont liés. Une mise à l'échelle et une correction d'absorption numérique, basée sur la taille des cristaux et l'indexation des faces, ont été réalisés en utilisant SADABS [161]. Tous les calculs ont été effectués sous l'interface WinGX [162]. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes Ortep [163] et Diamond 3.1 [164].

Pour juger la qualité de l'affinement on a utilisé les facteurs de reliabilité pondéré et non pondéré, R1 et wR2, défini comme suit :

$$R1 = \{ \sum [w (|F_0| - |F_c|)] / \sum w (|F_0|) \}$$

$F_0$  : Facteur de structure observé

$$wR2 = \{ \sum [w (F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_0^2)^2 \}^{1/2}$$

$F_c$  : Facteur de structure calculé

### **I.6.2 Spectroscopie Infrarouge IR :**

Les spectres IR des produits synthétisés ont été réalisés sur un appareil SHIMADZU - 8201 PC (FT-IR) de l'unité de recherche CHEMS de l'université des frères Montouri-Constantine 1. Les échantillons solides ont été préparés sous forme de pastille de KBr.

### **I.6.3 Spectroscopie UV- visible :**

Les spectres UV ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV/VIS Spectrophotomètre Optizen 1220 de l'unité de recherche CHEMS de l'université des frères Montouri-Constantine 1. Le DMF et le  $\text{CHCl}_3$  ont été utilisés comme solvant.

### **I.6.4 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés à la température ambiante sur un spectroscope Brüker DP 250 à transformée de Fourier (250 MHz pour le  $^1\text{H}$ , 62.9 MHz pour le  $^{13}\text{C}$ ) du département de chimie de l'université des frères Montouri-Constantine 1.

### **I.6.5 Détermination du point de fusion :**

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un banc Köfler du département de chimie de la faculté des sciences exactes de l'université des frères Montouri-Constantine 1.

### **I.6.6 Analyses thermogravimétrique (ATG) :**

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée à l'aide d'une thermo balances : Labsys Evo-gas, option-TG-DSC de 1600 °C (SETARAM) du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse, Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université de Bejaia, Ces mesures ont été effectuées sur des échantillons en poudre de 15 à 35 mg, dans un intervalle qui varie entre la température ambiante jusqu'à 1000 °C, et une vitesse de chauffe de 10 °C/minute dans une atmosphère d'azote inerte.

**Références :**

- [1] - (a) Kauffman, G. B. *in Coordination Chemistry. A Century of Progress*. Ed. G. B. Kauffman, ACS Symposium Series, Washington, **1994**, 565, 3. (b) Constable, E. C., Housecroft, C. E. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1429.
- [2] - Werner, A. Z. *Inorg. Chem.* **1893**, 3, 267.
- [3] - Geoffrey, A. L. *Introduction to coordination chemistry*. Ed. John Wiley and Sons, University of Newcastle, Callaghan, NSW, Australia, **2010**, 13.
- [4] - Atkins, P., Jones, L. *Chimie: molécules, matières, métamorphoses*. 3rd ed, Ed. DE Boeck Université, **2009**, 250.
- [5] - Bury, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, 43(7), 1602.
- [6] - Housecroft, C. E., Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*. 2nd ed, Ed. Pearson Prentice-Hall, **2005**, 741.
- [7] - Parshall, G. W., Ittel, S. D. *Homogeneous Catalysis*. 2nd ed, Ed. John Wiley, New York, **1992**, 135.
- [8] - Janiak, C. *Dalton Trans.*, **2003**, 5, 2781.
- [9] - James, E. *Inorganic Chemistry*. 3rd ed, Ed. Harper & Row, **1983**, 30.
- [10] - Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 127.
- [11] - Soni, P. L., Soni, V. *Coordination Chemistry: Metal Complexes*. Ed. CRC Press, **2013**.
- [12] - Lawrance, G. A. *Introduction to Coordination Chemistry*. Ed. Wiley, **2009**.
- [13] - Marella, A., Tanwar, O. P., Saha, R., Ali, M.R., Srivastava, S., Akhter, M., Shaquiquzzaman, M., Alam, M. M. *Saudi. Pharm. J.* **2013**, 21, 1.
- [14] - Wang, L. M., Hu, L., Chen, H. J., Sui, Y. Y., Shen, W. J. *Fluorine. Chem.* **2009**, 130, 406.
- [15] - Hegedus, A., Hell, Z., Vargadi, T., Potor, A., Gresits, I. *Catal. Lett.* **2007**, 117, 99.
- [16] - Zhou, T., Lin, J., Chen, Z. *Lett. Org. Chem.* **2008**, 5, 47.
- [17] - Ghassamipour, S., Sardarian, A.R. *Tetrahedron. Lett.* **2009**, 50, 514.
- [18] - Qi, C., Zheng, Q., Hua, R. *Tetrahedron.* **2009**, 65, 1316.
- [19] - Kowsari, E., Mallakmohammadi, M. *Ultrason. Sonochem.* **2011**, 18, 447.
- [20] - Martinez, R., Ramon, D. J., Yus, M. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 9778.
- [21] - Musiol, R., Jampilek, J., Buchta, V., Silva, L., Niedbala, H., Podeszwa, B., Palka, Majerz-Maniecka, A., Oleksynd, K. B., Polanski, J. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, 14, 3592.
- [22] - Zhao, Y., Chen, Y., Chang, F., Tzeng, C. *Euro. J. Med. Chem.* **2005**, 40, 792.

- [23] - Bhat, S. V., Nagasampagi, B. A., Sivakumar, M. *Chemistry of Natural Products*. Narosa, New Delhi, India, **2005**, 4, 237.
- [24] - Plowe, C. V. *Curr. Top. Microbiol. Immunol.* **2005**, 295, 55.
- [25] - Mazouyès, A., Clay, M., Bernard, A. C., Gaudin. P., Baillet, A. *Joint Bone Spine.* **2016**, 83, 701.
- [26] - Schmidt, L., Crosby, R., Rasco, J., Vaughan, D. *Antimicrob. Agents. Chemother.* **1978**, 13(6), 1011.
- [27] - Masamune, H., Breslow, R., Cheng, J. B., Conklyn, M. J., Eggler, J. F., Marfat, A., Melvin, L. S., Pillar, J. S., Shirley, J. T., Showell, H. J., Tickner, J. E. *Bioorg. Med. Chem.* **1995**, 5, 887.
- [28] - Sawyer, J. S., Trasher, K. J., Bach, N. J., Stengel, P. W., Cockerham, S. L., Silbaugh, S. A., Roman, C. R., Froelich, L. L., Fleisch, J. H. *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, 6, 249.
- [29] - Chen, Y., Zhao, Y., Lu, C., Tzeng, C., Wang, J.P. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, 14.
- [30] - Suzuki, M., Iwasaki, H., Fujikawa, Y., Kitahara, M., Sakashita, M., Sakoda, R. *Bioorg. Med. Chem.* **2001**, 9, 2727.
- [31] - Vangapandu, S., Jain, M., Jain, R., Kaur, S., Pal Singh, P. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, 12, 2501.
- [32] - Mekouar, K., Mouscadet, J. F., Desmaële, D., Subra, F., Leh, H., Savouré, D., Auclair, C., d'Angelo, J. *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 2846.
- [33] - Polanski, J., Zouhiri, F., Jeanson, L., Desmaële, D., d'Angelo, J., Mouscadet, J. F., Gieleciak, R., Gasteiger, J., Le Bret, M. *J. Med. Chem.* **2002**, 45, 4647.
- [34] - Bénard, C., Zouhiri, F., Normand-Bayle, M., Danet, M., Desmaële, D., Leh, H., Mouscadet, J. F., Mbemba, G., Thomas, C. M., Bonnenfant, S., Le Bret, M., d'Angelo, J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, 14, 2473.
- [35] - Zouhiri, F., Danet, M., Bénard, C., Normand-Bayle, M., Mouscadet, J. F., Leh, H., Thomas, C. M., Mbemba, G., d'Angelo, J., Desmaële, D. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 2201.
- [36] - Tsuchiya, T., Takagi, Y., Yamada, H. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, 10, 203.
- [37] - He, L., Chang, H. X., Chou, T. C., Savaraj, N., Cheng, C. C., *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, 38, 101.
- [38] - Upadhayaya, R. S., Vandavasi, J. K., Vasireddy, N. R., Sharma, V., Dixit, S. S., Chattopadhyaya, J. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, 17, 2830.
- [39] - Barker, H., Smyth, R., Weissbach, H., Toohey, J., Ladd, N., Volcani, B. *J. Biolog. Chem.* **1960**, 235, 480.

- [40] - John, B. *Chem. Rev.* **1951**, 48, 397.
- [41] - Hanan, E. J., Chan, B. K., Estrada, A. A., Shore, D. G., Lyssikatos, J. P., *Synlett.* **2010**, 18, 2759.
- [42] - Nale, D. B., Bhanage, B. M. *Synlett.* **2015**, 26, 2831.
- [43] - Mahesh, D., Sadhu, P., Punniyamurthy, T. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 1644.
- [44] - Hu, Z., Zhao, T., Wang, M., Wu, J., Yu, W., Chang, J. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 3152.
- [45] - Zhang, R., Qin, Y., Zhang, L., Luo, S. *Org. Lett.* **2017**, 19, 5629.
- [46] - Foks, H., Ksepko, D. P., Kuzmierkiewicz, W., Zwolska, Z., Augustynowicz, E., Janowiec, M. *Chem. Het. Comp.* **2006**, 42, 611.
- [47] - Ansari, K. F., Lal, C. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, 44, 4028.
- [48] - Chornous, V. A., Bratenko, M. K., Vovk, M., Sidorchuk, I. *Pharm. Chem. J.* **2001**, 35, 203.
- [49] - Vicini, P., Zani, F., Cozzini, P., Doytchinova, I. *Eur. J. Med. Chem.* **2002**, 37, 553.
- [50] - Loncle, C., Brunel, J. M., Dherbomez, M., Letourneux, Y. *Eur. J. Med. Chem.* **2004**, 39, 1067.
- [51] - Tuncbilek, M., Kiper, T., Altanlar, N. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, 44, 1024.
- [52] - Bouchouit, M., Mohamed Elhadi, S., Kara Ali, M., Bouacida, S., Merazig, H., Kacem Chaouche, N., Chibani, A., Zouchoune, B., Belfaitah, A., Bouraiou, A. *Polyhedron.* **2016**, 119, 248.
- [53] - Jat, R., Jat, J., Pathak, D. *E-J. Chem.* **2006**, 3, 278.
- [54] - Eggers, A., Hans, J., Tam, M., Igor, L. *Nature.* **1963**, 197, 1327.
- [55] - Sullivan, D. G., Pantic, D., Wallis, A. K. *Experientia.* **1967**, 23, 704.
- [56] - Tewari, A. K., Mishra, A. *Ind. J. Chem.* **2006**, 45, 489.
- [57] - Fei, X., Xianjin, L., Chenghao, Y., Weidong, Y., Wang, Y. *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, 19, 2641.
- [58] - Ramla, M., Omar, M., EL Khamry, A., EL Diwani, H. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, 14, 7324.
- [59] - Anisimova, V., Spasov, A., Kosolapov, V., Tolpygin, I., Kucheryavenko, A., Sysoeva, V., Tibirkova, E., Eltsova, L. *Pharm. Chem. J.* **2009**, 43.
- [60] - Nikano, H., Inoue, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1999**, 47, 1573.
- [61] - Narasimhan, B., Sharma, D., Kumar, P. *Med. Chem. Res.* **2011**, 20, 1119.
- [62] - Debus, H. *Pharm. Annal. Chem.* **1858**, 107, 199.
- [63] - Bratulescu, G. *Synthesis*, **2009**, 14, 2319.

- [64] - Pooi, B., Lee, J., Choi, K., Hirao, H., Hong, S. H. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9231.
- [65] - Zuliani, V., Cocconcelli, G., Fantini, M., Ghiron, C., Rivara, M. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4551.
- [66] - Pardeshi, S., Sathe, P., Vadagaonkar, K., Melone, L., Chaskar A. *Synthesis.* **2018**, *50*, 361.
- [67] - (a) Zhu, L., Li, G., Luo, L., Guo, P., Lan, J., You, J. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2200. (b) Olender, D., Zwawiak, J., Lukianchuk, V., Lesyk, R., Kropacz, A., Fojutowski, A., Zaprutko, L. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 645.
- [68] - Zampieri, D., Mamolo, M. G., Vio, L., Banfi, E., Scialino, G., Fermeglia, M., Ferrone, M., Pricl, S. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 7444-7458.
- [69] - Puratchikodya, A., Doble, M. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 1083.
- [70] - Achar, K. C., Hosamani, K., Seetharamareddy, H. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 2048.
- [71] - Gupta, P., Hameed, S., Jain, R. *Eur. J. Med. Chem.* **2004**, *39*, 805.
- [72] - Sharma, D., Narasimhan, B., Kumar, P., Judge, V., Narang, R., De Clercq, E., Balzarini, J. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 2347.
- [73] - Hadizadeh, F., Hosseinzadeh, H., Sadat Motamed-Shariaty, V., Seifi, M., Kazemi, S. *Iran. J. Pharm. Res.* **2008**, *7*, 29.
- [74] - Hu, R., Li, X., Tong, Y., Miao, D., Pan, Q., Jiang, Z., Gan, H., Han, S. *Synlett.* **2016**, *27*, 1387.
- [75] - Gorepatil, P., Mane, Y., Ingle, V. *Synlett.* **2013**, *24*, 2241.
- [76] - Sun, Y., Jiang, H., Wu, W., Zeng, W., Wu, X. *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 1598.
- [77] - Cheng, Y., Peng, Q., Fan, W., Li, P. *J. Org. Chem.*, **2014**, *79*, 5812.
- [78] - Telvekar, V., Bachhav, H., Bairwa, V. *Synlett*, **2012**, *23*, 2219.
- [79] - Gupta, S., Ajmera, N., Gautam, N., Sharma, R., Gauatam, D. *Indian J. Chem.* **2009**, *48*, 853.
- [80] - Murthi, Y., Pathak, D. *J. Pharm. Res.* **2008**, *7*, 153.
- [81] - Stanton, H., Gambari, R., Chung, H., Johny, C., Filly, C., Albert, S. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 3626.
- [82] - Wang, M., Gao, M., Mock, B., Miller, K., Sledge, G., Hutchins, G., Zheng, Q. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 8599.
- [83] - Pattan, S., Suresh, C., Pujar, V., Reddy, V., Rasal, V., Koti, B. *Indian J. Chem.* **2005**, *44*, 2404.



- [84] - Paramashivappa, R., Phanikumar, P., Subbarao, P., Srinivasarao, A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 657.
- [85] - Barceloux, D. G., Barceloux, D. J. *Toxicol. Clin. Toxicol.* **1999**, *37*(2), 201.
- [86] - Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6th Ed. Ed. John Wiley & Sons, **1999**, 17F, 814.
- [87] - Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6th Ed. Ed. John Wiley & Sons, **1999**, 17F, 817.
- [88] - Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6th Ed. Ed. John Wiley & Sons, **1999**, 17F, 822.
- [89] - Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6th Ed. Ed. John Wiley & Sons, **1999**, 17F, 832.
- [90] - Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6th Ed. Ed. John Wiley & Sons, **1999**, 15F, 590.
- [91] - Cordero, B., Gómez, V., Platero-Prats, A., Revés, M., Echeverría, J., Cremades, E., Barragán, F., Alvarez, S. *Dalton. Trans.* **2008**, *21*, 2832.
- [92] - Weatherburn, D. C., Mandal, S., Mukhopadhyay, S., Bhaduri, S., Lindoy, L. F. in 'Comprehensive Coordination Chemistry II'. Eds. J. A. McCleverty and T. J. Meyer, Elsevier Pergamon, Oxford, **2004**, *5*, 1.
- [93] - Chiswell, B., McKenzie, E. D., Lindoy, L. F. in 'Comprehensive Coordination Chemistry', Ed. G. Wilkinson, Pergamon, Oxford, **1987**, *4*, 41, 2.
- [94] - Caneschi, A., Gatteschi, D., Sessoli, R. *J. Chem. Soc.* **1996**, *25*, 101.
- [95] - Chan, K., Armstrong, H. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3777.
- [96] - Bendix, J., Deeth, R. J., Weyhermuller, T., Bill, E., Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 930.
- [97] - Farrar, W. V., Williams, A. R. *The history of mercury*, in 'The Chemistry of Mercury'. Ed. C. A. McAuliffe, Macmillan, London, **1977**, *3*.
- [98] - Hylander, L. D., Meili, M. *Sci. Total. Environ.* **2003**, *304*, 13.
- [99] - Bebout, D., Bush II, J., Shumann, E., Viehweg, J., Kastner, M., Parrish, D., Baldwin, S. *J. Chem. Crystallogr.* **2003**, *33*, 455.
- [100] - Malito, J. *Annu. Rep. Prog. Chem.* **2002**, *98*, 115.
- [101] - Bebout, D. C., Bush II, J. F., Crahan, K. K., Bowers, E. V., Butcher, R. J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2529.
- [102] - Jonathan, P. *Polyhedron.* **1997**, *16*, 551.

- [103] - Mosseri, S., Henglein, A., Janata, E. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2722.
- [104] - Harrison, P. G. *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *20*, 1.
- [105] - Ensafi, A., Far, A., Meghdadi, S. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172*, 1069.
- [106] - Matsuishi, K., Suzuki, T., Onari, S., Gregoryanz, E., Hemley, R. J., Mao, H. K., *Phys. Status. Solidi B.* **2001**, *223*, 177.
- [107] - David, R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Ed. CRC Press Inc, **2009**, 2804.
- [108] - Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6th Ed. Ed. John Wiley & Sons, **1999**, 17H, 854.
- [109] - Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6th Ed. Ed. John Wiley & Sons, **1999**, 17F, 855.
- [110] - McCleverty, J. A., Meyer, T.J. *Comprehensive Coordination Chemistry II. From Biology to nanotechnology, Transition Metal Groups 9-12*. Ed. Elsevier Pergamon, **2004**, *6*, 748.
- [111] - (a) Young, J. A. *J. Chem. Ed.* **2005**, *82*, 521. (b) Newton, D. E. "Cadmium" *Chemical Elements: From Carbon to Krypton*. Ed. Detroit: U.X.L, **1999**, *1*, 81.
- [112] - Tuck, D. G. *Rev. Inorg. Chem.* **1979**, *1*, 209.
- [113] - Wombacher, F., Rehkämper, M., Mezger, K., Münker, C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2003**, *67*, 4639.
- [114] - Shriver, D. F., Atkins, P. W. *Chimie Inorganique*. Ed. De Boeck Université, Paris, **2001**, *763*, 212.
- [115] - (a) Orvig, C., Abrams, M. J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2201. (b) Orme-Johnson, W. H. *Science.* **1992**, *257*, 1639.
- [116] - Sasmal, P. K., Streu, C. N., Meggers, E. *Chem. Commun.* **2013**, *49(16)*, 1581.
- [117] - Jordan, R., LaPointe, R., Bajgur, C., Echols, S., Willett, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4111.
- [118] - (a) Boger, D., Panek, J. *Tetrahedron. Lett.* **1984**, *25*, 3175. (b) Boger, D., Duff, S., Panek, J., Yasuda, M. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5790.
- [119] - Evans, D., Fu, G. C. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2280.
- [120] - Harper, P., Wherrett, B. *Nonlinear Optics*. Eds. Academic Press, New York, **1977**.
- [121] - Saleh, B. E. A., Teich, M. C. *Fundamentals of Photonics*. Wiley, New York, **1991**.
- [122] - Chemla, D. S., Zyss, J. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Eds. Academic Press, Orlando, FL, **1987**, 1.

- [123]- Nalwa, H. S., Miyata, S. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. Eds. CRC Press, Boca Raton, FL, **1997**.
- [124] - Chisholm, G., Kennedy, A. R., Wilson, S., Teat, S. *J. Acta. Crystallogr.* **2000**, 56, 1046.
- [125] - Hubner, K. *Chem. Unserer. Zeit.* **2006**, 40, 274.
- [126] - Lenoir, J. Venkataraman, K. *Organic Pigments. In The Chemistry of Synthetic Dyes*. Ed. V. Academic Press, New York, **1971**, 313.
- [127] - Coward, K.M., Jones, A. C., Pemble, M. E., Rushworth, S. A., Smith, L. M., Martin, T. *J. Electron. Mater.* **2000**, 29, 152.
- [128] - Choy, K. L. *Thin. Solid. Films.* **2000**, 359, 160.
- [129] - Grigorieva, A. S., Konakhovich, N. F., Budarin, L. I. *Inorg. Chim. Acta.* **1983**, 79, 297.
- [130] - Chris, J. J., John, T. *Medicinal Applications of Coordination Chemistry*. Ed. Royal Society of Chemistry. **2007**.
- [131] - Abdallah, M., Zayed, M. A., Mohamed, G. *Arab. J. Chem.* **2010**, 3(2), 103.
- [132] - Patel, R., Singh, Y., Butcher, R., Kamal, A., Tripathi, I. *Polyhedron.* **2016**, 117, 20.
- [133] - Kumar, U., Chandra, S. *J. Saudi. Chem. Soc.* **2011**, 15, 187.
- [134] - Shukla, S., Mishra, A. P. *Arab. J. Chem.* **2014**, 8, 20.
- [135] - Ren, D., Navarro, B., Perez, G., Jackson, A. C., Hsu, S., Shi, Q., Tilly, J. L., Clapham, D. E. *Nature.* **2001**, 413, 603.
- [136] - Aderoju, A. O., Ingo, O., Oladunni, M.O. *Int. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1.
- [137] - Tavman A., Boz I., Birteksoz A. S., Cinarli A. *J. Coord. Chem.* **2010**, 63, 1398.
- [138] - Sari, N., Arslan, S., Logoglu, E., Sakiyan, I. *G.U.J. Sci.* **2003**, 16, 283.
- [139] - Montazerzohori, M., Yadegari, S., Naghiha, A., Veyseh, S. *J. Indust. Engin. Chem.* **2013**, 20, 118.
- [140] - Lopez-Sandoval, H., Londono-Lemos, E., Garza-Velasco, R., Poblano-Meleández, I., Granada-Macías, P., Gracia-Mora, I., Barba-Behrens, N. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, 102, 1267.
- [141] - Halliwell, B., Gutteridge, J. M. C. *Free Radicals in Biology and Medicine*, 3rd ed. Ed. Oxford University Press, New York, NY, USA, **1999**, 61.
- [142] - Tachakittirungrod, S., Okonogi, S., Chowwanapoon-pohn, S. *Food. Chem.* **2007**, 103, 381.
- [143] - Tetteh, S., Dodoo, D. K., Appiah-Opong, R., Tuffour, I. *J. Inorg. Chem.* **2014**, 1.
- [144] - Ejidike, P., Ajibade, A. *Molecules.* **2015**, 20, 9788.

- [145] - Hasi, Q., Fan, Y., Yao, X., Hu, D., Liu, J. *Polyhedron*. **2016**, *109*, 75.
- [146] - Abu-Salah, K. M. *Brit. J. Biomed. Sci.* **1996**, *53*, 122.
- [147] - Hay, R. J. *Antimicrob. Chemother.* **1987**, *20*, 1.
- [148] - Singh, N. *Clin. Infect. Dis.* **2001**, *33*, 1692.
- [149] - Leeb, M. *Nature*. **2004**, *431*, 892.
- [150] - Rehman, W., Hassan, Z., Rashid, U., Rahim, F., Rahman Abid, O., Waseem, M. *Med. Chem. Res.* **2014**, *23*, 2207.
- [151] - Rosenberg, B. *Biochem*, **1978**, *60*, 859.
- [152] - Jamieson, E., Lippard, S. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2467.
- [153] - Chang, H., Jia, L., Xu, J., Zhu, T., Xu, Z., Chen, R., Ma, T., Wang, Y., Wu, W. *J. Mol. Struct.* **2016**, *1106*, 366.
- [154] - Desiraju, G. R. *Chem. Commun.* **1997**, *16*, 1475.
- [155] - McKinnon, J. J., Jayatilaka, D., Spackman, M. A. *Chem. Commun.* **2007**, *37*, 3814.
- [156] - Spackman, M. A., Jayatilaka, D. *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 19.
- [157] - Hirshfeld, F. L. *Theor. Chim. Acta*, **1977**, *44*, 129.
- [158] - Turner, M. J., McKinnon, J. J., Jayatilaka, D., Spackman, M.A., *Cryst. Eng. Comm*, **2011**, *13*, 1804.
- [159] - Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G., Spagna, R. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *38*, 381.
- [160] - Sheldrick, G. M., *Acta. Cryst.* **2008**, *64*, 112.
- [161] - Sheldrick, G. M. SADABS Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2002**.
- [162] - Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849.
- [163] - Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [164] - Brandenburg, K., Berndt, M. **2001**. DIAMOND. Crystal Impact, Bonn, Germany.

**CHAPITRE II**  
*Résultats et discussion :*  
*Synthèse et caractérisation*

## II. Résultats et discussion :

### II.1 Synthèse des produits de départ :

Dans cette partie, nous avons procédé en premier lieu à la préparation, la caractérisation et la description structurale de cinq ligands contenant le benz (imidazole) comme noyau de base. Par la suite, quelques séries de nouveaux complexes de coordination de formule générale  $[M(II)L_xCl_2]$  et  $[M(II)L_x(CH_3COO)_2]$  ont été préparés, en utilisant ces ligands. La plupart des complexes ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal, analyse élémentaire et spectroscopie RMN, IR et UV-vis.

#### II.1.1 Préparation des matériaux de base :

##### II.1.1.a Préparation du (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanethiol :

Le (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanethiol **1** a été obtenu par une réaction entre 1 équivalent d'o-phenylène diamine et 1.2 équivalent d'acide thioglycolique, en présence d'acide chlorhydrique (5M). Le mélange est chauffé à reflux pendant 24 heures. A la fin de la réaction, le mélange est refroidi à l'aide d'un bain de glace puis neutralisé par l'ammoniaque (25%). Le (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanethiol **1** est obtenu avec un rendement de 87%. La réaction est représentée dans le schéma 1 [1].

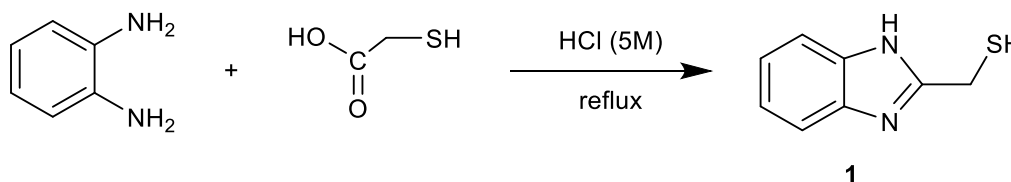


Schéma 1

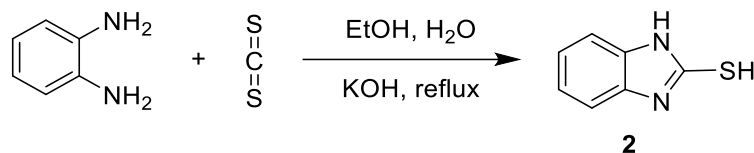
Sur le spectre RMN  $^1H$  du composé **1**, on observe deux multiplets dans l'intervalle 7.63-7.60 ppm et 7.35-7.27 ppm correspondants aux quatre protons du noyau benzimidazole. La structure est confirmée par l'apparition d'un singulet à 4.07 ppm d'intégration 2H qui correspond au méthylène porteur de la fonction (-SH).

En RMN du carbone, tous les signaux attendus sont présents. On signalera en particulier, la présence à champ fort à 22.1 ppm, d'un signal qui correspond au carbone du groupement méthylène. Les carbones aromatiques résonnent entre 153.3 et 115.1 ppm.

##### II.1.1.b Préparation du 1H-benzo[d]imidazole-2-thiole :

Le 1H-benzo[d]imidazole-2-thiol **2** est obtenu par la réaction d'o-phénylène diamine avec le disulfure de carbone en présence de KOH. Le produit attendu est récupéré sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 45% après une décoloration par le charbon suivi

d'une neutralisation par l'AcOH du mélange réactionnel (Schéma 2) [2]. La réaction est représentée dans le schéma suivant :



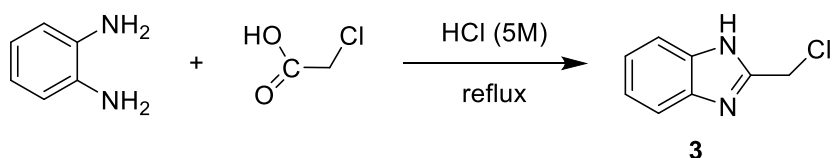
**Schéma 2**

Les résultats spectroscopiques du composé **2** sont en bon accord avec la structure proposée. L'étude spectrale en RMN <sup>1</sup>H de ce composé montre l'apparition de nouveaux signaux caractéristiques du noyau benzimidazole.

Le proton de la fonction (-NH) résonne à 11.95 ppm sous forme d'un singulet large, tandis que les quatre protons du noyau benzimidazole sortent sous forme de deux multiplets entre 7.24 et 6.97 ppm.

#### **II.1.1.c Préparation du 2-(chlorométhyl)-1H-benzo[d]imidazole :**

Le 2-(chlorométhyl)-1H-benzo[d]imidazole **3** est obtenu par une réaction entre 1 équivalent d'o-phénylène diamine et 1.2 équivalent l'acide chloroacétique, en présence d'acide chlorhydrique (5M). Après un chauffage à reflux pendant 18 heures, le mélange est refroidi dans un bain de glace, puis neutralisé lentement avec l'ammoniaque (25%). Le 2-chlorométhyl-1H-benzo[d]imidazole **3** est obtenu avec un rendement de 92%. La réaction est représentée dans le schéma 3 [3].



**Schéma 3**

La structure du composé **3** a été confirmée par l'étude du spectre RMN <sup>1</sup>H. En effet, les protons aromatiques résonnent entre 7.66 et 7.31 ppm sous forme de deux multiplets avec une intégration de deux protons pour chaque multiplet. Le signal du groupement méthylène sort à 4.90 ppm sous forme d'un singulet.

Sur le spectre RMN <sup>13</sup>C, on observe à 149.7 ppm un signal qui correspond au carbone quaternaire situé entre les deux atomes d'azote. Les carbones aromatiques résonnent entre 136.2 et 115.5 ppm, tandis que le méthylène sort à 38.6 ppm.

**II.1.1.d Préparation de (1-méthyl-1H-imidazol-2-yl)-méthanol :**

Le (1-méthyl-1H-imidazol-2-yl)-méthanol **4** est obtenu par une réaction entre le 1-méthyl-1H-imidazole et le formaldéhyde (35%) en présence du diméthylsulfoxyde (DMSO). Après un chauffage à 110 C° pendant 48 heures, le mélange réactionnel est placé dans un évaporateur rotatif à fin d'éliminer le DMSO et l'H<sub>2</sub>O. Ensuite il est refroidi et laissé agité pendant 5 minutes avec de l'acétone. Le mélange est rangé au réfrigérateur pendant 18h. Le précipité formé est séparé par filtration puis isolé de l'air libre car il est hygroscopique. Le (1-méthyl-1H-imidazol-2-yl)-méthanol **4** est obtenu avec un rendement de 70%. La réaction est représentée dans le schéma 4 [4].

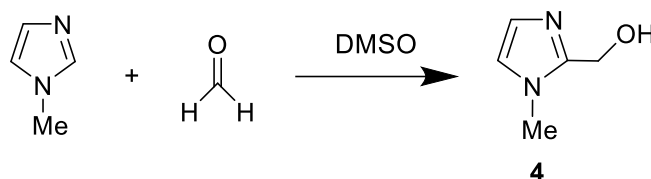


Schéma 4

**II.1.1.e Préparation de 2-(chlorométhyl)-1-méthyl-1H-imidazole chlorhydraté :**

Le 2-(chlorométhyl)-1-méthyl-1H-imidazole **5** a été obtenu par l'action du chlorure de thionyle sur le (1-méthyl-1H-imidazol-2-yl)méthanol, qui est additionné goutte par goutte à basse température (à l'aide d'un bain de glace). Après une agitation pendant 18h à une température ambiante, le mélange est évaporé à sec. Le 2-(chlorométhyl)-1-méthyl-1H-imidazole chlorhydraté **5** est obtenu avec un rendement de 86%. La réaction est représentée dans le schéma 5 [4].

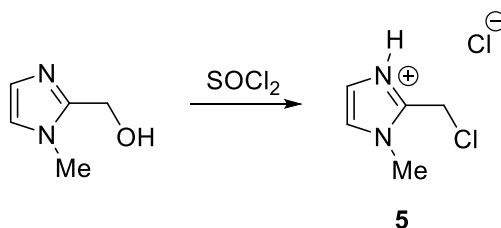


Schéma 5

**II.1.1.f Le benzo[d]thiazole-2-thiol :**

Le benzo[d]thiazole-2-thiol **6**, qui est un produit commercial, il a été utilisé sans purification préalable.

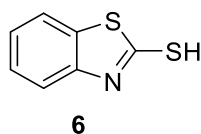


Figure II.1



### II.1.2 Synthèse des ligands de coordination :

La première partie traite la synthèse de quelques ligands organiques contenant des entités hétérocycliques, constitués d'une partie benzimidazole ou imidazole et d'une partie soit quinoléine ou benzothiazole. Plusieurs voies de synthèse ont été utilisées pour la préparation de ces ligands, par l'emploi de diverses réactions de mise en œuvre facile. Ces synthèses nous ont permis de préparer quelques ligands dont la majorité sont nouveaux.

#### II.1.2.a Le 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl) quinoléine **7** : (BQ)

Le 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl) quinoléine (**BQ**) a été obtenu selon la procédure décrite dans la littérature [5], avec un bon rendement (92%) par l'action du phénylène diamine sur l'acide quinaldique dans le PPA. Le mélange réactionnel est chauffé à 160°C pendant 24h. La réaction est représentée dans le schéma qui suit :

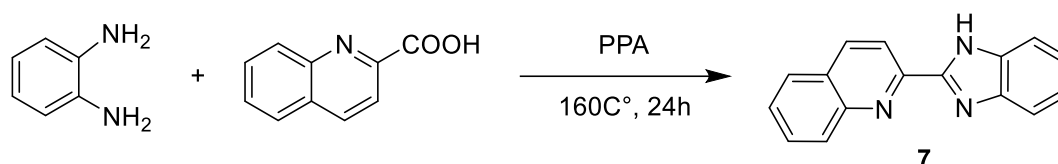


Schéma 6

La structure du 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl) quinoléine (**BQ**) a été confirmée par les méthodes spectroscopiques usuelles (IR, RMN  $^1\text{H}$  et RX). L'analyse spectrale en résonance magnétique nucléaire du proton RMN  $^1\text{H}$ , montre, pour le composé préparé, deux signaux caractéristiques : un singulet, à environ 11.21 ppm, correspondant au proton NH, un autre signal sous forme de multiplet dans l'intervalle [7.24-8.64] ppm qui correspond aux protons aromatiques.

#### II.1.2.b Le 2-(1-méthyl-1H-imidazol-2-ylméthylsulfanylméthyl)-1H-benzoimidazole **8** : (MIMTMB)

L'action du (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanethiol sur le 2-chlorométhyl-1-méthyl-1H-imidazole dans le MeOH anhydre et en présence du MeONa à 0° pendant 18h donne le **MIMTMB**. La réaction est représentée dans le schéma qui suit :

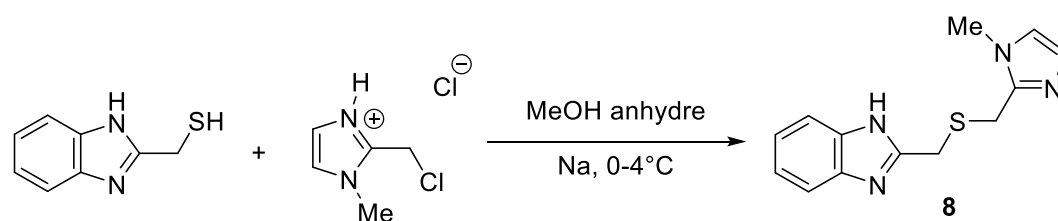


Schéma 7

La structure du 2-(((1-méthyl-1H-imidazol-2-yl)méthyl)sulfanyl)méthyl)-1H-benzo[d]imidazole (**MIMTMB**) a été confirmée par les méthodes spectroscopiques usuelles (IR, RMN  $^1\text{H}$  et RX). L'examen de spectre RMN  $^1\text{H}$  du **MIMTMB** montre l'apparition d'un singulet à environ 3.75 ppm, caractéristique des deux groupements  $\text{CH}_2$  liés aux deux noyaux benzimidazole et imidazole. Le groupement méthyle lié au noyau imidazole résonne à 3.79 ppm. Les protons aromatiques apparaissent entre 7.68 et 6.97 ppm. Un autre singulet large apparaisse à environ 12.38 ppm, correspondant au proton NH.

Sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  on observe un signal à 25.3 ppm caractéristique du groupement méthyle et deux autres signaux à environ 26.9 ppm et 33.2 ppm caractéristique des deux groupements  $\text{CH}_2$ . Les carbones aromatiques résonnent entre 115.4 et 126.5 ppm.

### II.1.2.c Le 2-(1-méthyl-1H-imidazol-2-yl)méthylsulfanyl)-benzothiazole 9 : (**MIMTBT**)

Le **MIMTBT** a été obtenu en utilisant un mélange de benzo[d]thiazole-2-thiol et de 2-(chlorométhyl)-1-méthyl-1H-imidazole dans du MeOH anhydre et en présence du MeONa à 0° pendant 18h. La réaction est représentée dans le schéma qui suit :

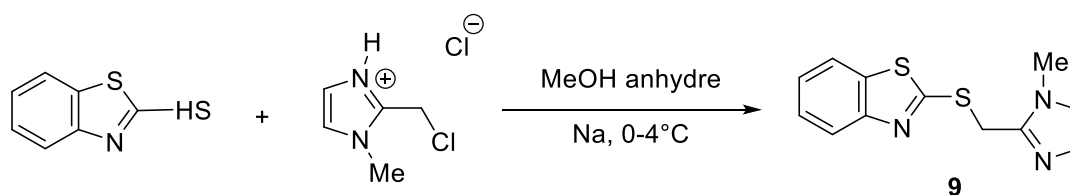


Schéma 8

La structure du 2-(((1-méthyl-1H-imidazol-2-yl)méthyl)sulfanyl)benzo[d]thiazole (**MIMTBT**) a été confirmée par les méthodes spectroscopiques usuelles (IR, RMN  $^1\text{H}$  et RX). L'analyse spectrale en résonance magnétique nucléaire du proton (RMN $^1\text{H}$ ), montre pour le composé préparé, l'apparition d'un singulet à environ 4.49 ppm, caractéristique de groupement  $\text{CH}_2$ . Le groupement méthyle lié au noyau imidazole résonne à 3.91 ppm. Les protons aromatiques apparaissent entre 7.90 et 6.95 ppm.

Sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  on observe un signal à 28.4 ppm caractéristique du groupement méthyle et un autre signal à environ 33.6 ppm caractéristique de groupement  $\text{CH}_2$ . Les carbones aromatiques résonnent entre 120.1 et 127.4 ppm.

Les ligands **BBMS** et **BTMB** ainsi que leurs complexes ont été précédemment synthétisés dans le laboratoire [6].

**II.1.2.d Le bis ((1H-benzo[d]imidazol-2-yl) méthyl)sulfane 10 : (BBMS)**

Le bis ((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)sulfane a été obtenu par l'action du 2-mercaptométhylbenzimidazole sur le 2-(chlorométhyl)benzimidazole dans le MeOH anhydre et en présence du MeONa . Le précipité refroidi a été recueilli par filtration. La réaction est représentée dans le schéma qui suit :

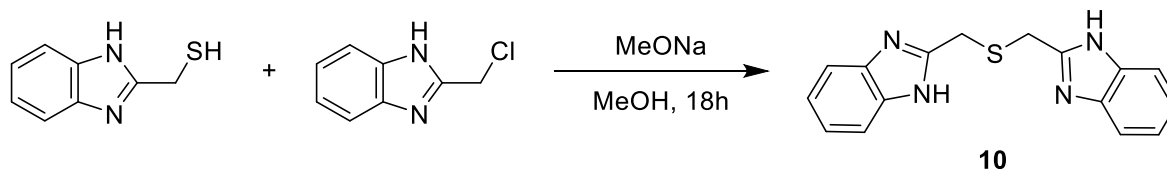


Schéma 9

La structure du bis ((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)sulfane (**BBMS**) obtenue a été confirmée par les méthodes spectroscopiques usuelles (IR, RMN <sup>1</sup>H et RX).

L'examen des spectres RMN <sup>1</sup>H du composé **BBMS** montre la présence d'un singulet à 4.08 ppm caractéristique des deux groupements CH<sub>2</sub> liés aux noyaux benzimidazoles. Les protons aromatiques apparaissent entre 7.56 et 7.16 ppm. Le spectre du RMN<sup>13</sup>C montre, un signal à 28.8 ppm caractéristique des carbones des groupements méthylènes. Les carbones aromatiques résonnent entre 151.8 et 114.9 ppm.

**II.1.2.e Le 2-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthylthio)-1H-benzo[d]imidazole 11 : (BTMB)**

Le 2-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthylthio)-1H-benzo[d]imidazole (**BTMB**) a été obtenu en utilisant un mélange de 2-mercaptobenzimidazole et de 2-chlorométhylbenzimidazole dans du MeOH et en présence du MeONa. Un précipité jaune a été formé, filtré et lavé avec du méthanol. La réaction est représentée dans le schéma qui suit :

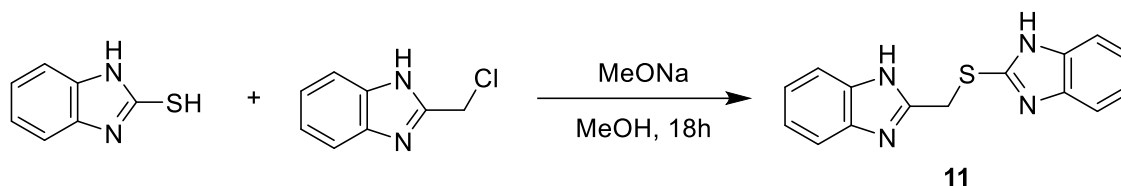


Schéma 10

La structure du 2-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthylthio)-1H-benzo[d]imidazole (**BTMB**) obtenue a été confirmée par les méthodes spectroscopiques usuelles (IR, RMN <sup>1</sup>H et RX). Le spectre RMN <sup>1</sup>H du **BTMB** montre l'apparition d'un signal sous forme de singulet à 4.78 ppm attribué aux groupements CH<sub>2</sub> liés aux différents noyaux benzimidazoles. Les protons aromatiques résonnent entre 7.55 et 7.11 ppm.

## II.2 Réactions de complexation :

Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats aux quelles nous avons parvenus lors des différentes réactions de complexation entre les ligands hétérocycliques polyazotés et soufrés, précédemment préparés, et les sels métalliques sous forme de chlorure, tel que le  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  et  $\text{ZnCl}_2$ , et d'acétate tel que le  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Les complexes ont été obtenus par l'action des ligands sur les sels métalliques dans un rapport sel métallique/ligand (1/1) pour tous les ligands sauf pour les complexes obtenus avec le ligand **MIMTBT** qui ont été obtenus avec un rapport de (2/1).

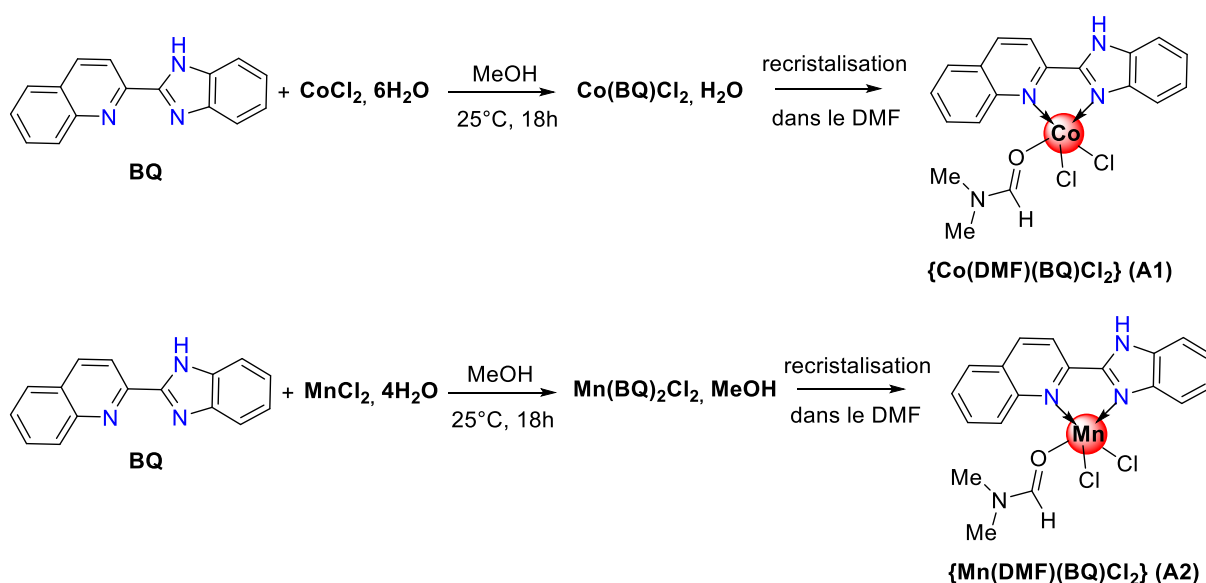
### II.2.1 Préparation des complexes à base de ligand **BQ**

#### II.2.1.a $\{\text{Co}(\text{DMF})(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$ (**A1**) et $\{\text{Mn}(\text{DMF})(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$ (**A2**) :

Les complexes **A1** et **A2** sont préparés selon le schéma 11. A partir de 1 équivalent du ligand **BQ** et 1 équivalent du  $\text{MCl}_2$  dans le MeOH à température ambiante. Après dix-heures d'agitation, Les produits bruts des complexes M(II) ont été filtrés et séchés. Ces derniers sont solubles dans le DMF et le DMSO mais insoluble dans l'eau et d'autres solvants organiques, tels que le méthanol.

L'analyse élémentaire des produits bruts **A1** et **A2** montre qu'ils possèdent les formules suivantes :  $\text{Co}(\text{BQ})\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$  pour le complexe **A1** et  $\text{Mn}(\text{BQ})_2\text{Cl}_2, \text{MeOH}$  pour le complexe **A2**. Les deux complexes ont été recristallisés dans le DMF.

Des monocristaux des complexes **A1** et **A2** d'une qualité exploitable, pour la diffraction des rayons X ont été obtenus après la recristallisation des produits bruts dans le DMF.



### II.2.1.b {Hg(BQ)Cl<sub>2</sub>} (A3), {Zn(BQ)Cl<sub>2</sub>} (A4) et {Pb(BQ)Cl<sub>2</sub>} (A5) :

Les complexes **A3**, **A4** et **A5** ont été préparés selon un mode opératoire similaire à l'obtention des complexes **A1** et **A2** (Schéma 12). 1 équivalent du ligand **BQ** est mis en présence d'un équivalent de (M(II)Cl<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O), dans le méthanol à température ambiante pendant dix-huit heures. Après filtration, les produits bruts des complexes M(II) ont été séchés, ces derniers sont stables dans l'air.

Des monocristaux d'une qualité exploitable pour des études de diffraction des rayons X ont été obtenus après la recristallisation des produits bruts dans le DMF.

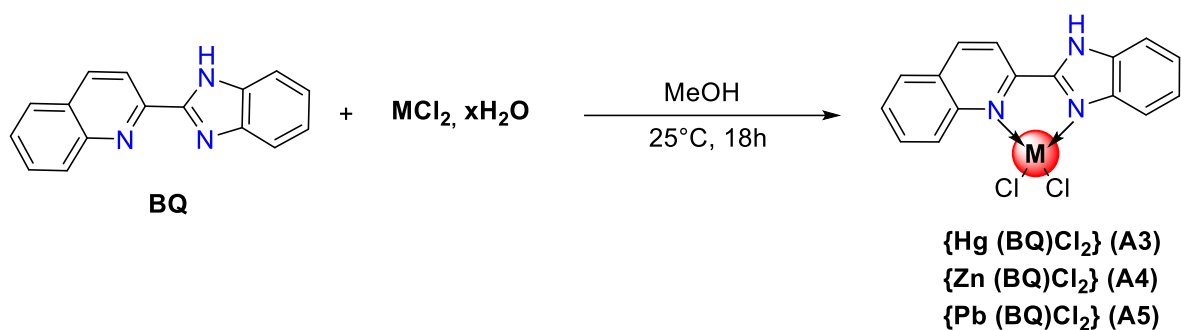


Schéma 12

### II.2.1.c {Cu(BQ)(OOCH<sub>3</sub>)OOCH<sub>3</sub>,CH<sub>3</sub>COOH} (A6) :

1 équivalent du ligand **BQ** est mis en présence d'un équivalent d'acétate de cuivre (Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) dans le méthanol à température ambiante pendant dix-huit heures. Le produit brut précipite. Ce dernier est récupéré par filtration, puis laissé sécher à température ambiante. Le complexe **{Cu(BQ)(OOCH<sub>3</sub>)OOCH<sub>3</sub>,CH<sub>3</sub>COOH} A6** est obtenu après la recristallisation du produit brut dans l'acide acétique (Schéma 13).

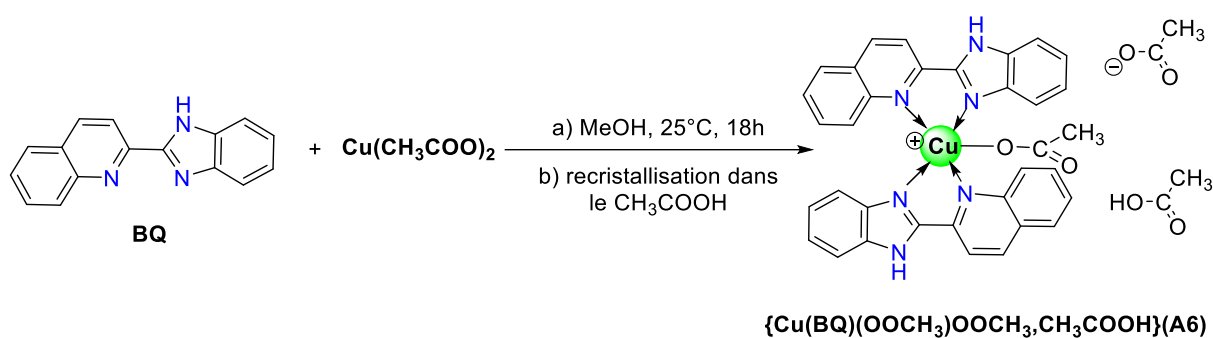


Schéma 13

### II.2.2 Préparation des complexes à base de ligand MIMTMB :

#### II.2.2.a {Zn(MIMTMB)Cl<sub>2</sub>} (B1), {Hg(MIMTMB)Cl<sub>2</sub>} (B2), {Cd(MIMTMB)Cl<sub>2</sub>} (B3) et {Mn(MIMTMB)Cl<sub>2</sub>} (B4) :

Les complexes **B1**, **B2**, **B3** et **B4** sont préparés selon le schéma 14. A partir d'un 1 équivalent du ligand **MIMTMB** et 1 équivalent du MCl<sub>2</sub> dans le MeOH, à température ambiante. Après dix-huit heures d'agitation, Les produits bruts des complexes M(II) précipitent. Ils ont été récupérés par filtration, puis laissé sécher à température ambiante (Schéma 14).

Les cristaux utilisés pour l'étude de la diffraction des rayons X ont été obtenus par une recristallisation dans le DMF.

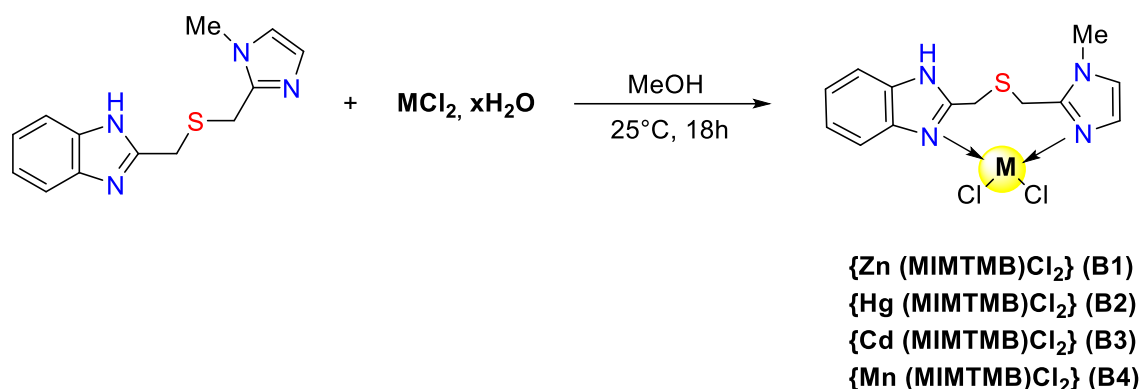


Schéma 14

#### II.2.2.b {Co(DMF)(MIMTMB)Cl<sub>2</sub>} (B5) :

Le complexe {Co(DMF)(MIMTMB)Cl<sub>2</sub>} (**B5**) est obtenu par une réaction entre le chlorure de cobalt CoCl<sub>2</sub> et le ligand **MIMTMB** dans les proportions 1 : 1 à la température ambiante. Après dix-huit heures d'agitation. Le produit brut obtenu est filtré, séché à l'air libre, puis recristallisé dans le DMF (Schéma 15).

Des monocristaux du complexe **B5** utilisés pour l'étude de la diffraction des rayons X ont été obtenus par la recristallisation du produit brut dans une solution du DMF.

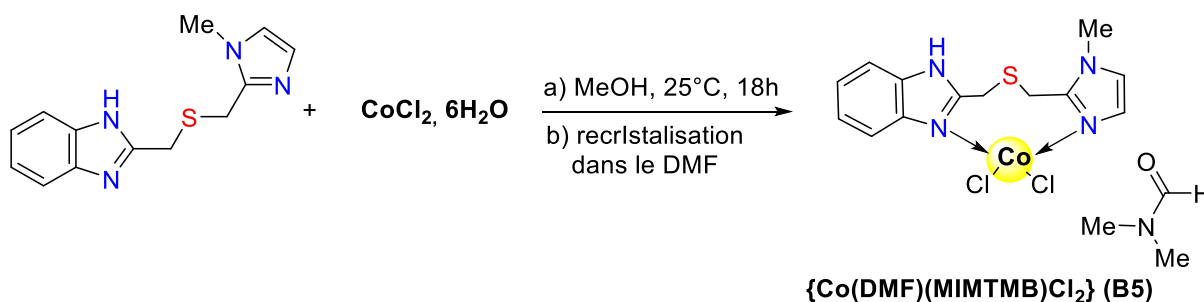


Schéma 15

### II.2.3 Préparation des complexes à base de ligand MIMTBT :

#### II.2.3.a $\{\text{Hg}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$ (C1), $\{\text{Cd}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$ (C2), $\{\text{Mn}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$ (C3), $\{\text{Co}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$ (C4) et $\{\text{Zn}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$ (C5) :

Deux équivalents du ligand **MIMTBT** réagissent avec un équivalent de sel métallique ( $\text{M}(\text{II})\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) dans le méthanol à la température ambiante pendant dix-huit heures (Schéma 16). Les produits bruts ont été isolés par filtration, puis laissés sécher à l'air libre.

Les cristaux utilisés pour l'étude de la diffraction des rayons X ont été obtenus par une recristallisation dans le DMF.

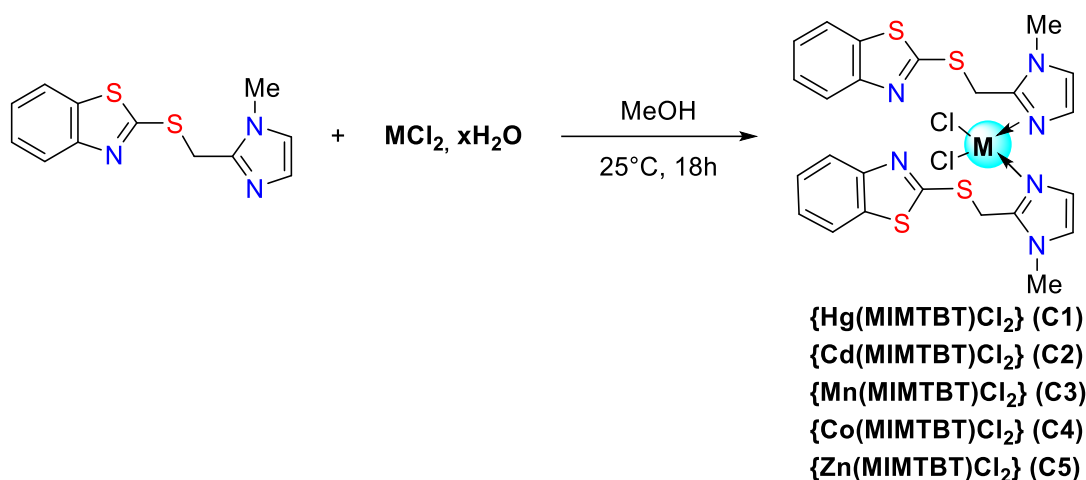


Schéma 16

### II.2.4 Préparation des complexes à base du ligand BBMS :

#### II.2.4.a $\{\text{Zn}(\text{DMF})_2(\text{BBMS})\text{Cl}_2\}$ (D1) :

Le complexe  $\{\text{Zn}(\text{DMF})_2(\text{BBMS})\text{Cl}_2\}$  (**D1**) a été préparé à partir d'un mélange du ligand **BBMS** et de chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) dans le méthanol avec un rapport molaire de 1/1. Le mélange réactionnel a été placé sous agitation à une température ambiante pendant 18 heures de temps, le précipité formé est filtré, séché à l'air libre, puis recristallisé dans le DMF (Schéma 17).

Des cristaux d'une qualité exploitable du complexe **D1** sont obtenus après la recristallisation du produit brut dans le DMF à froid.

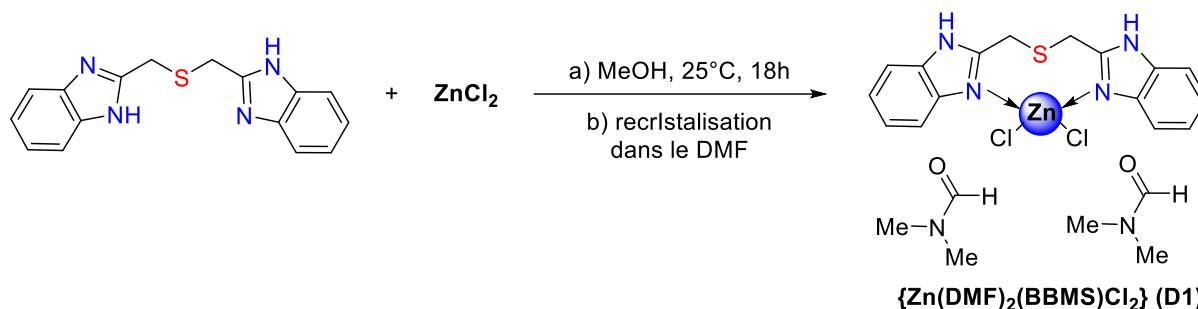


Schéma 17

### II.2.5 Préparation des complexes à base du ligand BTMB :

#### II.2.5.a $\{\text{Zn}(\text{DMF})_3(\text{BTMB})\text{Cl}_2\}$ (E1) et $\{\text{Co}(\text{DMF})_3(\text{BTMB})\text{Cl}_2\}$ (E2) :

1 équivalent du ligand **BTMB** dissous dans le MeOH est ajouté à 1 équivalent du chlorure métallique. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 18h, puis le solide est filtré et séché à l'air libre (Schéma18).

Les complexes **E1** et **E2** ont été obtenus après la recrystallisation du produit brut dans le DMF à froid.

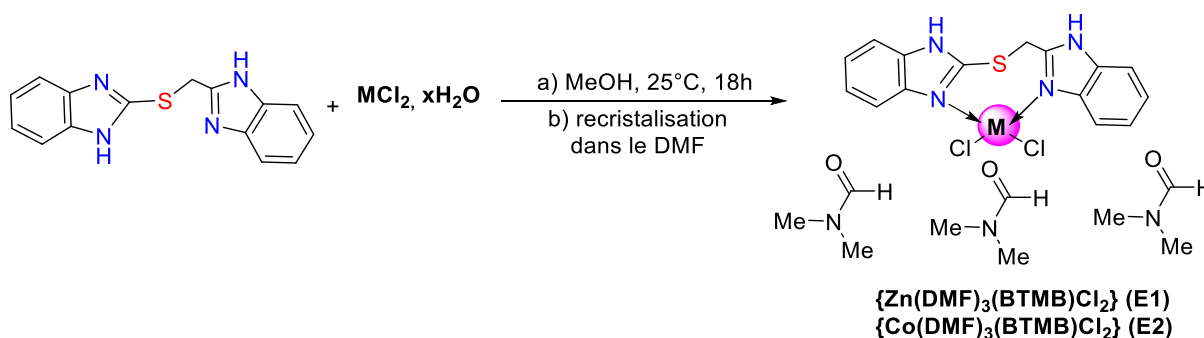


Schéma 18

### II.3 Caractérisation structurale et analyse des interactions:

#### II.3.1 Le ligand 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl) quinoléine (BQ) et ses complexes :

##### II.3.1.1 Etude cristallographique de 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl) quinoléine (BQ):

Des cristaux transparents sous forme de prisme ont été choisis pour l'étude par la diffraction des rayons X. Cette étude a révélé que la formule générale est  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Ce composé cristallise dans le groupe d'espace Cc du système Monoclinique. Les paramètres de maille sont :  $a = 12.9280(4) \text{ \AA}$  ;  $b = 7.9429(3) \text{ \AA}$  ;  $c = 25.8478(9) \text{ \AA}$  ;  $\beta = 103.005(2)^\circ$ .

L'unité asymétrique du composé est représentée dans la figure II.2. Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les résultats d'affinement sont consignés dans le tableau II.1.



**Tableau II.1** : Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement de **BQ**.

	<b>BQ</b>
Formule	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O
Masse molaire	263.29
Forme du cristal, couleur	Plaquette, transparent
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C c
a (Å)	12.9280(4)
b (Å)	7.9429(3)
c (Å)	25.8478(9)
α (°)	90
β (°)	103.005(2)
γ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	2586.12(16)
Z	8
Densité (calculer, g cm <sup>-3</sup> )	1.352
Coefficient d'Absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.088
F(000)	1104
Dimension du cristal (mm)	0.08×0.13×0.15
θ range for data collection (°)	3.23 - 30.54
Reflections collectées	14330
Reflections indépendante	6562
R <sub>int</sub>	0.0352
Reflections avec I ≥ 2σ(I)	3757
Nombre de paramètre	373
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.984
Final R indices [I ≥ 2σ(I)]	0.0591
R indices [all data]	R <sub>1</sub> =0.1145, wR <sub>2</sub> =0.1298
Largest difference peak and hole (Å <sup>-3</sup> )	0.381, -0.165

### II.3.1.1.a Structure cristalline du ligand (**BQ**) :

Le ligand 2-(1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl) quinoléine (**BQ**) cristallise dans le système cristallin monoclinique non-centrosymétrique (groupe spatial Cc). L'unité asymétrique contient deux molécules d'eau co-cristallisé et deux molécules du ligand cristallographiquement indépendantes (molécule A et B) (Figure II.2). Chaque molécule organique est constituée d'une unité de benzimidazole connecté à un fragment quinoléine. Les valeurs des longueurs et des angles des liaisons sont indiqués dans le tableau II.2. Les deux molécules A et B sont presque plane et parallèle, qui forme l'angle dièdre de 0,93(2) °.

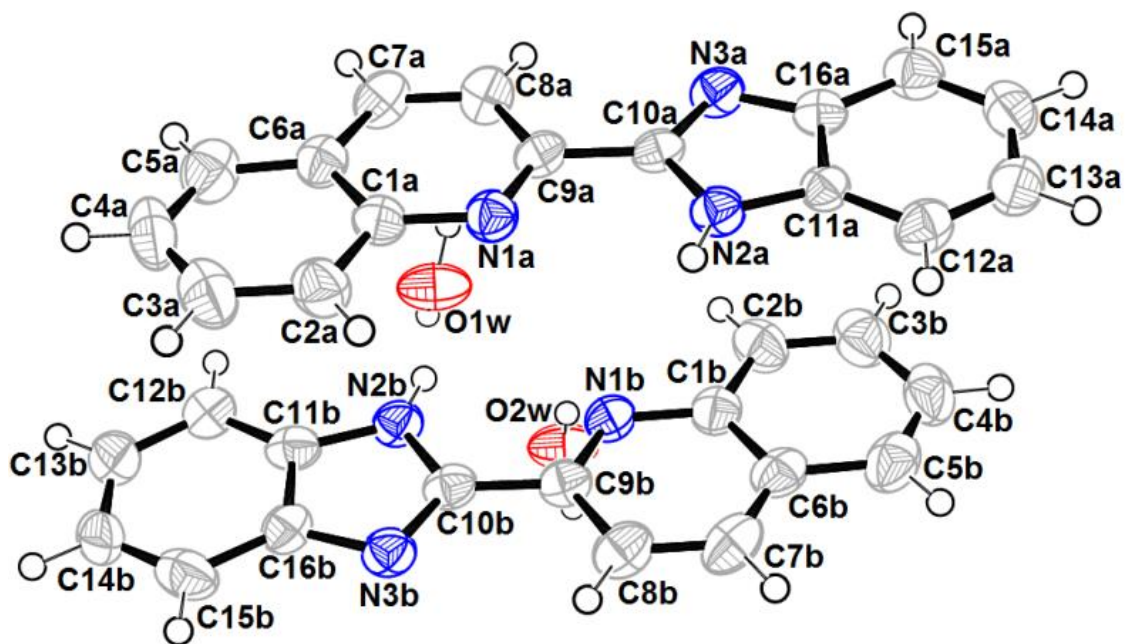

 Figure II.2 : ORTEP de l'unité asymétrique du ligand **BQ**.

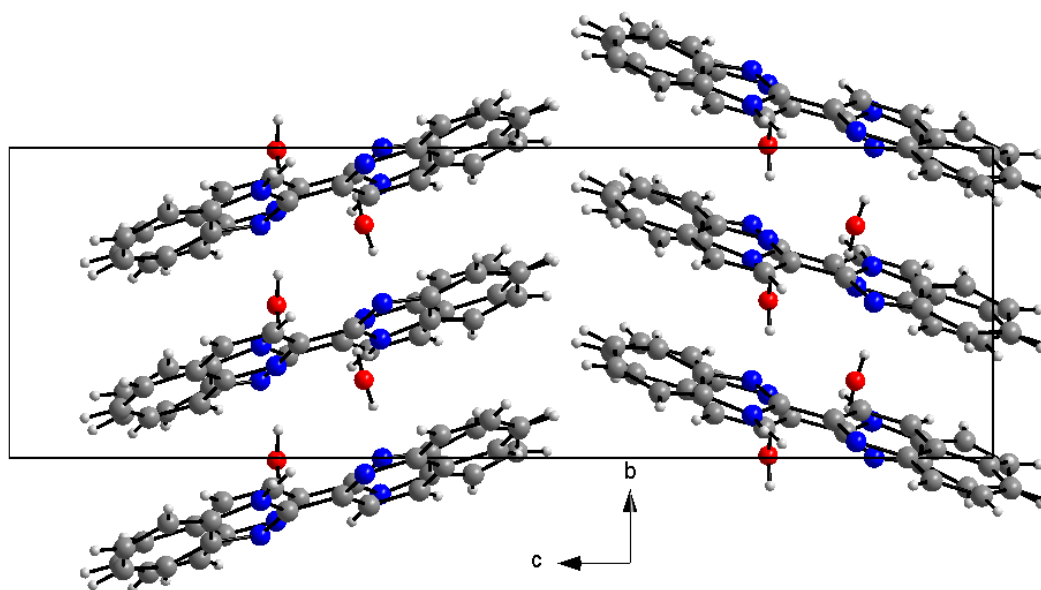
 Tableau II.2 : Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du ligand **BQ**

Distances(Å)	N1A–C1A	1.379(5)	N2A–C10A	1.373(4)
	N1A–C9A	1.308(4)	N2A–C11A	1.371(5)
	N3A–C10A	1.308(4)	N3A–C16A	1.397(5)
	N1B–C1B	1.379(5)	N2B–C11B	1.390(5)
	N1B–C9B	1.317(4)	N3B–C10B	1.317(4)
	N2B–C10B	1.347(5)	N3B–C16B	1.397(5)
Angles (°)	N1A–C9A–C10A	116.8 (3)	N1B–C9B–C10B	116.1(3)
	N2A–C10A–N3A	112.7 (3)	N3B–C10B–N2B	114.0(4)
	N2A–C10A–C9A	120.9 (3)	N2B–C10B–C9B	122.0(3)

### II.3.1.1.b L'empilement et les interactions moléculaires dans le ligand (**BQ**) :

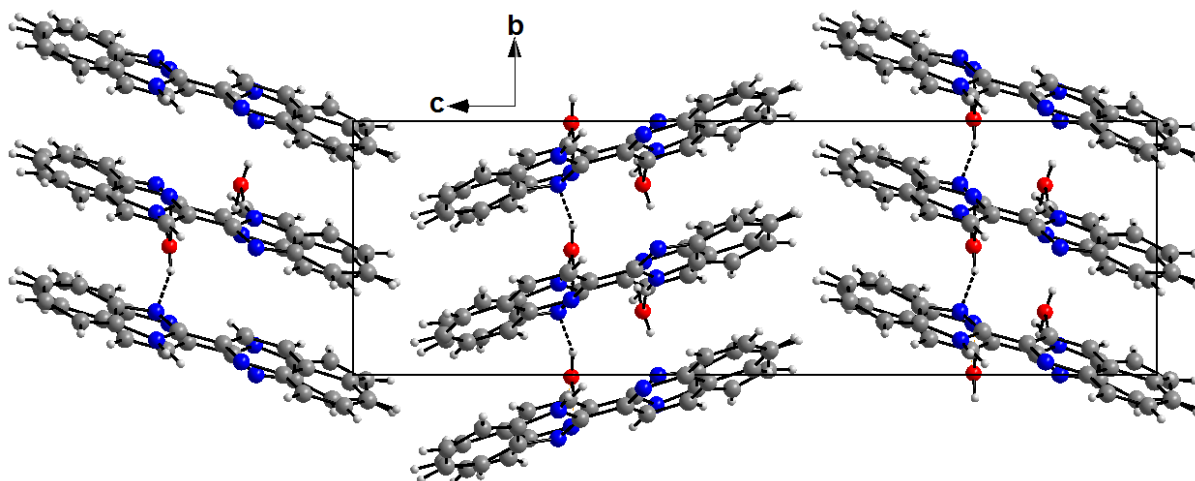
L'édifice cristallin de la structure **BQ** peut être décrit comme une alternance de doubles couches décalées qui se développe le long de l'axe *c* (à  $c=1/4$  et  $c=3/4$ ) parallèle au plan (001).

On peut le décrire aussi comme des couches en zigzag qui se déploient le long de l'axe *b* parallèlement au plan (010) (Figure II.3).



**Figure II.3 :** Projection de l'empilement des molécules du ligand **BQ** sur le plan (bc)

Les couches du réseau cristallin sont reliées ensemble par des liaisons hydrogène impliquant les molécules d'eau pour des interactions de type O-H...N et N-H...O, formant un réseau tridimensionnelle. La liaison hydrogène entre les fractions d'amine et la molécule d'eau forment une chaîne finie de motif  $D_1^1(2)$  [7] qui se déploie le long de l'axe b (Figure II.4). D'autres paramètres de liaisons hydrogènes sont répertoriés dans le tableau II.3.

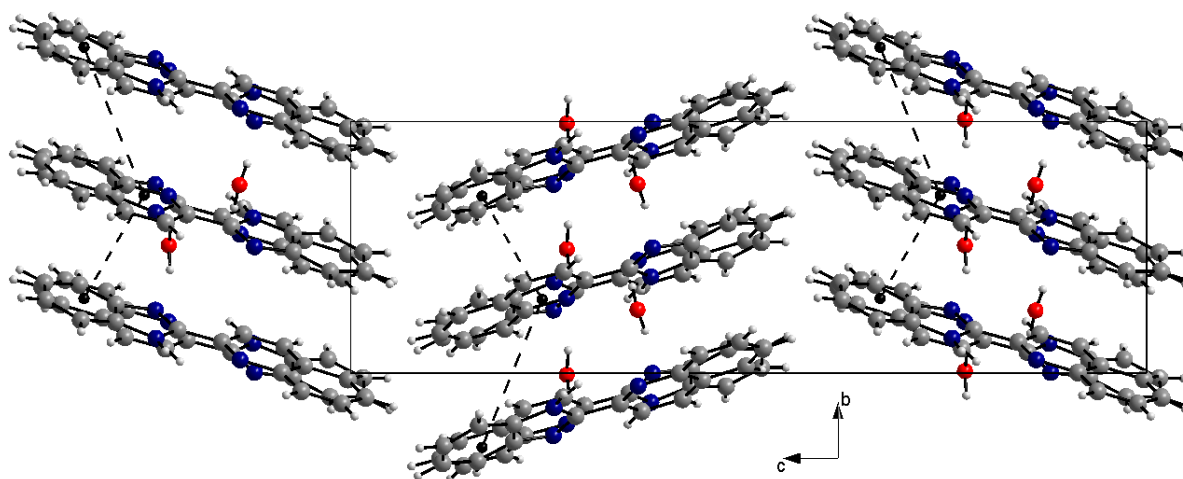


**Figure II.4 :** Projection de la structure de **BQ** vue le long de l'axe **a** montrant des couches en zigzag parallèles au plan (010) qui sont liées avec des liaisons hydrogènes de la molécule d'eau N-H...O et O-H...N.

**Tableau II.3 :** Les distances (Å) et les angles (°) des liaisons hydrogènes du **BQ**.

BQ	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
O1w-H1w...N1a	2.24(4)	3.069(4)	156(3)	1/2+x, 1/2+y, z
O1w-H2w...N3b	2.02(4)	2.808(4)	151(3)	x, y, z
O2w-H3w...O1w	2.50(4)	2.948(4)	110(3)	x, y, z
O2w-H3w...N1b	2.23(4)	3.035(4)	147(3)	x, 1+y, z
O1w-H4w...N3a	1.94(4)	2.811(4)	169(4)	x, y, z
N2a-H21a...O2w	1.9500	2.766(4)	159.00	-1/2+x, -1/2+y, z
N2b-H21b...O1w	1.9500	2.771(4)	159.00	x, y, z

Les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  assurent la jonction entre les couches du réseau cristallin le long de l'axe **b** (Figure II.5). Les plus courtes distances de centroïde à centroïde sont de 3.777(2) Å à 3.878(2) Å.



**Figure II.5 :** Interactions de type  $\pi$ - $\pi$  dans le ligand **BQ**.

### II.3.1.2 Etude cristallographique des complexes $\{Co(DMF)(BQ)Cl_2\}$ (A1) et $\{Mn(DMF)(BQ)Cl_2\}$ (A2):

Nous avons pu obtenir de bons cristaux des deux composés **A1** et **A2** après une recristallisation des produits bruts dans le DMF. Il est à noter qu'au cours de l'étape de recristallisation, la molécule de diméthylformamide coordonne par des atomes d'oxygènes à l'atome métallique. Les deux complexes **A1** et **A2** cristallisent dans le système triclinique, les structures ont été résolues dans le groupe d'espace P-1. Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblés dans le tableau II.4.

**Tableau II.4 :** Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement des complexes **A1** et **A2**.

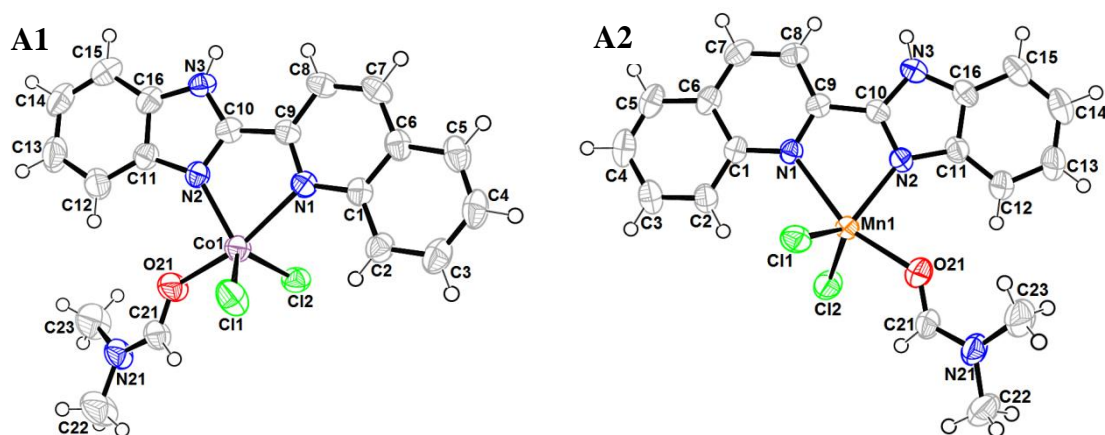
	{Co(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> } (A1)	{Mn(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> } (A2)
Formule	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>4</sub> O	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> Mn N <sub>4</sub> O
Masse molaire	448.2	474.28
Forme du cristal, couleur	Plaquette, blue	Prisme, incolore
Système cristallin	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P -1	P -1
a (Å)	8.5673(12)	8.6355(13)
b (Å)	10.7470(17)	10.8411(16)
c (Å)	12.1600(16)	12.1779(18)
α (°)	103.071(13)	104.473(7)
β (°)	94.461(9)	93.532(7)
γ (°)	112.97(2)	113.324(6)
Volume (Å <sup>3</sup> )	986.8(2)	997.0(3)
Z	2	2
Densité (calculer, g cm <sup>-3</sup> )	1.508	1.480
Coefficient d'Absorption (mm <sup>-1</sup> )	1.157	0.946
F(000)	458	454
Taille du cristal (mm)	0.05×0.10×0.13	0.09×0.14×0.19
θ range for data collection (°)	3.42-31.16	3.40 - 36.23
Reflections collectées	14863	36453
Reflections indépendante	5839	9496
R <sub>int</sub>	0.0530	0.0196
Reflections avec I ≥ 2σ(I)	3334	7273
Nombre de paramètre	246	246
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.052	1.029
Final R indices [I ≥ 2σ(I)]	0.0737	0.0348
R indices [all data]	R <sub>1</sub> = 0.1380, wR <sub>2</sub> = 0.1825,	R <sub>1</sub> =0.0963, wR <sub>2</sub> =0.1068
Largest difference peak and hole (Å <sup>-3</sup> )	1.185, -0.88	0.432, -0.248

### II.3.1.2.a Structure cristalline des complexes {Co(DMF)(BQ)Cl<sub>2</sub>} (A1) et {Mn(DMF)(BQ)Cl<sub>2</sub>} (A2):

Les composés **A1** et **A2** se cristallisent dans le groupe d'espace triclinique P-1. Les distances et les angles des liaisons pour les deux composés sont regroupés dans le tableau II.4.5. Ces complexes sont des complexes métalliques qui disposent une coordination de cinq. Le métal (II) est entouré par deux atomes d'azote donneurs de ligand 2-(1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl) quinoléine (BQ), deux atomes de chlore et une molécule coordonnée de DMF (Figure II.6).

Chaque complexe contient un ligand organique qui contient deux cycles connectés (N1, C1-C9) cycle quinoléine et (N2, N3, C10-C16) cycle benzimidazole. L'environnement métallique présente une coordination bipyramide trigonal. Les longueurs des liaisons autour

du centre métallique sont dans le domaine de (2.042(4)-2.3781(13) Å) pour les liaisons (N-M), (2.2717(15)-2.4249(4) Å) pour (Cl-M) et (2.1662(9)-2.092(4) Å) pour les (O-M). Les angles des liaisons N1—Co1—Cl1, N1—Mn1—Cl1, Cl1—Co1—O21 et Cl1—Mn1—O21 sont 98.46(10) °, 88.53(2) °, 97.32(16) ° et 90.64(3) °, respectivement. Les longueurs des liaisons et les angles sont comparables à celles rapportées précédemment et sont dans le domaine attendu (Tableau II.5) [7].



**Figure II.6 :** Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plots (ORTEP) de la structure moléculaire des complexes {Co(DMF)(BQ)Cl<sub>2</sub>} (A1) et {Mn(DMF)(BQ)Cl<sub>2</sub>} (A2).

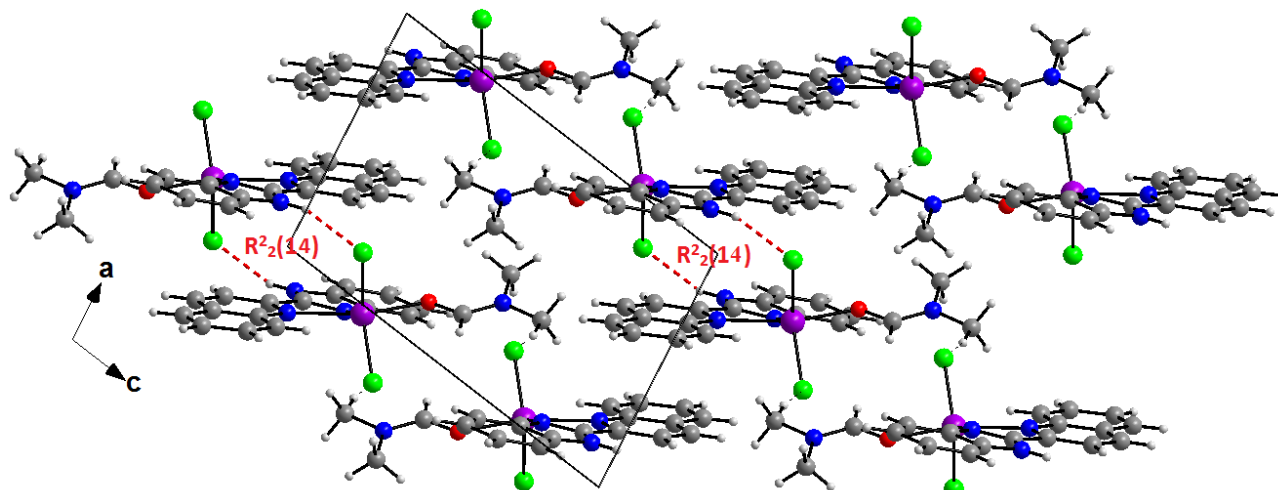
**Tableau II.5 :** Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés des complexes A1 et A2

<b>Distances(Å)</b>	Co1-N1	2.275(4)	Mn1-N1	2.3781(9)
	Co1-N2	2.042(4)	Mn1-N2	2.1772(9)
	Co1-O21	2.092(4)	Mn1-O21	2.1662(9)
	Co1-Cl1	2.2717(15)	Mn1-Cl1	2.4249(4)
	Co1-Cl2	2.3389(15)	Mn1-Cl2	2.3421(4)
<b>Angles (°)</b>	N2-Co1-N1	75.94(14)	N2-Mn1-N1	73.04(3)
	N2-Co1-Cl1	117.09(12)	N2-Mn1-Cl1	123.15(3)
	N2-Co1-Cl2	123.51(12)	N2-Mn1-Cl2	117.02(3)
	O21-Co1-Cl1	97.32(12)	O21-Mn1-Cl1	90.64(3)
	O21-Co1-Cl2	90.24(13)	O21-Mn1-Cl2	97.98(3)

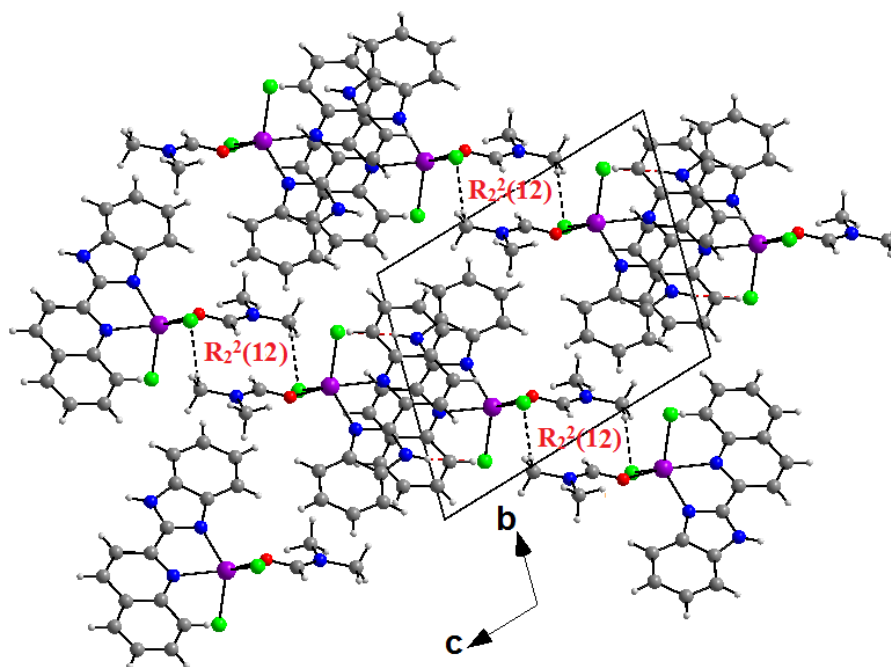
### II.3.1.2.b L'empilement et les interactions moléculaires dans les complexes A1 et A2 :

L'empilement cristallin peut être décrit comme des couches alternées parallèle au plan (1-10) (Figure II.7 et II.8). Dans ces couches, l'arrangement de chaque molécule induit des fortes interactions intermoléculaires  $\pi$ - $\pi$  staking (Figure II.9). La plus courte distance

centroïde-centroïde est 3,458(3) et 3,465(1) Å pour les deux complexes Co et Mn respectivement. Ces complexes présente également des liaisons hydrogène N-H...Cl et C-H...Cl qui forment des chaînes et des cycles de motifs  $R_2^2(14)$  et  $R_2^2(12)$ , respectivement, (Tableau II.6, figure II.8). Des fortes interactions intramoléculaires de C-H...O sont trouvés dans l'empilement cristallin.



**Figure II.7 :** Projection du réseau cristallin du complexe A1 montrant les couches parallèle au plan (1-10) et les interactions N-H...Cl en rouge ( $R_2^2(14)$ ).

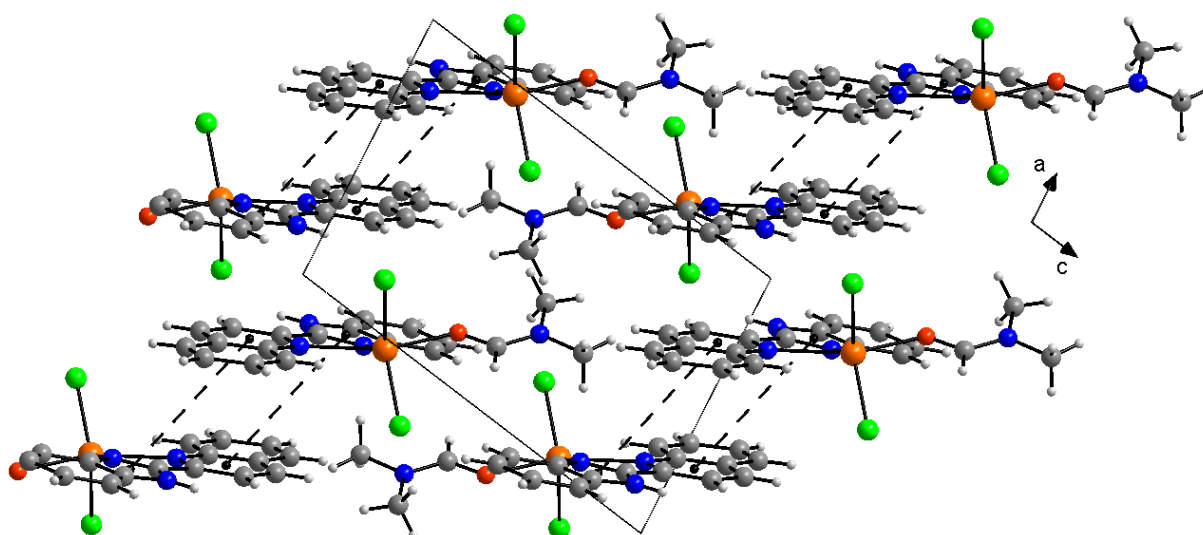


**Figure II.8 :** Projection du réseau cristallin du complexe A1 vue via l'axe a montrant les interactions C-H...Cl en noir ( $R_2^2(12)$ ).

**Tableau II.6 :** Les distances (Å) et les angles (°) des liaisons hydrogènes du **A1** et **A2**.

{Co(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> }(A1)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
N3-H3n...Cl2	2.3300	3.160(5)	161.00	2-x, 1-y,-z
C12-H12...O21	2.5400	3.160(5)	123.00	x,y,z
C22-H22a...Cl1	2.7200	3.643(9)	161.00	2-x, 2-y, 1-z

{Mn(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> }(A2)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
N3-H3n...Cl1	2.3200	3.149(1)	160.00	1-x, 1-y,-z
C12-H12...O21	2.5700	3.189(2)	124.00	x,y,z
C22-H22a...Cl2	2.7200	3.633(2)	160.00	1-x, 2-y, 1-z
C23-H23c...O21	2.4400	2.772(3)	100.00	x,y,z



**Figure II.9 :** Interactions de type  $\pi$ - $\pi$  dans le complexe **A2**.

### II.3.1.3 Etude théorique des complexes A1 et A2 :

Pour mieux comprendre les structures des complexes de coordination, une étude théorique a été menée sur les complexes **A1** et **A2**. Toutes les calculs théoriques ont été réalisées à l'aide du logiciel Gaussian 09 [8] et le programme de visualisation moléculaire Gauss-View [9]. Les méthodes de calcul de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la combinaison de Becke exchange functional [10] et la corrélation non locale vp86 functional [11], combinés avec l'ensemble de base 6-31G (p, d) ont été utilisés pour déterminer les paramètres chimiques quantiques pour les composés étudiés, tels que paramètres géométriques,  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ ,  $\Delta E$  (gap d'énergie) et le moment dipolaire ( $\mu$ ).



Les paramètres des structures optimisées (les longueurs de liaisons et les angles) pour les complexes étudiés ont été calculés en utilisant la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) / bvp86 / 6-31G (p, d). Les paramètres structurales tels que les longueurs et les angles de liaison des structures cristallines des complexes **A1** et **A2** sont comparés à ceux de optimisées géométriquement. Le tableau II.7 résume certains paramètres géométriques sélectionnés des composés étudiés.

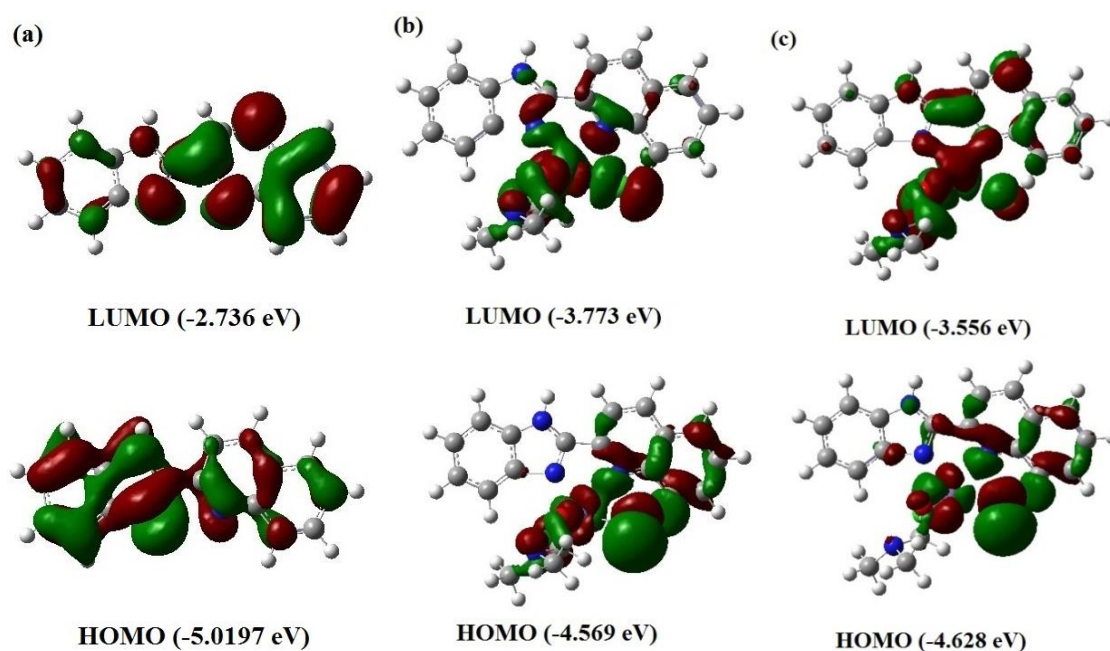
En général, les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs expérimental, sauf certaines longueurs de liaison, telles que les liaisons C9–C10 et N2-M (M = Co, Mn). Par exemple, les écarts entre les distances calculées et expérimentales des liaisons N2-M sont 0,01 Å pour **BQ** (A), 0,022 Å pour **BQ** (B), 0,020 Å pour le complexe **A1** et 0,018 Å pour le complexe **A2**, respectivement. Cependant, pour les angles de liaison, on peut voir que les variations sont de plus en plus longues entre les valeurs expérimentales et optimisées en raison des interactions intermoléculaires de la quinoléine avec le métal. En outre, nous notons que les résultats expérimentaux appartiennent à l'état solide et les calculs théoriques appartiennent à la phase gazeuse.

L'optimisation de la géométrie moléculaire des composés **A1** et **A2** en phase gazeuse, a été calculée afin d'étudier la stabilité de l'énergie totale et l'écart énergétique entre les orbitales moléculaires frontières ( $\Delta E_{H-L} = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ ), en utilisant La méthode de calcul de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) au niveau bvp86 / 6-31G (d, p). L'écart énergétique des orbitales frontières permet de caractériser la réactivité chimique et la stabilité cinétique des molécules. Une molécule avec un petit écart énergétique est plus polarisable et elle est généralement associée à une réactivité chimique élevée, et une faible stabilité cinétique [12]. L'HOMO représente la capacité de donner un électron et le LUMO représente la capacité d'accepter un électron. Le tableau II.8 montre l'énergie totale,  $E_{LUMO}$ ,  $E_{HOMO}$  et l'écart énergétique  $\Delta E_{H-L}$  des deux complexes **A1**, **A2** et du ligand **BQ**. Les calculs indiquent que le complexe **A1** a une valeur inférieure d'énergie totale et d'écart énergétique ( $\Delta E_{H-L}$ ) que le complexe **A2**. Par conséquent, le complexe A1 est plus réactif que le complexe **A2**. Les représentations 3D des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO pour les composés concernés sont illustrées sur la figure II.10.

Comme on peut le voir sur la figure II.10, le HOMO pour les complexes **A1** et **A2** est principalement situés sur les atomes du chlore (Cl), l'azote (N1, N21), l'oxygène (O21) et le cobalt (Co), avec des contributions sur le cycle quinoléine **BQ** (B). Le LUMO est principalement centré sur les atomes du chlore (Cl), azote (N1, N21, N2, N3), oxygène (O21) et le cobalt (Co), avec une légère contribution du cycle quinoléine **BQ** (B).

Dans le cas du ligand **BQ**, le HOMO est presque délocalisé sur tout le système  $\pi$ -conjugué, tandis que le LUMO est également délocalisé sur la molécule entière. L'écart énergétique entre le LUMO et le HOMO pour le complexe **A1** égal à 0,796 eV, ce qui est inférieur à celui du complexe **A2** (1,072 eV) et du ligand **BQ** (2,283 eV), reflétant le transfert de charge intermoléculaire et la délocalisation de la densité électronique dans la molécule [13]. Par conséquent, il est clair que le complexe **A1** est plus réactif et plus polaire que le complexe **A2** et le ligand **BQ**.

En conclusion, les valeurs des longueurs et des angles de liaison théoriques et expérimentales sont en bon accord entre eux. Les orbitales moléculaires frontières théoriquement calculé (HOMO-LUMO) des deux complexes suggèrent un transfert de charge intermoléculaire et une délocalisation de la densité électronique au sein de la molécule. La précision des résultats prédit également que les études de DFT réalisées au niveau  $\text{bvp86} / 6\text{-31G}(\text{p}, \text{d})$  est une méthode chimique quantique appropriée pour la reproduction efficace des structures expérimentales.



**Figure II.10 :** Les orbitales moléculaires frontières du ligand **BQ** (a), les complexes  $\{\text{Co}(\text{DMF})(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$  (b) et  $\{\text{Mn}(\text{DMF})(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$  (c).

**Tableau II.7 :** Les longueurs de liaison (Å) et les angles (°) sélectionnées pour le ligand **BQ**, les complexes **A1** et **A2** avec les écarts types estimés, les paramètres de structure théoriques obtenus par bvp86 / 6-31G (d, p) sont indiqués entre parenthèses.

Longueurs de liaison / angles	BQ(A)	BQ(B)	{Co(L)DMFCl <sub>2</sub> } (A1)	{Mn(L)DMFCl <sub>2</sub> } (A2)
<b>C10-N2</b>	1.373(4)	1.347(5) (1.336)	1.323(6) (1.336)	1.3249(13) (1.327)
<b>C10-N3</b>	1.308(4)	1.317(4) (1.309)	1.354(6) (1.346)	1.3488(13) (1.3469)
<b>C16-N3</b>	1.370(5)	1.397(5) (1.390)	1.375(6) (1.390)	1.3808(15) (1.3909)
<b>C9-C10</b>	1.477(5)	1.465(5) (1.487)	1.467(6) (1.487)	1.4685(14) (1.487)
<b>N1-M</b>	-	-	2.275(4) (2.275)	2.3781(9) (2.388)
<b>N2-M</b>	-	-	2.042(4) (2.009)	2.1772(9) (2.024)
<b>M1-021</b>	-	-	2.092(4) (2.092)	2.1662(9) (2.166)
<b>M-C11</b>	-	-	2.2717(15) (2.271)	2.4249(4) (2.424)
<b>M-C12</b>	-	-	2.3389(15) (2.338)	2.3421(4) (2.342)
<b>N1-C9-C10</b>	116.8(3)	116.1(3) (124.2)	112.8(4) (113.3)	113.99(9) (113.36)
<b>N2-C10-N3</b>	112.7(3)	114.0(4) (110.3)	113.1(4) (110.34)	112.48(9) (110.65)
<b>N1-M1-N2</b>	-	-	75.94(14) (75.94)	73.04(3) (73.70)
<b>N2-M1-C11</b>	-	-	117.09(12) (119.36)	117.02(3) (119.42)
<b>C11-M1-C12</b>	-	-	118.82(6) (118.81)	119.364(17) (119.364)

**Tableau II.8:** Les paramètres chimiques quantiques calculés du **BQ** et des complexes **A1** et **A2** calculés au niveau de la DFT en utilisant le bvp86 / 6-31G (d, p).

Paramètres	BQ	{Co(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> } (A1)	{Mn(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> } (A2)
<b>Energie totale (Hartrees)</b>	-780.57620552	-3332.4023263	-3100.6407187
<b><i>E</i><sub>HOMO</sub> (eV)</b>	-5.0197	-4.569	-4.628
<b><i>E</i><sub>LUMO</sub> (eV)</b>	-2.736	-3.773	-3.556
<b><math>\Delta E_{H-L}</math> (eV)</b>	2.283	0.796	1.072
<b><math>\mu</math> (debye)</b>	4.5409	8.6330	8.3973

**II.3.1.4 Etude cristallographique des complexes {Hg(BQ)Cl<sub>2</sub>} (A3), {Zn(BQ)Cl<sub>2</sub>} (A4) et {Pb(BQ)Cl<sub>2</sub>} (A5) :**

Nous avons procédé à la recristallisation des produits bruts dans le DMF pour les complexes **A3**, **A4** et **A5**. Plusieurs essais de recristallisation ont été effectués, en vue d'obtention des monocristaux pour une analyse structurale par diffractions des rayons X. Des bons cristaux de forme et de couleur différente ont été obtenus. Les conditions d'enregistrement et d'affinement sont rassemblées dans le tableau II.9.

**Tableau II.9 :** Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement des complexes **A3**, **A4** et **A5**.

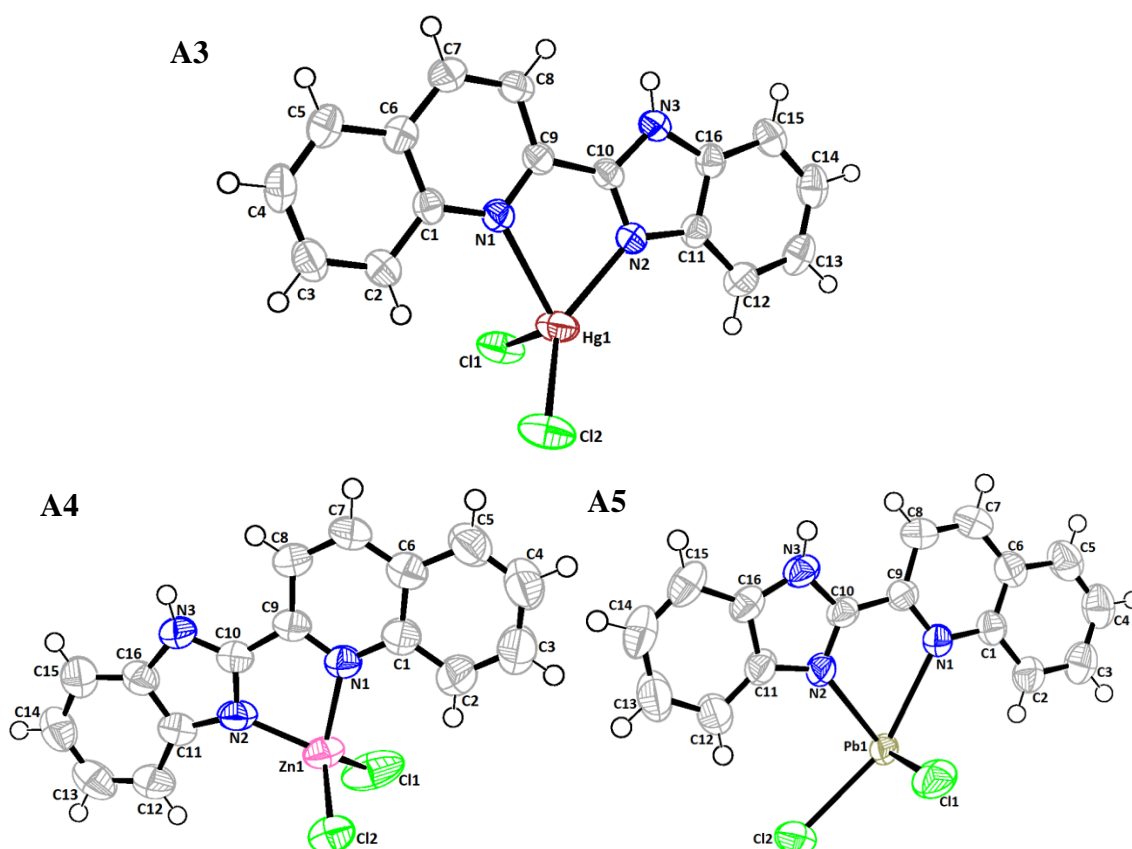
	{Hg(BQ)Cl <sub>2</sub> } (A3)	{Zn(BQ)Cl <sub>2</sub> } (A4)	{Pb(BQ)Cl <sub>2</sub> } (A5)
Formule	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> HgN <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> ZnN <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> PbN <sub>3</sub>
Masse molaire	516.77	381.55	523.38
Forme du cristal, couleur	Cube, jaune	Éguille, jaune	Cube, incolore
Système cristallin	Triclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P -1	P -1	P -1
a (Å)	7.5564(1)	7.2372(2)	8.1709(1)
b (Å)	9.9850(1)	9.3947(3)	10.1495(2)
c (Å)	10.6682(2)	11.5114(3)	11.1759(2)
α (°)	100.228(1)	85.1100(10)	66.383(1)
β (°)	99.775(2)	86.183(2)	77.533(2)
γ (°)	91.733(1)	89.4560(10)	74.579(1)
Volume (Å <sup>3</sup> )	779.12(2)	778.09(4)	812.33(2)
Z	2	2	2
Densité (calculer, g cm <sup>-3</sup> )	2.203	1.629	2.14
Coefficient d'Absorption (mm <sup>-1</sup> )	10.218	1.919	10.711
F(000)	484	384	488
Taille du cristal (mm)	0.13×0.12×0.12	0.16×0.08×0.05	0.12×0.12×0.11
θ range for data collection (°)	3.60-29.42	2.82- 27.24	3.09- 32.21
Reflections collectées	15010	9336	19937
Reflections indépendante	4302	3482	5611
R <sub>int</sub>	0.019	0.0242	0.0213
Reflections avec I ≥ 2σ(I)	3678	3334	5086
Nombre de paramètre	199	199	199
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.03	1.042	1.051
Final R indices [I ≥ 2σ(I)]	0.0228	0.0333	0.0212
R indices [all data]	R <sub>I</sub> = 0.0319, wR <sub>2</sub> = 0.0407	R <sub>I</sub> =0.0452, wR <sub>2</sub> =0.0902	R <sub>I</sub> =0.0257, wR <sub>2</sub> =0.0462
Largest difference peak and hole (Å <sup>-3</sup> )	0.747, -0.775	0.336, -0.369	1.941, -0.634

### II.3.1.4.a Structure cristalline des complexes $\{\text{Hg}(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$ (A3), $\{\text{Zn}(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$ (A4) et $\{\text{Pb}(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$ (A5) :

Les composés **A3**, **A4** et **A5** se cristallisent dans le groupe d'espace triclinique P-1. Les distances et les angles des liaisons pour les trois composés sont regroupés dans le tableau II.4.10. Les deux complexes **A3** et **A4** disposent d'une coordination de quatre. Le métal (II) est entouré par deux atomes d'azote donneurs de ligand 2-(1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl)quinoléine (**BQ**) et deux atomes de chlore. Leurs sphères de coordination présentent une géométrie tétraédrique. Par contre, le complexe **A5** qui se présente sous forme d'un polymère exhibe une coordination de six, dont le centre métallique est entouré par deux atomes d'azote donneurs de ligand **BQ**, deux atomes de chlore qui appartiennent à l'unité asymétrique et deux autres générés par symétrie (un centre d'inversion), résultant la formation d'une géométrie octaédrique et formant un polymère unidimensionnel (Figure II.11).

Les angles des liaisons autour du centre métallique pour les deux complexes **A3** et **A4** N1—Hg1—Cl1 et N1—Zn1—Cl1 sont de l'ordre de 102.09(5) ° et 112.88(6) °, respectivement.

L'angle de liaison N1—Pb1—Cl1 se diffère pour le complexe **A5**, avec une valeur de 85.83(5) ° relativement à la structure polymérique (Tableau II.10).



**Figure II.11** : ORTEP de la structure moléculaire des complexes  $\{\text{Hg}(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$  (A3),  $\{\text{Zn}(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$  (A4) et  $\{\text{Pb}(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$  (A5).

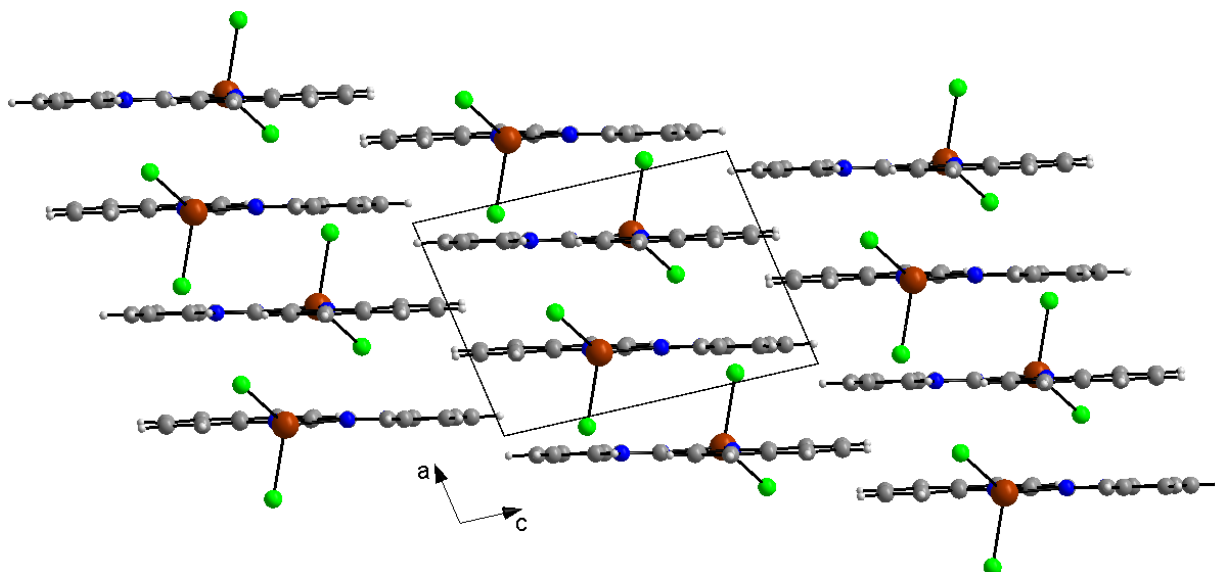
**Tableau II.10** : Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés des complexes **A3**, **A4** et **A5** :

<b>Distances(Å)</b>	Hg1-N1	2.452(2)	Hg1-Cl1	2.4920(8)
	Hg1-N2	2.224(2)	Hg1-Cl2	2.3440(8)
	Zn1-N1	2.1066(18)	Zn1-Cl1	2.2047(8)
	Zn1-N2	2.034(2)	Zn1-Cl2	2.2111(6)
	Pb1-N1	2.708(2)	Pb1-Cl1	2.7920(8)
	Pb1-N2	2.486(2)	Pb1-Cl2	2.9868(8)
<b>Angles (°)</b>	N2-Hg1-Cl2	138.15(6)	Cl2-Hg1-N1	117.05(6)
	N2-Hg1-N1	72.24(7)	N2-Hg1-Cl1	107.32(6)
	Cl2-Hg1-Cl1	109.77(3)	N1-Hg1-Cl1	102.09(5)
	N2-Zn1-N1	80.69(7)	N2-Zn1-Cl2	113.13(6)
	N2-Zn1-Cl1	120.00(6)	N1-Zn1-Cl2	115.46(5)
	N1-Zn1-Cl1	112.88(6)	Cl1-Zn1-Cl2	111.55(3)
	N2-Pb1-N1	64.75(7)	N2-Pb1-Cl1	85.89(5)
	N2-Pb1-Cl2	94.16(5)	N1-Pb1-Cl1	85.83(5)
	N1-Pb1-Cl2	158.91(5)	Cl2-Pb1-Cl1	93.19(2)

#### II.3.1.4.b L'empilement et les interactions moléculaires dans les complexes **A3** et **A4**:

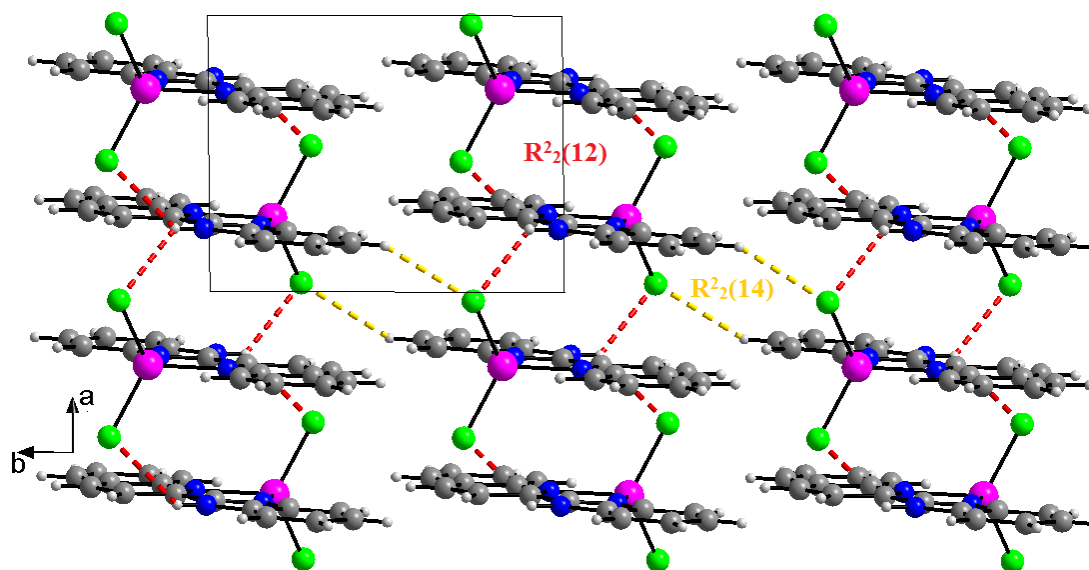
Les deux complexes **A3** et **A4** sont isostructuraux. Leurs empilement cristallin peut être décrit comme une alternance des couches décalées parallèles au plan (b, c) (à  $a=1/4$  et  $a=3/4$ ). (Figure II.12). La jonction entre les couches est assurée par des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  (Figure II.14). La plus courte distance centroïde-centroïde est de 3.500(12) et 3.598(14) Å pour les deux complexes Hg et Zn respectivement.

La cohésion du cristal est assurée par la présence de deux liaisons hydrogène intermoléculaire du type N-H...Cl et C-H...Cl (Figure II.13). La combinaison de ces liaisons, donne naissance à des cycles  $R_2^2(12)$  et  $R_2^2(14)$ , assurant ainsi la jonction entre les couches du réseau cristallin.



**Figure II.12** : L'empilement moléculaire dans le réseau cristallin du complexe **A3**.

Les distances entre donneur D et accepteur A (D-A), l'atome d'hydrogène et l'accepteur A (H...A) ainsi que les angles D-H...A pour les deux complexes sont rassemblés dans le tableau II.11.



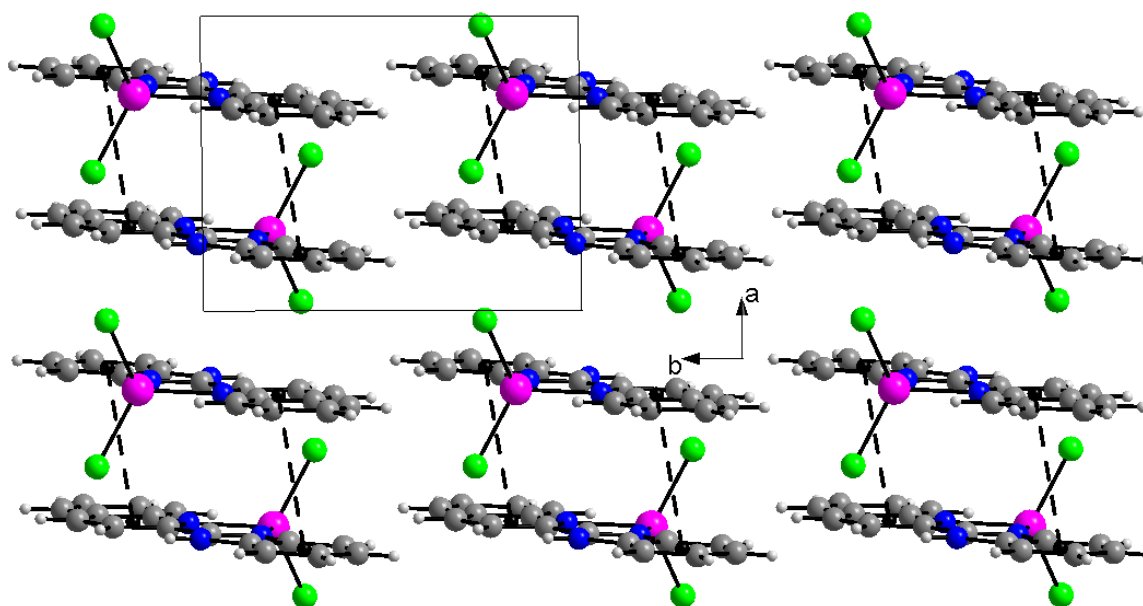
**Figure II.13** : Liaison hydrogène intermoléculaire C-H...Cl (en jaune) et N-H...Cl (en rouge) du complexe **A4**.

**Tableau II.11** : Les distances (Å) et les angles (°) des liaisons hydrogènes des complexes **A3** et **A4**.

{Hg(BQ)Cl <sub>2</sub> } (A3)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
N3-H3A...Cl2	2.3400	3.149(2)	156.00	-x, 1-y, 1-z

{Zn(BQ)Cl <sub>2</sub> } (A4)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
N3-H3A...Cl1	2.5400	3.2(11)	138.00	1-x,-y, 1-z
N3-H3A...Cl2	2.5300	3.2(11)	133.00	-x,-y, 1-z
C13-H13...Cl2	2.7700	3.5(12)	136.00	-x,-1-y, 1-z



**Figure II.14** : Interactions de type  $\pi$ - $\pi$  dans le complexe **A4**.

### II.3.1.4.c L'empilement et les interactions moléculaires dans le complexe **A5** :

Le complexe **A5** a fait l'exception avec une structure polymère. Dans cette structure cristalline les molécules s'empilent sous forme de couches parallèles au plan (101) (Figure II.15). La cohésion du cristal est assurée par la présence de deux types de liaisons hydrogène intermoléculaires du type N-H...Cl et C-H...Cl qui forment des chaînes et des cycles de motif  $C_1^1(6)$  et  $C_1^1(8)$ , respectivement. Ainsi qu'une liaison intramoléculaire de type C-H...Cl, de motif  $S_1^1(6)$  (Figure II.16), et également par l'interaction  $\pi$ - $\pi$  (3.5495(19) Å, 3.6150(18) Å) et C-H... $\pi$  (Figure II.17). Les caractéristiques des liaisons hydrogènes et les interactions de type C-H... $\pi$  sont données dans le tableau II.12 et le tableau II.13, respectivement.



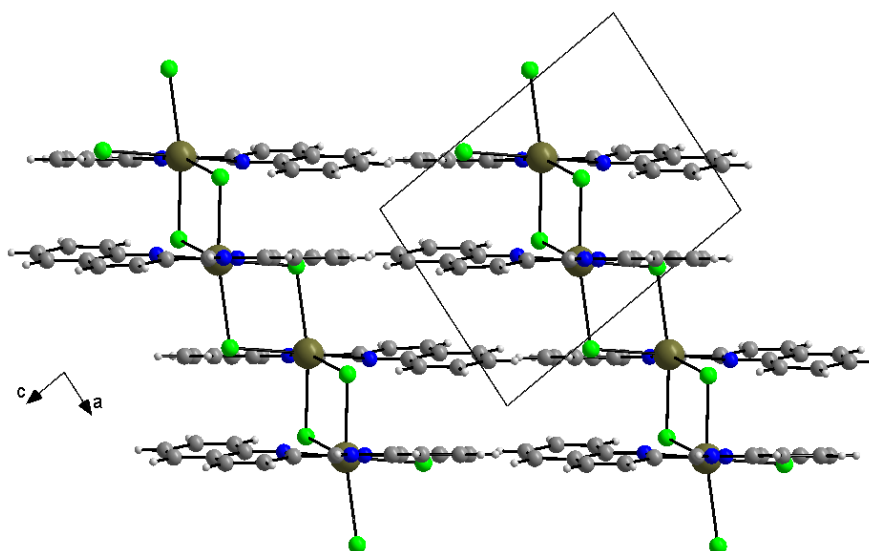


Figure II.15 : Projection de la structure sur le plan (a, c) du complexe A5.

Tableau II.12 : Les distances (Å) et les angles (°) des liaisons hydrogènes du complexe A5.

{Pb(BQ)Cl <sub>2</sub> }(A5)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
N3-H3A...Cl1	2.3500	3.191(2)	165.00	1-x, 1-y, 1-z
C2-H2...Cl1	2.8200	3.739(3)	169.00	1-x, -y, 1-z
C4-H4...Cl2	2.8100	3.561(3)	138.00	-1+x, y, 1+z
C12-H12...Cl2	2.7700	3.613(3)	151.00	x, y, z

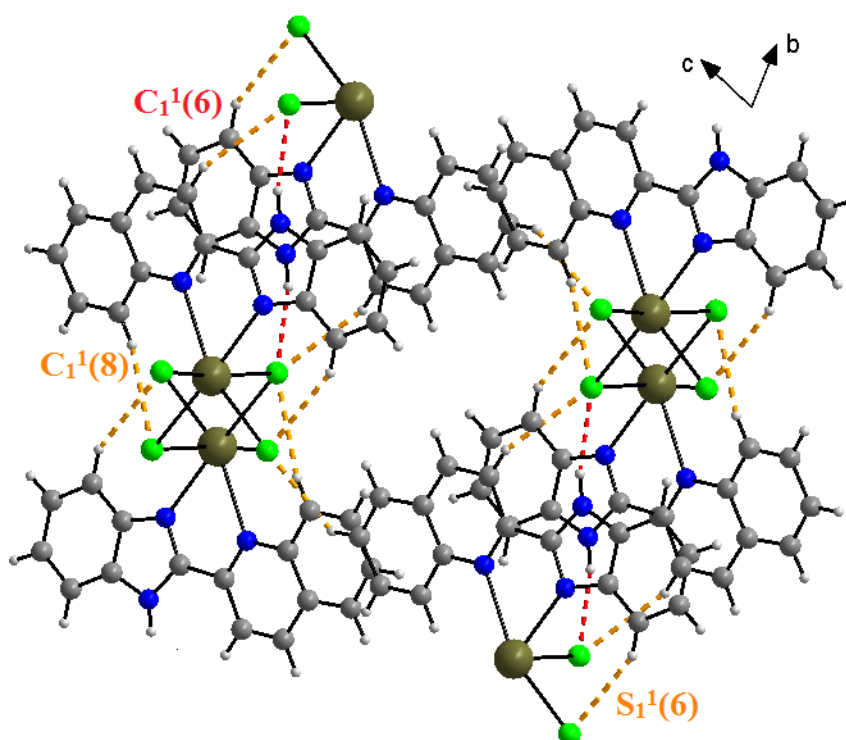
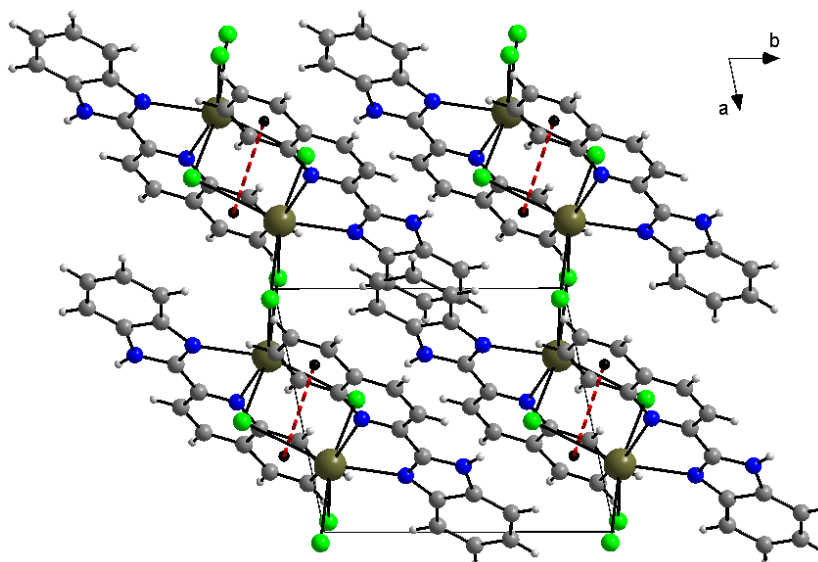


Figure II.16 : Projection sur le plan (b, c) de l'empilement tridimensionnel du complexe A5 montrant les interactions N-H ...Cl en rouge et C-H...Cl en jaune.

**Tableau II.13** : Interactions de type C-H...  $\pi$  dans le complexe **A5**.

C-H...Cg	d(C-H)	d(H...Cg)	d(C-Cg)	C-H-Cg	Symétrie
C(2)-H(2)...Cg(1)	0.93	2.80	3.636(3)	151	1-X,-Y, 1-Z
Cg(1) : (Pb(1)-Cl(1)-Pb(1)a-Cl(1)a)					

**Figure II.17** : Interactions de type  $\pi$ - $\pi$  dans le complexe **A5**.

#### II.3.1.4.d Les angles dièdres du ligand BQ et les complexes A1, A2, A3, A4 et A5 :

Le ligand **BQ** est constitué de deux molécules qui sont quasiment parallèles entre elles, chaque molécule indépendante s'inscrit dans un plan principal dont chacune est quasiment plane, avec une faible déviation entre les deux plans constitué par les fragments quinoléine et benzimidazole formant un angle dièdre de  $3.45(9)^\circ$ , qui est approximativement proche de celle des complexes  $\text{Hg}(\text{BQ})\text{Cl}_2$  et  $\text{Zn}(\text{BQ})\text{Cl}_2$ .

En revanche, Cette déviation est plus importante et s'approche de  $6^\circ$  pour les deux complexes  $\text{Co}(\text{DMF})(\text{BQ})\text{Cl}_2$  et  $\text{Mn}(\text{DMF})(\text{BQ})\text{Cl}_2$ . Cela est dû probablement à la présence de la molécule du DMF.

Pour la structure du  $\text{Pb}(\text{BQ})\text{Cl}_2$ , qui se présente sous forme d'un polymère. La déviation entre les deux plans constitué par les fragments quinoléine et benzimidazole forme un angle de  $9.95(7)^\circ$ . Les valeurs d'angles dièdres entre les différents cycles constitutionnels de ligands et des complexes sont résumées dans le tableau II.14.

**Tableau II.14** : Les valeurs des angles dièdres dans le ligand **BQ** et les complexes **A1**, **A2**, **A3**, **A4** et **A5**.

<b>BQ</b>		Co(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub>		Mn(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub>		Hg(BQ)Cl <sub>2</sub>		Zn(BQ)Cl <sub>2</sub>		Pb(BQ)Cl <sub>2</sub>	
Plan	Angle (°)	Plan	Angle (°)	Plan	Angle (°)	Plan	Angle (°)	Plan	Angle (°)	Plan	Angle (°)
1-2	3.45 (9)	1-2	5.72(14)	1-2	5.82(4)	1-2	2.95(7)	1-2	2.79(6)	1-2	9.95(7)

cycle 1: {N(1), C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9)}

cycle 2: {C(10), N(2), C(11), C(12), C(13), C(14), C(15), C(16), N(3)}.

### *II.3.1.5 Etude théorique des complexes A3, A4 et A5 :*

L'optimisation géométrique des composés **A3**, **A4** et **A5** a été effectuée par la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). En utilisant la méthode de densité fonctionnelle hybride B3LYP (la fonction d'échange non local à trois paramètres de Becke) [14], et la corrélation fonctionnelle de Lee et coll [15], combinée avec l'ensemble de bases LANL2DZ (Laboratoire national Los Alamos 2 Double-Zeta). Nous avons utilisé le nombre de fréquences imaginaires (NIMAG = 0) pour identifier les points stationnaires. Les paramètres de la chimie quantique, tels que  $E_{HOMO}$  (énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée),  $E_{LUMO}$  (énergie de la plus petite orbitale moléculaire inoccupée),  $\Delta E$  (le gap d'énergie) et le moment dipolaire ( $\mu$ ) ont été calculés et discutés.

Les structures géométriques des trois complexes {Hg(BQ)Cl<sub>2</sub>} (**A3**), {Zn(BQ)Cl<sub>2</sub>} (**A4**) et {Pb(BQ)Cl<sub>2</sub>} (**A5**) ont été optimisées par le niveau B3LYP / LANL2DZ en gaussien 09. Les paramètres géométriques sélectionnés tels que les longueurs de liaison et les angles de liaison trouvés à partir des études cristallographiques aux rayons X, sont comparés à ceux déterminés par les calculs théoriques, ils ont été reportés dans le tableau II.15. D'après les résultats montrés dans le tableau II.15, il existe un bon accord entre les valeurs calculées et les données expérimentales. À l'exception de certaines longueurs et angles de liaison. On peut noter que cette différence peut être due au fait que les calculs théoriques sont effectués en phase gazeuse, mais les résultats expérimentaux concernent la phase solide.

**Tableau II.15** : Paramètres géométriques optimisés des complexes **A3**, **A4** et **A5**.

Paramètres	Complexes (a)		
	Zn(BQ)Cl <sub>2</sub>	Hg(BQ)Cl <sub>2</sub>	Pb(BQ)Cl <sub>2</sub>
<b>longueurs de liaisons (Å°)</b>			
C1-N1	1.378 (1.370)	1.379 (1.366)	1.3629 (1.364)
C9-N1	1.347 (1.327)	1.343 (1.326)	1.431 (1.325)
C9-C10	1.468 (1.468)	1.472 (1.464)	1.399 (1.460)
C10-N2	1.340 (1.318)	1.339 (1.324)	1.392 (1.330)
C11-N2	1.400 (1.406)	1.401 (1.387)	1.414 (1.393)
C10-N3	1.383 (1.336)	1.389 (1.353)	1.397 (1.356)
Cl1-M1	1.379 (2.2047)	2.532 (2.492)	2.965 (2.792)
Cl2-M1	1.343 (2.2111)	2.530 (2.344)	2.965 (2.987)
N1-M1	2.200 (2.107)	2.464 (2.224)	2.286 (2.708)
N2-M1	2.111 (2.034)	2.607 (2.452)	2.207 (2.486)
N3-H3	1.010 (0.86)	1.009 (0.86)	1.0086 (0.861)
N3-C16	1.404 (1.384)	1.401(1.384)	1.407 (1.380)
<b>Angles de liaisons (°)</b>			
N1-C1-C2	119.62 ( 119.4)	119.439 (119.5)	120.873 (118.81)
N1-C9-C10	114.33 (113.75)	116.346 (115.2)	114.768 (115.67)
N2-C10-C9	121.71 (120.9)	124.508 (123.6)	121.570 (124.13)
N2-C10-N3	111.04 (112.34)	110.853 (111.4)	108.810 (111.82)
N2-M1-Cl2	113.16 (113.13)	121.042 (138.15)	98.799 (83.30)
N2-M1-N1	78.512 (80.71)	67.737 (72.24)	74.97 (67.75)
N2-M1-Cl1	113.17 (120.00)	99.404 (107.32)	74.81 (85.89)
Cl2-M1-Cl1	125.61 (111.55)	136.821 (109.77)	96.98 (167.39)
N1-M1-Cl1	107.83 (112.88)	109.214 (102.09)	100.70 (85.82)
C10-N3-H3	126.29 (126.12)	125.720 (126.2)	125.222 (126.07)
C16-N3-H3	125.86 (126.17)	125.720 (126.2)	125.75 (126.12)
C10-N3-C16	107.71 (107.71)	108.02 (107.6)	109.02 (107.82)

(a): Valeurs expérimentales

### **II.3.1.5.a Analyse des orbitales moléculaires frontières (FMOs) :**

Les orbitales moléculaires frontières (HOMO-LUMO) revêtent une importance fondamentale en chimie, car elles révèlent la réactivité chimique des molécules et démontrent l'occurrence d'un éventuel transfert de charge au sein de celles-ci. Ces orbitales jouent un rôle majeur dans la gestion de nombreuses réactions chimiques et elles sont responsables de la formation de nombreux complexes de transfert de charge [16].

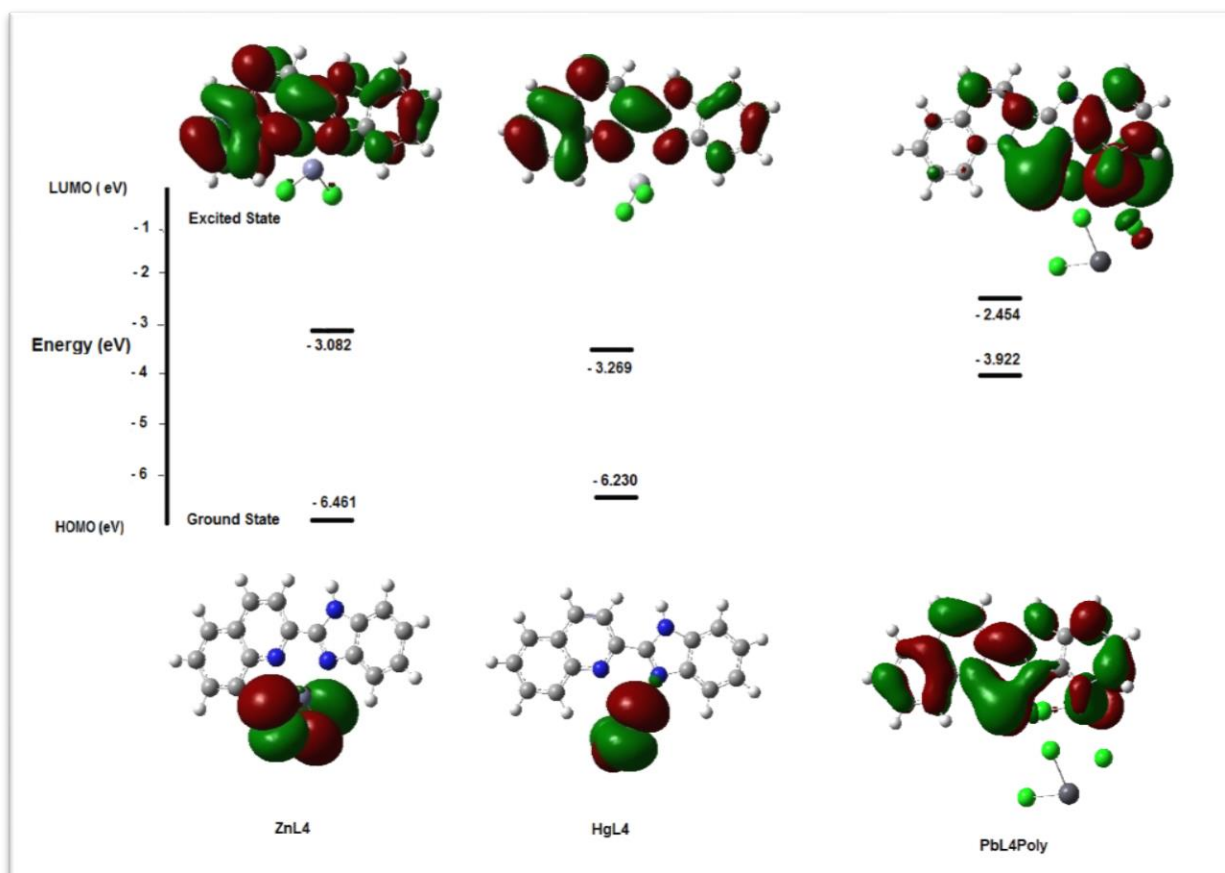
Les valeurs énergétiques élevées d'HOMO (l'orbitale moléculaire la plus occupée) peuvent donner leurs électrons plus facilement, et donc elles sont plus réactifs. Les valeurs énergétiques faibles de LUMO sont plus aptes à accepter les électrons. Bien que l' $E_{HOMO}$  soit lié au potentiel d'ionisation IP, l' $E_{LUMO}$  est associé à l'affinité des électrons EA. La différence d'écart énergétique  $\Delta E_{GAP}$  (HOMO-LUMO) des composés étudiés a été calculée au niveau B3LYP/LANL2DZ. Une molécule avec une petite orbitale frontière est plus polarisable et elle est associée à une réactivité chimique élevée.

Les paramètres chimiques quantiques obtenus sont résumés dans le tableau II.16. Il est à noter que le complexe  $\{\text{Pb}(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$  (**A5**) a une valeur d'écart énergétique ( $E = 0,615$  eV) inférieure à celle des deux complexes  $\{\text{Zn}(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$  (**A4**) et  $\{\text{Hg}(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$  (**A3**). Par conséquent, le complexe  $\{\text{Pb}(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$  est plus réactif que les deux autres.

Les graphes 3D des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO, pour les composés étudiés, sont illustrés sur la figure II.18. Sur cette figure, on peut voir que les HOMO des deux complexes **A3** et **A4** sont essentiellement situés sur les  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{HgCl}_2$ , et il n'y a donc aucune contribution de cycle quinoléine. Dans le cas du complexe **A5**, l'HOMO est délocalisé sur l'ensemble du système  $\pi$ -conjugué. Les LUMO des trois complexes sont répartis dans toute la molécule de quinoléine.

**Tableau II.16 :** Les paramètres chimiques quantiques des complexes **A3**, **A4** et **A5** en utilisant B3LYP/Ln2DZ.

Paramètres	Complexes		
	{Zn(BQ)Cl <sub>2</sub> }	{Hg(BQ)Cl <sub>2</sub> }	{Pb(BQ)Cl <sub>2</sub> }
Énergie totale(Hartrees)	-876.13998594	-853.23042746	-851.00017564
$E_{HOMO}$ (eV)	-6.230	-6.46	-3.922
$E_{LUMO}$ (eV)	-3.269	-3.082	-2.454
$\Delta E_{H-L}$ (eV)	2.961	3.379	<b>1.468</b>
$\mu$ (debye)	14.3172	13.3625	6.3515
Electronegativité	4.749	4.771	3.188
Hardness	1.480	1.689	<b>0.734</b>



**Figure II.18 :** Orbitales moléculaires frontières des complexes {Hg(BQ)Cl<sub>2</sub>} (**A3**), {Zn(BQ)Cl<sub>2</sub>} (**A4**) et {Pb(BQ)Cl<sub>2</sub>} (**A5**).

**II.3.1.6 Etude cristallographique du complexe {Cu(BQ)(OOCH<sub>3</sub>)OOCH<sub>3</sub>,CH<sub>3</sub>COOH} (A6) :**

Le complexe **A6**, de formule C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>CuN<sub>6</sub>O<sub>6</sub> cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système Triclinique. Le tableau II.17 rassemble les résultats des analyses radio cristallographiques pour le complexe **A6**.

**Tableau II.17 :** Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement du complexe (**A6**).

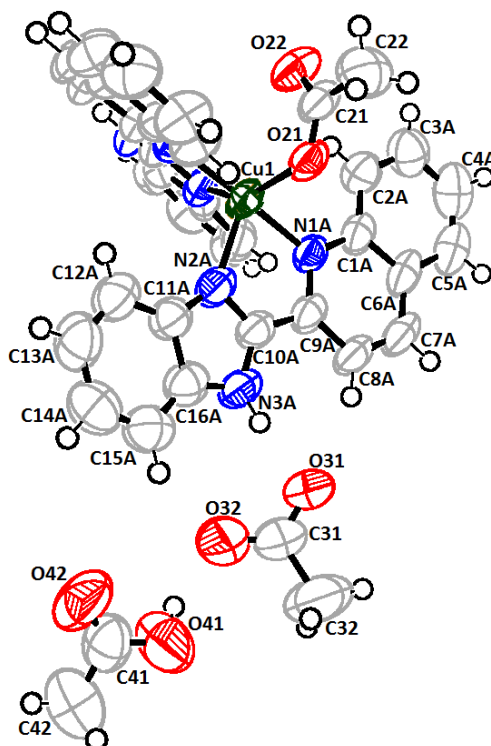
	{Cu(BQ)(OOCH <sub>3</sub> )OOCH <sub>3</sub> ,CH <sub>3</sub> COOH} (A6)
Formule	C <sub>38</sub> H <sub>32</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
Masse molaire	732.24
Forme du cristal, couleur	Prisme, vert
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	9.3887(8)
b (Å)	13.2627(11)
c (Å)	15.0857(12)
α (°)	100.280(5)
β (°)	106.141(5)
γ (°)	100.278(5)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1723.0(2)
Z	2
Densité (calculer, g cm <sup>-3</sup> )	1.411
Coefficient d'Absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.691
F(000)	758
Dimension du cristal (mm)	0.19×0.11×0.08
θ range for data collection (°)	2.49 - 22.72
Reflections collectées	19478
Reflections indépendante	5966
R <sub>int</sub>	0.0716
Reflections avec I ≥ 2σ(I)	4130
Nombre de paramètre	464
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.09
Final R indices [I ≥ 2σ(I)]	0.0678
R indices [all data]	R <sub>1</sub> = 0.1002, wR <sub>2</sub> = 0.1681
Largest difference peak and hole (Å <sup>-3</sup> )	1.366, -0.884

**II.3.1.6.a Structure cristalline du complexe A6 :**

Le complexe **A6** à été recristallisé dans l'acide acétique. Des cristaux appropriés ont été obtenu à partir de cette solution. L'analyse par diffraction des rayons X à révélé que l'unité asymétrique du complexe obtenue consiste d'un centre métallique du cuivre penta-coordinés entouré par deux molécule du ligand 2-(1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl) quinoléine (**BQ**), une molécule d'acétate coordinés et un anion d'acétate qui balance la charge. Une autre molécule

d'acide acétique est présente dans cette entité comme une molécule Co-cristallisée (Figure II.19). Le ligand **BQ** agit comme un ligand bidentée et se coordonne à l'atome du cuivre par les atomes N(1A)/N(1B) et N(2A)/N(2B).

La sphère de coordination du centre métallique peut être décrite comme une bipyramide trigonal légèrement déformée : les atomes N(2A), N(2B) et O(21) forme le plan équatorial, et les atomes N(1A) et N(1B) sont dans les positions axial. Les distances interatomiques ainsi que les angles de valences sont rassemblés dans le tableau II.18.



**Figure II.19** : ORTEP de l'unité asymétrique du complexe  $\{Cu(BQ)(OOCH_3)OOCH_3, CH_3COOH\}$  (**A6**).

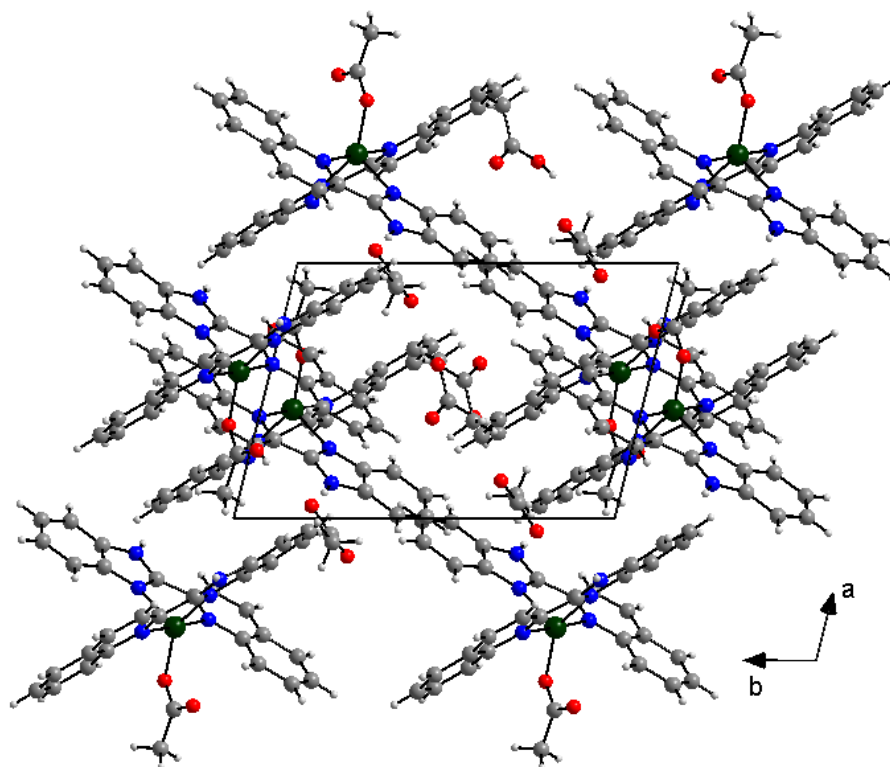
**Tableau II.18** : Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du complexe **A6** :

<b>Distances(Å)</b>	Cu1-N1A	2.019(3)	Cu1-N1B	2.053(3)
	Cu1-N2A	2.146(3)	Cu1-N2B	2.043(4)
	Cu1-O21	1.974(3)	O21-C21	1.274(5)
<b>Angles (°)</b>	O21-Cu1-N1A	87.70(12)	N2B-Cu1-N1B	81.33(13)
	O21-Cu1-N2B	142.36(13)	O21-Cu1-N2A	108.49(13)
	N1A-Cu1-N2B	95.94(13)	N1A-Cu1-N2A	80.17(13)
	O21-Cu1-N1B	95.19(12)	N2B-Cu1-N2A	109.04(14)
	N1A-Cu1-N1B	177.02(13)	N1B-Cu1-N2A	99.54(12)



### II.3.1.6.b L'empilement et les interactions moléculaires dans le complexe A6 :

La projection de l'empilement des molécules sur le plan (ab) montre une alternance des couches le long de l'axe cristallographique [110] parallèle au plan cristallographique (-110) (Figure II.20).



**Figure II.20** : L'empilement des molécules dans la structure cristalline du complexe **A6**.

L'édifice cristallin du composé étudié est assuré par plusieurs types de liaison hydrogène. On observe la présence des interactions des liaisons hydrogène intramoléculaire du type N-H...O, C-H...O et O-H...O, Ainsi que d'autres interactions intermoléculaire de type N-H...O et C-H...O (Figure II.21, II.22 et II.23). D'autres paramètres de liaisons hydrogènes sont répertoriés dans le tableau II.19.

**Tableau II.19** : Les distances (Å) et les angles (°) des liaisons hydrogènes du complexe **A6**.

{Cu(BQ)(OOCH <sub>3</sub> )OOCH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COOH} (A6)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Symétrie
N3A-H3A...O32	1.8100	2.661(5)	172.00	x, y, z
N3B-H3B...O22	1.8200	2.669(4)	167.00	1-x,-y, 1-z
O41-H41...O31	1.8000	2.480(8)	139.00	x, y, z
C2A-H2A...O22	2.5800	3.368(6)	143.00	x, y, z
C2B-H2B...O21	2.4000	3.013(6)	123.00	x, y, z

C5A-H5A...O41	2.5400	3.224(8)	133.00	2-x, -y, -z
C7A-H7A...O21	2.4900	3.209(5)	134.00	1-x, -y, -z
C7B-H7B...O42	2.5200	3.304(6)	142.00	2-x, 1-y, 1-z
C8A-H8A...O32	2.3800	3.258(7)	158.00	x, y, z
C8B-H8B...O22	2.3700	3.225(6)	153.00	1-x, -y, 1-z
C15A-H15A...O31	2.5700	3.291(8)	135.00	x, y, z

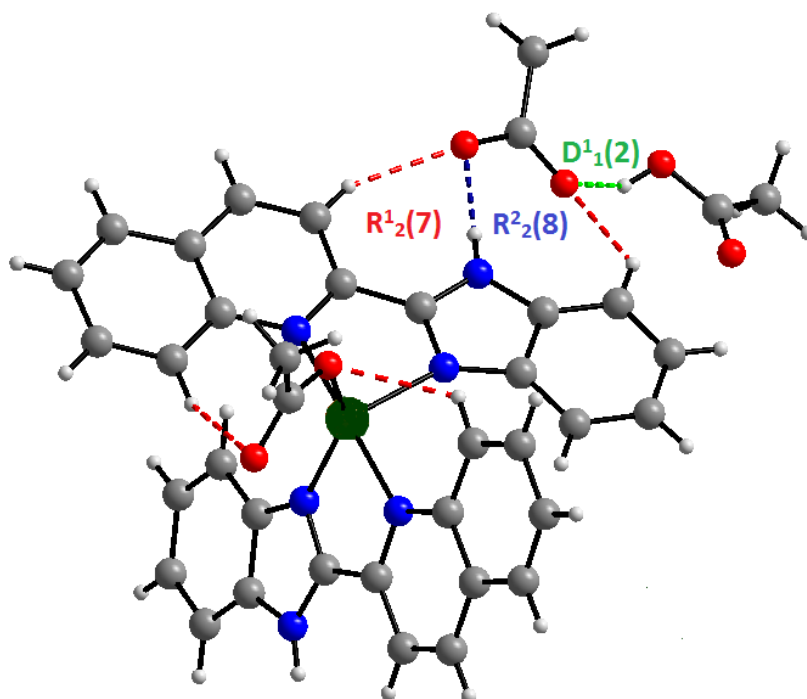


Figure II.21 : Liaisons hydrogènes intramoléculaire du complexe A6.

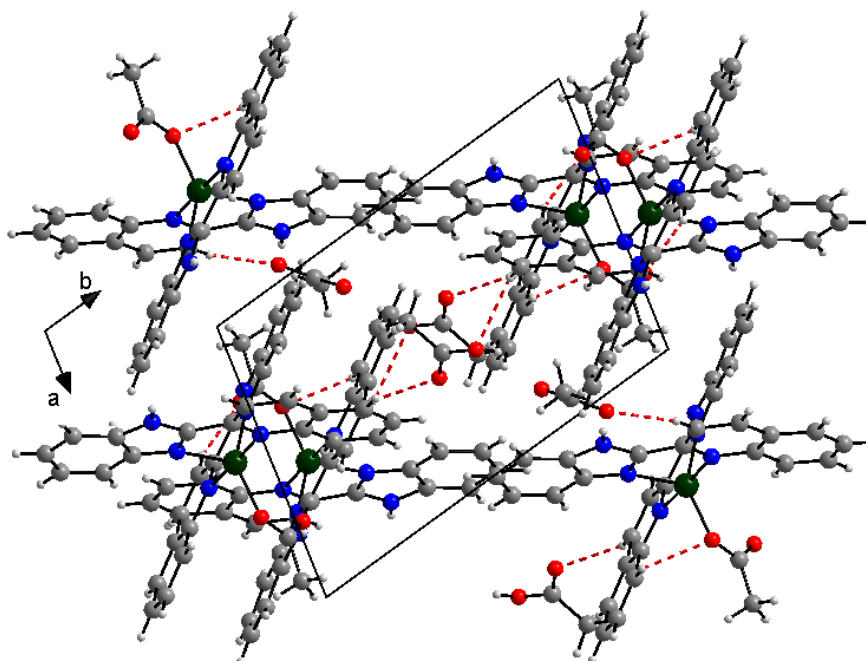
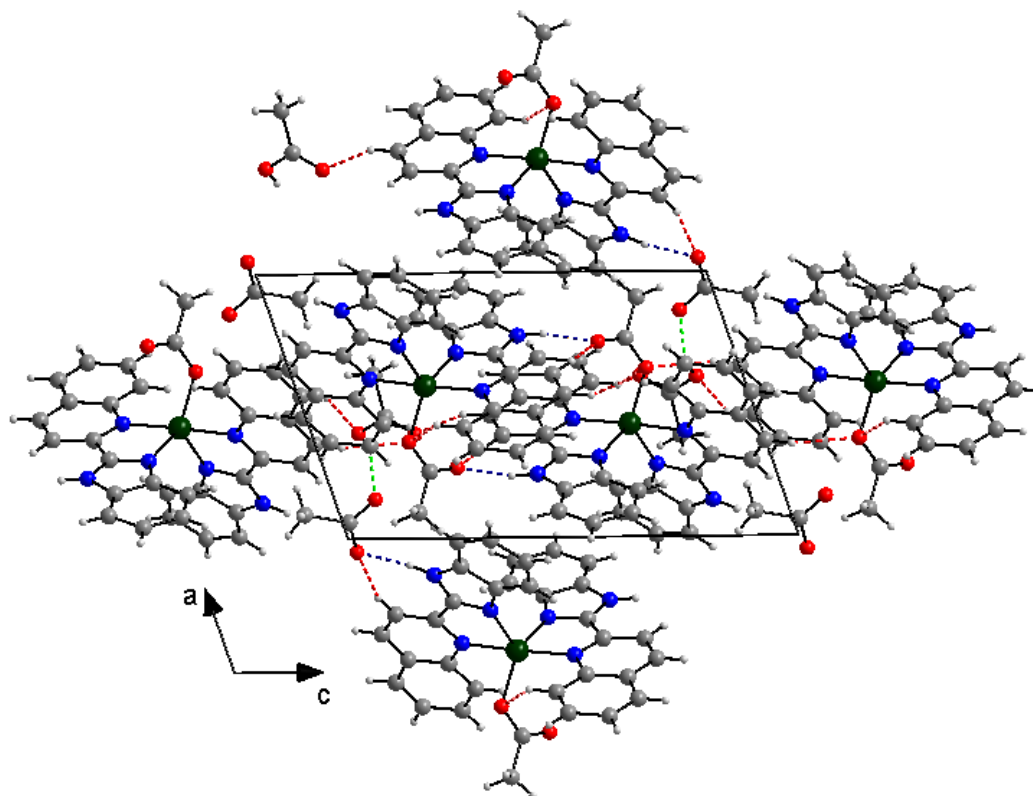
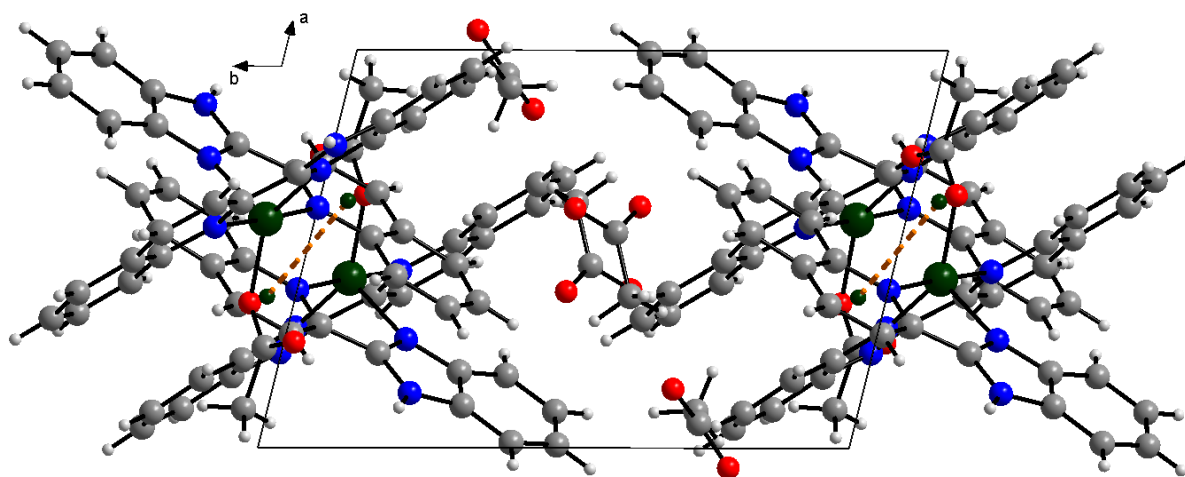


Figure II.22 : Liaisons hydrogènes intramoléculaire du type C-H...O du complexe A6.



**Figure II.23** : Liaisons hydrogènes inter et intramoléculaire du complexe A6.

La jonction entre les couches est assurée aussi par des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  (Figure II.24) variant de 3.520(3) Å à 3.607(3) Å.

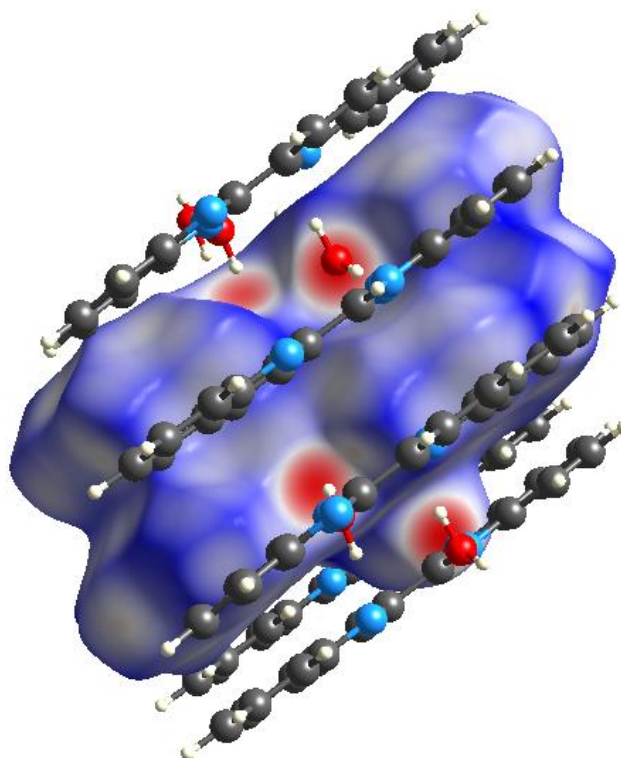


**Figure II.24** : Interactions de type  $\pi$ - $\pi$  dans le complexe A6.

**II.3.1.7 Analyse de la surface d'Hirshfeld de ligand BQ et le complexe  $\{Zn(BQ)Cl_2\}$  (A4) :****II.3.1.7.a Analyse de la surface d'Hirshfeld de ligand BQ :**

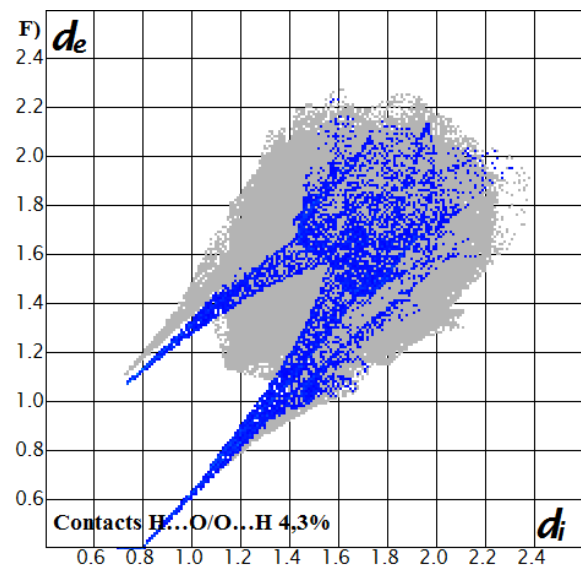
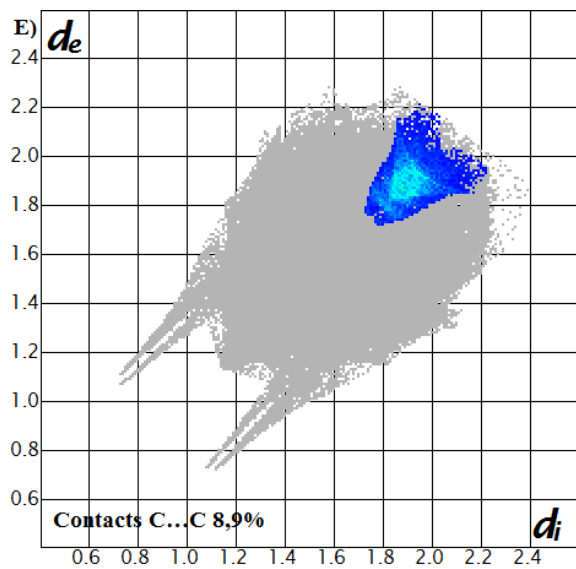
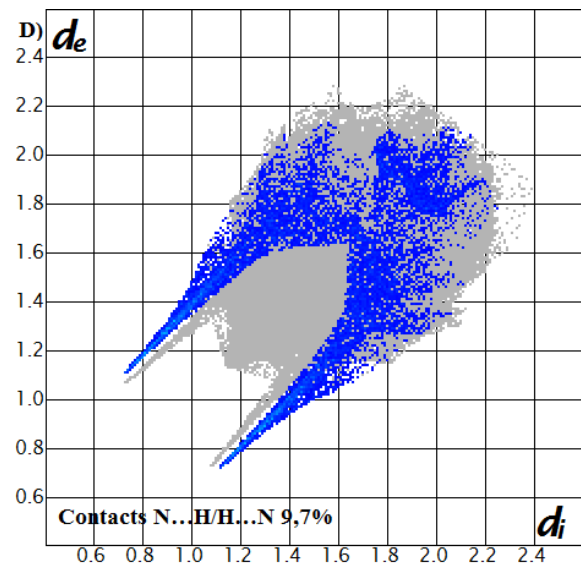
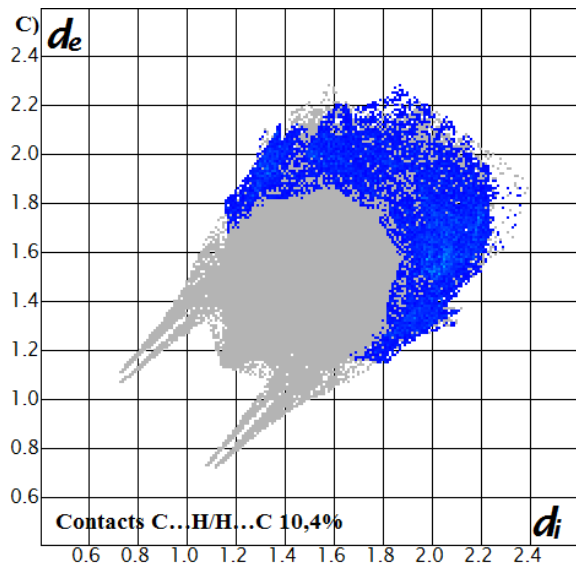
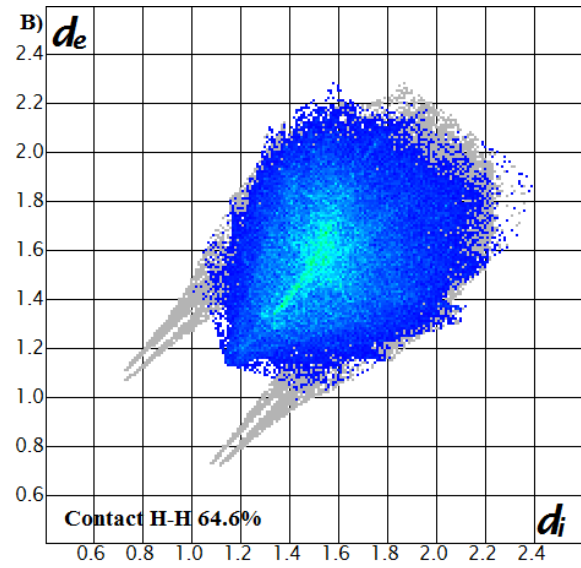
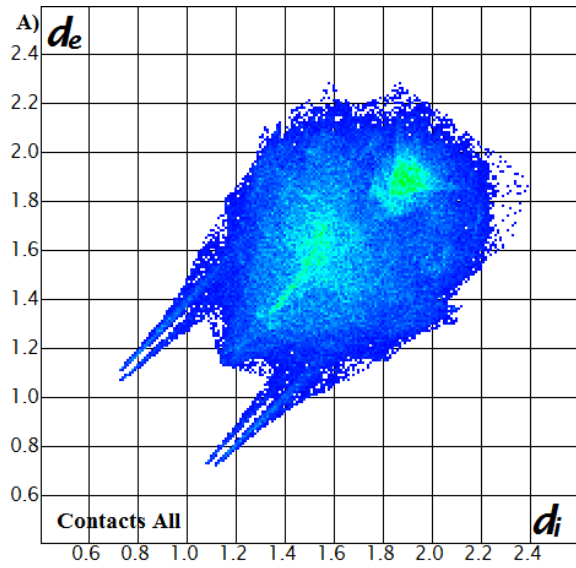
Une analyse de surface de Hirshfeld a été achevée à l'aide du logiciel CrystalExplorer [17], afin d'identifier et examiner plus les contacts intermoléculaires ayant lieu dans le composé 2-(1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl) quinoléine (**BQ**).

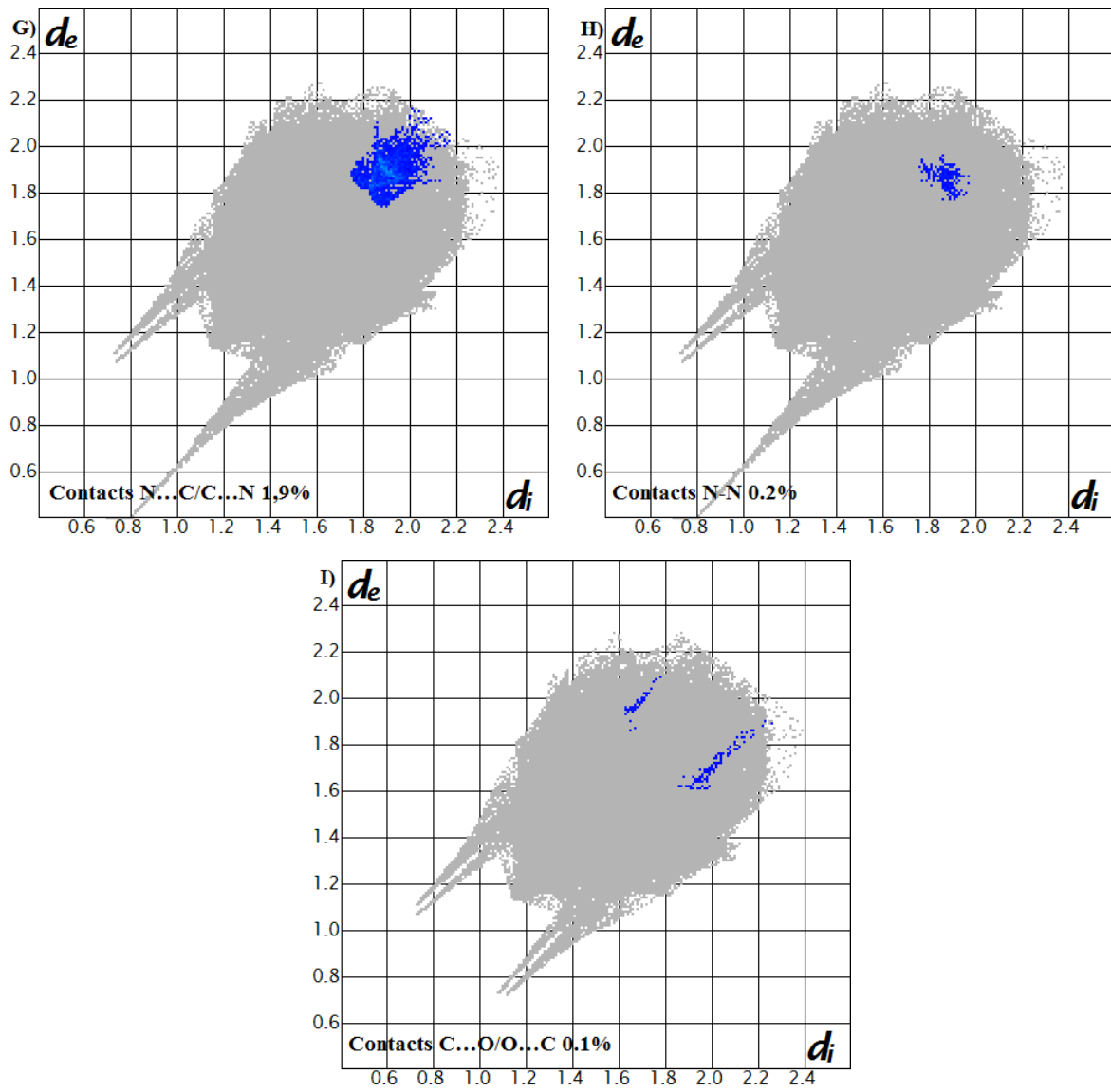
Les interactions intermoléculaires de l'environnement du cristal ont été déterminées, en établissant la surface d'Hirshfeld autour du ligand. L'interface des zones représentées en rouge qui mettent en évidence un rapprochement significatif entre les atomes est illustré sur la figure II.25.



**Figure II.25 :** Environnement moléculaire autour de la surface d'Hirshfeld du ligand **BQ**.

Les interactions les plus nombreuses sont les liaisons H...H avec un pourcentage qui égale à 64,6%. D'autres contributions sont cités dans l'ordre décroissant du pourcentage : C...H/H...C (10,4%), N...H/H...N (9,7%), C...C (8,9%), H...O/O...H (4,3%), N...C/C...N (1,9%), N...N (0,2%) et C...O/O...C (0,1%). Les liaisons hydrogène représentent donc 64,6% des contacts de la SH (Figure II.26).

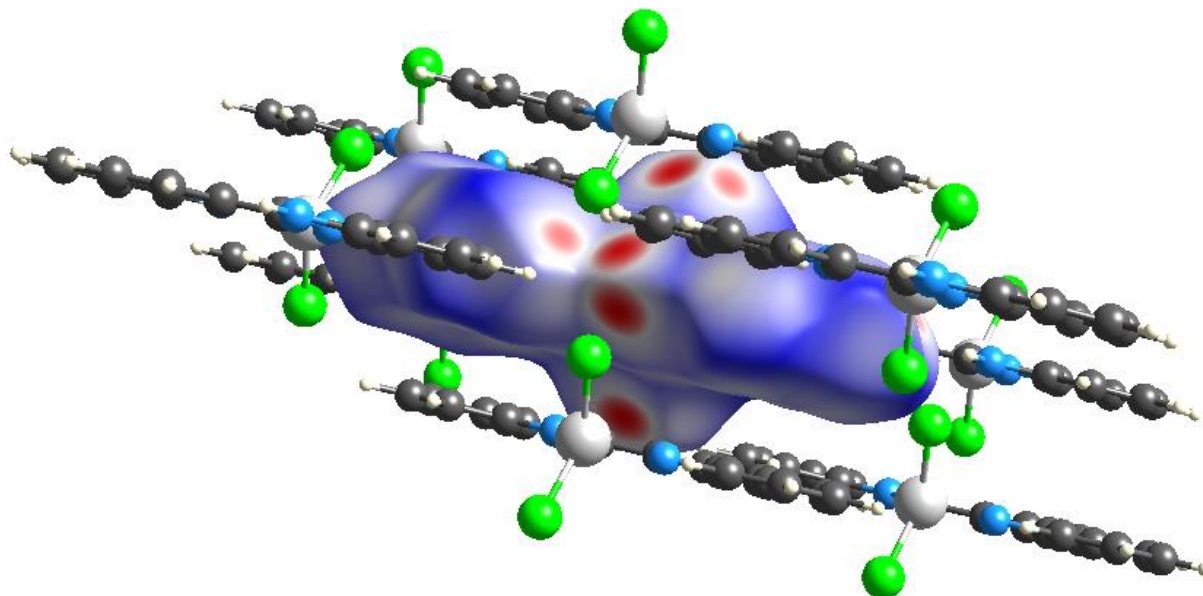




**Figure II.26** : Contact des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques.

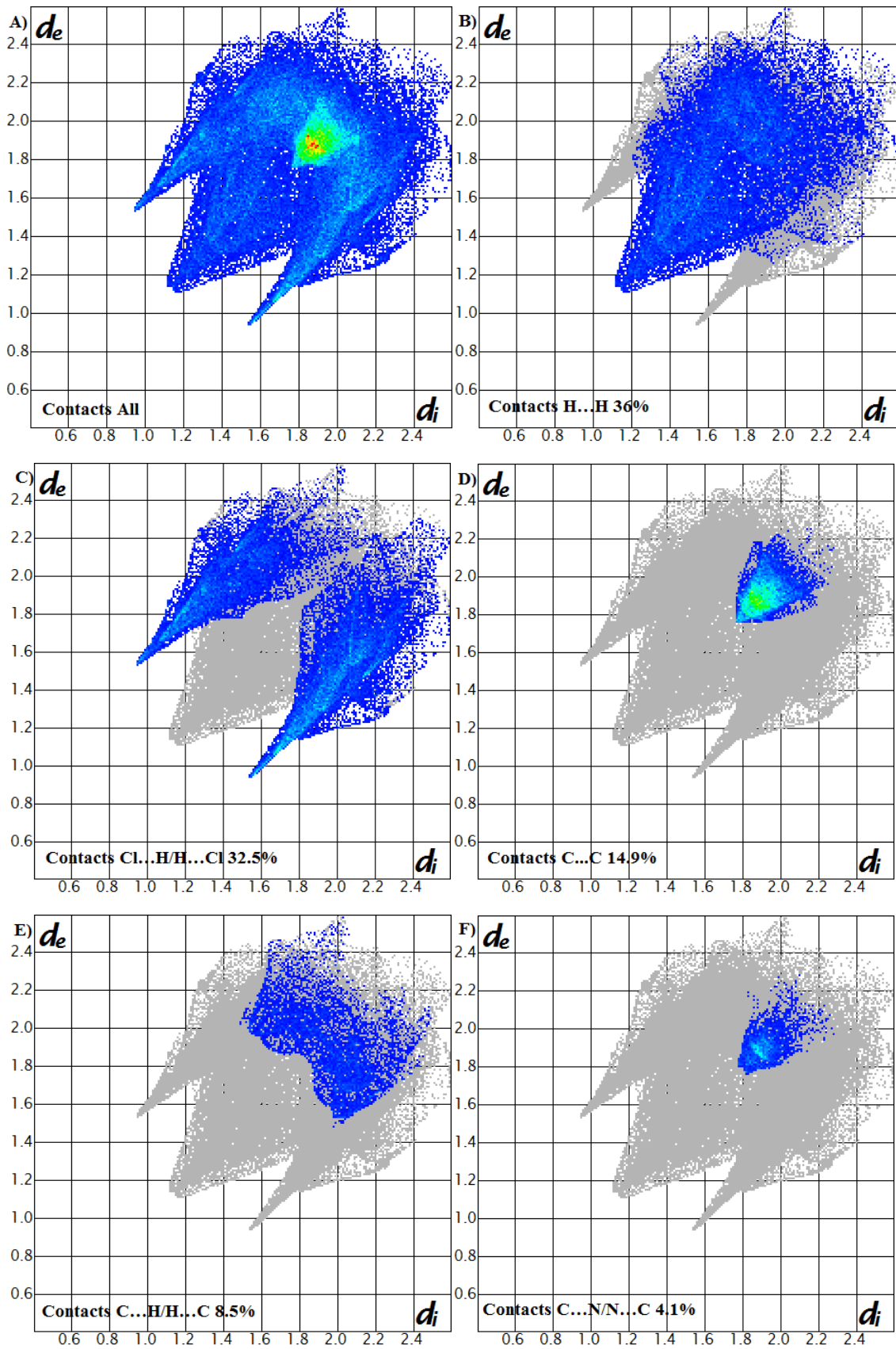
**II.3.1.7.b Analyse de la surface d'Hirshfeld du complexe  $\{Zn(BQ)Cl_2\}$  (A4):**

L'analyse de la surface Hirshfeld entourant le complexe  $\{Zn(BQ)Cl_2\}$  nous permet de démontrer les contacts ayant lieu entre les molécules de l'unité asymétrique, situées sous la surface et les molécules avoisinantes situées au dehors de cette surface (Figure II.27).



**Figure II.27** : L'environnement moléculaire autour de la surface d'Hirshfeld du complexe **A4**.

L'examen des graphiques 2D des empreintes digitales permet d'assembler des valeurs numériques à la contribution des interactions intermoléculaires dessinées sur des surfaces d'Hirshfeld. La figure II.28 illustre le graphique 2D des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld autour du complexe  $\{Zn(BQ)Cl_2\}$ . Il s'avère que la majorité des interactions intermoléculaires sont de type H...H avec une contribution de 36.0%. Quand aux contacts de type Cl...H/H...Cl, ils participent avec 32.5%. Tandis que le reste des contacts sont cités dans l'ordre décroissant du pourcentage : C...C (14.9%), C...H/H...C (8.5%), C...N/N...C (4.1%), N...N (1.9%), N...H/H...N (1.4%), H...Zn/Zn...H (0.3%), N...Zn/Zn...N (0.2%) et Cl...Cl(0.2%).





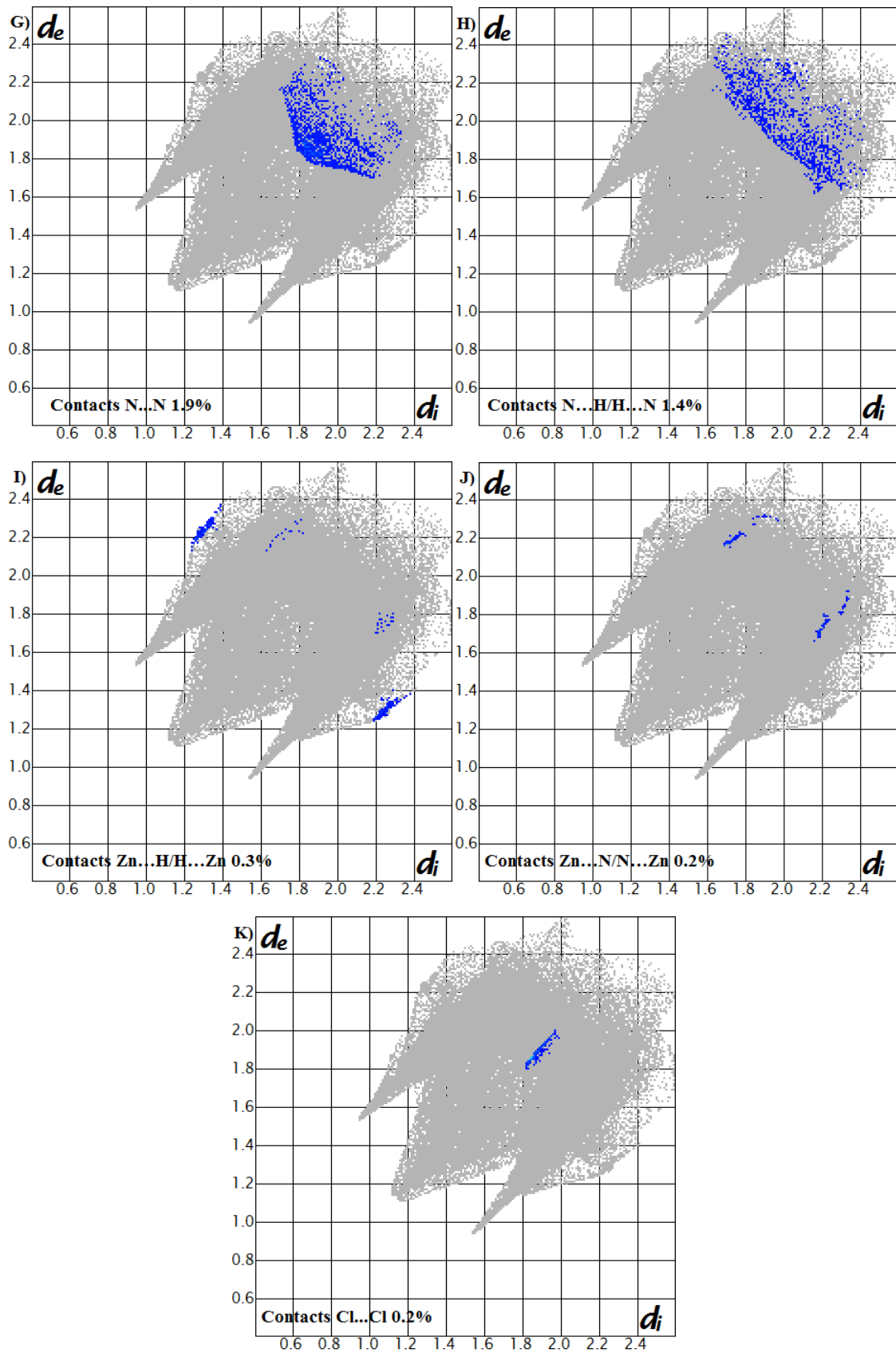


Figure II.28 : Contact des interactions de la surface d'Hirshfeld avec différentes entités atomiques.

### II.3.2 Le ligand 2-(1-méthyl-1H-imidazol-2-ylméthylsulfanylméthyl)-1H benzimidazole (MIMTMB) et ses complexes :

#### II.3.2.1 Etude cristallographique de 2-(1-méthyl-1H-imidazol-2-ylméthylsulfanylméthyl)-1H-benzimidazole (MIMTMB) :

En vu d'obtention des monocristaux pour une analyse structurale par diffractions des Rayons X, nous avons procédé à la recristallisation du produit brut dans le MeOH. De bons cristaux en forme de plaquette d'une couleur jaune ont été obtenus. L'analyse de ces derniers nous a révélé que ce composé cristallise dans le groupe d'espace  $P2_12_12_1$  du système orthorhombique, et a pour formule générale  $C_{13}H_{14}N_4S, 2H_2O$ .

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau II.20.

**Tableau II.20 :** Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement du ligand MIMTMB.

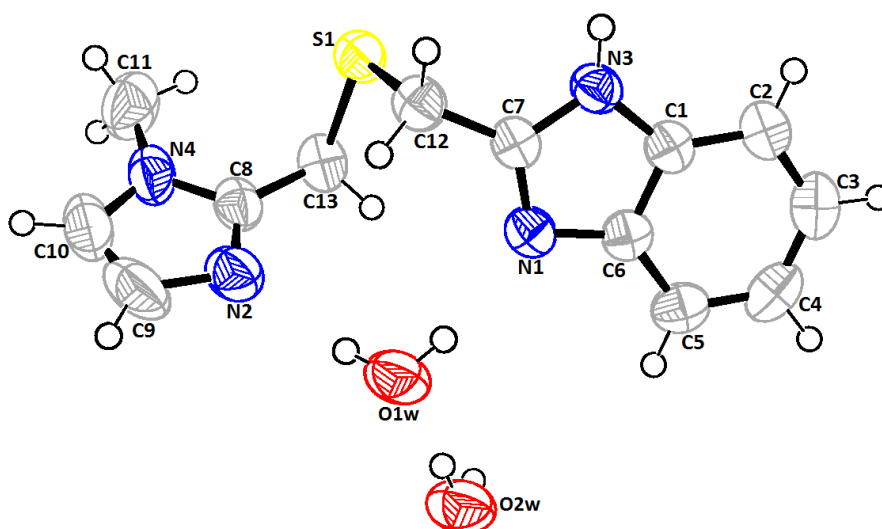
	MIMTMB
Formule	$C_{13}H_{14}N_4S, 2(H_2O)$
Masse molaire	294.37
Forme du cristal, couleur	plaquette, jaune
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P 2_1 2_1 2_1$
a (Å)	4.5979 (2)
b (Å)	17.5751(10)
c (Å)	18.4318(9)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	V=1489.45(13)
Z	4
Densité (calculer, g cm <sup>-3</sup> )	1.313
Coefficient d'Absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.225
F(000)	624
Dimension du cristal (mm)	0.15×0.08×0.05
$\theta$ range for data collection (°)	3.2- 20.93
Reflections collectées	10105
Reflections indépendante	4393
$R_{int}$	0.0520
Reflections avec $I \geq 2\sigma(I)$	2331
Nombre de paramètre	198
Goodness-of-fit on $F^2$	0.92
Final R indices [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0465
R indices [all data]	$R_1=0.0782, wR_2=0.1138$
Largest difference peak and hole (Å <sup>-3</sup> )	0.166, -0.165

### II.3.2.1.a Structure cristalline du ligand (MIMTMB) :

Le ligand 2-(1-méthyl-1*H*-imidazol-2-ylméthylsulfanylméthyl)-1*H*-benzimidazole (**MIMTMB**) cristallise dans le système cristallin Orthorhombique avec le groupe d'espace non-centrosymétrique  $P 2_12_12_1$ . L'unité asymétrique contient deux molécules d'eau co-cristallisée et une molécule de ligand. Cette molécule organique est constituée d'une unité de benzimidazole connecté à un fragment imidazole (Figure II.29). Les valeurs des longueurs des liaisons C- N sont : C(1)–N(1) (1.402(2)Å), C(6)–N(3) (1.384(2)Å), C(7)–N(1) (1.324(2)Å), C(7)–N(3) (1.350(2)Å), C(8)–N(2) (1.320(3)Å), C(8)–N(4) (1.354(3)Å), C(9)–N(2) (1.376(3) Å), C(10)–N(4) (1.361(3)Å), C(11)–N(4) (1.447(3) Å). Les angles des liaisons N(1)–C(7)–N(3) et N(2)–C(8)–N(4) sont  $113.04(17)^\circ$  et  $111.37(19)^\circ$ , respectivement, et l'angle de liaison N(1)–C(7)–C(12) est de l'ordre de  $124.12(18)^\circ$  (tableau II.21).

**Tableau II.21** : Distances interatomiques (Å) et angles de valence ( $^\circ$ ) sélectionnés du ligand **MIMTMB** :

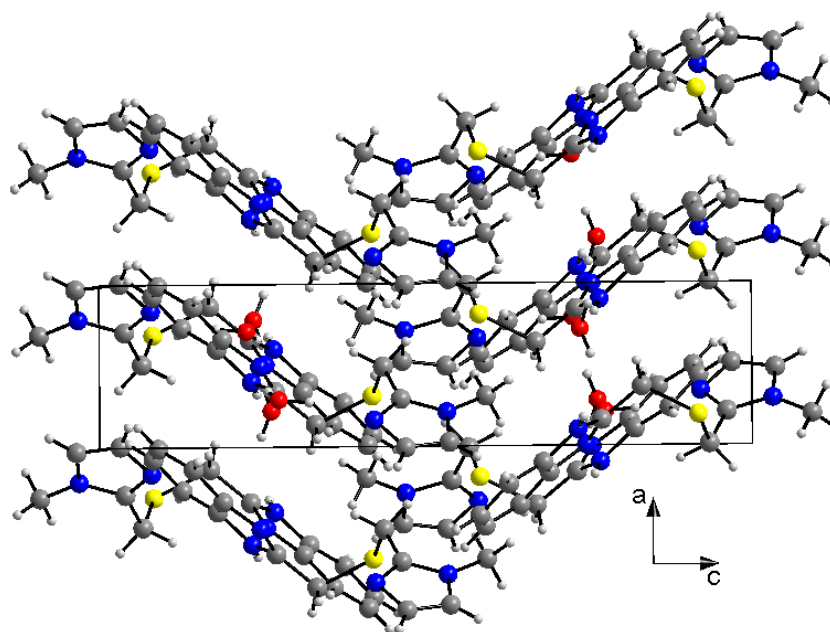
<b>Distances(Å)</b>	C1-N1	1.402(2)	C6-N3	1.384(2)
	C12-S1	1.817(2)	C7-N3	1.350(2)
	C13-S1	1.819(2)	C11-N4	1.447(3)
<b>Angles (<math>^\circ</math>)</b>	C7-N1-C1	104.43(16)	C7-C13-S1	112.72(13)
	C7-N3-C6	107.48(17)	C8-N2-C9	105.0(2)
	C8-N4-C11	127.1(2)	C8-N4-C10	106.6(2)
	C12-S1-C13	100.29(10)	C10-N4-C11	126.3(2)
	H1W-O1W-H2W	113(2)	H3W-O2W-H4W	114(2)



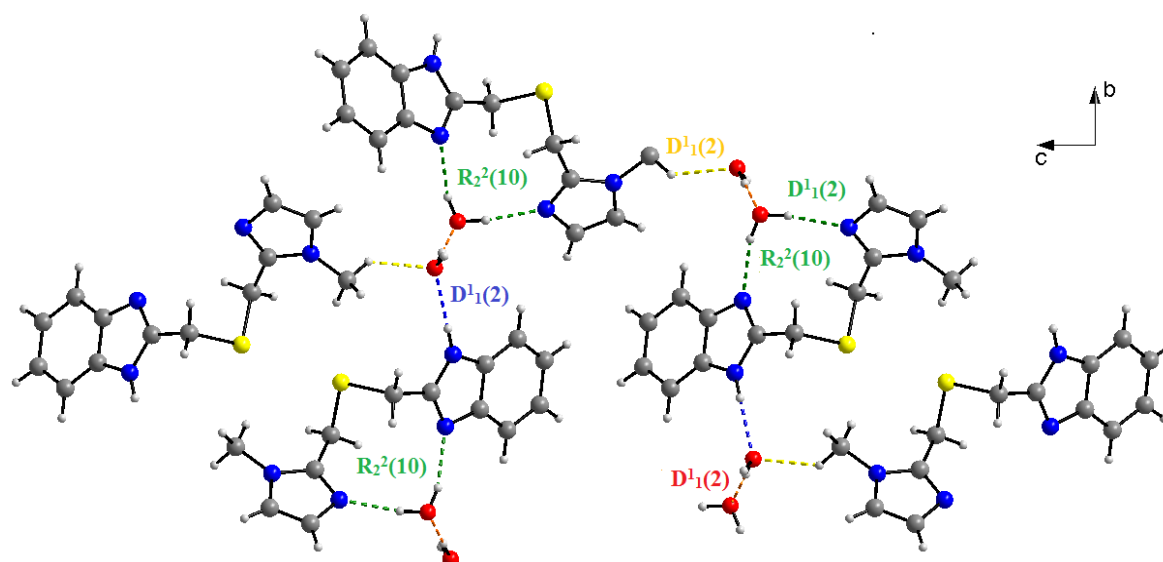
**Figure II.29** : Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plots (ORTEP) de la structure moléculaire de **MIMTMB**.

### II.3.2.1.b L'empilement et les interactions moléculaires dans le MIMTMB :

L'édifice cristallin peut être décrit comme une alternance de double couches en zigzag le long de l'axe **a** parallèle au plan (100) (Figure II.30). Ces couches sont reliées ensemble avec des liaisons hydrogène intramoléculaire de type O-H...N et N-H...O formant tous les deux des chaînes  $D_1^1(2)$ , et d'autres liaisons intermoléculaire de type C-H...O, et O-H...O résultant la formation de réseaux en trois dimensions. Les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau donne naissance à des chaîne  $D_1^1(2)$ , dont la molécule d'eau joue deux rôles comme accepteur et donneur, La combinaison des deux liaisons O-H...N donnent des cycles  $R_2^2(10)$  qui se forme entre la molécule d'eau et les atomes d'azotes du ligand **MIMTMB** (Figure II.31). D'autres paramètres de liaisons hydrogènes sont répertoriés dans le tableau II.22.



**Figure II.30 :** L'ensemble de diagrammes de **MIMTMB** vue le long de l'axe **b** montrant des couches en zigzag parallèles au plan (101).



**Figure II.31** : Projection du ligand **MIMTMB** dans le plan (b, c) en représentant les liaisons hydrogènes de type O-H...O ( $D_1^1(2)$ , en rouge), N-H...O ( $D_1^1(2)$ , en bleu), O-H...N ( $D_1^1(2)$ , en vert) et C-H...O ( $D_1^1(2)$ , en jaune).

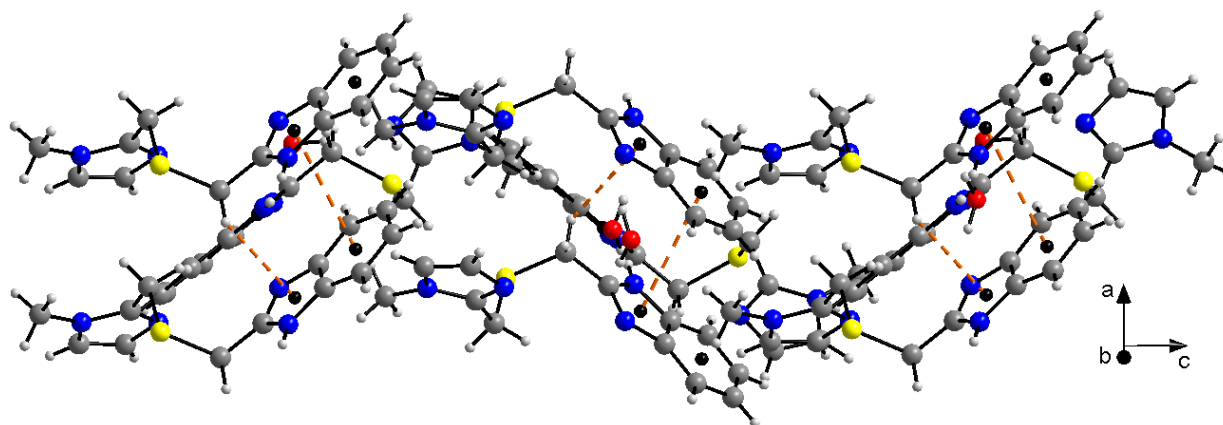
**Tableau II.22** : Les distances (Å) et les angles ( $^\circ$ ) des liaisons hydrogènes du **MIMTMB**.

MIMTMB	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A ( $^\circ$ )	Code de symétrie
O2w-H3w...O1w	1.89(3)	2.748(4)	177(3)	1-x,-1/2+y, 1/2-z
O2w-H4w...O1w	1.98(3)	2.821(4)	171(4)	2-x,-1/2+y, 1/2-z
N3-H3...O2w	1.9400	2.792(4)	171.00	x, y, z
O1w-H1w...N2	1.941(19)	2.784(4)	167(3)	x, y, z
O1w-H2w...N1	2.01(2)	2.811(4)	165(3)	x, y, z
C11-H11c...O1w	2.5000	3.294(5)	140.00	-1/2+x, 1/2-y,-z

Le réseau cristallin est consolidé par des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  stacking, la plus courte distance de centroïde à centroïde est de 3.624(4) Å. Et une faible interaction intermoléculaire C(13)-H(13A)...Cg (N(1)-C(1)-C(6)-N(3)-C(7)) avec une distance C...Cg de 3.539(5) Å et l'angle C-H...Cg de l'ordre de 123°. (Tableau II.23 et figure II.32).

**Tableau II.23** : Interactions de type C-H... $\pi$  dans le MIMTMB.

C-H...Cg	d(C-H)	d(H...Cg)	d(C-Cg)	C-H-Cg	Symétrie
C(13)-H(13A)...Cg(1)	0.97	2.92	3.539(5)	123	2-X,-Y, 1-Z
Cg(1) : (N(1)-C(1)-C(6)-C(4)-N(3)-C(7))					

**Figure II.32** : Interactions de type  $\pi$ - $\pi$  et C-H... $\pi$  dans le MIMTMB.

### II.3.2.2 Etude cristallographique du complexe $\{Zn(MIMTMB)Cl_2\}$ (B1):

Des monocristaux d'une qualité exploitable du complexe **B1** ont été choisis pour la diffraction des rayons X, et qui sont obtenus par la recristallisation du produit brute dans le DMF. La diffraction des rayons X nous a révélé que le complexe **B1** de formule  $C_{13}H_{14}Cl_2ZnN_4S$  se cristallise dans le groupe d'espace  $P 2_1/c$  du système monoclinique avec les paramètres linéaires et angulaires suivants :

$a = 7.6464(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.0038(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.5503(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.114(2)^\circ$  avec  $Z = 4$ .

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les résultats d'affinement du complexe **B1** sont regroupés dans le tableau II.24.

**Tableau II.24 :** Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement du complexe **B1**.

{Zn(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> } (B1)	
Formule	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> ZnN <sub>4</sub> S
Masse molaire	394.61
Forme du cristal, couleur	Prisme, Jaune
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	7.6464(3)
b (Å)	16.0038(6)
c (Å)	13.5503(5)
α (°)	90
β (°)	111.114(2)
γ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	1546.85(10)
Z	4
Densité (calculer, g cm <sup>-3</sup> )	1.694
Coefficient d'Absorption (mm <sup>-1</sup> )	2.065
F(000)	800
Taille du cristal (mm)	0.08×0.08×0.07
θ range for data collection (°)	3.01-31.06
Reflections collectées	19341
Reflections indépendante	5035
R <sub>int</sub>	0.0204
Reflections avec I ≥ 2σ(I)	4037
Nombre de paramètre	191
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.052
Final R indices [I ≥ 2σ(I)]	0.0271
R indices [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0386, wR <sub>2</sub> = 0.0682,
Largest difference peak and hole (Å <sup>-3</sup> )	0.407, -0.286

### II.3.2.2.a Structure cristalline du complexe B1 :

L'unité asymétrique contient une seule molécule du complexe {Zn(MIMTMB)Cl<sub>2</sub>} **B1** qui apparait dans la figure II.33. Il s'agit d'un complexe mononucléaire. L'atome du zinc est environné par deux atomes de chlore en position cis et deux atomes d'azotes (N1 et N2) de ligand (MIMTMB). Les distances interatomiques ainsi que les angles de valences sont rassemblés dans le tableau II.4.25.

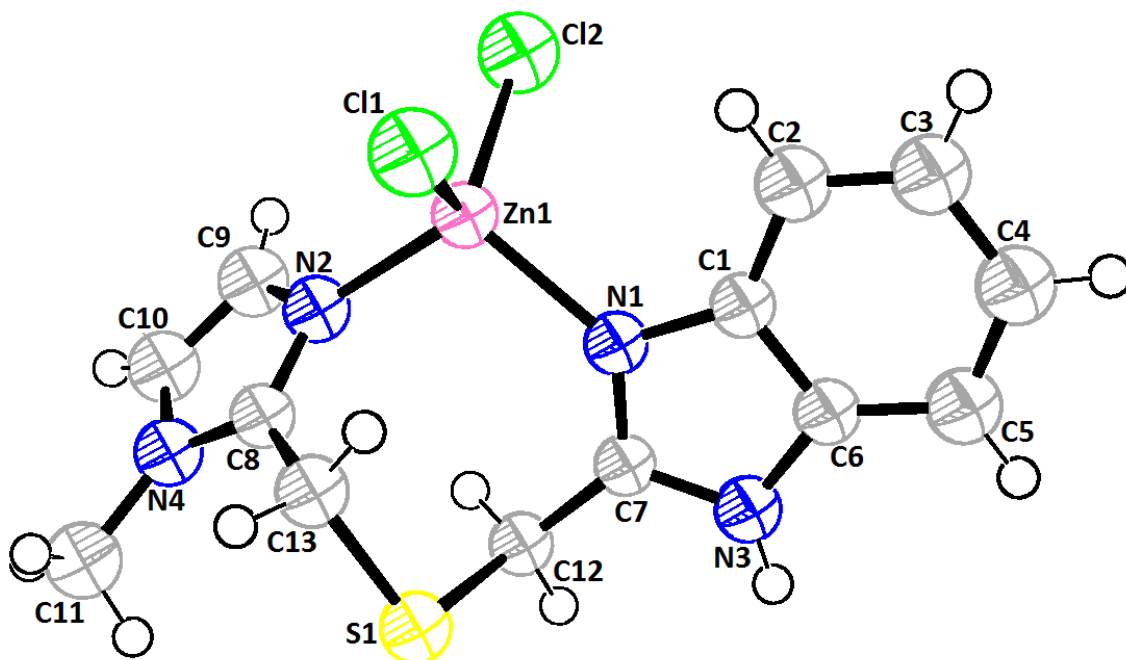


Figure II.33 : ORTEP de l'unité asymétrique du complexe  $\{Zn(MIMTMB)Cl_2\}$  (**B1**).

Tableau II.25 : Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du complexe **B1** :

Distances(Å)	Zn1-N1	2.0416(11)	Zn1-Cl1	2.2561(5)
	Zn1-N2	2.0173(12)	Zn1-Cl2	2.2375(4)
Angles (°)	N1-Zn1-Cl1	107.39(4)	N2-Zn1-Cl2	110.63(4)
	N1-Zn1-Cl2	109.43(3)	N1-Zn1-N2	106.79(5)
	N2-Zn1-Cl1	109.16(4)	Cl1-Zn1-Cl2	113.182(18)

La sphère de coordination de l'atome centrale forme un tétraèdre déformé. (Figure II.34).

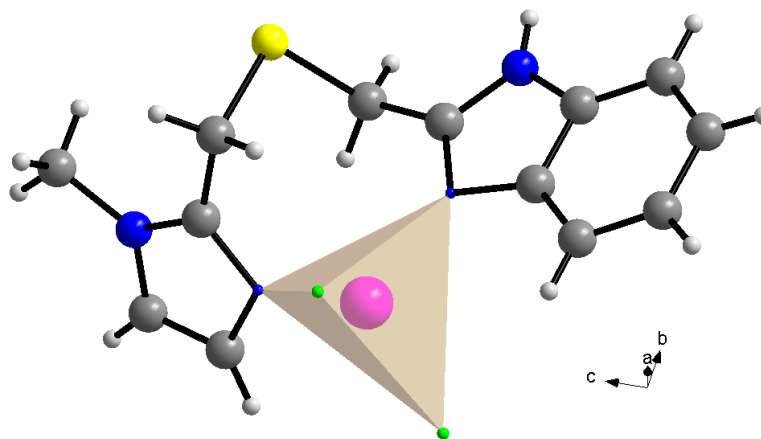
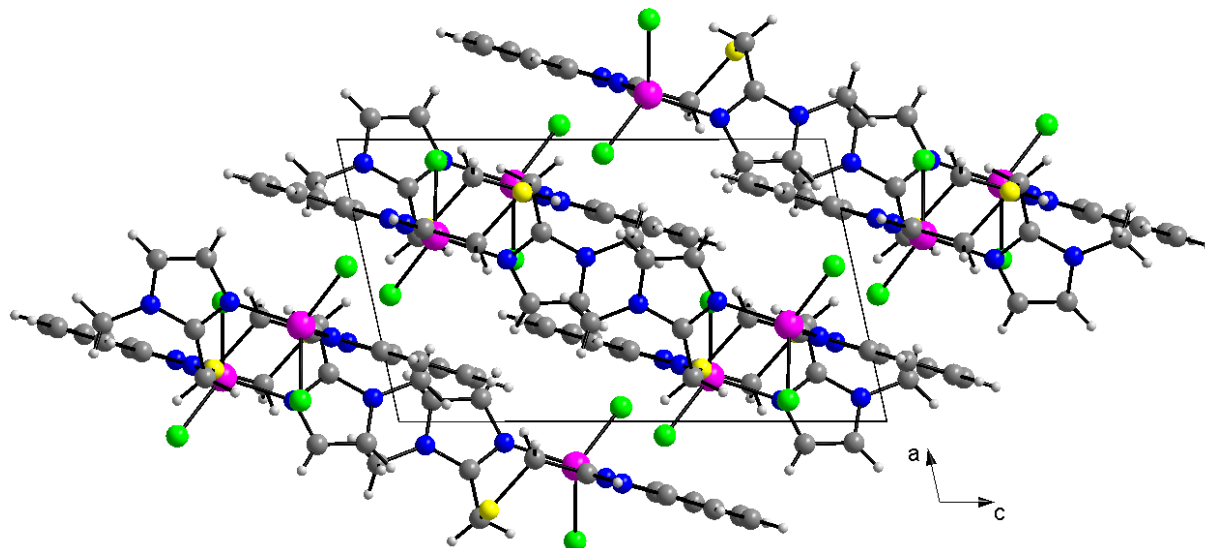


Figure II.34 : Géométrie autour du Zinc dans le complexe **B1**.



### II.3.2.2.b L'empilement et les interactions moléculaires dans le complexes B1 :

L'empilement cristallin pour ce complexe se déploie sous forme des couches, disposées de manière parallèle au plan cristallographique (101). La projection de la maille cristalline est illustrée sur la figure II.35.

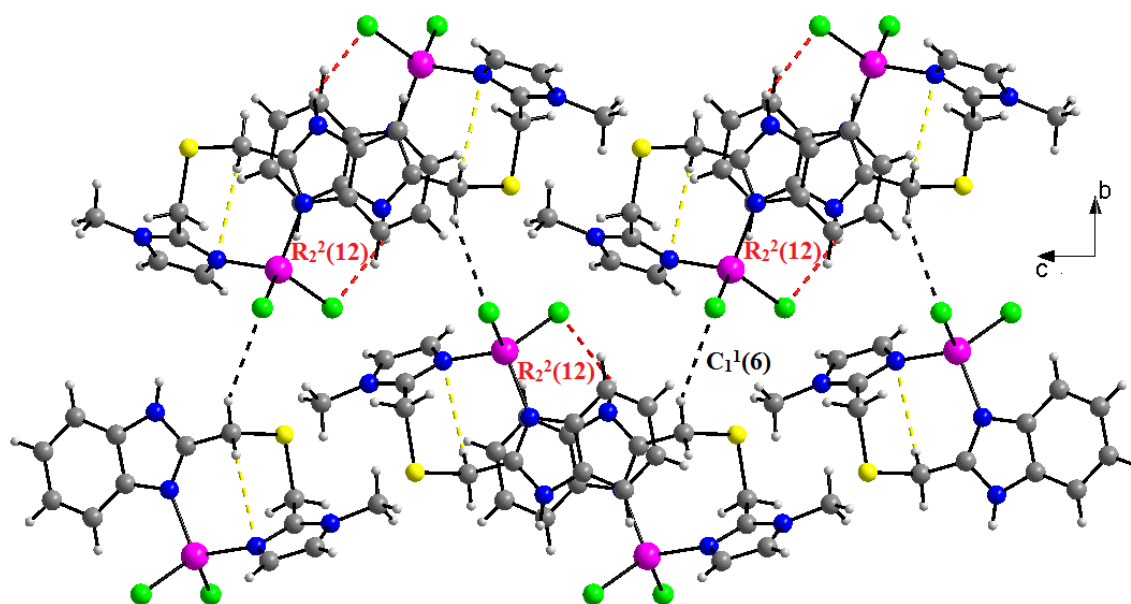


**Figure II.35** : Projection de la structure du complexe **B1** sur le plan (a, c).

L'empilement et la cohésion du cristal sont assurés par la présence des interactions des liaisons hydrogène intermoléculaires de type N-H...Cl et C-H...Cl qui forment des chaînes et des cycles avec un ensemble de graphes de motif  $R_2^2(12)$  et  $C_1^1(6)$ , respectivement, ainsi que des liaisons hydrogène intramoléculaires de type C-H...N, dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau II.26 et représentées sur la figure II.36.

**Tableau II.26** : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du complexe **B1**.

{Zn(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> }(B1)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
N3-H3...Cl1	2.6100	3.254(5)	132.00	2-x, 1-y, 1-z
C12-H12A...Cl2	2.7800	3.655(5)	150.00	3/2-x, 1/2+y, 1/2-z
C12-H12B...N2	2.6200	3.295(7)	127.00	x, y, z

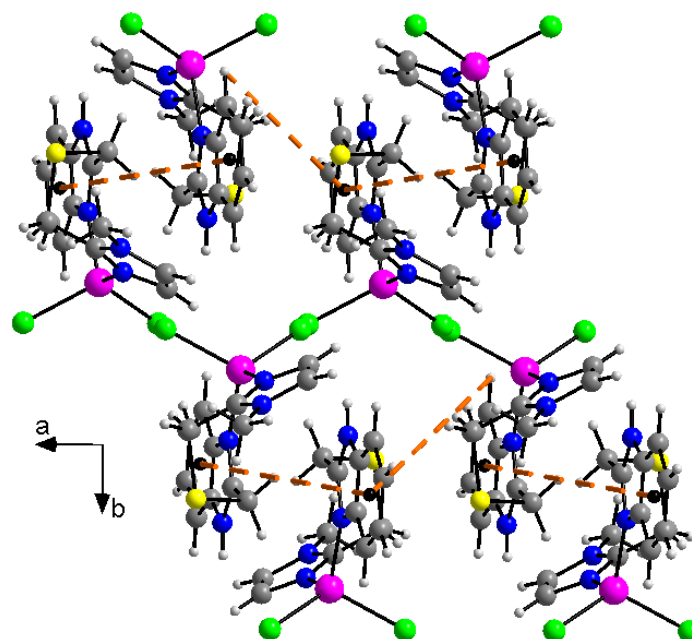


**Figure II.36** : Représentation des liaisons hydrogène intermoléculaires de type N-H...Cl (en rouge), C-H...Cl (en noir) et intramoléculaires de type C-H...N (en jaune).

Dans ce complexe, la cohésion cristalline est assurée aussi par des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  (3.622 (3) Å) et C-H...  $\pi$  (Tableau II.27 et figure II.37).

**Tableau II.27** : Interactions de type C-H...  $\pi$  dans le complexe **B1**.

C-H...Cg	d(C-H)	d(H...Cg)	d(C-Cg)	C-H-Cg	Symétrie
C(12)-H(12B)...Cg(1)	0.97	2.99	3.463(6)	111	2-X,-Y, 1-Z
Cg(1) : (C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6))					



**Figure II.37** : Les interactions de type  $\pi$ -  $\pi$  et C-H...  $\pi$  dans le complexe **B1**.

**II.3.2.3 Etude cristallographique des complexes  $\{Hg(MIMTMB)Cl_2\}$  (B2),  $\{Cd(MIMTMB)Cl_2\}$  (B3) et  $\{Mn(MIMTMB)Cl_2\}$  (B4) :**

Les complexes **B2**, **B3** et **B4** de formule  $C_{13}H_{14}Cl_2HgN_4S$ ,  $C_{13}H_{14}CdCl_2N_4S$  et  $C_{13}H_{14}Cl_2MnN_4S$ , respectivement, sont isostructuraux et cristallisent dans le groupe d'espace  $P 2_1/c$  du système monoclinique.

Le tableau II.28 résume les résultats des analyses radio cristallographiques et les résultats d'affinement pour ces complexes.

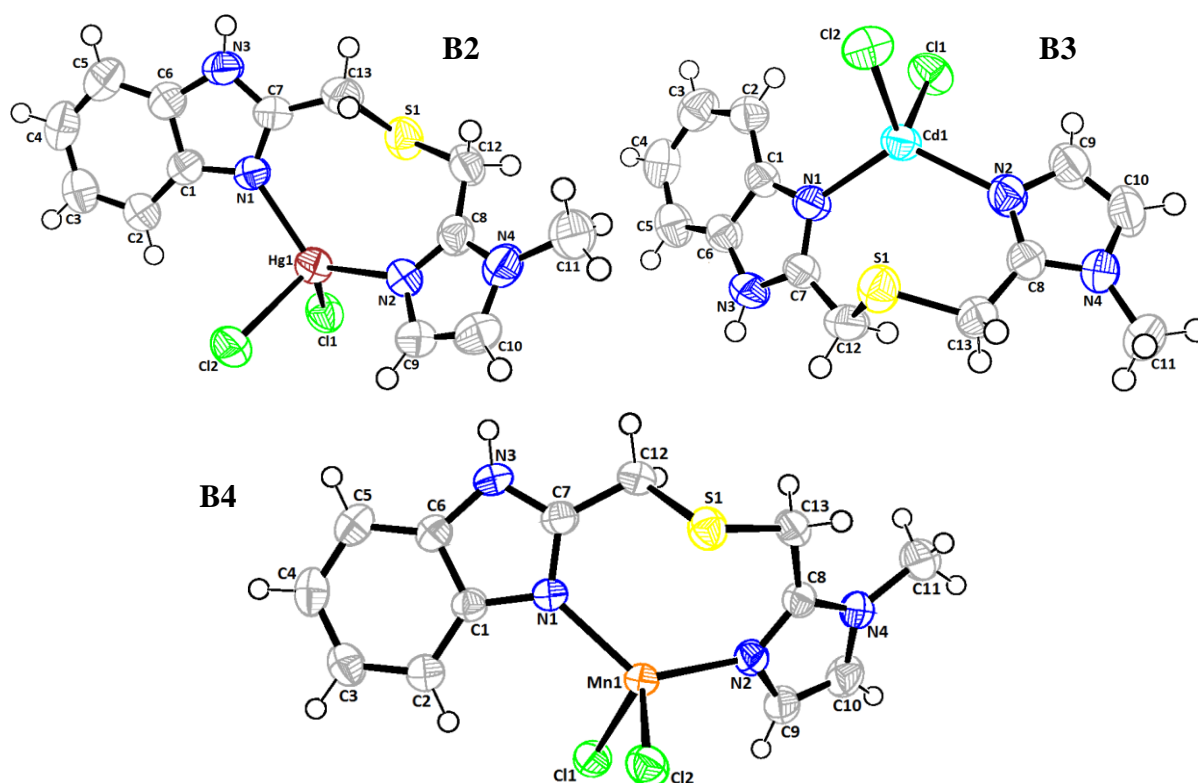
**Tableau II.28 :** Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement des complexes **B2**, **B3** et **B4**.

	$\{Hg(MIMTMB)Cl_2\}$ (B2)	$\{Cd(MIMTMB)Cl_2\}$ (B3)	$\{Mn(MIMTMB)Cl_2\}$ (B4)
Formule	$C_{13}H_{14}Cl_2HgN_4S$	$C_{13}H_{14}CdCl_2N_4S$	$C_{13}H_{14}Cl_2MnN_4S$
Masse molaire	529.83	441.64	384.18
Forme du cristal, couleur	Plaquettes, incolore	Tige, incolore	Prisme, jaune
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P 2_1/c$	$P 2_1/c$	$P 2_1/c$
a (Å)	8.5417(5)	8.3783(3)	8.2988(4)
b (Å)	12.0865(7)	12.2229(4)	12.1869(6)
c (Å)	15.4285(10)	15.5773(5)	15.4666(7)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	94.350(4)	95.8990(10)	95.922(2)
$\gamma$ (°)	90	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	1588.24(17)	1586.78(9)	1555.89(13)
Z	4	4	4
Densité (calculer, g cm <sup>-3</sup> )	2.216	1.849	1.64
Coefficient d'Absorption (mm <sup>-1</sup> )	10.156	1.841	1.323
F(000)	1000	872	780
Taille du cristal (mm)	0.15×0.09×0.04	0.08×0.05×0.15	0.12×0.13×0.19
$\theta$ range for data collection (°)	2.65-25.58	2.96-29.06	2.65- 26.76
Reflections collectées	19983	17351	19698
Reflections indépendante	5096	4712	5094
$R_{int}$	0.0441	0.0287	0.0547
Reflections avec $I \geq 2\sigma(I)$	3477	3620	3140
Nombre de paramètre	191	191	191
Goodness-of-fit on $F^2$	0.985	1.014	0.997
Final R indices [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0305	0.0301	0.0407
R indices [all data]	$R_I = 0.0635$ , $wR_2 = 0.048$	$R_I = 0.0466$ , $wR_2 = 0.0636$	$R_I = 0.0902$ , $wR_2 = 0.0824$
Largest difference peak and hole (Å <sup>-3</sup> )	1.113, -0.673	0.664, -0.324	0.322, -0.346

**II.3.2.3.a Structure cristalline des complexe B2, B3 et B4 :**

L'unité asymétrique obtenue par diffraction des rayons X des complexe **B2**, **B3** et **B4** est représenté dans la figure II.38. Les longueurs de liaisons et les angles dans ces complexes sont reportés dans le tableau II.29. L'ion métallique M(II) est entouré de quatre atomes donneurs,

il est coordonné à deux atomes d'azote du ligand **MIMTMB**, et à deux atomes de chlore en position cis. L'environnement du cation métallique est présenté sous forme d'un tétraèdre de type  $\{M(II)N_2Cl_2\}$  dans lesquels l'ion métallique  $M(II)$  est coordonné à 4 atomes : deux atomes de chlore (Cl1, Cl2) et par deux atomes d'azotes chélatants (N1 et N2) du groupement benz(imidazole). Les angles de chélation observés autour du centre métallique s'éloignent de  $90^\circ$ , leurs valeurs s'échelonnent de  $97.95(7)^\circ$  à  $123.52(7)^\circ$ .



**Figure II.38** : ORTEP de l'unité asymétrique des complexes  $\{Hg(MIMTMB)Cl_2\}$  (**B2**),  $\{Cd(MIMTMB)Cl_2\}$  (**B3**) et  $\{Mn(MIMTMB)Cl_2\}$  (**B4**).

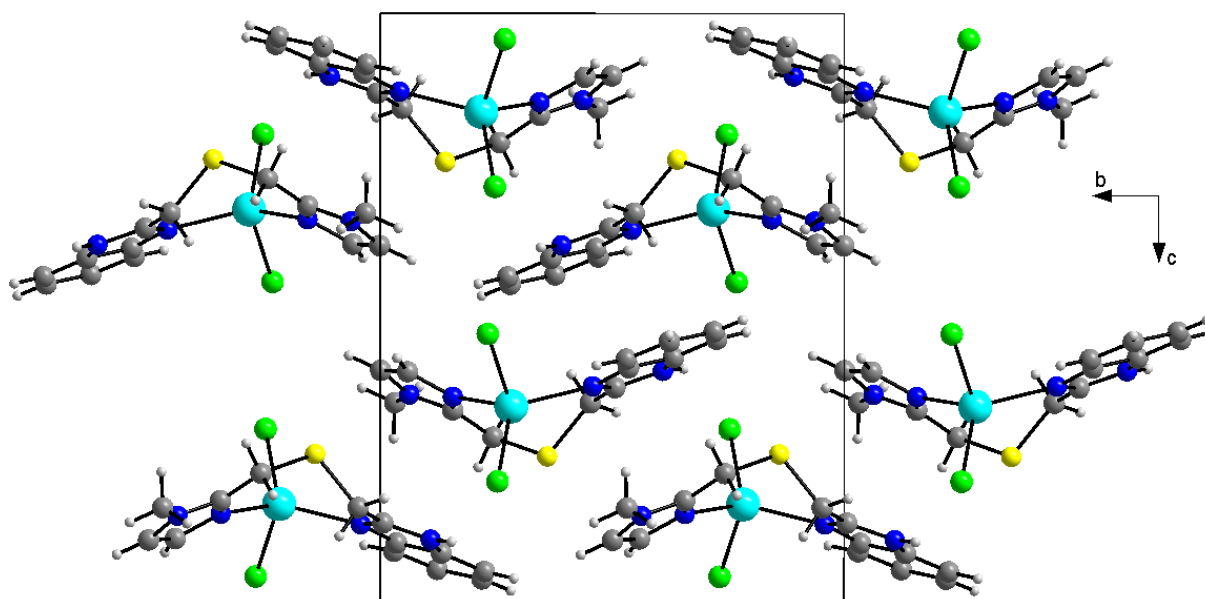
**Tableau II.29** : Distances interatomiques (Å) et angles de valence ( $^\circ$ ) sélectionnés des complexes **B2**, **B3** et **B4**.

<b>Distances (Å)</b>	Hg1-N1	2.252(3)	Hg1-Cl1	2.5630(9)
	Hg1-N2	2.241(3)	Hg1-Cl2	2.4341(10)
	Cd1-N1	2.2418(19)	Cd1-Cl1	2.4374(7)
	Cd1-N2	2.228(2)	Cd1-Cl2	2.4946(7)
	Mn1-N1	2.1531(18)	Mn1-Cl1	2.3520(6)
	Mn1-N2	2.1452(18)	Mn1-Cl2	2.4007(6)
	N2-Hg1-N1	119.13(10)	N2-Hg1-Cl1	98.03(7)

Angles (°)	N2-Hg1-Cl2	115.51(8)	N1-Hg1-Cl1	97.95(7)
	N1-Hg1-Cl2	116.87(8)	Cl2-Hg1-Cl1	103.48(3)
	N2-Cd1-N1	120.49(7)	N2-Cd1-Cl2	99.72(6)
	N2-Cd1-Cl1	113.41(6)	N1-Cd1-Cl2	99.31(5)
	N1-Cd1-Cl1	115.49(5)	Cl1-Cd1 Cl2	104.03(2)
	N2-Mn1-N1	123.52(7)	N2-Mn1 Cl2	99.12(5)
	N2-Mn1-Cl1	112.88(5)	N1-Mn1-Cl2	99.00(5)
	N1-Mn1-Cl1	113.85(5)	Cl1-Mn1-Cl2	103.61(2)

### II.3.2.3.b L'empilement et les interactions moléculaires dans les complexes B2, B3 et B4:

Les trois complexes **B2**, **B3** et **B4** sont isostructuraux, et leurs molécules s'assemblent de manière similaire dans le réseau cristallin. Elles s'enchainent sous forme des couches en zigzag décalées, disposées de manière parallèle au plan cristallographique (001), Une partie du réseau cristallin est illustré sur la figure II.39.



**Figure II.39** : L'empilement des molécules dans la structure cristalline du complexe **B3**.

La cohésion du cristal est assuré par la présence des interactions de liaisons hydrogène intermoléculaires de type N-H...Cl et C-H...Cl, qui forment des chaines de motif  $C_1^1(6)$  et  $C_1^1(7)$ , respectivement, dont les caractéristiques sont démontrées dans le tableau II.30, et représentées sur la figure II.40. Ces liaisons interviennent entre l'atome d'azote du fragment benzimidazole et l'atome de chlore (Cl1), ainsi qu'avec l'atome de chlore (Cl2), l'atome du carbone (C10) et celui de chlore (Cl1), l'atome du carbone (C11) et celui de chlore (Cl1). La

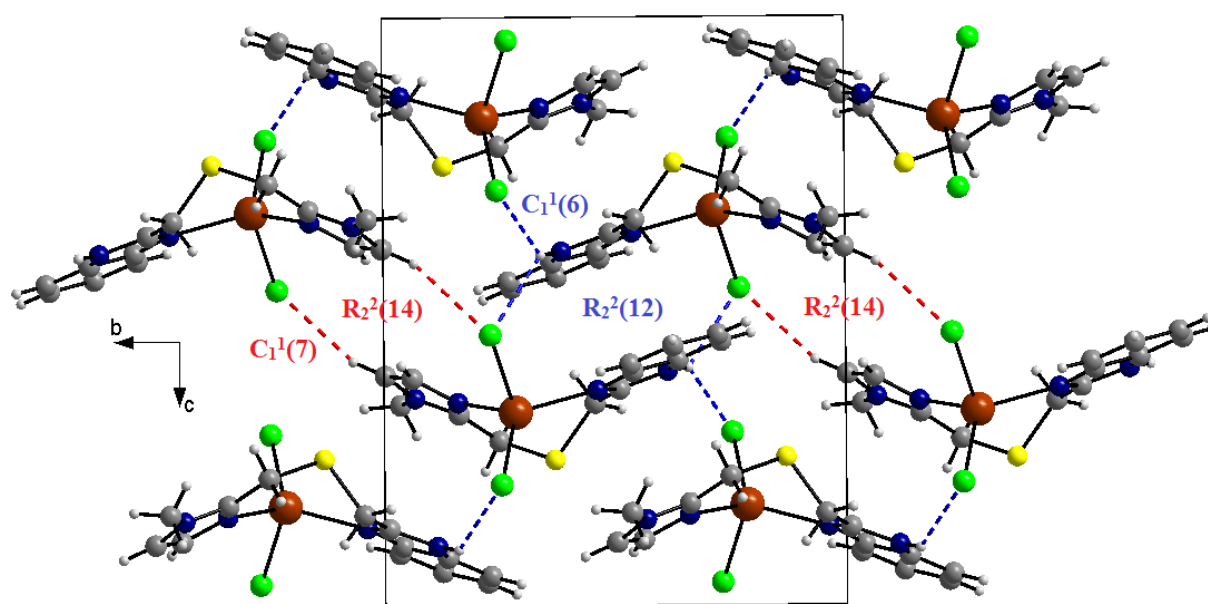
combinaison des deux liaisons N-H...Cl et C-H...Cl, donne naissance à des cycles de motif  $R_2^2(12)$  et  $R_2^2(14)$ , respectivement.

**Tableau II.30** : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans les complexes **B2**, **B3** et **B4**.

{Hg(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> } (B2)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
N1-H1...Cl2	2.6300	3.281(4)	133.00	1-x, -1/2+y, 1/2-z
N1-H1...Cl1	2.6600	3.318(4)	134.00	1-x, -y, 1-z
C10-H10...Cl1	2.7800	3.672(5)	161.00	1-x, 1-y, 1-z
C11-H11C...Cl1	2.7400	3.698(5)	176.00	1+x, y, z

{Cd(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> } (B3)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
N3-H3...Cl2	2.5400	3.226(3)	137.00	2-x, 1/2+y, 3/2-z
N3-H3...Cl1	2.8100	3.400(4)	127.00	2-x, 1-y, 1-z
C10-H10...Cl1	2.8200	3.715(5)	161.00	2-x, -y, 1-z
C11-H11C...Cl1	2.7000	3.657(5)	174.00	-1+x, y, z

{Mn(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> } (B4)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
N3-H3A...Cl1	2.5600	3.227(19)	136.00	1-x, -1/2+y, 1/2-z
N3-H3A...Cl2	2.8100	3.390(19)	127.00	1-x, -y, -z
C11-H11A...Cl2	2.7500	3.684(3)	146.00	-1+x, y, z



**Figure II.40** : Liaisons hydrogènes intermoléculaire du complexe **B2**.

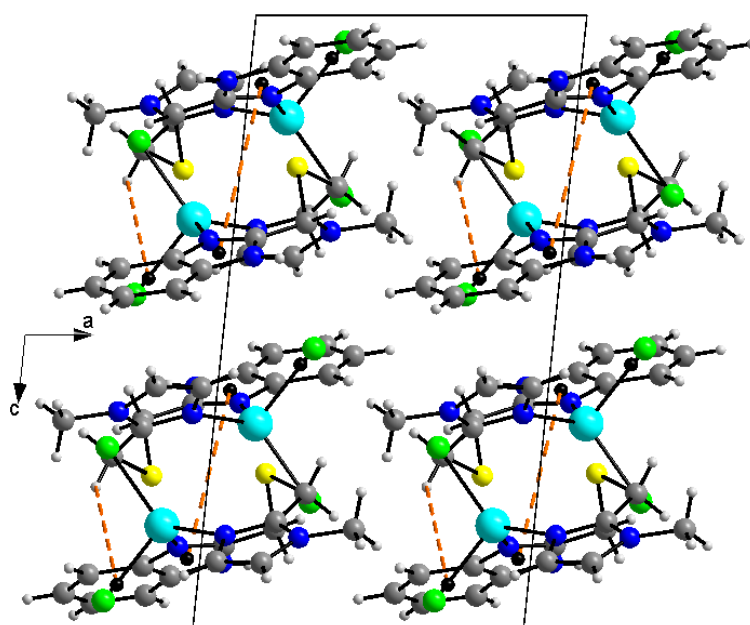
L'empilement est contrôlé aussi par des interactions faibles de type C-H... $\pi$  (Tableau II.31) et des interactions  $\pi$ - $\pi$  stacking dont la plus courte distance entre les centroïdes est de l'ordre de : 3.662(3) Å, 3.6773(15) Å et 3.6652(13) Å pour les trois complexes **B2**, **B3** et **B4**, respectivement. Une présentation de ces interactions est montrée dans la figure II.41.

**Tableau II.31** : Interactions de type C-H... $\pi$  dans les complexes **B2**, **B3** et **B4**.

{Hg(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> }(B2)	d(C-H)	d (H...Cg)	d(C-Cg)	C-H-Cg	Symétrie
C(12)-H (12A)...Cg(1)	0.970	2.81	3.649(5)	146	1-X,-Y, 1-Z
C(13)-H (13A)...Cg(1)	0.970	2.72	3.536(5)	143	1-X, 1/2+Y, 1/2-Z
Cg(1) : (C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)).					

{Cd(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> }(B3)	d(C-H)	d (H...Cg)	d(C-Cg)	C-H-Cg	Symétrie
C(12)-H (12A)...Cg(1)	0.970	2.91	3.718(3)	141	2-X, 1-Y, 1-Z
C(13)-H (13A)...Cg(1)	0.970	2.73	3.558(3)	144	2-X,-1/2+Y, 3/2-Z
Cg(1) : (C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)).					

{Mn(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> }(B4)	d(C-H)	d (H...Cg)	d(C-Cg)	C-H-Cg	Symétrie
C(12)-H (12B)...Cg(1)	0.970	2.71	3.548(3)	145	1-X, 1/2+Y, 1/2-Z
C(13)-H (13B)...Cg(1)	0.970	2.93	3.731(3)	140	1-X, -Y, -Z
Cg(1) : (C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)).					



**Figure II.41** : Interactions de type  $\pi$ - $\pi$  et C-H... $\pi$  dans le complexe **B3**.

### II.3.2.4 Etude cristallographique du complexe {Co(DMF)(MIMTMB)Cl<sub>2</sub>} (B5):

Le complexe **B5**, cristallise dans le système Monoclinique avec le groupe d'espace P 2<sub>1</sub>/c et les paramètres de maille suivants :

a= 14.6358(4) Å, b= 8.7742(3) Å, c= 16.8762(5) Å avec 4 motifs par maille. Le tableau II.32 résume les résultats des analyses radio cristallographiques pour ce complexe.

**Tableau II.32** : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et les résultats d'affinement du complexe **B5**.

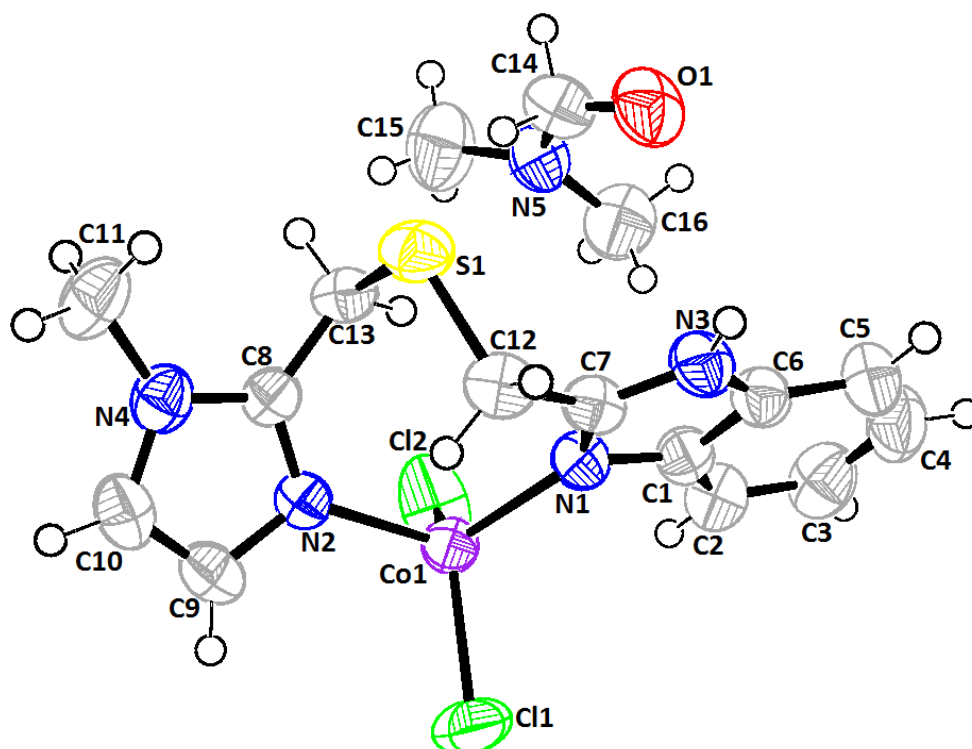
	{ Co(DMF)(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> } (B5)
Formule	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>5</sub> OS
Masse molaire	461.27
Forme du cristal, couleur	Plaquette, Bleu
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	14.6358(4)
b (Å)	8.7742(3)
c (Å)	16.8762(5)
α (°)	90
β (°)	106.3320(10)
γ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	2079.75(11)
Z	4
Densité (calculer, g cm <sup>-3</sup> )	1.473
Coefficient d'Absorption (mm <sup>-1</sup> )	1.197
F(000)	948
Taille du cristal (mm)	0.15×0.11×0.07
θ range for data collection (°)	2.52-24.86
Reflections collectées	43709
Reflections indépendante	6552
R <sub>int</sub>	0.0443
Reflections avec I ≥ 2σ(I)	4132
Nombre de paramètre	238
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.012
Final R indices [I ≥ 2σ(I)]	0.0421
R indices [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0843, wR <sub>2</sub> = 0.0937,
Largest difference peak and hole (Å <sup>-3</sup> )	0.467, -0.442

#### II.3.2.4.a Structure cristalline du complexe B5 :

La structure moléculaire du complexe **B5** a été établie par La technique de la diffraction des rayons X sur monocristal. L'unité asymétrique contient une seule molécule du complexe {Co(MIMIMB)Cl<sub>2</sub>} (**B5**) et une molécule de DMF co-cristallisé obtenue lors de l'étape de recristallisation qui apparait dans la figure II.42. L'ion du cobalt est entouré par quatre atomes, deux atomes d'azote des fragments benzimidazole et imidazole, et deux chlores qui



sont liées au métal en position cis, formant un environnement tétraédrique. Dont les valeurs des distances autour du centre métallique varient entre 2.0152(18) et 2.2330(8) Å (Tableau II.33).



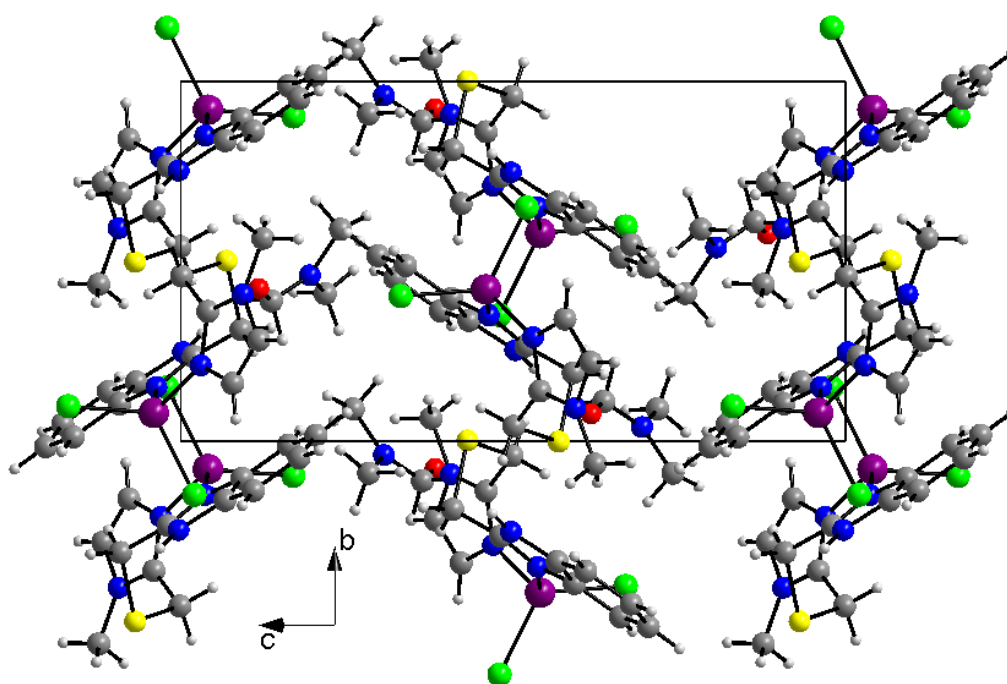
**Figure II.42** : ORTEP de l'unité asymétrique du complexe {Co(DMF)(MIMTMB)Cl<sub>2</sub>} (**B5**).

**Tableau II.33** : Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du complexe **B5**.

<b>Distances (Å)</b>	Co1-N1	2.0230(17)	Co1-Cl1	2.2330(8)
	Co1-N2	2.0152(18)	Co1-Cl2	2.2316(8)
<b>Angles (°)</b>	N2-Co1-N1	110.94(7)	N2-Co1-Cl1	106.30(6)
	N2-Co1-Cl2	104.44(6)	N1-Co1-Cl1	110.10(6)
	N1-Co1-Cl2	106.79(6)	Cl2-Co1-Cl1	118.12(4)

#### II.3.2.4 Les interactions moléculaires dans le complexe **B5** :

L'ensemble du cristal peut être décrit comme des couches en zigzag, disposées de manière parallèle au plan cristallographique (010), le long de l'axe *c*. Un fragment de la structure cristalline est illustré sur la figure II.43.



**Figure II.43** : Projection de l'empilement cristallin du complexe **B5** sur le plan (b, c).

L'arrangement des molécules du complexe **B5** induit des liaisons hydrogène intermoléculaires de type N-H...O et C-H...Cl qui forment des chaînes de motif  $D_1^1(2)$  et  $C_1^1(6)$ , respectivement. Des liaisons intramoléculaires de type C-H...S s'établissent entre le carbone C16 de la molécule du DMF et le soufre (Figure II.44). Les liaisons hydrogènes forment des dimères à travers les interactions de la molécule de DMF. La cohésion du réseau cristallin est assurée aussi par la présence des fortes interactions intermoléculaires  $\pi$ - $\pi$  stacking, dont les distances entre les centroïdes varient entre 3.555 (01) Å et 3.665 (01) Å et des interactions de type C-H... $\pi$  (Figure II.45). Les caractéristiques des liaisons hydrogène et les interactions de type C-H... $\pi$  sont regroupées dans le tableau II.34 et le tableau II.35, respectivement.

**Tableau II.34** : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe **B5**.

{Co(DMF)(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> }(B5)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
N3-H3...O1	1.9200	2.7500	161.00	-x, 1-y, -z
C12-H12A...Cl2	2.7100	3.4493	134.00	x, 1+y, z
C16-H16B...S1	2.7300	3.6415	156.00	x, y, z

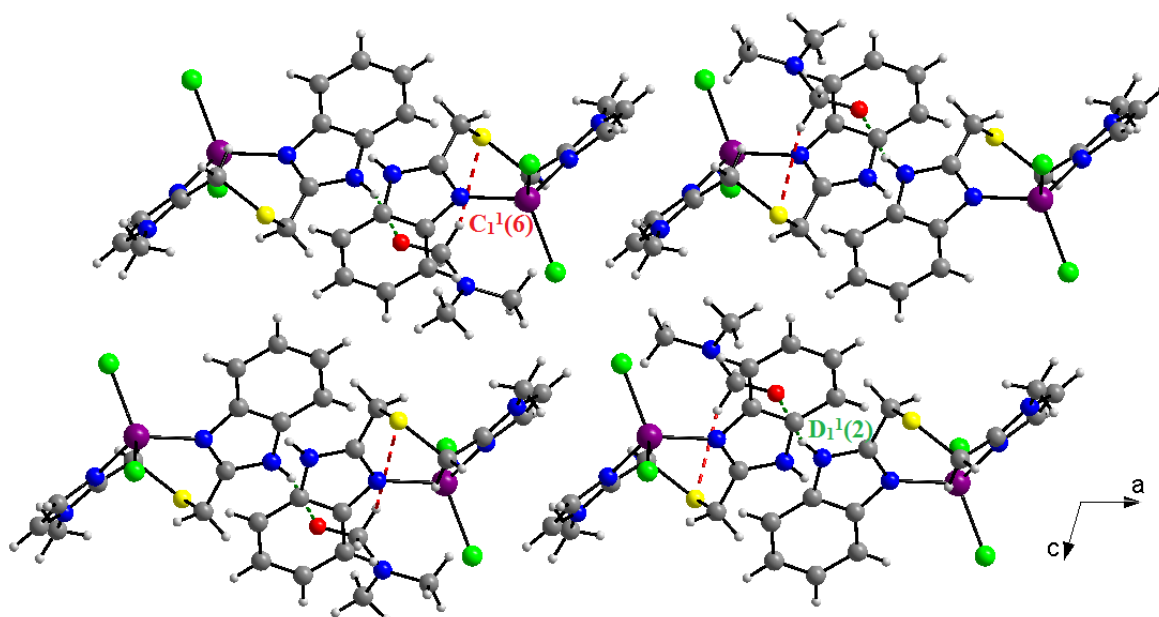
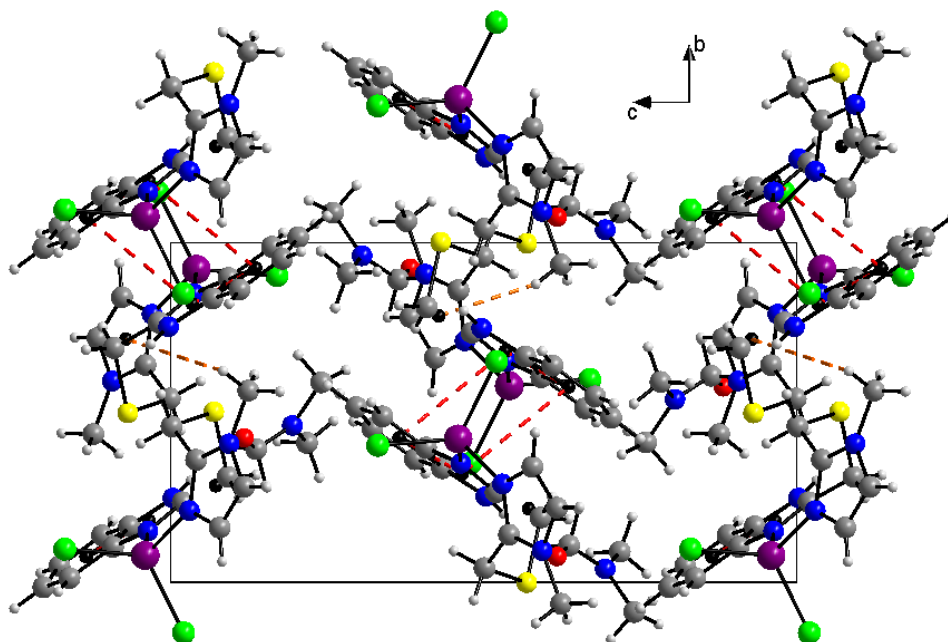

 Figure II.44 : Les liaisons hydrogène dans le complexe **B5**.

 Tableau II.35 : Les interactions de type C-H... $\pi$  dans le complexe **B5**.

C-H...Cg	d(C-H)	d(H...Cg)	d(C-Cg)	C-H-Cg	Symétrie
C(11)-H(11C)...Cg(1)	0.970	2.93	3.839(6)	159	1-X, 1-Y, -Z
C(14)-H(14B)...Cg(2)	0.970	2.93	3.839(8)	158	X, Y, Z
Cg (1): (N(2)-C(8)-N(4)-C(10)-C(9)); Cg (2): (C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)).					


 Figure II.45 : Projection sur le plan (b, c) des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  et C-H... $\pi$  dans le complexe **B5**.

### II.2.2.5 Les angles dièdres du ligand MIMTMB et des complexes B1, B2, B3, B4 et B5 :

Dans le ligand MIMTMB, le noyau benzimidazole est lié avec le noyau imidazole par les deux groupements méthylène et l'atome du soufre. Les deux molécules benzimidazole et imidazole forme un angle dièdre de  $58.54(8)^\circ$ . En revanche cette valeur reste importante et varie entre  $43.73(8)^\circ$  et  $60.12(4)^\circ$  pour les cinq complexes B1, B2, B3, B4 et B5. Les valeurs entre les cycles constituant le noyau benzimidazole sont très faibles confirmant la planéité de la molécule.

Les valeurs d'angles dièdres entre les différents cycles constitutionnels de ligands et ses complexes sont résumées dans le tableau II.36.

**Tableau II.36** : Les valeurs des angles dièdres dans le ligand MIMTMB et les complexes B1, B2, B3, B4 et B5.

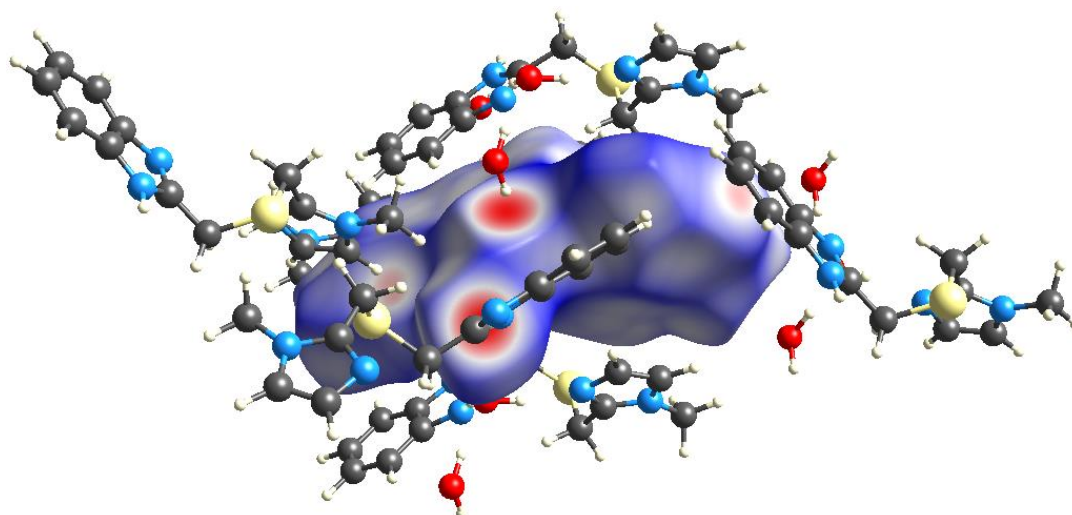
MIMTMB		Zn(MIMTMB)Cl <sub>2</sub>		Hg(MIMTMB)Cl <sub>2</sub>		Cd(MIMTMB)Cl <sub>2</sub>		Mn(MIMTMB)Cl <sub>2</sub>		CoDMF(MIMTMB)Cl <sub>2</sub>	
Plan	Angle (°)	Plan	Angle (°)	Plan	Angle (°)	Plan	Angle (°)	Plan	Angle (°)	Plan	Angle (°)
1-4	58.54 (8)	1-4	60.12 (4)	1-4	44.66 (10)	1-4	43.73 (8)	1-4	48.63 (6)	1-4	49.45 (9)
2-3	1.26 (7)	2-3	0.72 (5)	2-3	0.61 (11)	2-3	1.25 (9)	2-3	0.82 (8)	2-3	0.59 (9)

**cycle 1:** {C(8), N(2), C(9), C(10), N(4)}, **cycle 2:** {N(1), C(6), C(1), N(3), C(7)}, **cycle 3:** {C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)}, **cycle 4:** {N(1), C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6), N(3), C(7)}.

### II.3.2.5 Analyse de la surface d'Hirshfeld du ligand MIMTMB et le complexe {Zn(MIMTMB)Cl<sub>2</sub>} (B1):

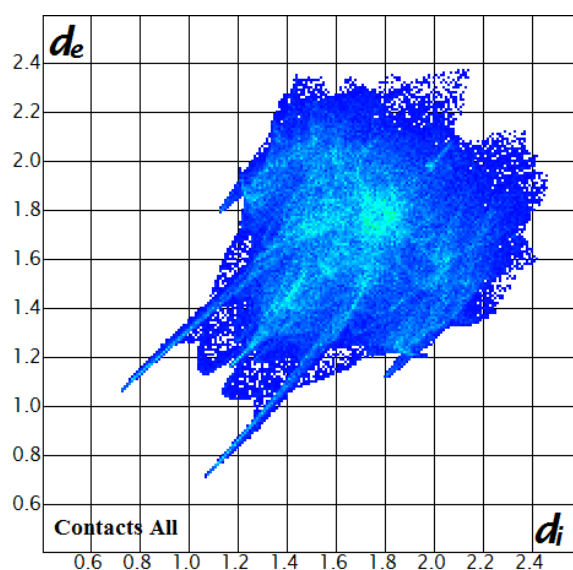
#### II.3.2.5.a Analyse de la surface d'Hirshfeld du ligand MIMTMB :

L'analyse de la surface d'Hirshfeld du ligand MIMTMB nous a permis de déterminer les contacts ayant lieu entre les atomes de cette molécule et son environnement dans l'édifice cristallin. L'examen du mode de représentation  $d_{\text{norm}}$  de la surface Hirshfeld (Figure II.46) révèle la présence de taches rouges distribuées d'une façon hétérogène et permet d'identifier les contacts les plus courts présents dans la structure.



**Figure II.46 :** L'environnement moléculaire autour de la surface d'Hirshfeld du ligand **MIMTMB**.

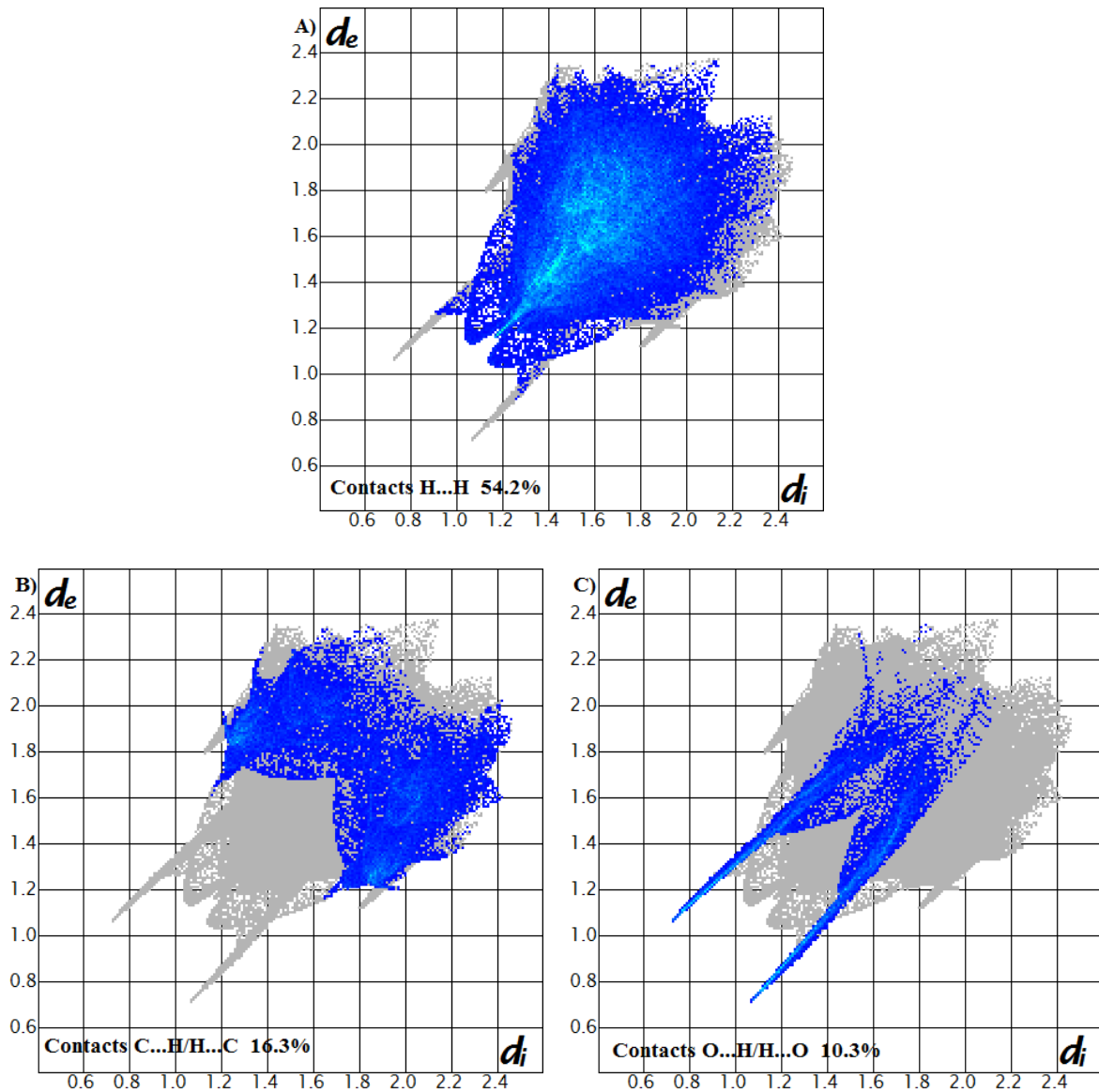
L'examen des graphiques 2D des empreintes digitales permet d'assembler des valeurs numériques à la contribution des interactions intermoléculaires dessinées sur des surfaces d'Hirshfeld. La figure II.47 illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld qui englobe le ligand **MIMTMB**.

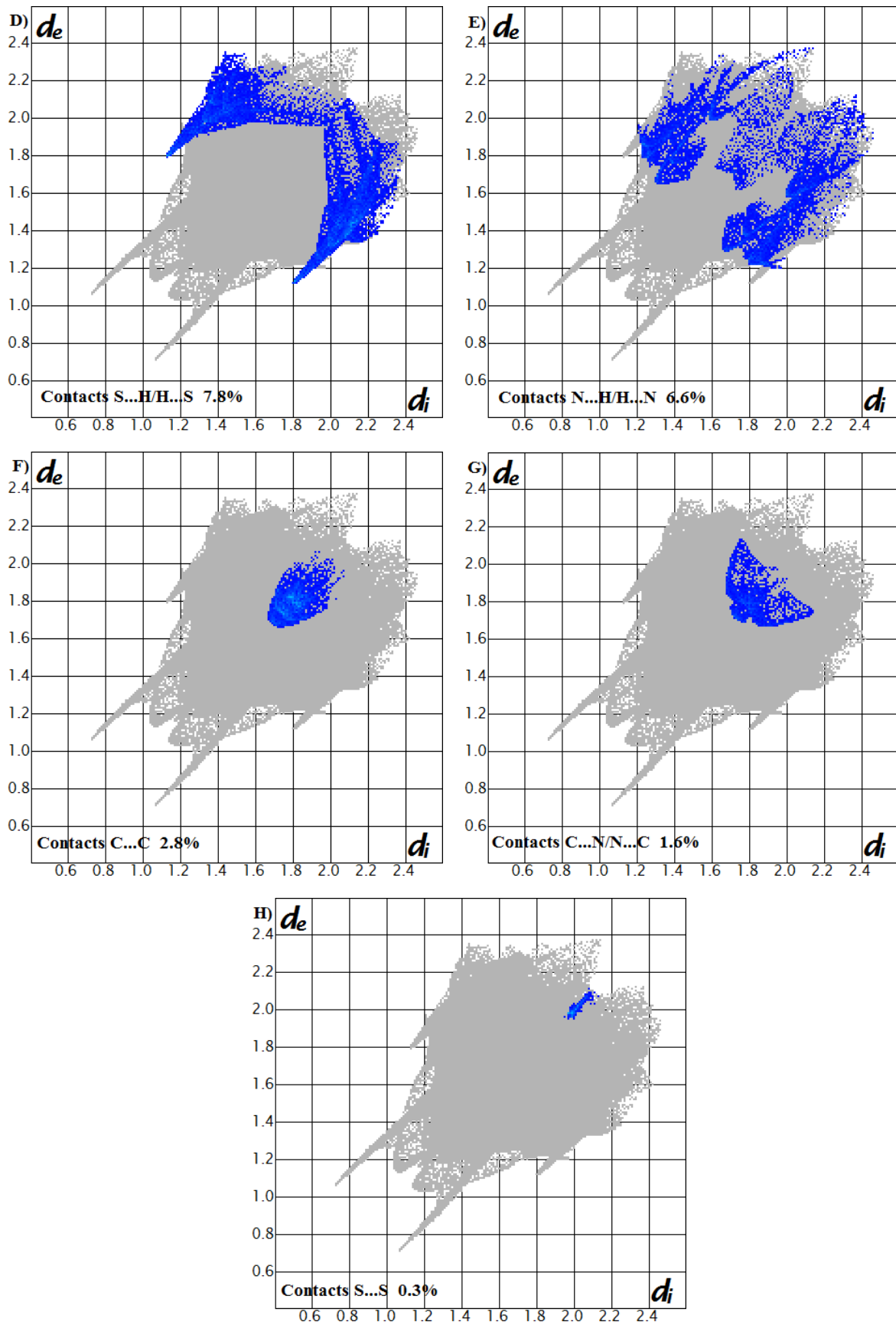


**Figure II.47 :** Empreinte 2D de la surface d'Hirshfeld entourant le ligand **MIMTMB**, illustrant les couples ( $d_i$ ,  $d_e$ ) de tous les contacts interatomiques.

La figure II.48 illustre le pourcentage de contribution des différents types de contacts à la surface totale d'Hirshfeld. Il est à noter que la majorité des interactions intermoléculaires sont de type H...H avec une contribution de 54.2%. Quant aux contacts de type C...H/H...C, ils participent avec 16.3% suivis des contacts O...H/H...O (10.3%), S...H/H...S (7.8%),

N...H/H...N (6.6%) et C...C (2.8%). Tandis que le reste des contacts représente 1.9% seulement de la surface d'Hirshfeld avec 1.6% de C...N/N...C et 0.3% de S...S.

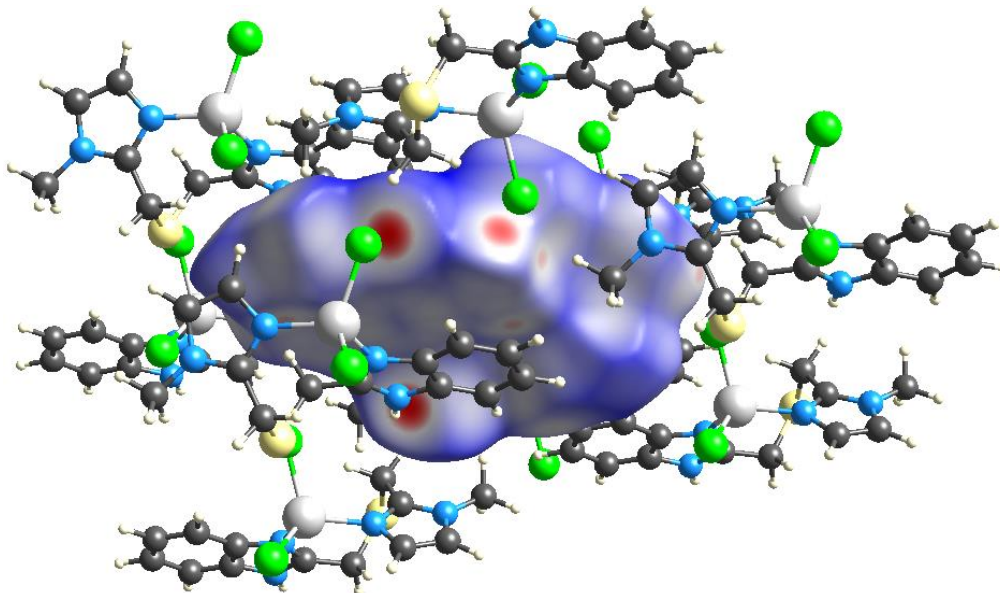




**Figure II.48 :** Empreintes digitales avec pourcentages des différents contacts présents dans le ligand MIMTMB.

**II.3.2.5.b Analyse de la surface d'Hirshfeld du complexe  $\{Zn(MIMTMB)Cl_2\}$  (B1):**

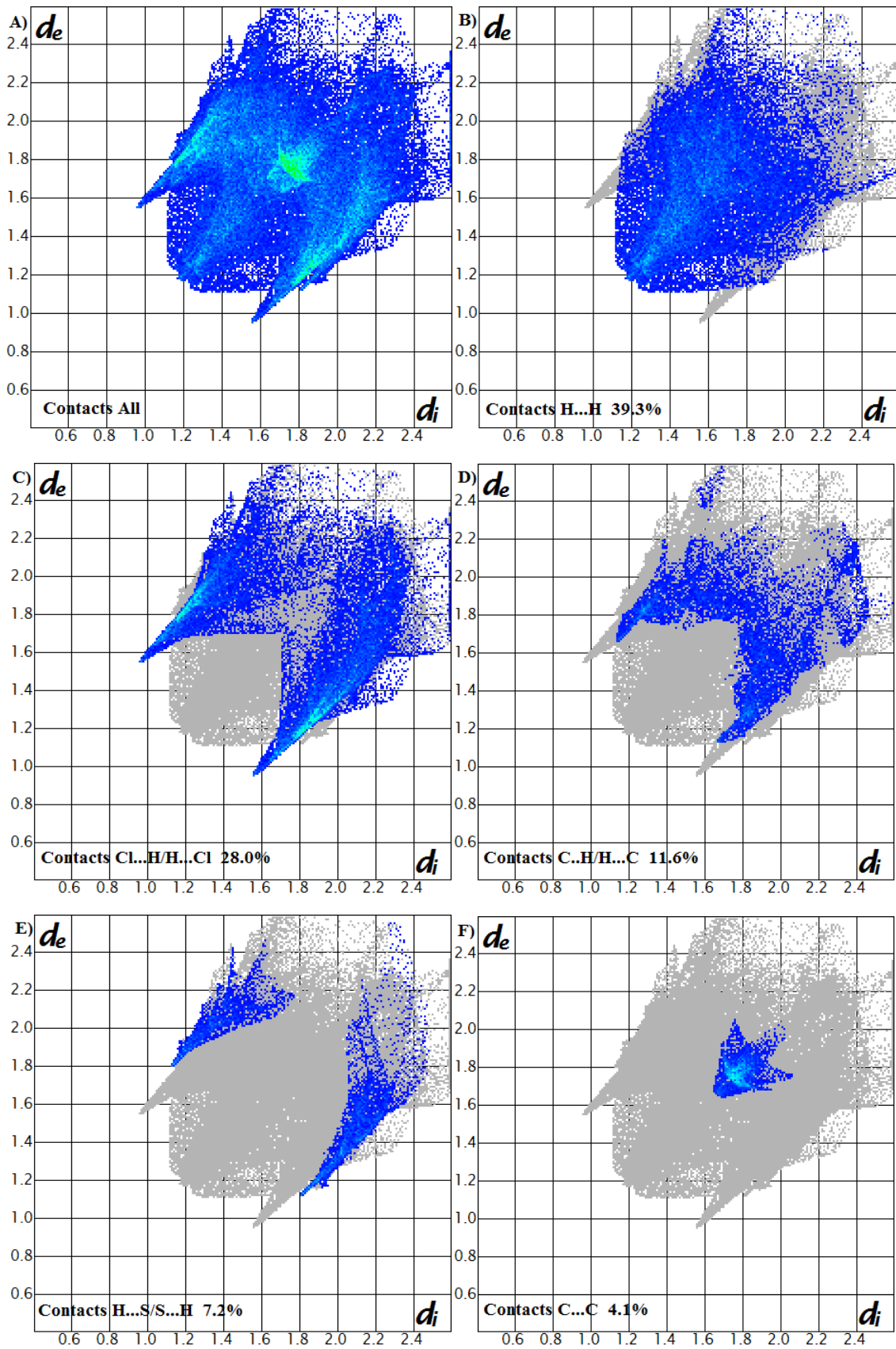
Les interactions intermoléculaires, résultant de l'environnement moléculaire du complexe (**B1**) présentées avec de taches rouges (Figure II.49), ont été déterminées en établissant la surface d'Hirshfeld autour de ce dernier.

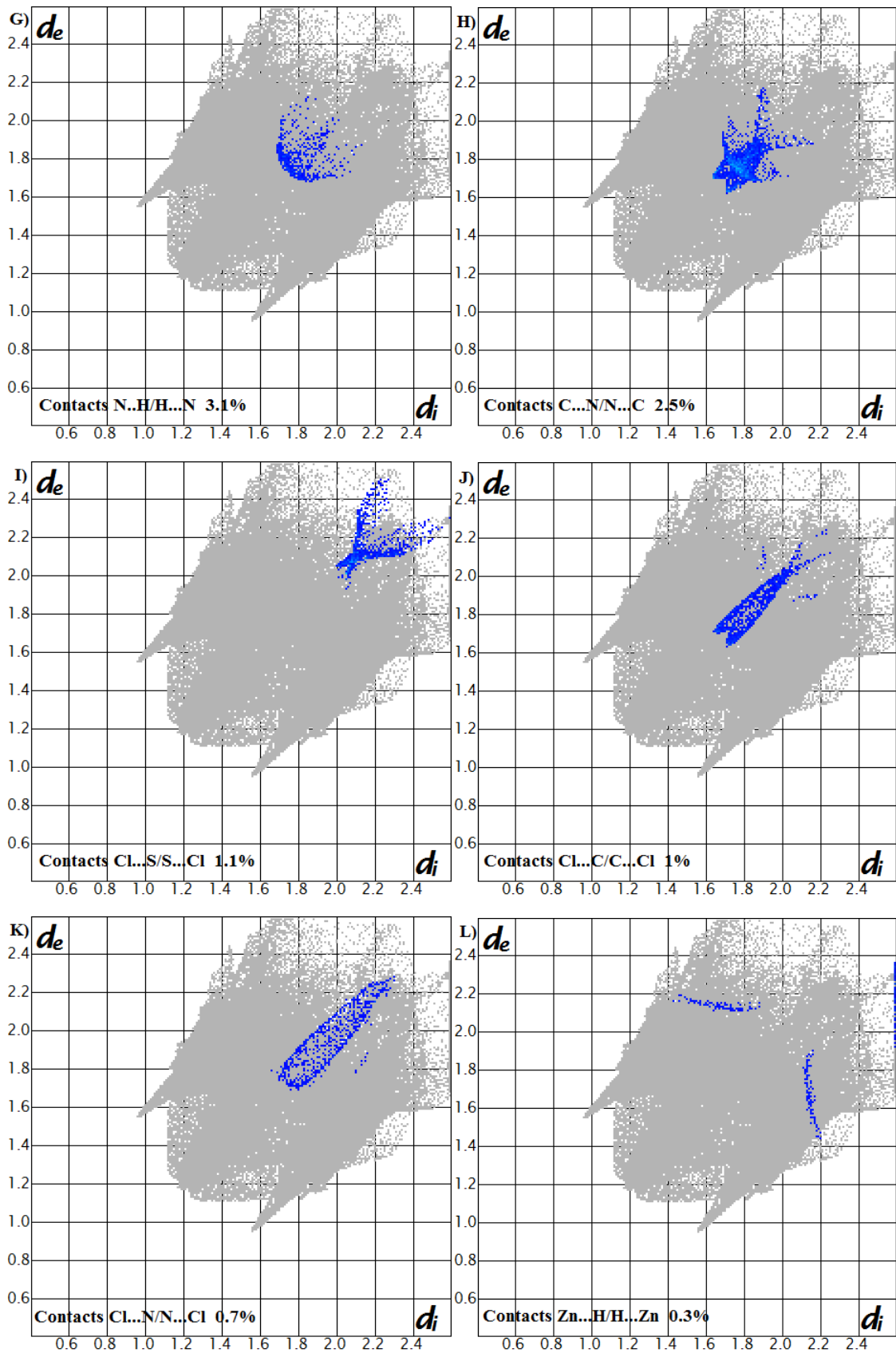


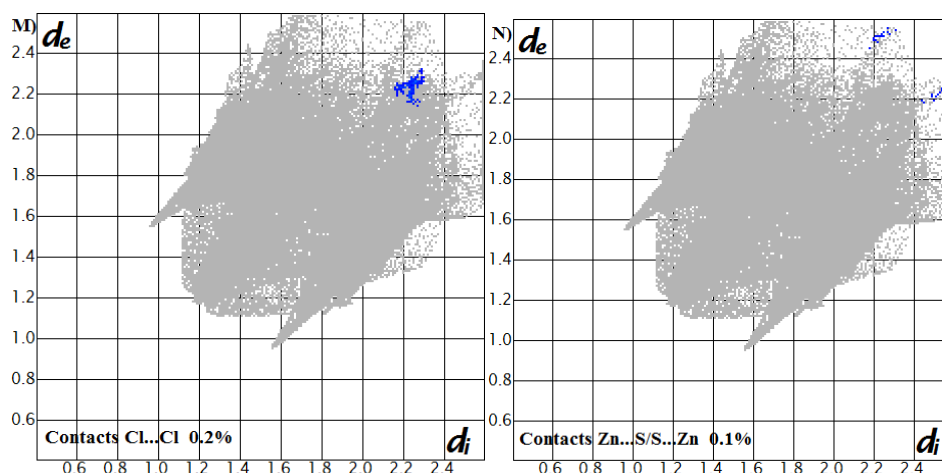
**Figure II.49** : Positions des interactions intermoléculaires dues à l'environnement moléculaire autour du complexe **B1**.

La figure II.50 illustre le graphique 2D issu de tous les contacts qui contribuent à la surface d'Hirshfeld autour du cristal **B1**. Les contacts de type H...H représentent une participation de (39.3%) à la surface d'Hirshfeld autour du composé. Ces contacts sont succédés par ceux de type Cl...H/H...Cl (28.0%), C...H/H...C (11.6%), H...S/S...H (7.2%), C...C (4.1%), N...H/H...N (3.1%), C...N/N...C (2.5%), Cl...S/S...Cl (1.1%) et Cl...C/C...Cl (1%). Quant aux contacts plus faibles de type Cl...N/N...Cl, Zn...H/H...Zn, Cl...Cl, Zn...S/S...Zn et Zn...C/C...Zn, ils constituent chacun une contribution de moins de 1.0% à la totalité des interactions intermoléculaires observées.









**Figure II.50:** Graphiques 2D exhibant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant le complexe **B1**.

### II.3.2.6 Etude thermique des complexes $\{Zn(MIMTMB)Cl_2\}$ (B1) et $\{Co(MIMTMB)Cl_2\}$ (B5) :

#### II.3.2.6.a Principe :

L'analyse thermogravimétrique trace l'évolution de la masse de l'échantillon à l'aide d'une microbalance de haute sensibilité, soumis à un programme de température et maintenu sous une atmosphère donnée (oxydante, inerte, hydratante...). Les courbes enregistrées, appelées thermogrammes, ont été obtenues sous azote. Cette méthode permet ainsi d'étudier la stabilité thermique des matériaux

Le pourcentage de masse ainsi que la dérivée de la masse en fonction de la température sont représentés en fonction de cette température. En fonction des échantillons, nous pouvons observer sur ces thermogrammes les déshydratations, les dénaturations et les dégradations. Ces divers phénomènes seront observés sous forme d'une diminution de masse sur le signal du pourcentage de masse, et d'un pic sur le signal de la dérivée.

#### II.3.2.6.b Dispositif expérimental :

Les mesures sont réalisées avec le module TG-DSC de Thermal Analysis. Une masse de 15 à 35 mg d'échantillon est déposée dans une coupelle en platine. Une thermobalance pèse cette masse sous un flux gazeux inerte d'azote. La vitesse de montée en température est généralement de  $10^{\circ}C.min^{-1}$  de la température ambiante jusqu'à  $1000^{\circ}C$  maximum.

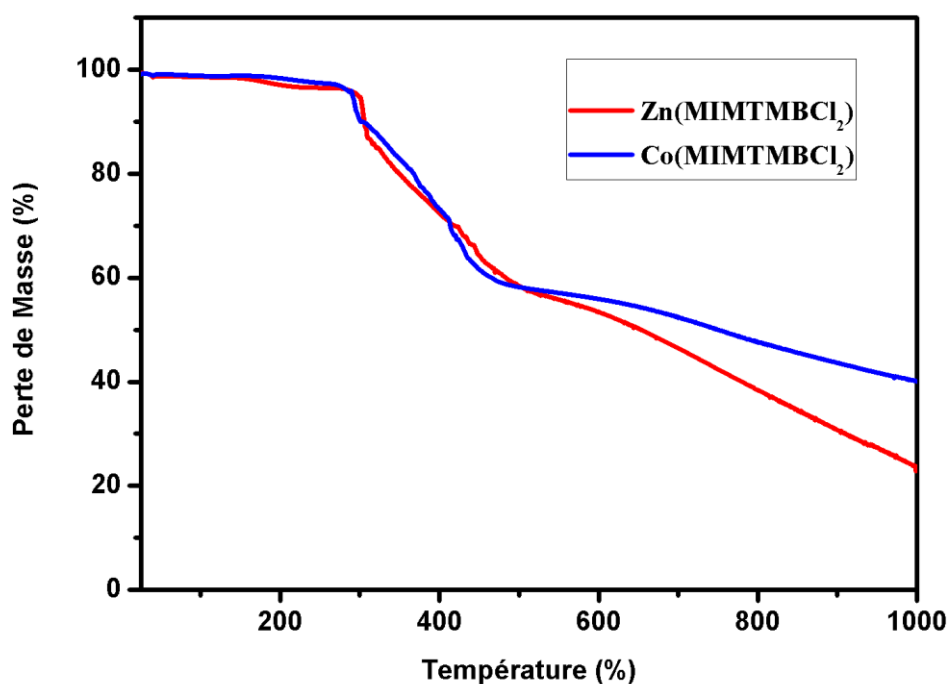


**Figure a:** L'appareil Labsys Evo-gas option-TG-DSC 1600 °C (SETARAM).

### II.3.2.6.c Décomposition thermique des complexes **B1** et **B5** :

L'étude thermique des complexes **B1** et **B5** a été effectuée par thermogravimétrie (TG) sur une thermobalance «SETARM, option-TG-DSC» sous atmosphère d'azote entre la température de 25-1000°C avec une vitesse de chauffage de 10°C.min<sup>-1</sup>.

Les complexes **B1** et **B5** sont stable jusqu'à 280°C puis on a une décomposition en une seule étape qui ne s'achève pas au alentour de 1000°C (Figure b). La perte de masse totale est de 88%.



**Figure b:** Courbes d'analyse thermogravimétrique des complexes **B1** et **B5** avec une vitesse de chauffage de 10°C.min<sup>-1</sup>.

### II.3.3 Le ligand 2-(1-méthyl-1H-imidazol-2-ylméthylsulfanyl)-benzothiazole (MIMTBT) et ses complexes :

#### II.3.3.1 Etude cristallographique de 2-(1-méthyl-1H-imidazol-2-ylméthylsulfanyl)-benzothiazole (MIMTBT):

Un cristal cubique de dimensions  $0.13 \times 0.12 \times 0.13 \text{ mm}^3$  a été sélectionné pour l'acquisition de données de diffraction par RX. La structure a été résolue dans le groupe d'espace P bca du système orthorhombique. Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement et les résultats de l'affinement pour le MIMTBT sont donnés dans le tableau II.37.

**Tableau II.37** : Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement du ligand MIMTBT.

	MIMTBT
Formule	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>
Masse molaire	261.36
Forme du cristal, couleur	cube, jaune
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P b c a
a (Å)	7.3399(11)
b (Å)	12.3241(17)
c (Å)	26.756(5)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	2420.3(7)
Z	8
Densité (calculer, g cm <sup>-3</sup> )	1.435
Coefficient d'Absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.419
F(000)	1088
Dimension du cristal (mm)	0.13 x 0.12 x 0.13
θ range for data collection (°)	3.05- 22.42
Reflections collectées	8313
Reflections indépendante	2989
R <sub>int</sub>	0.0778
Reflections avec I ≥ 2σ(I)	1543
Nombre de paramètre	154
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.91
Final R indices [I ≥ 2σ(I)]	0.0513
R indices [all data]	R <sub>1</sub> =0.1175, wR <sub>2</sub> =0.1103
Largest difference peak and hole (Å <sup>-3</sup> )	0.41, -0.44

### II.3.3.1.a Structure cristalline du ligand (MIMTBT) :

L'analyse par diffraction des rayons X montre que le ligand 2-(1-méthyl-1H-imidazol-2-ylméthylsulfanyl)-benzothiazole (**MIMTBT**) cristallise dans le système cristallin orthorhombique avec le groupe d'espace *Pbca* et huit motifs par maille,  $Z=8$ . L'unité asymétrique contient une seule molécule organique du ligand qui est constituée d'une unité benzothiazole connecté à un fragment imidazole via un groupement (-CH<sub>2</sub>-S-). La représentation ORTEP de l'unité asymétrique est montrée sur la figure II.51. Les distances interatomiques ainsi que les angles de valences sont répertoriés dans le tableau II.38.

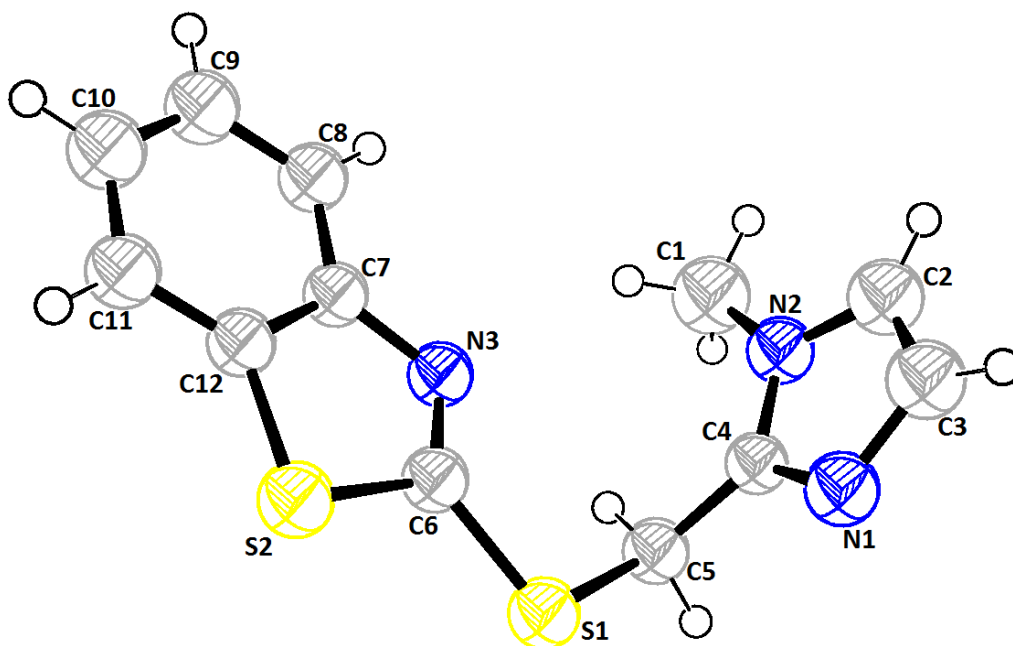


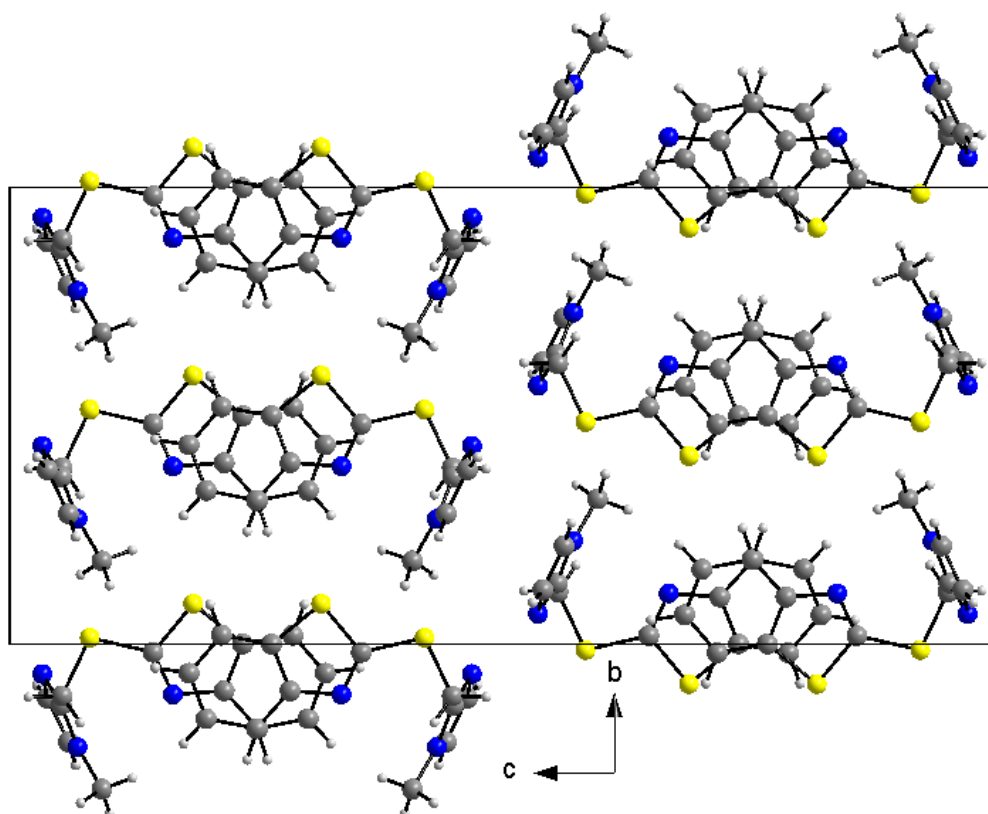
Figure II.51 : ORTEP de l'unité asymétrique de **MIMTBT**.

Tableau II.38 : Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du (**MIMTBT**)

Distances(Å)	S1-C5	1.810(5)	C5-C4	1.483(6)
	S1-C6	1.754(5)	S2-C6	1.748(5)
Angles (°)	C6-S1-C5	101.3(2)	S2-C6-S1	115.2(2)
	N3-C6-S2	117.2(4)	C4-C5-S1	115.0(3)
	N3-C6-S1	127.6(3)	N1-C4-C5	124.3(4)

### II.3.3.1.b L'empilement et les interactions moléculaires dans le ligand **MIMTBT** :

Dans la structure cristalline du ligand **MIMTBT**, les molécules s'empilent sous forme des couches décalées le long de l'axe **b** parallèlement au plan (100), ou les ligands se regroupent deux à deux, ce qui est montré dans la figure II.52.



**Figure II.52** : Projection de l'empilement cristallin du **MIMTBT** sur le plan (b, c).

L'empilement cristallin est contrôlé par des interactions faibles de type C-H... $\pi$  (3.720(9) (Å)) (Tableau II.39) et des interactions  $\pi$ - $\pi$  stacking avec des distances entre les centroïdes de l'ordre de : 3.796(5) Å et 3.999(4) Å, une vue de ces interactions est démontré dans la figure II.53.

**Tableau II.39** : Interactions de type C-H...  $\pi$  dans le ligand **MIMTBT**.

C-H...Cg	d(C-H)	d(H...Cg)	d(C-Cg)	C-H-Cg	Symétrie
C(10)-H(10)....Cg(1)	0.93	2.92	3.720(9)	146	-1/2+X, Y, 1/2-Z
Cg(1) : (N(1)-C(3)-C(2)-N(2)-C(4))					

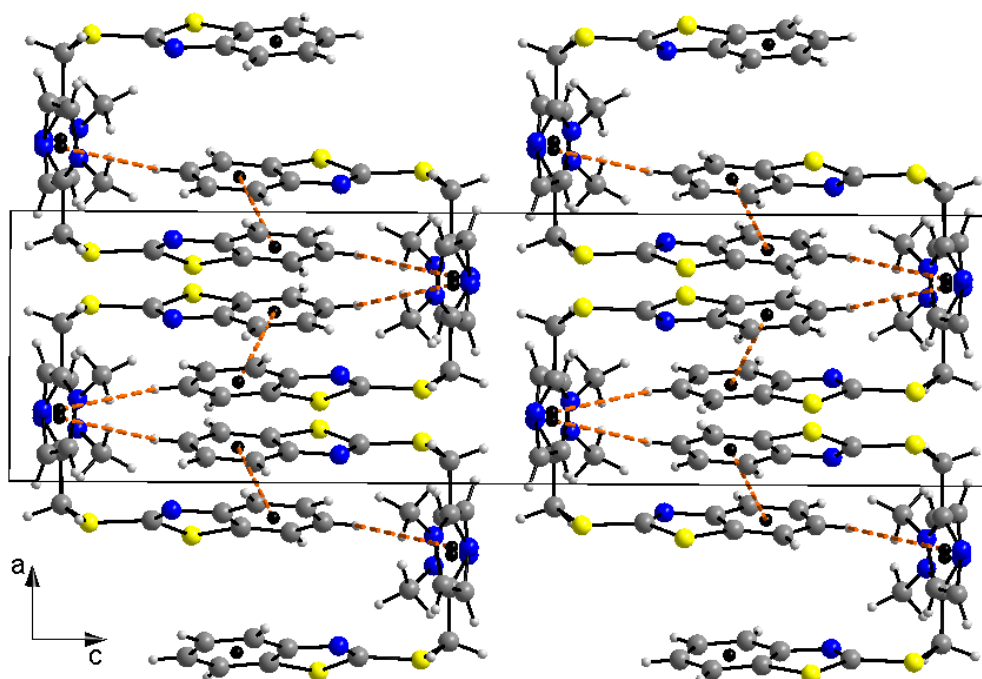


Figure II.53 : Les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  et C-H... $\pi$  dans le ligand MIMTBT.

*II.3.3.2.a Etude cristallographique des complexes  $\{Hg(MIMTBT)Cl_2\}$  (C1),  $\{Cd(MIMTBT)Cl_2\}$  (C2) et  $\{Mn(MIMTBT)Cl_2\}$  (C3) :*

Les complexes **C1**, **C2** et **C3** de formule  $C_{24}H_{22}Cl_2HgN_6S_4$ ,  $C_{24}H_{22}Cl_2CdN_6S_4$  et  $C_{24}H_{22}Cl_2MnN_6S_4$ , respectivement, sont isostructuraux et cristallisent dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique avec 2 motifs par maille. Le tableau II.40 résume les résultats d'affinement et les données cristallographiques pour ces complexes :

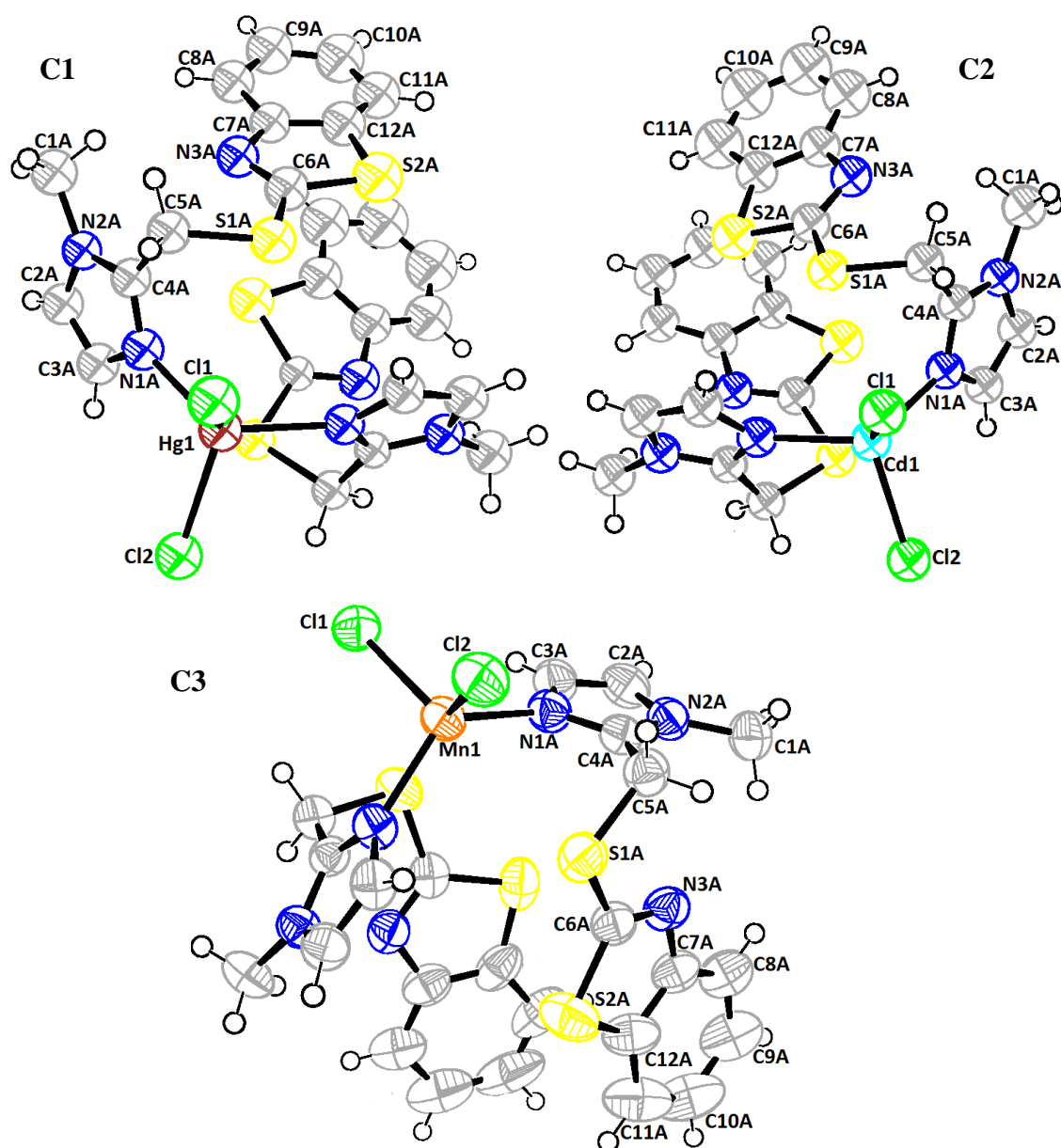


**Tableau II.40** : Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement des complexes **C1**, **C2** et **C3**.

	{Hg(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> } (C1)	{Cd(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> } (C2)	{Mn(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> } (C3)
Formule	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> HgN <sub>6</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> CdN <sub>6</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> MnN <sub>6</sub> S <sub>4</sub>
Masse molaire	794,21	706,03	648,55
Forme du cristal, couleur	Prisme, incolore	cube, incolore	Prisme, jaune
Système cristallin	Triclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P -1	P -1	P -1
a (Å)	8.6761(8)	8.6409(3)	8.6757(4)
b (Å)	11.3761(11)	11.3338(4)	11.2504(5)
c (Å)	15.2708(14)	15.3646(5)	15.3241(7)
α (°)	79.797(4)	79.625(2)	79.605(3)
β (°)	77.276(4)	77.410(2)	77.223(2)
γ (°)	84.884(4)	84.763(2)	84.845(3)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1445.0(2)	1442.41(9)	1432.79(11)
Z	2	2	2
Densité (calculer, g cm <sup>-3</sup> )	1.825	1.626	1.503
Coefficient d'Absorption (mm <sup>-1</sup> )	1.326	1.258	0.965
F(000)	772	708	662
Taille du cristal (mm)	0.15×0.09×0.04	0.11×0.11×0.12	0.1×0.09×0.13
θ range for data collection (°)	3.385-31.659	3.581-32.232	3.058- 33.065
Reflections collectées	8993	9803	10632
Reflections indépendante	8993	9803	10632
R <sub>int</sub>	0.0779	0.0603	0.0921
Reflections avec I ≥ 2σ(I)	5836	5943	4662
Nombre de paramètre	334	334	334
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.115	0.964	0.909
Final R indices [I ≥ 2σ(I)]	0.0772	0.0395	0.0586
R indices [all data]	R <sub>I</sub> =0.0946, wR <sub>2</sub> = 0.1253	R <sub>I</sub> = 0.0845, wR <sub>2</sub> = 0.0869	R <sub>I</sub> =0.1485, wR <sub>2</sub> =0.1556
Largest difference peak and hole (Å <sup>-3</sup> )	0.866, -0.420	0.522, -0.429	0.719, -0.415

### II.3.3.2.a Structure cristalline des complexes C1, C2 et C3 :

L'ORTEP des complexes **C1**, **C2** et **C3** et la numérotation des atomes sont montré sur la figure II.54. L'unité asymétrique est constituée de trois parties : deux molécules organiques du ligand **MIMTBT**, le centre métallique M(II) et deux atomes de chlore. L'ion métallique M(II) est entouré de quatre atomes : deux atomes d'azote N1A et N1B du fragment imidazole des deux molécules A et B et deux atomes de chlore en position cis. Par contre il n'a pas pu coordonner avec les atomes d'azote et du soufre du fragment benzothiazole. La coordination autour du centre métallique est effectuée à travers les quatre atomes donneurs qui présentent une géométrie tétraédrique légèrement déformé. Les distances interatomiques ainsi que les angles de valences sont rassemblés dans le tableau II.41.



**Figure II.54** : ORTEP de l'unité asymétrique des complexes  $\{\text{Hg}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$  (C1),  $\{\text{Cd}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$  (C2) et  $\{\text{Mn}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$  (C3).

**Tableau II.41** : Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés des complexes C1, C2 et C3.

Distances (Å)	Hg1-N1B	2.247(11)	Hg1-Cl2	2.474(4)
	Hg1-N1A	2.248(10)	Hg1-Cl1	2.480(4)
	Cd1-N1B	2.230(5)	Cd1-Cl1	2.4644(16)
	Cd1-N1A	2.234(5)	Cd1-Cl2	2.4622(17)
	Mn1-N1B	2.137(2)	Mn1-Cl1	2.3620(9)
	Mn1-N1A	2.146(2)	Mn1-Cl2	2.3702(9)

Angles (°)	N1B-Hg1-N1A	118.9(4)	N1B-Hg1-Cl1	104.9(3)
	N1B-Hg1-Cl2	106.4(3)	N1A-Hg1-Cl1	105.2(3)
	N1A-Hg1-Cl2	104.9(3)	Cl2-Hg1-Cl1	117.18(12)
	N1B-Cd1-N1A	121.17(17)	N1B-Cd1-Cl1	105.16(13)
	N1B-Cd1-Cl2	105.12(12)	N1A-Cd1-Cl1	106.15(13)
	N1A-Cd1-Cl2	105.25(13)	Cl2-Cd1-Cl1	114.45(5)
	N1B-Mn1-N1A	123.88(9)	N1B-Mn1-Cl2	104.73(7)
	N1B-Mn1-Cl1	104.71(6)	N1A-Mn1-Cl2	105.61(7)
	N1A-Mn1-Cl1	105.03(7)	Cl1-Mn1-Cl2	113.14(3)

### II.3.3.2.b L'empilement et les interactions moléculaires dans les complexes C1, C2 et C3 :

L'empilement cristallin pour les trois complexes C1, C2 et C3 s'élargie sous forme des couches, disposées de manière parallèle au plan cristallographique (011). Un fragment du réseau cristallin du complexe C3 est exposé sur la figure II.55.

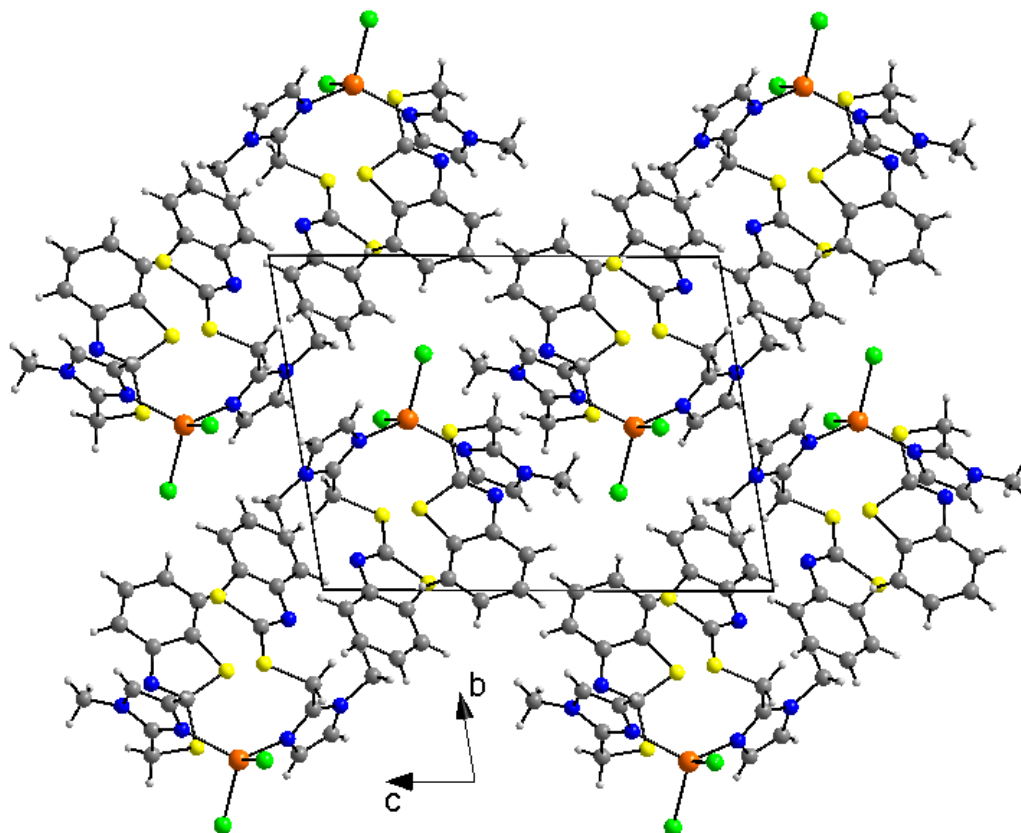
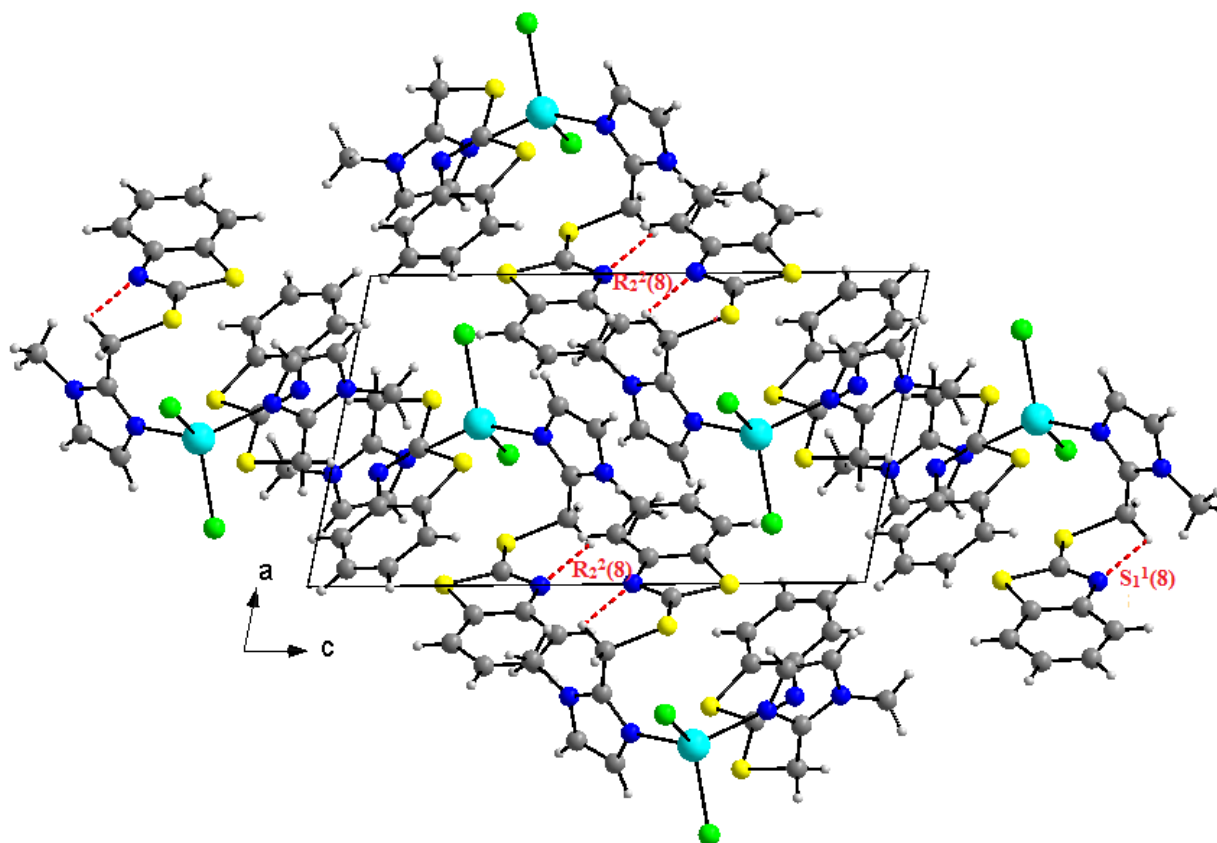


Figure II.55 : L'empilement des molécules dans la structure cristalline du complexe C3.

L'empilement et la cohésion du cristal sont assurés par des interactions de van der Waals et aussi par la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires, qui s'établissent entre l'atome de carbone et l'atome d'azote pour les trois complexes avec un motif de graphe binaire  $S_1^1(8)$ , la combinaison des deux liaisons C-H...N forme un cycle de motif  $R_2^2(8)$ , dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau II.42 et qui sont montrées sur la figure II.56.

**Tableau II.42 :** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans les complexes C1, C2 et C3.

{Hg(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C1)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
C5A-H5A2...N3A	2.5900	2.948(12)	102.00	x, y, z
C1B-H1B3...N3B	2.6200	3.364(14)	134.00	x, y, z
C1A-H1A3...N3A	2.6100	3.417(14)	142.00	x, y, z
{Cd(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C2)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
C5B-H5B1...N3B	2.5700	2.924(8)	102.00	x, y, z
{Mn(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C3)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
C5B-H5B2...N3B	2.5600	2.935(4)	103.00	x, y, z



**Figure II.56 :** Liaison hydrogène intramoléculaire du complexe C2.

Les liaisons hydrogènes intramoléculaire de type C-H...N forment un ensemble de motifs de graphes  $S^1_1(5)$ .

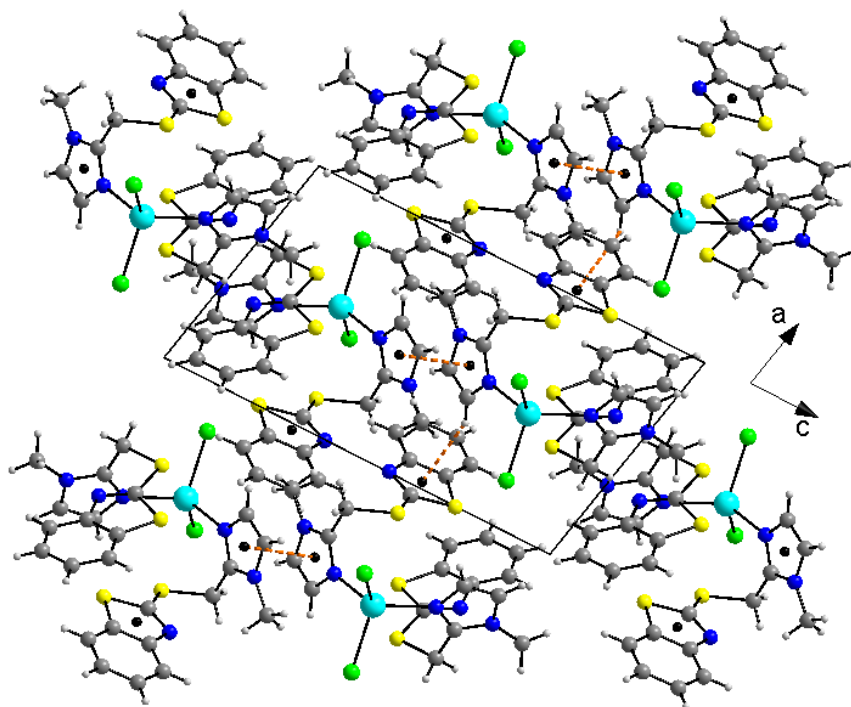
Les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  (3.559(6) Å, 3.5917(15) Å et 3.5801(17) Å pour les trois complexes respectivement) et C-H... $\pi$  (Tableau II.43, figure II.57), sont aussi présentes dans ces complexes et contribue également à la stabilité du réseau cristallin et renforce son édifice.

**Tableau II.43** : Interactions de type C-H... $\pi$  dans les complexes **C1**, **C2** et **C3**.

{Hg(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C1)	d(C-H)	d(H...Cg)	d(C-Cg)	C-H-Cg	Symétrie
<b>C(3B)-H(3A)...Cg(1)</b>	0.930	2.81	3.637(11)	149	-1+X, Y, Z
<b>C(5B)-H(5B2)...Cg(2)</b>	0.970	2.78	3.515(11)	133	1-X, -Y, 1-Z
<b>Cg(1)</b> : (S(2A)-C(6A)-N(3A)-C(7A)-C(12A)). <b>Cg(2)</b> : (C(7B)-C(8B)-C(9B)-C(10B)-C(11B)-C(12B)).					

{Cd(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C2)	d(C-H)	d(H...Cg)	d(C-Cg)	C-H-Cg	Symétrie
<b>C(3B)-H(3B)...Cg(1)</b>	0.930	2.79	3.615(3)	148	1+X, Y, Z
<b>C(5A)-H(5A1)...Cg(2)</b>	0.970	2.79	3.533(3)	134	1-X, 2-Y, -Z
<b>Cg(1)</b> : (S(2B)-C(6B)-N(3B)-C(7B)-C(12B)). <b>Cg(2)</b> : (C(7A)-C(8A)-C(9A)-C(10A)-C(11A)-C(12A)).					

{Mn(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C3)	d(C-H)	d(H...Cg)	d(C-Cg)	C-H-Cg	Symétrie
<b>C(3B)-H(3B)...Cg(1)</b>	0.930	2.81	3.616(4)	146	1+X, Y, Z
<b>C(5A)-H(5A2)...Cg(2)</b>	0.970	2.85	3.552(4)	130	1-X, 2-Y, -Z
<b>Cg(1)</b> : (S(2B)-C(6B)-N(3B)-C(7B)-C(12B)). <b>Cg(2)</b> : (C(7A)-C(8A)-C(9A)-C(10A)-C(11A)-C(12A)).					



**Figure II.57** : Les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  et C-H...  $\pi$  dans le **C2**.

### II.3.3.3 Etude cristallographique des complexes $\{\text{Co}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$ (**C4**), $\{\text{Zn}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$ (**C5**):

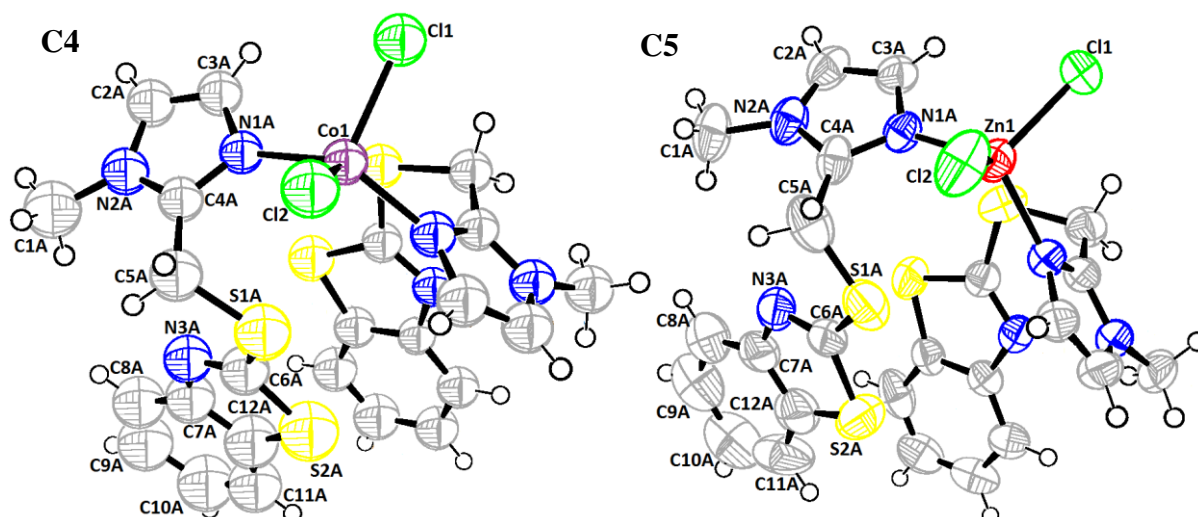
Les complexes **C4** et **C5** sont isostructuraux et cristallisent dans le système cristallin triclinique avec le groupe d'espace P-1 et deux motifs par maille ( $Z = 2$ ). Le tableau II.44 résume les résultats des analyses radio cristallographique pour ces deux complexes.

**Tableau II.44 :** Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement des complexes **C4** et **C5**.

	<b>{Co(MIMTBT)Cl<sub>2</sub>} (C4)</b>	<b>{Zn(MIMTBT)Cl<sub>2</sub>} (C5)</b>
Formule	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>6</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> ZnN <sub>6</sub> S <sub>4</sub>
Masse molaire	652.54	658.98
Forme du cristal, couleur	Plaquette, bleu	Éguille, incolore
Système cristallin	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P -1	P -1
a (Å)	7.7130(4)	7.5982(6)
b (Å)	13.5558(7)	13.4839(11)
c (Å)	13.6276(7)	13.7817(13)
α (°)	88.648(3)	88.731(5)
β (°)	84.338(3)	84.943(4)
γ (°)	86.655(3)	86.531(4)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1415.25(13)	1403.7(2)
Z	2	2
Densité (calculer, g cm <sup>-3</sup> )	1.531	1.559
Coefficient d'Absorption (mm <sup>-1</sup> )	1.117	1.389
F(000)	666	672
Taille du cristal (mm)	0.03 x 0.04 x 0.13	0.16 × 0.11 × 0.09
θ range for data collection (°)	3.206-32.628	1.484-27.942
Reflections collectées	10016	6525
Reflections indépendante	10016	6525
R <sub>int</sub>	0.0665	0.0826
Reflections avec I ≥ 2σ(I)	4881	4090
Nombre de paramètre	334	334
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.985	1.081
Final R indices [I ≥ 2σ(I)]	0.0496	0.0942
R indices [all data]	R <sub>I</sub> = 0.1145, wR <sub>2</sub> = 0.1248	R <sub>I</sub> = 0.1374, wR <sub>2</sub> = 0.3131
Largest difference peak and hole (Å <sup>-3</sup> )	0.417, -0.313	1.815, -0.631

### II.3.3.a Structure cristalline des complexes **C4** et **C5** :

La géométrie de l'unité asymétrique des complexes **C4** et **C5** est similaire à ceux observée précédemment avec les complexes **C1**, **C2** et **C3**. Elle fait intervenir deux molécules organique A et B du ligand **MIMTBT**, un centre métallique et deux atomes de chlore présentées dans la figure II.58. L'environnement des centres métalliques présente un tétraèdre légèrement déformé de type {M(II)N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>}. Les distances interatomiques ainsi que les angles de valences sont rassemblés dans le tableau II.45.



**Figure II.58** : ORTEP de l'unité asymétrique des complexes  $\{\text{Co}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$  (C4) et  $\{\text{Zn}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$  (C5).

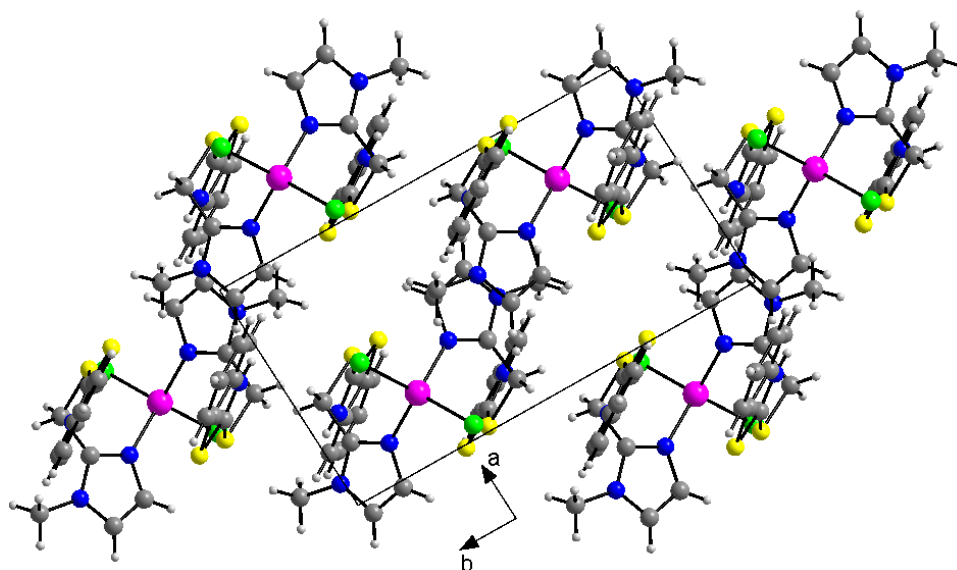
**Tableau II.45** : Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés des complexes C4 et C5.

<b>Distances (Å)</b>	Co1-N1A	2.011(6)	Co1-Cl1	2.295(2)
	Co1-N1B	2.018(6)	Co1-Cl2	2.282(2)
	Zn1-N1A	2.009(6)	Zn1-Cl1	2.263(3)
	Zn1-N1B	2.019(7)	Zn1-Cl2	2.265(3)
<b>Angles (°)</b>	N1A-Co1-N1B	128.2(2)	N1A-Co1-Cl1	106.68(19)
	N1A-Co1-Cl2	102.55(18)	N1B-Co1-Cl1	103.33(18)
	N1B-Co1-Cl2	103.46(17)	Cl2-Co1-Cl1	112.68(9)
	N1A-Zn1-N1B	121.1(3)	N1A-Zn1-Cl2	105.7(2)
	N1A-Zn1-Cl1	104.0(2)	N1B-Zn1-Cl2	104.2(2)
	N1B-Zn1-Cl1	106.9(2)	Cl1-Zn1-Cl2	115.68(12)

### II.3.3.3.b L'empilement et les interactions moléculaires dans le complexes C4 et C5 :

La projection de la structure des complexes  $\{\text{Co}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$  et  $\{\text{Zn}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$  sur le plan (a, b) peut être décrite comme une alternance des couches parallèle au plan cristallographique (110) (Figure II.59).





**Figure II.59** : L'empilement des molécules dans la structure cristalline du complexe **C5**.

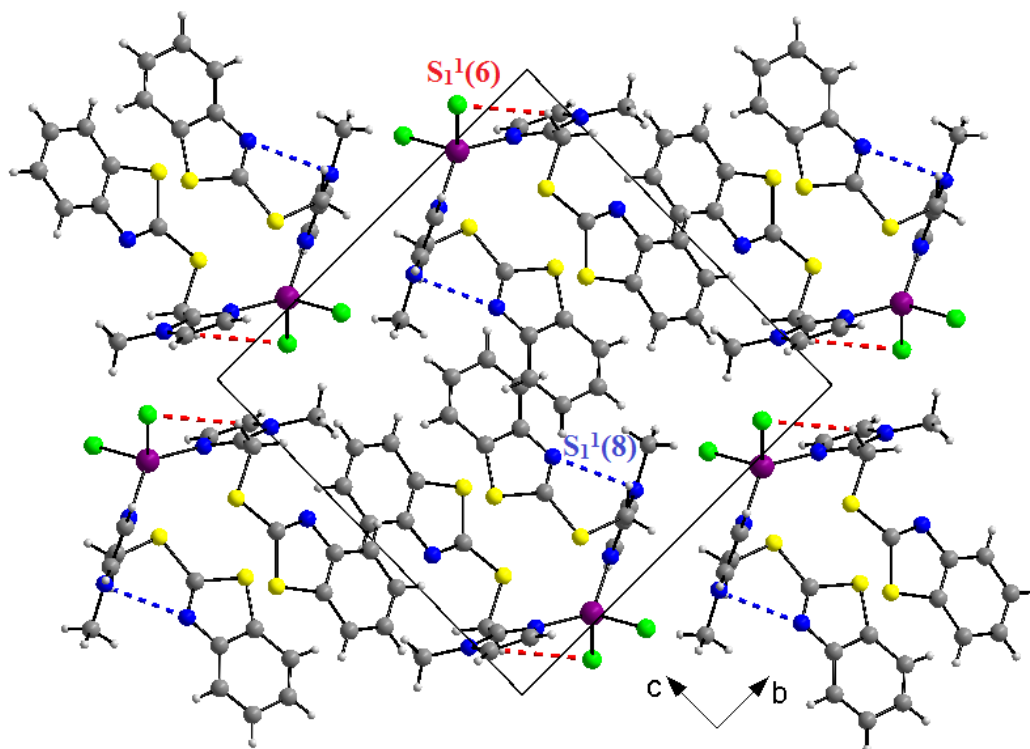
L'édifice cristallin du complexe **C4** est renforcé par des interactions des liaisons hydrogène intermoléculaire qui interviennent entre l'atome du carbone et celle du chlore C11, ainsi que des interactions des liaisons hydrogène intramoléculaire de type C-H...Cl et N-H...Cl, qui contribuent avec les atomes du carbone C5A, C5B et les atomes Cl2, N3B et forment des chaînes avec un ensemble de graphes de motif  $S_1^1(6)$  et  $S_1^1(8)$ , respectivement, la combinaison entre les deux liaisons C-H...Cl donne naissance à des cycles de motif  $R_2^2(14)$ . Par contre le réseau cristallin du complexe **C5** contient que deux liaisons hydrogène intramoléculaire construite entre les atomes de carbone et d'azote, Les longueurs des liaisons hydrogène ainsi que leurs angles de liaisons sont consignés dans le tableau II.46 et montrés dans la figure II.60 et II.61.

**Tableau II.46** : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogènes dans les complexe **C4** et **C5**.

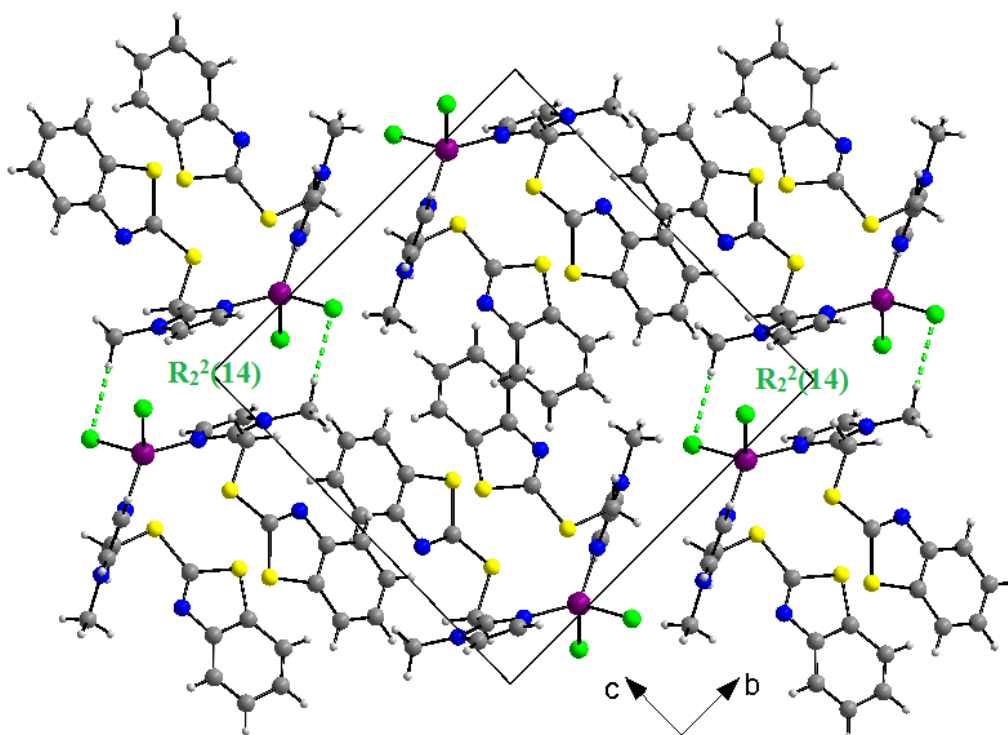
{Co(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C4)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
C5B-H5B2...Cl1	2.7300	3.588(3)	148.00	x, y, z
C2A-H2A...Cl2	2.7700	3.560(4)	144.00	1-x, 1-y, -z
C1B-H1B2...N3B	2.5500	3.430(5)	153.00	x, y, z
C5A-H5A2...Cl2	2.7000	3.320(4)	122.00	2-x, 1-y, -z
C1A-H1A3...Cl1	2.6400	3.127(4)	112.00	1-x, 1-y, -z

{Zn(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C5)	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Code de symétrie
C1A-H1A2...N3A	2.5800	3.360(12)	139.00	x, y, z
C5B-H5B1...N3B	2.5700	2.942(14)	103.00	x, y, z



**Figure II.60** : Liaison hydrogène intramoléculaire du type C-H...Cl (en rouge) et C-H...N (en bleu) du complexe C4.



**Figure II.61** : Liaison hydrogène intermoléculaire du type C-H...Cl du complexe C4.

La cohésion du cristal est renforcé par la présence des interactions  $\pi$ - $\pi$  (3.611(7) Å et 3.539(4) Å), qui se déploie le long de l'axe **a**, ce qui est montré dans la figure II.62.

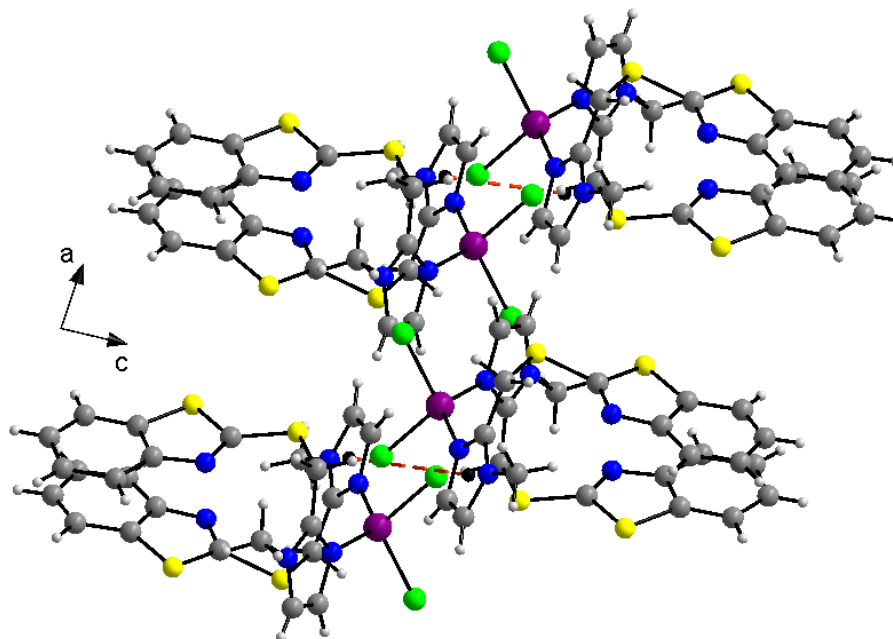


Figure II.62 : Les interactions de type  $\pi$ -  $\pi$  dans le complexe **C4**.

### II.3.3.3.c Les angles dièdre du ligand MIMTBT et des complexes **C1**, **C2**, **C3**, **C4** et **C5** :

Dans le ligand **MIMTBT**, le noyau benzothiazole est lié avec le noyau imidazole par un groupement méthylène et l'atome du soufre. Les deux molécules benzothiazole et imidazole forme un angle dièdre de 74.15(9)°. Pour les cinq complexes **C1**, **C2**, **C3**, **C4** et **C5**, les valeurs des angles dièdre sans plus ouvert par rapport aux celle du ligand, à l'expection du complexe à base du cobalt qui est de l'ordre de 59.48(10)°.

Les valeurs des angles dièdres entre les différents cycles constitutionnels de ligands et ses complexes sont résumées dans le tableau II.47.

Tableau II.47 : Les valeurs des angles dièdres dans le ligand **MIMTBT** et les complexes **C1**, **C2**, **C3**, **C4** et **C5**.

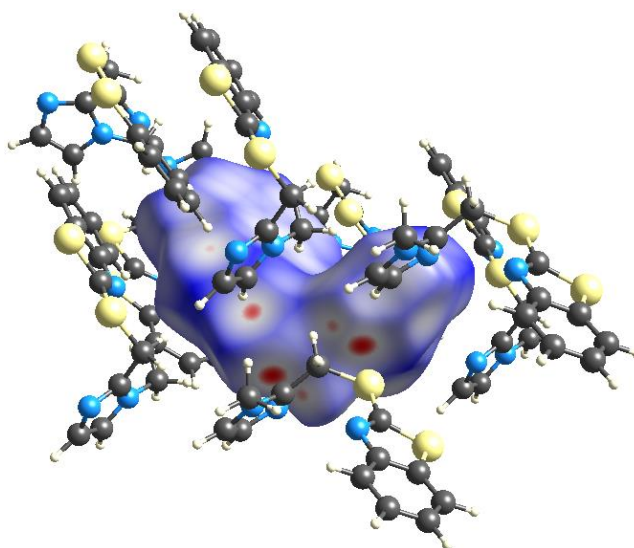
<b>MIMTBT</b>		Hg(MIMTBT)Cl <sub>2</sub>		Cd(MIMTBT)Cl <sub>2</sub>		Mn(MIMTBT)Cl <sub>2</sub>		Co(MIMTBT)Cl <sub>2</sub>		Zn(MIMTBT)Cl <sub>2</sub>	
Plan	Angle (°)	Plan	Angle (°)	Plan	Angle (°)	Plan	Angle (°)	Plan	Angle (°)	Plan	Angle (°)
1-4	74.15 (9)	1-4	80.21 (8)	1-4	82.41 (7)	1-4	81.03 (8)	1-4	59.48 (10)	1-4	79.22 (9)
2-3	1.26 (7)	2-3	1.85 (8)	2-3	1.62 (9)	2-3	1.91 (11)	2-3	2.38 (17)	2-3	1.68 (11)

**cycle 1** : {C(2), C(3), N(1), C(4), N(2)}, **cycle 2** : {C(6), N(3), C(7), C(12), S(2)}, **cycle 3** : {C(7), C(8), C(9), C(10), C(11), C(12)}, **cycle 4** : {C(6), N(3), C(7), C(8), C(9), C(10), C(11), C(12), S(2)}.

**II.3.3.4 Analyse de la surface d'Hirshfeld du ligand MIMTBT et le complexe  $\{Zn(MIMTBT)Cl_2\}$  (C5) :**

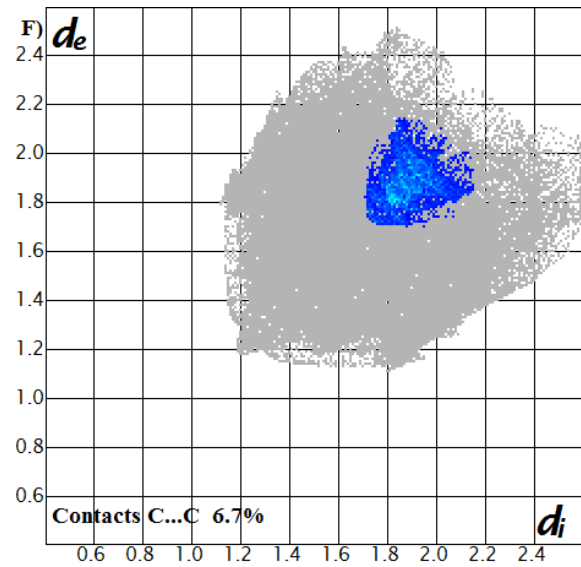
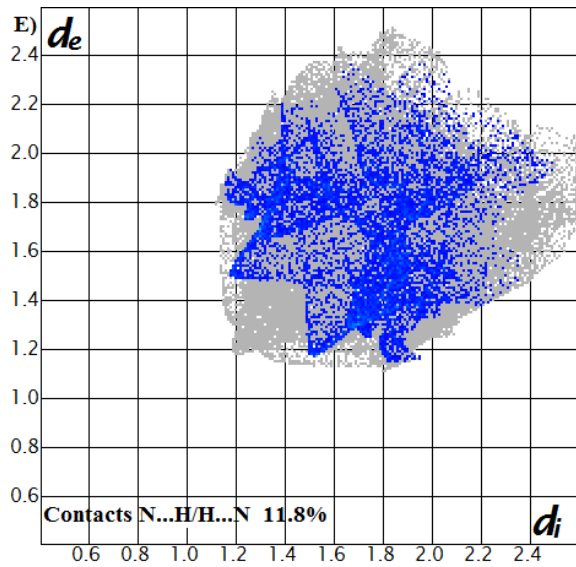
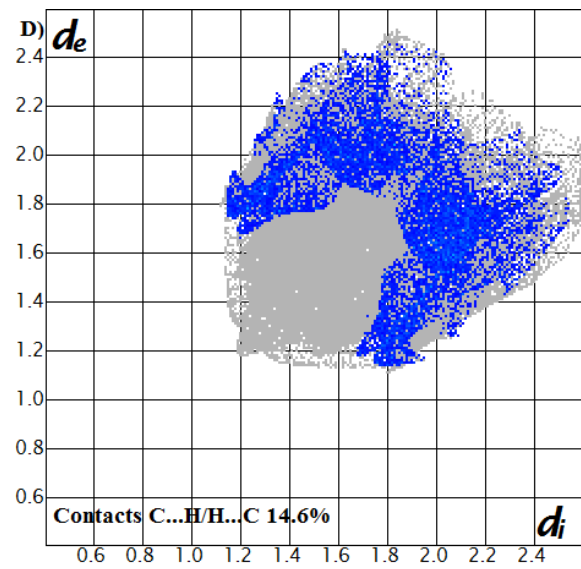
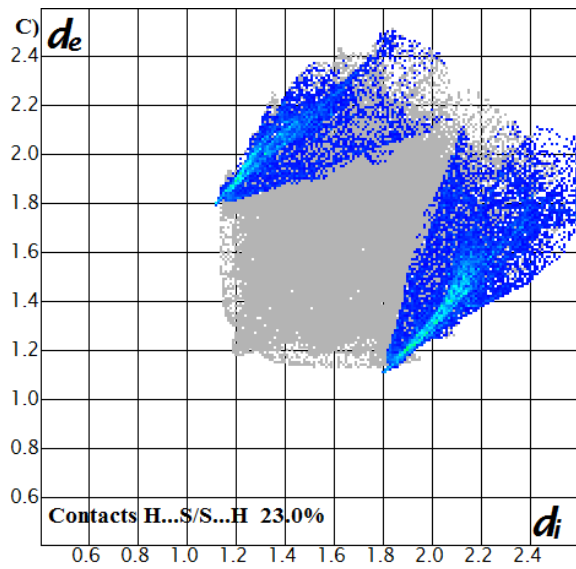
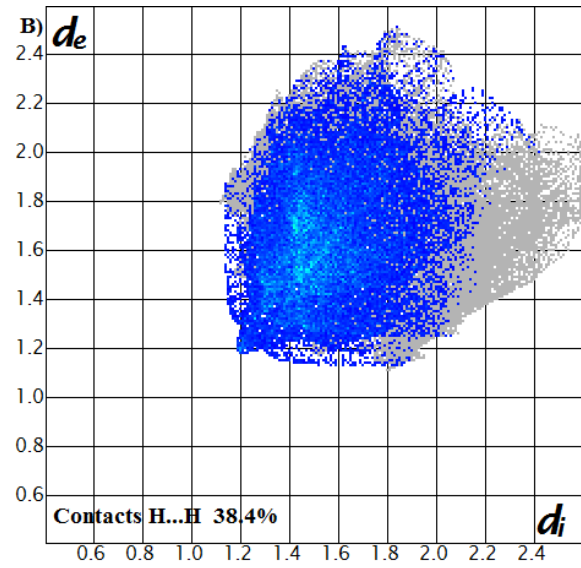
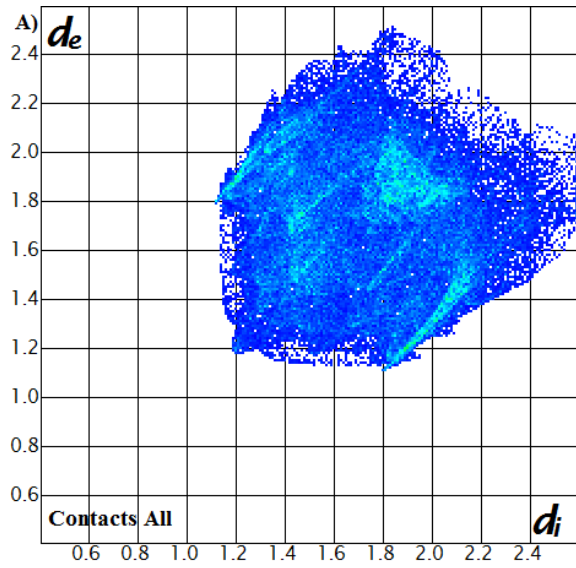
**II.3.3.4.a Analyse de la surface d'Hirshfeld du ligand MIMTBT :**

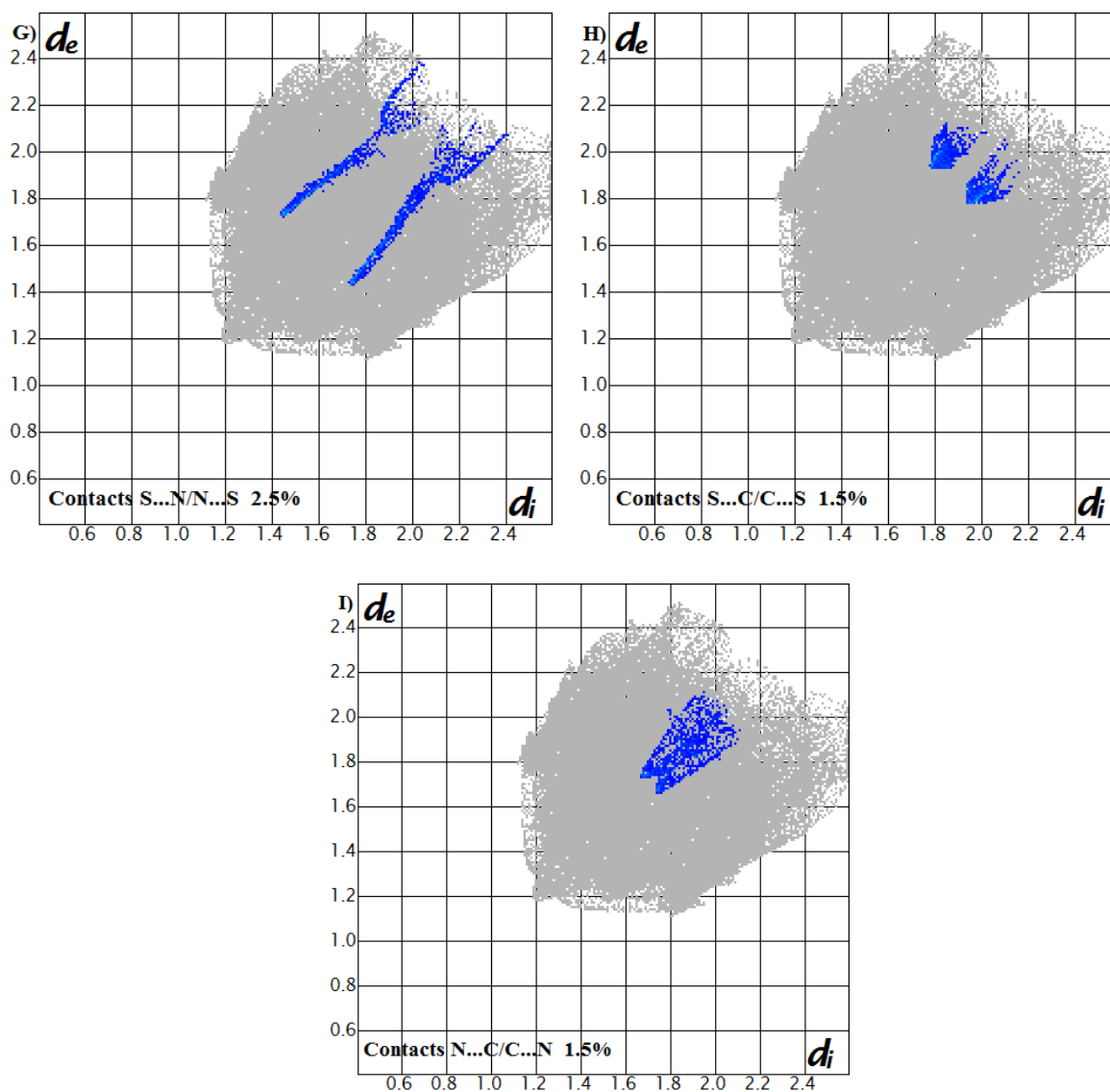
Les interactions intermoléculaires, résultant de l'environnement moléculaire du cristal présentées avec de taches rouges (Figure II.63), ont été déterminées en établissant la surface d'Hirshfeld autour du ligand **MIMTBT**.



**Figure II.63 :** Positions des interactions intermoléculaires dues à l'environnement moléculaire autour du ligand **MIMTBT**.

La figure II.64 illustre le graphique 2D de l'ensemble des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld englobant le **MIMTBT**. Cependant, ces empreintes digitales définissent la contribution des différents contacts intermoléculaires à la SH totale dominée par ceux de type H...H, avec une participation de 38.4% de la SH, suivie des contacts S...H/H...S, C...H/H...C et N...H/H...N avec un taux de participation de 23%, 14.6% et 11.8%, respectivement. Tandis que le reste des contacts représente 12.2% de la surface d'Hirshfeld avec 6.7% de C...C, 2.5% de S...N/N...S et 1.5% de S...N/N...S et N...C/C...N.

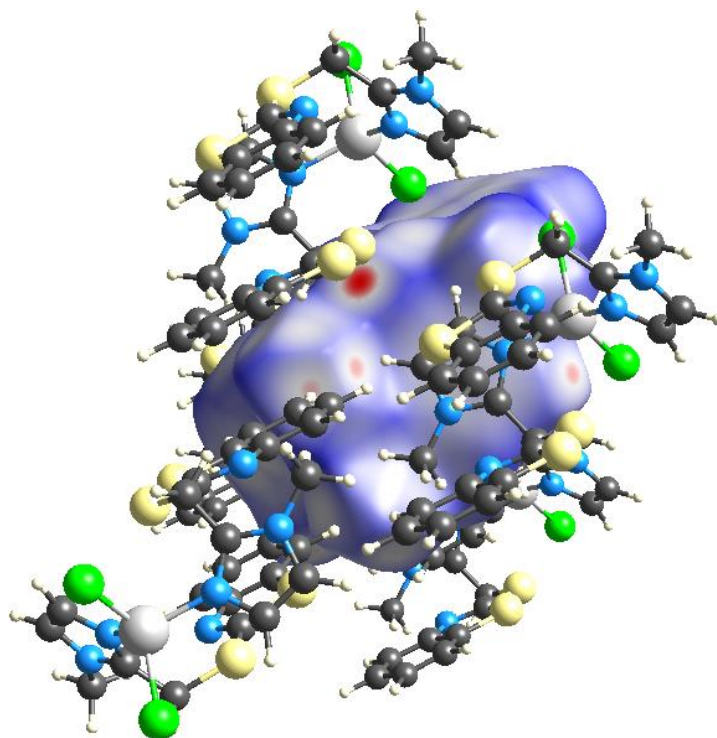




**Figure II.64 :** Graphiques 2D de la totalité des contacts entourant le ligand **MIMTBT**, et les empreintes digitales représentant les points ( $d_i$ ,  $d_e$ ) découlant des différents contacts intermoléculaires.

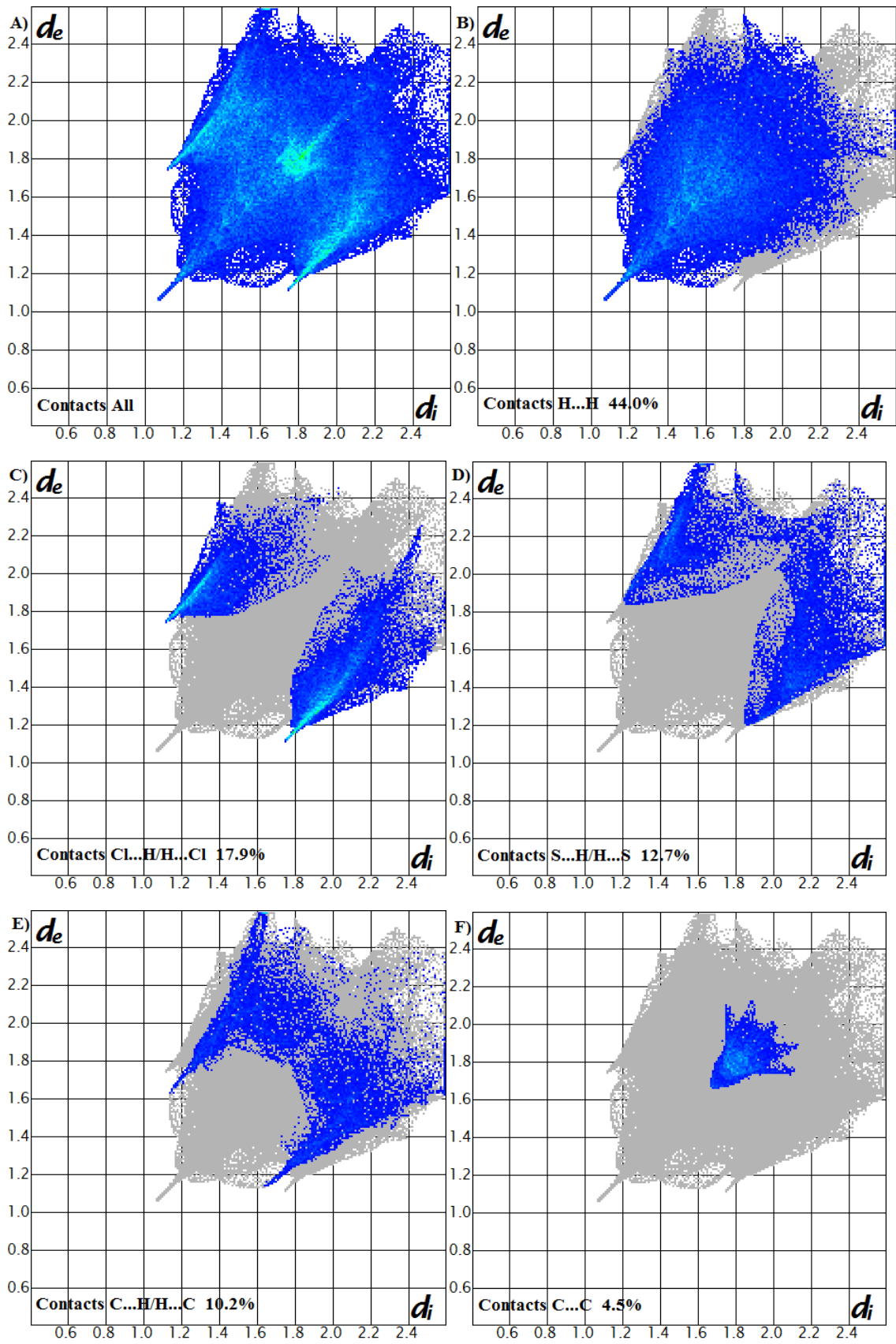
#### **II.3.3.4.b Analyse de la surface d’Hirshfeld du complexe $\{Zn(MIMTBT)Cl_2\}$ (C5):**

Une analyse de la surface d’Hirshfeld autour du complexe  $\{Zn(MIMTBT)Cl_2\}$  (**C5**) a été menée afin de déterminer toutes les interactions intermoléculaires présentes au sein de la structure cristalline du composé (**C5**) et d’identifier la nature des atomes qui participent à leur formation. La figure II.65 illustre l’environnement moléculaire autour de la surface d’Hirshfeld englobant les molécules de (**C5**).



**Figure II.65:** Environnement moléculaire autour de la surface d'Hirshfeld entourant le cristal **C5**.

La figure II.66 illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld autour du cristal **C5**. La contribution des contacts des atomes d'hydrogène (H...H) ou de chlore (Cl...H/H...Cl) ou de soufre (S...H/H...S) ou de carbone (C...H/H...C) situés autour de la SH, qui participent avec les contributions respectives 44.0%, 17.9%, 12.7% et 10.2% à l'ensemble des contacts représentant les interactions intermoléculaires caractéristiques du composé **C5**. En ce qui concerne le reste des graphiques, il s'agit d'une représentation simplifiée considérant l'apport des contacts faibles délimitant la SH de moins de 10.0% par rapport à la totalité des interactions intermoléculaires, classé en ordre décroissant de pourcentage C...C (4.5%), N...H/H...N (4.0%), S...S (3.2%), N...C/C...N (3.0%), Zn...H/H...Zn (0.4%) et S...C/C...S (0.2%).





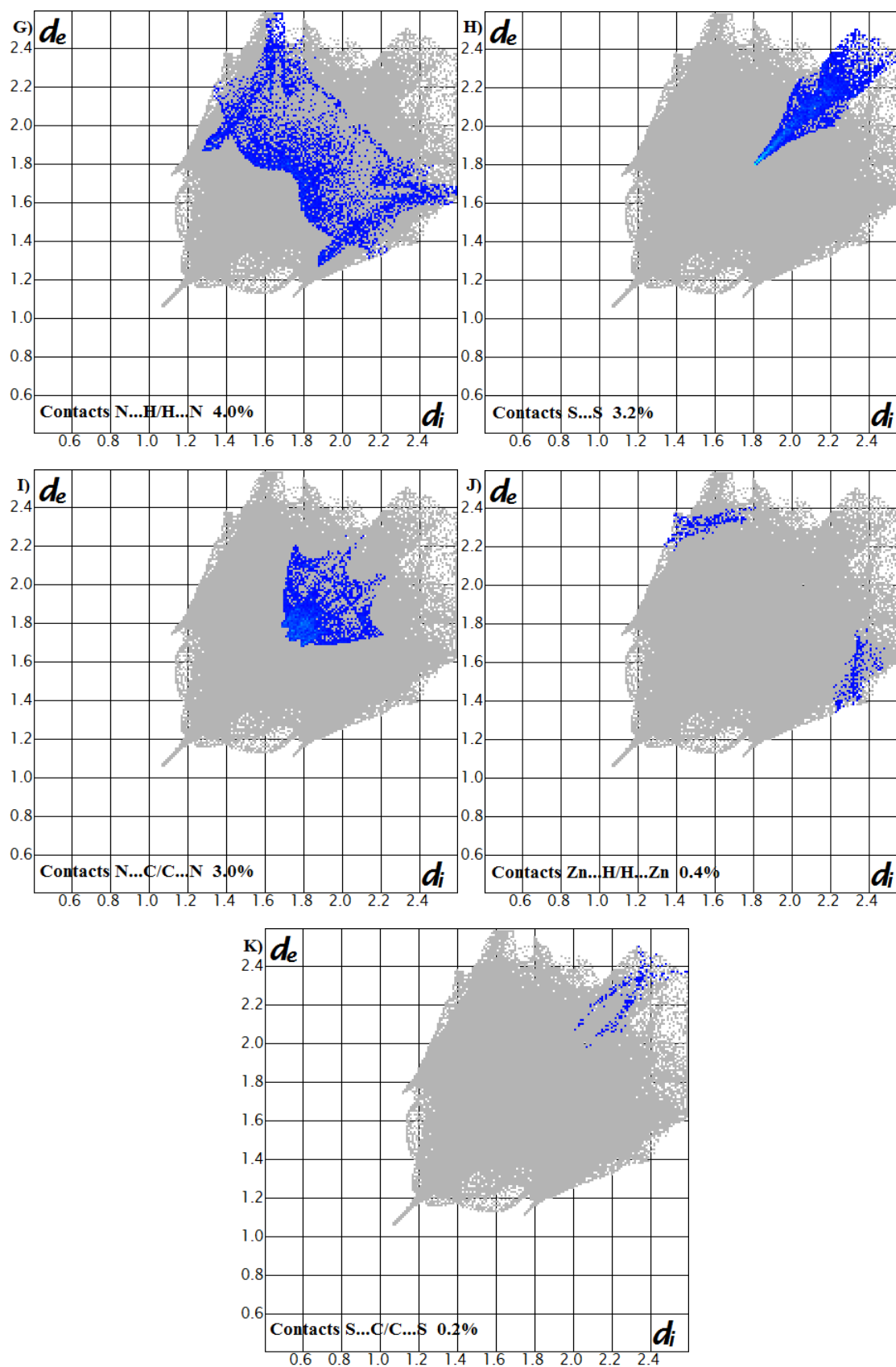


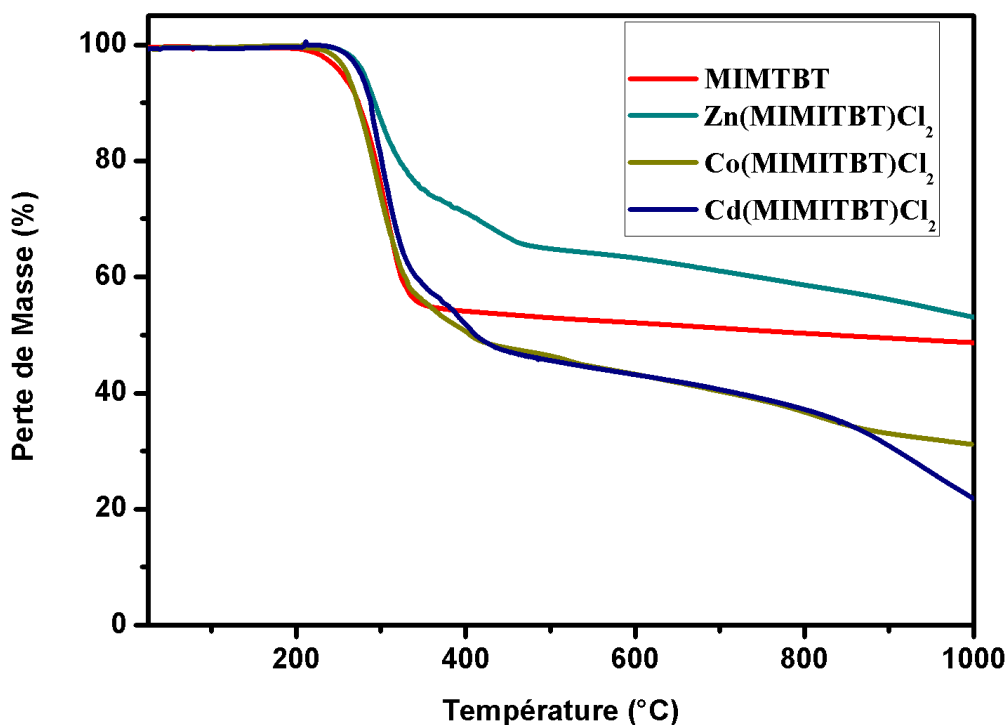
Figure II.66 : Contact des interactions de la surface Hirshfeld avec différentes entités atomiques du complexe C5.

### II.3.3.5 Etude thermique du ligand MIMTBT et les complexes $\{\text{Cd}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$ (C2), $\{\text{Co}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$ (C4) et $\{\text{Zn}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$ (C5) :

Les conditions utilisées sont similaires à celle des complexes **B1** et **B5**. D'après la figure a qui présente les quatre courbes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) du ligand **MIMTBT** et des complexes **C2**, **C4** et **C5**, on remarque que la décomposition se fait pratiquement en une seule étape. Les quatre produits sont stable jusqu'à une température qui varie entre 200°C et 240°C. La décomposition se manifeste à 200°C et s'achève à 400°C pour le ligand **MIMTBT**. Par contre pour les complexes **C2**, **C4** et **C5**, on constate une continuité de perte au delà de 400°C.

La perte de masse observée pour le ligand **MIMTBT** et les complexes **C2**, **C4** et **C5** est de 50.01%, 77.8%, 47.2% et 68.7%, respectivement.

La qualité des mesures et des spectres ne nous a pas permis de quantifier les pertes de masse avec exactitude, cela est peut être du à la réactivité des ligands soufrés. On s'est contenté de voir la stabilité thermique de ces composés.



**Figure a** : Courbes d'analyse thermogravimétrique du ligand **MIMTBT** et des complexes **C2**, **C4** et **C5** avec une vitesse de chauffage de 10°C.min<sup>-1</sup>.

### II.3.4 L'étude cristallographique du complexe $\{Zn(DMF)_2(BBMS)Cl_2\}$ (D1) :

Des cristaux jaunes du complexe **D1** ont été obtenus par recristallisation du produit brut dans le DMF. L'analyse de diffraction des rayons X montre que ce complexe est composé d'une molécule du ligand **BBMS**, d'une partie métallique  $ZnCl_2$  et d'une molécule co-cristallisé du DMF. Le complexe cristallise dans le réseau monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1/a$ . Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement du complexe **D1** sont rassemblés dans le tableau II.48.

**Tableau II.48** : Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement du complexe **D1**.

	$\{Zn(DMF)_2(BBMS)Cl_2\}$ (D1)
Formule	$C_{22}H_{28}Cl_2N_6O_2SZn$
Masse molaire	576.85
Forme du cristal, couleur	Prism, jaune
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/a$
a (Å)	12.6271(4)
b (Å)	18.0569(5)
c (Å)	13.0644(3)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	115.901(1)
$\gamma$ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	2679.55(13)
Z	4
Densité (calculer, g cm <sup>-3</sup> )	1.43
Coefficient d'Absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.71073
F(000)	1192
Dimension du cristal (mm)	0.09×0.11×0.13
$\theta$ range for data collection (°)	2.88 - 23.1
Reflections collectées	16665
Reflections indépendante	8771
$R_{int}$	0.0665
Reflections avec $I \geq 2\sigma(I)$	3834
Nombre de paramètre	307
Goodness-of-fit on $F^2$	0.912
Final R indices [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0488
R indices [all data]	$R_1 = 0.1045, wR_2 = 0.1305$
Largest difference peak and hole (Å <sup>-3</sup> )	0.58, -0.33

#### II.3.4.a Structure cristalline du complexe **D1** :

L'analyse par diffraction des rayons X à révélé que la structure du complexe **D1** contient en première partie un centre métallique tétra-coordinés, entouré par deux atomes d'azote du ligand **BBMS** et deux atomes de chlore. Plus deux molécules de DMF Co-

cristallisées en deuxième partie qui sont obtenue durant l'étape de recristallisation dans le DMF (Figure II.67). Les distances des liaisons et leurs angles caractéristiques sont présentés dans le tableau II.49.

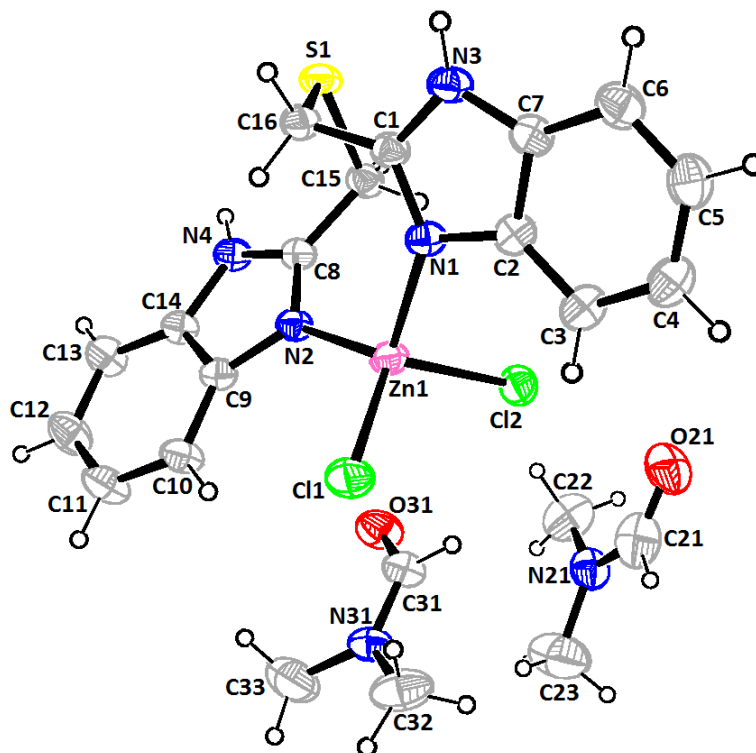


Figure II.67 : ORTEP de l'unité asymétrique du complexe  $\{Zn(DMF)_2(BBMS)Cl_2\}$  (**D1**).

Tableau II.49 : Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du complexe **D1** :

Distances(Å)	Zn1-N1	2.024(2)	Zn1-Cl1	2.2661(8)
	Zn1-N2	2.045(2)	Zn1-Cl2	2.2249(8)
Angles (°)	N1-Zn1-Cl1	105.03(7)	N1-Zn1-Cl2	116.02(6)
	N2-Zn1-Cl1	102.50(7)	N2-Zn1-Cl2	108.55(6)
	N1-Zn1-N2	110.04(8)	Cl2-Zn1-Cl1	113.83(3)

#### II.3.4.b L'empilement et les interactions moléculaires dans le complexe **D1** :

L'empilement cristallin du complexe **D1** est caractérisé par un arrangement de couches parallèles au plan cristallographique (10-1) le long de l'axe **c** (Figure II.68).

Cette structure présente des liaisons hydrogène intermoléculaires de type N-H...O, C-H...Cl et C-H...O où les deux oxygènes O1 et O2 des deux molécules de DMF et l'atome de chlore Cl1 sont les accepteurs dans ces interactions. Ils forment des chaînes et des cycles de motif  $D_1^1(2)$ ,  $C_1^1(6)$ , et  $R_2^2(10)$ , respectivement, Ainsi qu'une seule liaison intramoléculaire de type C-H...Cl où l'atome C19 de la molécule de DMF interagit avec le Cl1 formant des

chaînes de motif  $S_1^1(6)$  (Figure II.69). Les distances et les angles des ces liaisons sont regroupées dans le tableau II.50.

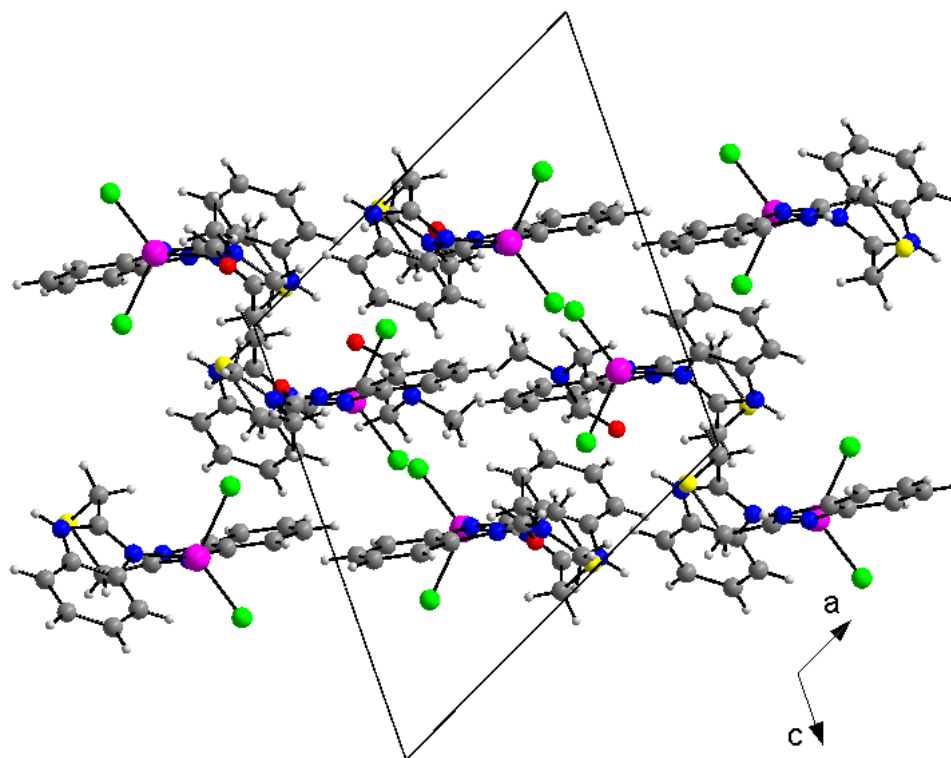


Figure II.68 : L'empilement des molécules dans la structure cristalline du complexe D1.

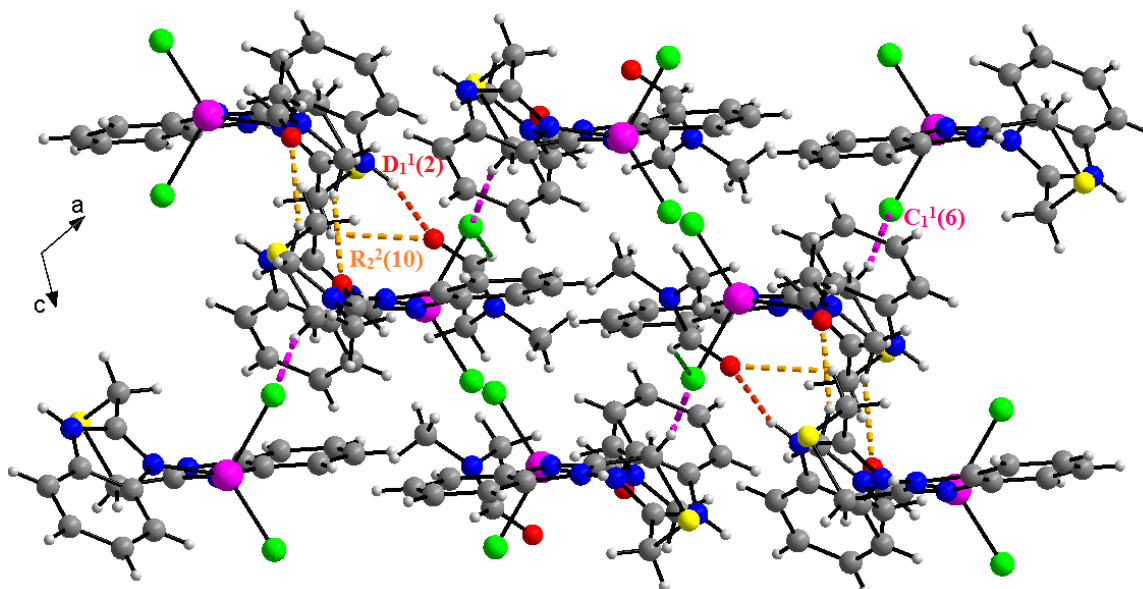


Figure II.69 : Représentation des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires de type N-H...O (en rouge), C-H...Cl (en rose) et C-H...O (en jaune).

**Tableau II.50:** Les distances (Å) et les angles (°) des liaisons hydrogènes du complexe **D1**.

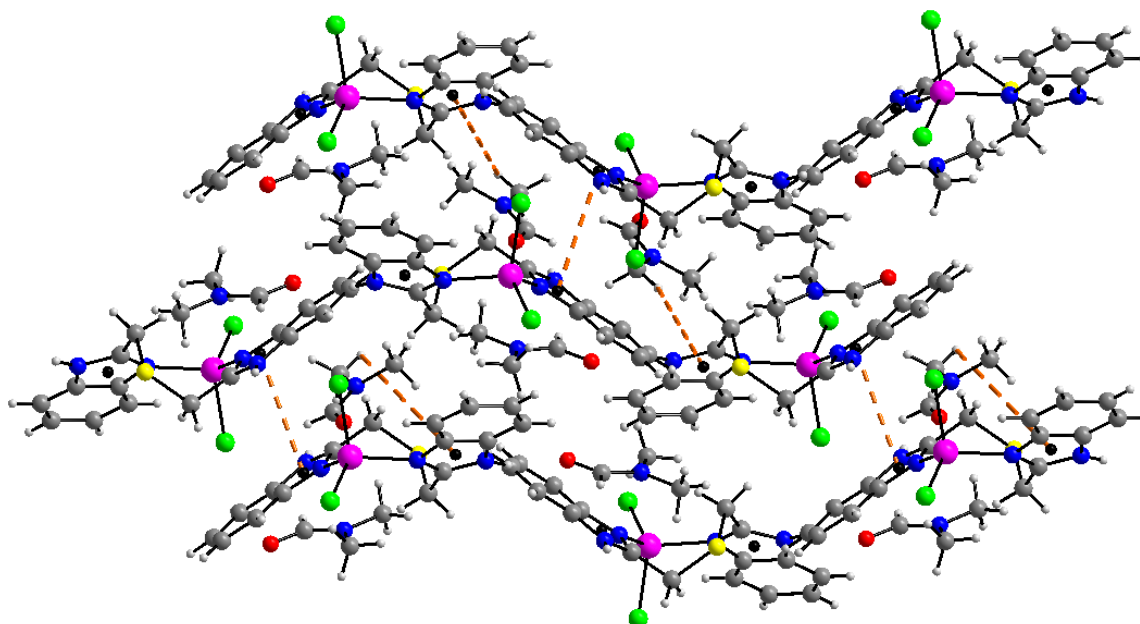
	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Symétrie
N3-H3...O1	2.0000	2.769(3)	147.00	1-x, -y, 2-z
N4-H4...O2	1.9200	2.726(4)	155.00	1/2+x, 1/2-y, z
C15-H15A...C11	2.6700	3.597(3)	161.00	1/2+x, 1/2-y, z
C16-H16A...O1	2.5800	3.130(4)	116.00	1-x, -y, 2-z
C19-H19...C11	2.6600	3.438(3)	142.00	x, y, z
C21-H21C...O2	2.5800	3.468(6)	154.00	-x, -y, 2-z

L'ensemble du cristal est aussi assuré par les interactions  $\pi$ - $\pi$  (3.9362(16) Å) et C-H... $\pi$  (Tableau II.51, Figure II.70).

**Tableau II.51 :** Interactions de type C-H... $\pi$  dans le complexe **D1**.

C-H...Cg	d(C-H)	d(H...Cg)	d(C-Cg)	C-H-Cg	Symétrie
<b>C(15)-H (15B)...Cg(1)</b>	0.970	2.97	3.683(3)	131	1/2+X, 1/2-Y, Z
<b>C(18)-H (18A)...Cg(2)</b>	0.970	2.89	3.814(4)	161	1/2-X, -1/2+Y, 1-Z

Cg(1) : (N(2)-C(8)-N(4)-C(14)-C(9)).  
Cg(2) : (C(9)-C(10)-C(11)-C(12)-C(13)-C(14)).



**Figure II.70 :** Les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  et C-H... $\pi$  dans le complexe **D1**.

**II.3.5 L'étude cristallographique des complexes  $\{Zn(DMF)_3(BTMB)Cl_2\}$  (E1) et  $\{Co(DMF)_3(BTMB)Cl_2\}$  (E2) :**

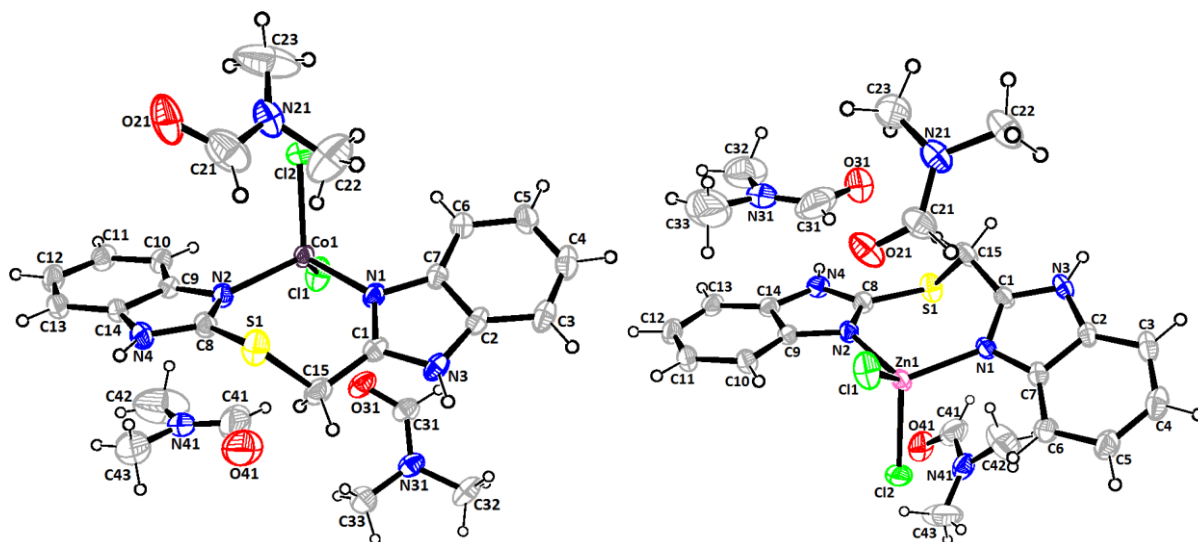
Les deux complexes **E1** et **E2** ont été recristallisés, et des cristaux appropriés d'une couleur bleu ont été obtenue après une évaporation lente dans une solution de DMF. L'analyse cristallographique des Rayons X a montré que les deux structures se constituent d'une molécule du ligand **BTMB**, un centre métallique, deux atomes de chlore et trois molécules de DMF co-cristallisé obtenue après la recristallisation du produit brut dans le DMF (Figure II.71). Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement des complexes sont regroupés dans le tableau II.52.

**Tableau II.52 :** Les données cristallographiques et les paramètres d'affinement des complexes **E1** et **E2**.

	$\{Zn(DMF)_3(BTMB)Cl_2\}$ (E1)	$\{Co(DMF)_3(BTMB)Cl_2\}$ (E2)
Formule	C <sub>24</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub> SZn	C <sub>24</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>7</sub> O <sub>3</sub> S <sub>4</sub>
Masse molaire	635,91	629,47
Forme du cristal, couleur	cube, jaune	Prisme, Blue
Système cristallin	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P -1	P -1
a (Å)	8.32110(10)	8.3295(3)
b (Å)	11.0291(2)	11.0424(4)
c (Å)	17.7265(3)	17.7336(6)
α (°)	72.2690(10)	72.286(2)
β (°)	81.2080(10)	81.071(2)
γ (°)	76.8590(10)	76.764(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1502.84(4)	1506.04(9)
Z	2	2
Densité (calculer, g cm <sup>-3</sup> )	1.405	1.388
Coefficient d'Absorption (mm <sup>-1</sup> )	1.102	0.854
F(000)	660	654
Taille du cristal (mm)	0.05×0.10×0.13	0.09×0.14×0.19
θ range for data collection (°)	1.211-32.13	1.211- 31.245
Reflections collectées	35315	30996
Reflections indépendante	10499	9690
R <sub>int</sub>	0.0317	0.0422
Reflections avec I ≥ 2σ(I)	6297	5338
Nombre de paramètre	340	343
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.035	0.999
Final R indices [I ≥ 2σ(I)]	0.062	0.0729
R indices [all data]	R <sub>I</sub> = 0.1067, wR <sub>2</sub> = 0.1806,	R <sub>I</sub> =0.134, wR <sub>2</sub> =0.2147,
Largest difference peak and hole (Å <sup>-3</sup> )	1.526, -0.77	1.725, -0.807

### II.3.5.a Structure cristalline des complexes E1 et E2 :

La figure II.71 représente l'unité asymétrique des complexes **E1** et **E2** avec la numérotation des atomes. Les deux structures de ces complexes métalliques sont isostructurales et cristallisent dans le système triclinique avec le groupe d'espace P-1. Les distances interatomiques ainsi que les angles de valence sont rassemblés dans le tableau II.53. Dans ces composés, le centre métallique M(II) est environné de quatre atomes ce qui donne lieu à une géométrie tétraédrique.



**Figure II.71** : ORTEP de l'unité asymétrique des complexes  $\{Zn(DMF)_3(BTMB)Cl_2\}$  (**E1**) et  $\{Co(DMF)_3(BTMB)Cl_2\}$  (**E2**).

**Tableau II.53** : Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés des complexes **E1** et **E2** :

<b>Distances(Å)</b>	Zn1-N1	2.015(2)	Co-N1	2.011(3)
	Zn1-N2	2.027(2)	Co-N2	2.026(3)
	Zn1-Cl1	2.2397(9)	Co-Cl1	2.2418(12)
	Zn1-Cl2	2.2521(9)	Co-Cl2	2.2521(12)
<b>Angles (°)</b>	N1-Zn1-N2	108.45(9)	N1-Co-N2	108.36(11)
	N1-Zn1-Cl1	109.80(7)	N1-Co-Cl1	109.69(9)
	N2-Zn1-Cl1	108.26(7)	N2-Co-Cl1	108.49(9)
	N1-Zn1-Cl2	109.22(7)	N1-Co-Cl2	109.39(9)
	Cl1-Zn1-Cl2	112.10(5)	Cl1-Co-Cl2	111.91(6)



### II.3.5.b L'empilement et les interactions moléculaires dans les complexes E1 et E2 :

L'empilement cristallin des deux complexes se présente sous forme de couches parallèles au plan cristallographique (1-10), constitué de dimères et des molécules de DMF décalées les unes par rapport aux autres. Un fragment de la structure cristalline du complexe E2 est illustré dans la figure II.72.

L'édifice cristallin des complexes E1 et E2 est maintenu par une série des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires, de type N-H...O et C-H...O de motif  $D_1^1(2)$  pour les deux types, où les oxygènes des molécules de DMF sont les atomes accepteurs (Figure II.73). Les distances et les angles de ces liaisons sont rassemblés dans le tableau II.54.

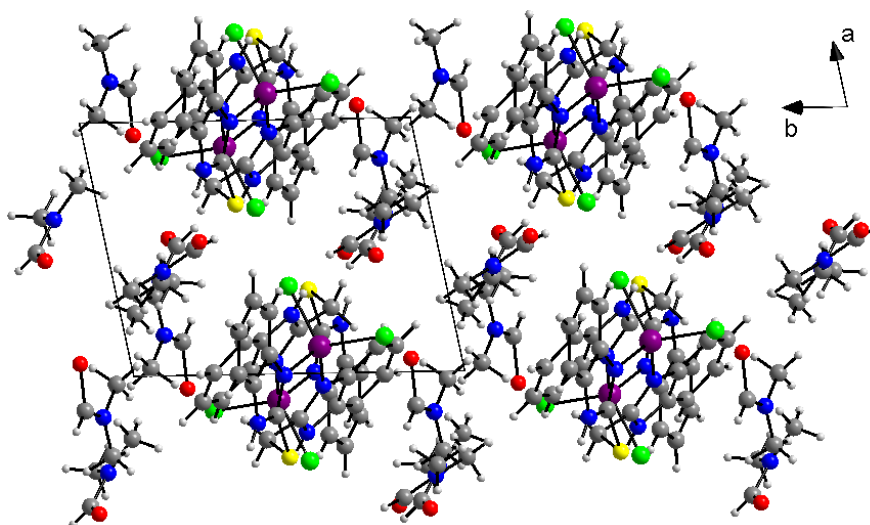


Figure II.72 : L'empilement des molécules dans la structure cristalline du complexe E2.

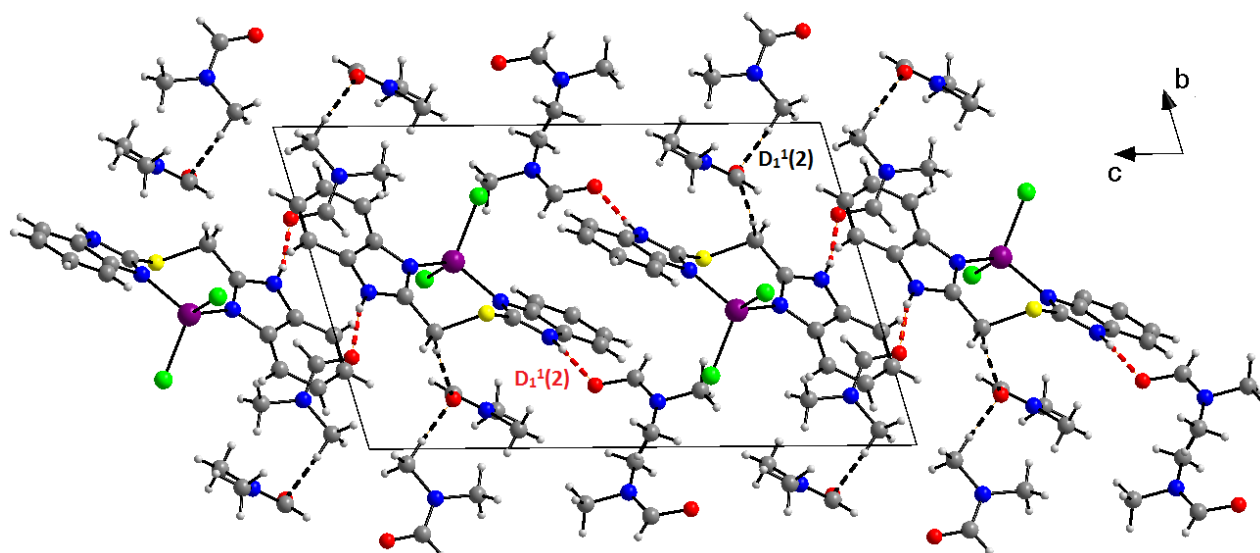


Figure II.73 : Représentation des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires de type N-H...O (en rouge) et C-H...O (en noir) du complexe E2.

**Tableau II.54** : Les distances (Å) et les angles (°) des liaisons hydrogènes des complexes **E1** et **E2**.

{Zn(DMF) <sub>3</sub> (BTMB)Cl <sub>2</sub> }	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Symétrie
N3-H3...O41	1.8800	2.723(0)	164.00	-1-x, -y, 1-z
N4-H4...O21	1.9200	2.743(0)	160.00	-1+x, y, z
C1-H1B...O31	2.2200	3.162(7)	164.00	x, y, z
C22-H23A...O31	2.4700	3.378(11)	158.00	-x, 1-y, -z

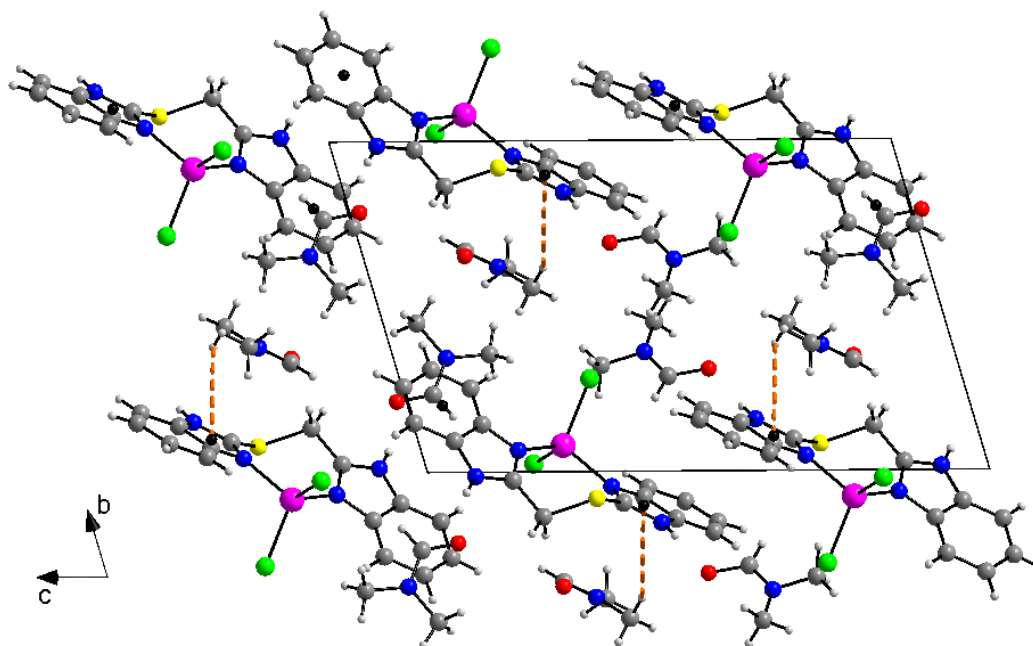
{Co(DMF) <sub>3</sub> (BTMB)Cl <sub>2</sub> }	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)	Symétrie
N3-H3...O41	1.8800	2.716(6)	165.00	-1-x, 1-y, 1-z
N4-H4...O21	1.9100	2.738(5)	160.00	-1+x, y, z
C1-H1B...O31	2.2000	3.151(9)	165.00	x, y, z
C22-H22A...O31	2.4700	3.381(11)	157.00	-x, 2-y, -z

Des fortes interactions  $\pi$ - $\pi$  sont trouvés dans les deux complexes E1 et E2 (3.730(2) Å, 3.722(17) Å), respectivement, ainsi que d'autres interactions de type C-H... $\pi$  sont présentes pour renforcer l'empilement cristallin. (Figure II.74, Tableau II.55).

**Tableau II.55** : Interactions de type C-H... $\pi$  dans les complexes **E1** et **E2**.

{Zn(DMF) <sub>3</sub> (BTMB)Cl <sub>2</sub> }	d(C-H)	d(H...Cg)	d(C-Cg)	C-H-Cg	Symétrie
<b>C(22)-H (22C)...Cg(1)</b>	0.960	2.99	3.741(6)	136	-X,-Y,-Z
<b>C(33)-H (33C)...Cg(2)</b>	0.960	2.99	3.805(8)	144	X, Y, Z
<b>Cg(1)</b> : (N(2)-C(9)-C(11)-N(3)-C(10)-C(15)).					
<b>Cg(2)</b> : (C(3)-C(4)-C(5)-C(6)-C(7)-C(8)).					

{Co(DMF) <sub>3</sub> (BTMB)Cl <sub>2</sub> }	d(C-H)	d(H...Cg)	d(C-Cg)	C-H-Cg	Symétrie
<b>C(32)-H (32C)...Cg(1)</b>	0.960	2.97	3.802(10)	145	X, Y, Z
<b>Cg(1)</b> : (N(2)-C(9)-C(11)-N(3)-C(10)-C(15)).					



**Figure II.74:** Les interactions de type C-H... $\pi$  dans le complexe **E1**.

#### II.4 Conclusion:

L'objectif dans cette partie était la préparation de quelques ligands à base de quinoléine, benz-imidazole et benzothiazole par l'emploi de réactions simple et de mise en oeuvre facile. Les ligands préparés ont montré une bonne aptitude à la complexation avec les métaux de transition. Ces dernières ont été facilement converties en complexes correspondants dans des conditions de chimie douce, par leurs réactions avec des sels métalliques sous forme de chlorures (acétates). Ces complexes ont été isolés sous forme de solides puis caractérisé par les différentes méthodes d'analyse spectroscopiques. La structure cristalline de tous les complexes préparés a été élucidée par l'analyse des données de diffraction des rayons X sur monocristal.

La plus part des complexes synthétisés présentent une géométrie tétraédrique. L'empilement et la cohésion du cristal sont assurés par la présence des liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaire ainsi que par des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  et C-H... $\pi$ .

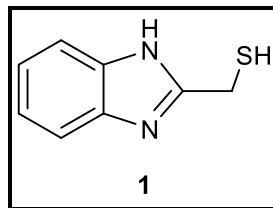
## II.5 Partie expérimentale :

### II.5.1 Préparation des matériaux de base :

#### II.5.1.1 Synthèse de (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanethiol (1) :

Formule brute :  $C_8H_8N_2S$

Masse moléculaire :  $164.23 \text{ g.mol}^{-1}$

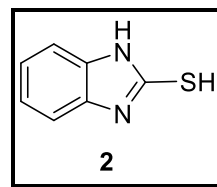


Une solution de 1.2 g d'*o*-phénylène diamine (0.011 mol) et 1.6 mL (0.013 mol) d'acide thioglycolique dans 12 mL de HCl (5N) a été chauffé à 90°C pendant 24 heures, A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est refroidi puis neutralisé par l'ammoniaque (25%). Le solide formé est ensuite filtré sur Büchner. **Aspect** : solide gris ; **Rdt** = 87% ; **T<sup>o</sup><sub>(fus)</sub>** = 152°C ; **IR<sub>(KBr)</sub>**  $\nu \text{ cm}^{-1}$  : 2835, 2360, 1434, 1269, 1149, 1022, 740; **RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 7.63-7.60 (m, 2H), 7.35-7.27 (m, 2H), 4.07 (s, 2H); **RMN <sup>13</sup>C (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 153.3, 138.1, 123.4, 115.1, 22.1.

#### II.5.1.2 Synthèse du 1H-benzo[d]imidazole-2-thiole (2) :

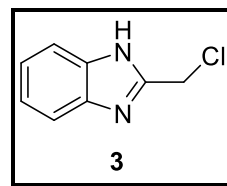
Formule brute :  $C_7H_6N_2S$

Masse moléculaire :  $150.2 \text{ g.mol}^{-1}$



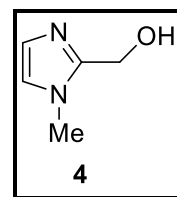
Dans un ballon contenant 70 mL d'un mélange EtOH/H<sub>2</sub>O (9/1), on introduit 3.24 g d'*o*-phénylène diamine (0.03 mol), 1.6 g d'hydroxyde de potassium (0.03 mol) et 2.2 mL de CS<sub>2</sub> (0.03 mol). Le mélange est chauffé à reflux. Après 3 heures, 2.5 g de charbon sont ajoutés puis le mélange est chauffé à reflux pendant 10 minutes additionnelles. Le charbon est éliminé par filtration sur Büchner puis lavé avec l'eau. Le filtrat est refroidi puis neutralisé par l'AcOH. Le précipité formé est filtré puis lavé plusieurs fois à l'eau. **Aspect** : solide gris ; **Rdt** = 45% ; **T<sup>o</sup><sub>(fus)</sub>** = 152°C ; **IR<sub>(KBr)</sub>**  $\nu \text{ cm}^{-1}$  : 2835, 2360, 1434, 1269, 1149, 1022, 740; **RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 7.63-7.60 (m, 2H), 7.35-7.27 (m, 2H), 4.07 (s, 2H); **RMN <sup>13</sup>C (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 153.3, 138.1, 123.4, 115.1, 22.1.

## II.5.1.3 Synthèse du 2-(chlorométhyl)-1H-benzodjimidazole (3):

Formule brute :  $C_8H_8N_2Cl$ Masse moléculaire :  $166.61 \text{ g.mol}^{-1}$ 

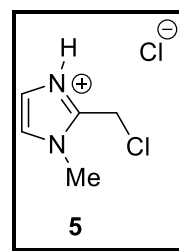
Une solution de 3 g d'*o*-phénylène diamine (0.0277 mol) et 3.14 g (0.0332 mol) d'acide chloroacétique dans 24 mL d'acide chlorhydrique (5N) est chauffé à reflux pendant 18 h. Le mélange réactionnel est refroidi dans un bain de glace puis neutralisé par l'ajout, goutte à goutte, de 8 mL d'ammoniaque (25%). Le solide formé est alors séparé par filtration puis lavé à l'eau. **Aspect** : solide jaune; **Rdt** = 92%; **T<sup>o</sup><sub>(fus)</sub>** = 170°C; **IR<sub>(KBr)</sub>**  $\nu \text{ cm}^{-1}$  : 3853, 3433, 2939, 2630, 2380, 2152, 1616, 1388, 1141, 937, 840, 740; **RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 7.66-7.63 (m, 2H), 7.36-7.31 (m, 2H), 4.90 (s, 2H); **RMN <sup>13</sup>C (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 149.7, 136.2, 119.9, 115.5, 38.6.

## II.5.1.4 Synthèse de (1-méthyl-1H-imidazol-2-yl)-méthanol (4) :

Formule brute :  $C_5H_8N_2O$ Masse moléculaire :  $112.06 \text{ g.mol}^{-1}$ 

Une solution de 13.1 mL du 1-méthyl-1H-imidazole avec 50 mL de formaldéhyde (35%) et 50 mL du DMSO est chauffé à 110°C pendant 48 h. Le mélange réactionnel est placé dans un évaporateur rotatif à fin d'éliminer le DMSO et l'H<sub>2</sub>O. Ensuite il est refroidi et laisser agité pendant 5 minutes avec 100 ml d'acétone. Le mélange est rangé au réfrigérateur pendant 18h. Le précipité formé est séparé par filtration puis conserver à l'abri d'air car il est hygroscopique. **Aspect** : cristaux blanc ; **Rdt** = 70%; **T<sup>o</sup><sub>(fus)</sub>** = 132 °C. **IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$** : 1635, 1500, 1361, 1145, 1018, 960, 748; **RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**: 7.24, 7.23, 4.77, 3.66; **RMN <sup>13</sup>C (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**: 145.3, 123.6, 117.9, 53.3, 33.8.

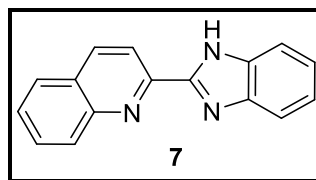
## II.5.1.5 Synthèse du 2-(chlorométhyl)-1-méthyl-1H-imidazole (5) :

Formule brute :  $C_5H_7N_2Cl$ , HClMasse moléculaire :  $167.04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une garde  $CaCl_2$ , on introduit 1 g de (1-méthyl-1H-imidazol-2-yl)méthanol (0.0089 mol, 1éq.). Le contenu est refroidi à l'aide d'un bain de glace puis 7 mL du chlorure de thionyl  $SOCl_2$  (0.0974 mol, 11éq.) sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est laissé sous agitation à la température ambiante, pendant une nuit. L'excès du  $SOCl_2$  est évaporé à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le solide restant est conservé dans un flacon bien fermé. **Aspect** : solide blanc jaunâtre ; **Rdt** = 86% ;  $T^{\circ}_{(fus)} = 144^{\circ}C$  (Littérature[4]:  $144^{\circ}C$ ) ; **IR**(KBr)  $\nu \text{ cm}^{-1}$ : 3116, 3001, 2468, 1855, 1596, 1207, 767.

## II.5.2 Synthèse des ligands de coordination :

## II.5.2.1 Synthèse de 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl) quinoléine (BQ) (7) :

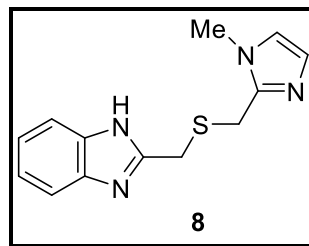
Formule brute :  $C_{16}H_{11}N_3$ Masse moléculaire :  $245.10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 

1.08 g de phénylène diamine (10 mmol, 1éq.) ont été ajoutés à 1.73 g d'acide quinaldique (10 mmol, 1éq.) dans une suspension d'acide polyphosphorique (1 g). Le mélange est chauffé à  $160^{\circ}C$  pendant 24h. Après l'achèvement de la réaction, l'eau est ajoutée et le précipité formé est filtré, lavé avec  $H_2O$  (2 x 50 mL). Le résidu est agité dans 20 mL de NaOH (5M), puis filtré pour obtenir le produit désiré. **Aspect** : solide jaune ; **Rdt**= 92% ;  $T^{\circ}_{fus} = 85-88^{\circ}C$  (Littérature[18]:  $93-95^{\circ}C$ ) ; **IR**(KBr)  $\nu \text{ cm}^{-1}$ : 3047, 1654, 1596, 1566, 1500, 1411, 1319, 1238, 1141, 829, 748 ; **RMN**<sup>1</sup>H (250.13 MHz,  $CDCl_3$ ): 11.21 (s, 1H), 8.64-7.24 (m, 10H) ; **UV-Vis** (chloroforme,  $\lambda \text{ (nm)}$ ) : 246, 288, 352.

**II.5.2.2 Synthèse de 2-(((1-méthyl-1H-imidazol-2-yl)méthyl)sulfanyl)méthyl)-1H-benzo[d]imidazole (MIMTMB) (8) :**

Formule brute :  $C_{13}H_{14}N_4S$

Masse moléculaire :  $258.07 \text{ g.mol}^{-1}$

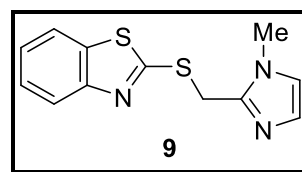


Dans un ballon de volume adéquat muni d'un réfrigérant et d'une garde  $CaCl_2$ , le 2-(((1-méthyl-1H-imidazol-2-yl)méthyl)sulfanyl)méthyl)-1H-benzo[d]imidazole (**MIMTMB**) est obtenu en mélangeant 492 mg du (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanethiol (2.99 mmol, 1éq.) et 500 mg de 2-chlorométhyl-1-méthyl-1H-imidazole (2.99 mmol, 1éq.) dans 10 mL du MeOH anhydre refroidi dans un bain de glace et dans la présence de 172 mg de MeONa (7.47 mmol, 2.5 éq.), (le Na est ajouté par portion). Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante jusqu'à disparition du (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanethiol (suivie par CCM). Le mélange est ensuite versé sur l'eau glacé et le solide obtenu est filtré sur Büchner. **Aspect** : solide jaune; **Rdt** = 82%; **T°<sub>(fus)</sub>** = 80-85°C; **IR<sub>(KBr)</sub>**  $\nu \text{ cm}^{-1}$ : 1440, 1272, 1144, 1107, 1021, 744, 674; **RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 12,38 (s, 1H), 7.68-7.65 (m, 2H), 7.28-7.25 (m, 2H), 7.08 (s<sub>L</sub>, 1H), 6.97 (s<sub>L</sub>, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.75 (s, 4H); **RMN <sup>13</sup>C (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 151.6, 143.8, 138.7, 126.5, 122.3, 120.2, 115.4, 33.2, 26.9, 25.3 ; **UV-Vis (DMF,  $\lambda$  (nm))** : 280.

**II.5.2.3 Synthèse de 2-(((1-méthyl-1H-imidazol-2-yl)méthyl)sulfanyl)benzo[d]thiazole (MIMTBT) (9) :**

Formule brute :  $C_{12}H_{11}N_3S_2$

Masse moléculaire :  $261.36 \text{ g.mol}^{-1}$



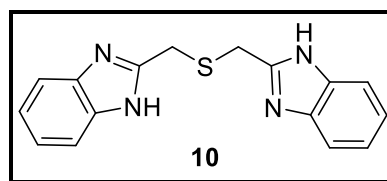
Dans un ballon de 100 mL surmonté d'un réfrigérant et d'une garde  $CaCl_2$ , on ajoute par portion 172 mg de sodium (7.47 mmol, 2.5 éq.) à une solution contenant 10 mL de MeOH anhydre refroidi dans un bain de glace, puis on ajoute 500.6 mg du benzo[d]thiazole-2-thiol (2.99 mmol, 1éq.) et 500 mg de 2-(chlorométhyl)-1-méthyl-1H-imidazole (2.99 mmol, 1éq.). Le mélange réactionnel est mis sous une agitation jusqu'à disparition du produit de départ (suivie par CCM). Le mélange est ensuite versé sur l'eau glacé et le solide obtenu est filtré sur

Büchner. (Dans le cas d'apparition d'un chwingum, le mélange est abandonné au réfrigérateur jusqu'à l'apparition d'un solide, le solide formé est filtré par la suite). **Aspect** : solide orange; **Rdt** = 58%; **T<sup>o</sup>(fus)** = 72-74°C; **IR<sub>(KBr)</sub>**  $\nu$  **cm<sup>-1</sup>**: 3108, 1588, 1463, 1425, 1283, 1253, 1046, 784, 680; **RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 7.90 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 6.80 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.64 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.38-7.29 (m, 1H), 7.13 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 4.94 (s, 2H), 3.91 (s, 3H); **RMN <sup>13</sup>C (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : 165.3, 152.8, 135.6, 127.4, 126.2, 124.6, 122.2, 121.5, 121.3, 120.1, 33.6, 28,4 ; **UV-Vis (DMF,  $\lambda$  (nm))** : 284.

#### II.5.2.4 Synthèse du bis ((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)sulfanel (BBMS) (10):

Formule brute : **C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S**

Masse moléculaire : **294.39 g.mol<sup>-1</sup>**

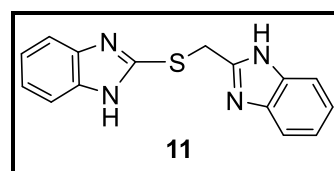


Dans un ballon contenant 10 mL de MeOH anhydre refroidi dans un bain de glace, 115 mg (1.5 éq.) de sodium sont ajoutés par portion à fin de former le MeONa. 164.2 mg de (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanethiol (1 mmol, 1 éq.) et 166.6 mg de 2-chlorométhyl-1H-benzo[d]imidazole (1.1 mmol, 1.1 éq.) sont ajoutés, en une seule fois. Le mélange est laissé sous agitation jusqu'à disparition du (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanethiol (suivie par CCM). Le mélange est ensuite versé sur l'eau glacé et le solide obtenu est filtré sur Büchner. **Aspect** : solide blanc; **Rdt** = 67%; **T<sup>o</sup>(fus)** = 240°C; **IR<sub>(KBr)</sub>**  $\nu$  **cm<sup>-1</sup>** : 2781, 2360, 1535, 1442, 1269, 1122, 1026, 732; **RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, DMSO-*d*6)** : 12.59 (s<sub>L</sub>, 2H), 7.56-7.53 (m, 4H), 7.20-7.16 (m, 4H), 4.08 (s, 4H); **RMN <sup>13</sup>C (62.9 MHz, DMSO-*d*6)** : 151.8, 138.8, 121.8, 114.9, 28.8.

#### II.5.2.5 Synthèse du 2-((1H-benzo[d]imidazol-2-ylthio) méthyl)-1H-benzo[d]imidazole (BTMB) (11):

Formule brute : **C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S**

Masse moléculaire : **280.35 g.mol<sup>-1</sup>**



Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une garde CaCl<sub>2</sub>, 115 mg (1.5 éq.) de sodium (ajouté par portion) sont dissous dans 10 mL de MeOH anhydre refroidi à l'aide d'un bain de glace. Après la disparition totale du sodium, on ajoute, en une seule fois 150.2 mg du 1H-benzo[d]imidazol-2-thiol (1 mmol, 1 éq.) et 166.6 mg de 2-chlorométhyl-1H-



benzo[d]imidazole (1.1 mmol, 1.1éq.). Le mélange est laissé sous agitation jusqu'à la fin de la réaction (suivie par CCM). Le mélange est ensuite versé sur l'eau glacé et le solide obtenu est filtré sur Büchner. **Aspect** : solide jaune; **Rdt** = 77%; **T<sup>o</sup><sub>(fus)</sub>** >250°C; **IR<sub>(KBr)</sub>**  $\nu$  **cm<sup>-1</sup>** : 1616, 1500, 1411, 1272, 1222, 744; **RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)** : 7.55-7.46 (m, 4H), 7.20-7.11 (m, 4H), 4.78 (s, 2H).

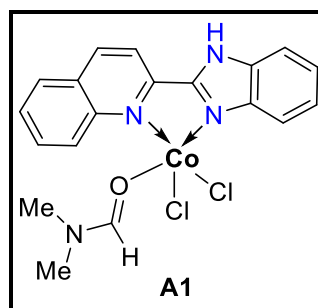
### II.5.3 Obtention des complexes :

#### II.5.3.1 Obtention des complexes métalliques à partir de ligand BQ :

##### II.5.3.1.1 Préparation du complexe {Co(DMF)(BQ)Cl<sub>2</sub>} (A1) :

Formule brute : **C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>CoN<sub>4</sub>O**

Masse moléculaire : **448.21 g.mol<sup>-1</sup>**

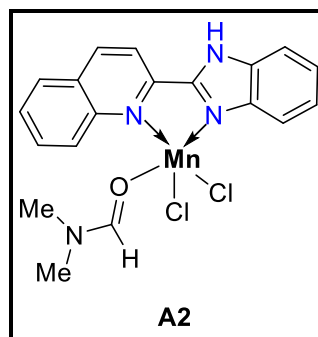


Une solution de 238 mg de CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (1 mmol) et 245 mg (1 mmol) du ligand **BQ** dans 10 ml de MeOH a été agitée pendant 18 h à température ambiante. Le précipité vert qui s'est formé a été filtré et séché sous vide. **Aspect** : solide vert; **Rdt**= 87%; **T<sup>o</sup><sub>fus</sub>** = 205-210°C; **IR<sub>(KBr)</sub>**  $\nu$  **cm<sup>-1</sup>**:  $\nu$  = 3409, 3070, 1593, 1504, 1434, 1326, 1153, 837, 752; **UV-Vis (chloroforme,  $\lambda$  (nm))** : 284, 290, 325. **Microanalyse (CHN)**: Calculé (%) pour **Co(BQ)Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O** (C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>CoN<sub>3</sub>O): C 48.88, H 3.33, N 10.69, trouvé (%): C 48.93, H 3.28, N 10.81. Le produit brut a été recristallisé dans du DMF.

##### II.5.3.1.2 Préparation du complexe {Mn(DMF)(BQ)Cl<sub>2</sub>} (A2) :

Formule brute : **C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>MnN<sub>4</sub>O**

Masse moléculaire : **444.22 g.mol<sup>-1</sup>**



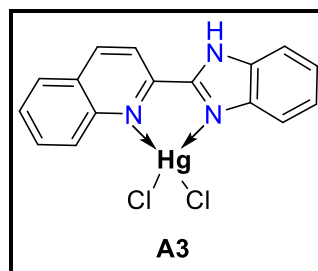
Une solution de 198 mg de MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (1 mmol) et 245 mg (1 mmol) du ligand **BQ** dans 10 ml de MeOH a été agitée pendant 18 h à température ambiante. Le précipité jaune qui s'est formé a été filtré et séché sous vide. **Aspect** : solide jaune; **Rdt**= 78%; **T<sup>o</sup><sub>fus</sub>** = 210-

213°C;  $\text{IR}_{(\text{KBr})}$   $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 3436, 3058, 1596, 1504, 1431, 1323, 1149, 837, 756; **UV-Vis** (chloroforme,  $\lambda$  (nm)) : 246, 288, 352. **Microanalyse (CHN)**: Calculé (%) pour  $\text{Mn}(\text{BQ})_2\text{Cl}_2$ , MeOH ( $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{MnN}_6\text{O}$ ): C 61.12, H 4.04, N 12.96, trouvé (%): C 61.40, H 3.91, N 13.57. Le produit brut a été recristallisé dans du DMF.

### II.5.3.1.3 Préparation du complexe $\{\text{Hg}(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$ (A3) :

Formule brute :  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{HgN}_3$

Masse moléculaire :  $517 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

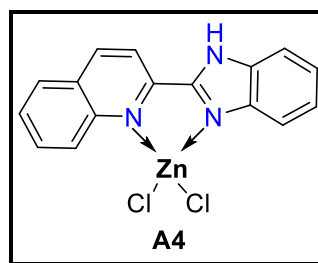


Une solution de 271 mg de  $\text{HgCl}_2$  (1 mmol) et 245 mg (1 mmol) du ligand **BQ** dans 10 ml de MeOH a été agitée pendant 18 h à température ambiante. Le précipité gris qui s'est formé a été filtré et séché sous vide. **Aspect** : solide gris; **Rdt**= 88%;  $\text{T}^{\circ}_{\text{fus}}$  = 294-298°C;  $\text{IR}_{(\text{KBr})}$   $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 3413, 3062, 2920, 1596, 1431, 1326, 1153, 833, 752; **UV-Vis** (chloroforme,  $\lambda$  (nm)) : 246, 294, 354. Le produit brut a été recristallisé dans du DMF.

### II.5.3.1.4 Préparation du complexe $\{\text{Zn}(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$ (A4) :

Formule brute :  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{ZnN}_3$

Masse moléculaire :  $378.96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

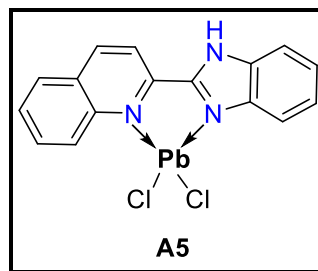


Une solution de 136 mg de  $\text{ZnCl}_2$  (1 mmol) et 245 mg (1 mmol) du ligand **BQ** dans 10 ml de MeOH a été agitée pendant 18 h à température ambiante. Le précipité blanc qui s'est formé a été filtré et séché sous vide. **Aspect** : solide blanc; **Rdt**= 83%;  $\text{T}^{\circ}_{\text{fus}}$  = 210-213°C;  $\text{IR}_{(\text{KBr})}$   $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 3444, 3228, 2349, 1596, 1500, 1446, 1326, 1145, 833, 752; **UV-Vis** (chloroforme,  $\lambda$  (nm)) : 288, 352. Le produit brut a été recristallisé dans du DMF.

II.5.3.1.5 Préparation du complexe {Pb(BQ)Cl<sub>2</sub>} (A5) :

Formule brute : C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>PbN<sub>3</sub>

Masse moléculaire : 523.01 g.mol<sup>-1</sup>

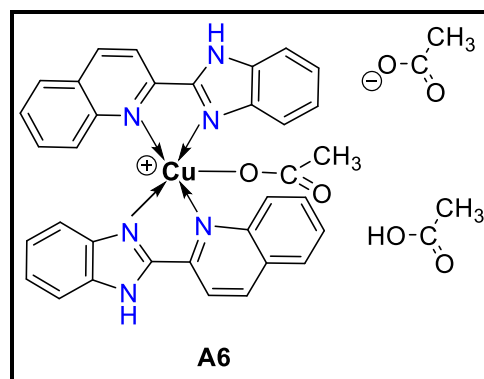


Une solution de 278 mg de PbCl<sub>2</sub> (1 mmol) et 245 mg (1 mmol) du ligand **BQ** dans 10 ml de MeOH a été agitée pendant 18 h à température ambiante. Le précipité beige qui s'est formé a été filtré et séché sous vide. **Aspect** : solide beige ; **Rdt**= 78% ; **T<sup>o</sup><sub>fus</sub>** = 208-215°C ; **IR<sub>(KBr)</sub>** ν **cm<sup>-1</sup>**: 3390, 3055, 2950, 1596, 1500, 1411, 1315, 1145, 833, 752 ; **UV-Vis (chloroforme, λ (nm))** : 246, 288, 352. Le produit brut a été recristallisé dans du DMF.

II.5.3.1.6 Préparation du complexe {Cu(BQ)(OOCH<sub>3</sub>)OOCH<sub>3</sub>,CH<sub>3</sub>COOH} (A6) :

Formule brute : C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>CuN<sub>6</sub>O<sub>6</sub>

Masse moléculaire : 732.26 g.mol<sup>-1</sup>



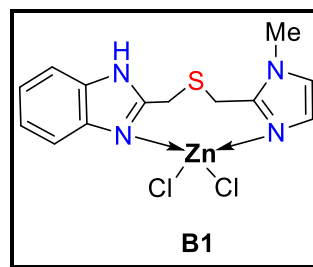
Une solution de 182 mg de Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (1 mmol) et 245 mg (1 mmol) du ligand **BQ** dans 10 ml de MeOH a été agitée pendant 18 h à température ambiante. Le précipité vert qui s'est formé a été filtré et séché sous vide. **Aspect** : solide vert ; **Rdt**= 67% ; **T<sup>o</sup><sub>fus</sub>** = 310-315°C ; **IR<sub>(KBr)</sub>** ν **cm<sup>-1</sup>** : 2364, 1540, 1428, 1387, 1332, 995, 852, 751, 675 ; **UV-Vis (DMF, λ (nm))** : 300, 368, 396. Le produit brut a été recristallisé dans l'acide acétique.

### II.5.3.2 Obtention des complexes métalliques à partir de ligand MIMTMB :

#### II.5.3.2.1 Préparation du complexe {Zn(MIMTMB)Cl<sub>2</sub>} (B1) :

Formule brute : C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>ZnN<sub>4</sub>S

Masse moléculaire : 391.96 g.mol<sup>-1</sup>

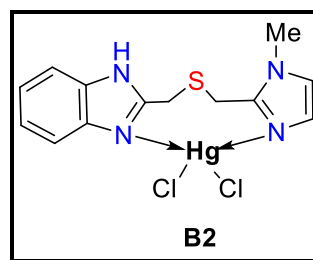


Une solution de 136 mg de ZnCl<sub>2</sub> (1 mmol) et 258 mg (1 mmol) du ligand MIMTMB dans 10 ml de MeOH a été agitée pendant 18 h à température ambiante. Le précipité blanc qui s'est formé a été filtré et séché sous vide. **Aspect** : solide blanc; **Rdt**= 71%; **T<sup>o</sup><sub>fus</sub>** = 208-210°C; **IR**(KBr)  $\nu$  **cm<sup>-1</sup>** : 1505, 1450, 1227, 1159, 1050, 967, 854, 738, 679; **UV-Vis** (DMF,  $\lambda$  (nm)) : 278, 284. Le produit brut a été recristallisé dans du DMF.

#### II.5.3.2.2 Préparation du complexe {Hg(MIMTMB)Cl<sub>2</sub>} (B2) :

Formule brute : C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>HgN<sub>4</sub>S

Masse moléculaire : 530 g.mol<sup>-1</sup>

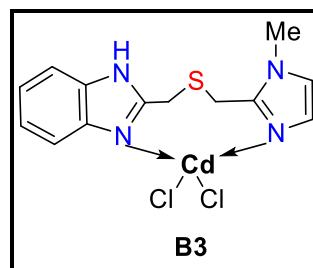


Une solution de 271 mg de HgCl<sub>2</sub> (1 mmol) et 258 mg (1 mmol) du ligand MIMTMB dans 10 ml de MeOH a été agitée pendant 18 h à température ambiante. Le précipité blanc qui s'est formé a été filtré et séché sous vide. **Aspect** : solide blanc; **Rdt**= 75%; **T<sup>o</sup><sub>fus</sub>** = 209-210°C; **IR**(KBr)  $\nu$  **cm<sup>-1</sup>** : 1497, 1445, 1283, 1230, 1159, 1040, 735, 619; **UV-Vis** (DMF,  $\lambda$  (nm)) : 280, 286. Le produit brut a été recristallisé dans du DMF.

#### II.5.3.2.3 Préparation du complexe {Cd(MIMTMB)Cl<sub>2</sub>} (B3) :

Formule brute : C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>CdN<sub>4</sub>S

Masse moléculaire : 441.93 g.mol<sup>-1</sup>



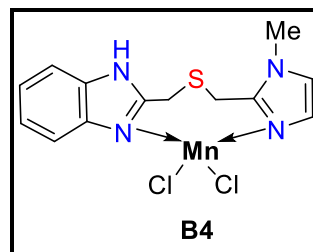
Une solution de 183 mg de CdCl<sub>2</sub> (1 mmol) et 258 mg (1 mmol) du ligand MIMTMB dans 10 ml de MeOH a été agitée pendant 18 h à température ambiante. Le précipité beige qui

s'est formé a été filtré et séché sous vide. **Aspect** : solide beige; **Rdt**= 40%; **T<sup>o</sup><sub>fus</sub>** = 230-235°C; **IR<sub>(KBr)</sub>**  $\nu$  **cm<sup>-1</sup>** : 1450, 1390, 1272, 1151, 1045, 960, 768, 651, 602; **UV-Vis (DMF,  $\lambda$  (nm))** : 280, 286. Le produit brut a été recristallisé dans du DMF.

#### II.5.3.2.4 Préparation du complexe {Mn(MIMTMB)Cl<sub>2</sub>} (B4) :

Formule brute : **C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>MnN<sub>4</sub>S**

Masse moléculaire : **382.97 g.mol<sup>-1</sup>**

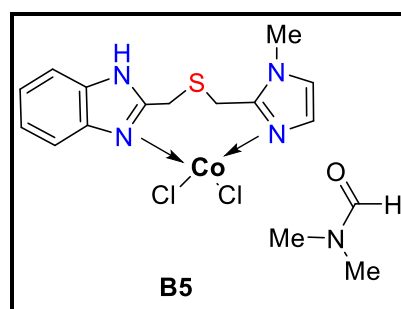


Une solution de 198 mg de MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (1 mmol) et 258 mg (1 mmol) du ligand **MIMTMB** dans 10 ml de MeOH a été agitée pendant 18 h à température ambiante. Le précipité jaune qui s'est formé a été filtré et séché sous vide. **Aspect** : solide jaune; **Rdt**= 90%; **T<sup>o</sup><sub>fus</sub>** > **300°C**; **IR<sub>(KBr)</sub>**  $\nu$  **cm<sup>-1</sup>** : 3234, 3116, 1621, 1528, 1466, 1409, 1313, 1272, 1158, 959, 766. Le produit brut a été recristallisé dans du DMF.

#### II.5.3.2.5 Préparation du complexe {Co(DMF)(MIMTMB)Cl<sub>2</sub>} (B5) :

Formule brute : **C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>CoN<sub>4</sub>S**

Masse moléculaire : **386.96 g.mol<sup>-1</sup>**



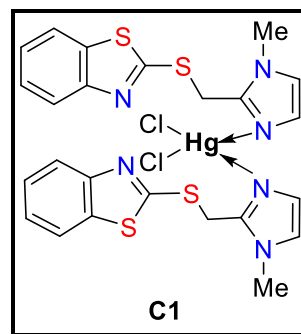
Une solution de 238 mg de CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (1 mmol) et 258 mg (1 mmol) du ligand **MIMTMB** dans 10 ml de MeOH a été agitée pendant 18 h à température ambiante. Le précipité bleu qui s'est formé a été filtré et séché sous vide. **Aspect** : solide bleu; **Rdt**= 77%; **T<sup>o</sup><sub>fus</sub>** = 215-218°C; **IR<sub>(KBr)</sub>**  $\nu$  **cm<sup>-1</sup>** : 1503, 1450, 1258, 1166, 1118, 737, 645, 620; **UV-Vis (DMF,  $\lambda$  (nm))** : 276, 284. Le produit brut a été recristallisé dans du DMF.

### II.5.3.3 Obtention des complexes métalliques à partir de ligand MIMTBT :

#### II.5.3.3.1 Préparation du complexe {Hg(MIMTBT)Cl<sub>2</sub>} (C1) :

Formule brute : C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>HgN<sub>6</sub>S<sub>4</sub>

Masse moléculaire : 794.21 g.mol<sup>-1</sup>

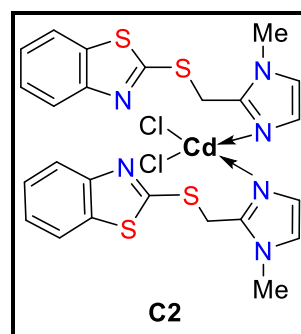


Une solution de 271 mg de HgCl<sub>2</sub> (1 mmol) et 523 mg (2 mmol) du ligand **MIMTBT** dans 10 ml de MeOH a été agitée pendant 18 h à température ambiante. Le précipité blanc qui s'est formé a été filtré et séché sous vide. **Aspect** : solide blanc; **Rdt**= 42%; **T<sup>o</sup><sub>fus</sub>** = 166-167°C; **IR<sub>(KBr)</sub>** ν **cm<sup>-1</sup>** : 3123, 1535, 1498, 1426, 1239, 1137, 1040, 1016, 938, 753; **UV-Vis (DMF, λ (nm))** : 282, 290, 302. Le produit brut a été recristallisé dans du DMF.

#### II.5.3.3.2 Préparation du complexe {Cd(MIMTBT)Cl<sub>2</sub>} (C2) :

Formule brute : C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>CdN<sub>6</sub>S<sub>4</sub>

Masse moléculaire : 705.92 g.mol<sup>-1</sup>

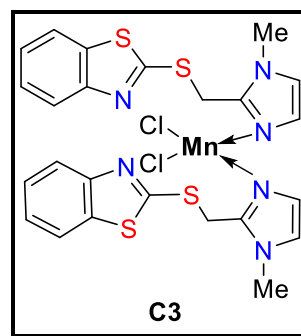


Une solution de 183 mg de CdCl<sub>2</sub> (1 mmol) et 523 mg (2 mmol) du ligand **MIMTBT** dans 10 ml de MeOH a été agitée pendant 18 h à température ambiante. Le précipité blanc qui s'est formé a été filtré et séché sous vide. **Aspect** : solide blanc; **Rdt**= 40%; **T<sup>o</sup><sub>fus</sub>** = 215-218°C; **IR<sub>(KBr)</sub>** ν **cm<sup>-1</sup>** : 3057, 1536, 1401, 1426, 1239, 1136, 1041, 1016, 957, 754; **UV-Vis (DMF, λ (nm))** : 282, 290, 300. Le produit brut a été recristallisé dans du DMF.

### II.5.3.3 Préparation du complexe {Mn(MIMTBT)Cl<sub>2</sub>} (C3) :

Formule brute : C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>MnN<sub>6</sub>S<sub>4</sub>

Masse moléculaire : 646.95 g.mol<sup>-1</sup>

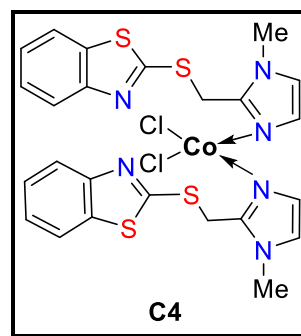


Une solution de 198 mg de MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (1 mmol) et 523 mg (2 mmol) du ligand **MIMTBT** dans 10 ml de MeOH a été agitée pendant 18 h à température ambiante. Le précipité jaune qui s'est formé a été filtré et séché sous vide. **Aspect** : solide jaune; **Rdt**= 72%; **T<sup>o</sup><sub>fus</sub>** = 210-212°C; **IR**<sub>(KBr)</sub> ν **cm<sup>-1</sup>** : 2935, 1537, 1499, 1425, 1282, 1178, 1042, 959, 873, 775; **UV-Vis (DMF, λ (nm))** : 282, 290, 302. Le produit brut a été recristallisé dans du DMF.

### II.5.3.3.4 Préparation du complexe Co(MIMTBT)Cl<sub>2</sub>} (C4):

Formule brute : C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>CoN<sub>6</sub>S<sub>4</sub>

Masse moléculaire : 650.95 g.mol<sup>-1</sup>

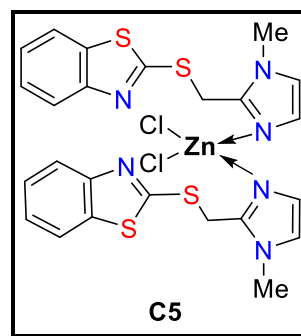


Une solution de 238 mg de CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (1 mmol) et 523 mg (2 mmol) du ligand **MIMTBT** dans 10 ml de MeOH a été agitée pendant 18 h à température ambiante. Le précipité bleu qui s'est formé a été filtré et séché sous vide. **Aspect** : solide bleu; **Rdt**= 73%; **T<sup>o</sup><sub>fus</sub>** = 220-222°C; **IR**<sub>(KBr)</sub> ν **cm<sup>-1</sup>** : 2938, 1541, 1458, 1425, 1237, 1138, 1043, 1015, 931, 752; **UV-Vis (DMF, λ (nm))** : 282, 290, 302. Le produit brut a été recristallisé dans du DMF.

### II.5.3.3.5 Préparation du complexe $\{Zn(MIMTBT)Cl_2\}$ (C5) :

Formule brute :  $C_{24}H_{22}Cl_2ZnN_6S_4$

Masse moléculaire :  $655.95 \text{ g.mol}^{-1}$



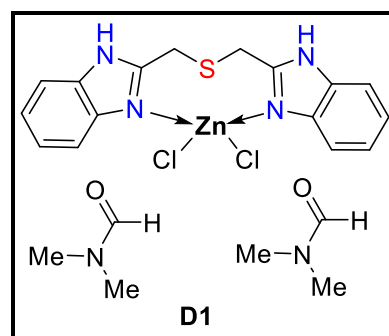
Une solution de 136 mg de  $ZnCl_2$  (1 mmol) et 523 mg (2 mmol) du ligand **MIMTBT** dans 10 ml de MeOH a été agitée pendant 18 h à température ambiante. Le précipité blanc qui s'est formé a été filtré et séché sous vide. **Aspect** : solide blanc; **Rdt** = 70%;  $T^{\circ}_{\text{fus}}$  = 202-205°C; **IR**(KBr)  $\nu \text{ cm}^{-1}$  : 3117, 1542, 1462, 1425, 1236, 1140, 1040, 1075, 964, 752; **UV-Vis** (DMF,  $\lambda \text{ (nm)}$ ) : 282, 290, 300. Le produit brut a été recristallisé dans du DMF.

### II.5.3.4 Obtention des complexes métalliques à partir de ligand BBMS :

#### II.5.3.4.1 Préparation du complexe $\{Zn(DMF)_2(BBMS)Cl_2\}$ (D1) :

Formule brute :  $C_{22}H_{28}Cl_2ZnN_6O_6S$

Masse moléculaire :  $576.85 \text{ g.mol}^{-1}$



Une solution de 136 mg de  $ZnCl_2$  (1 mmol) et 294 mg (1 mmol) du ligand **BBMS** dans 10 ml de MeOH a été agitée pendant 18 h à température ambiante. Le précipité blanc qui s'est formé a été filtré et séché sous vide. **Aspect** : solide blanc; **Rdt** = 79%;  $T^{\circ}_{\text{(fus)}}$  = 285°C; **IR**(KBr)  $\nu \text{ cm}^{-1}$ : 3436, 3174, 3136, 2773, 2360, 1608, 1527, 1454, 1415, 1276, 1153, 752; **RMN**  $^1H$  (250 MHz, DMSO- $d_6$ ) : 13.72 (s<sub>L</sub>, 2H), 8.32 (s<sub>L</sub>, 2H), 6.90 (s<sub>L</sub>, 2H), 7.43-7.40 (m, 4H), 4.07 (s, 4H); **RMN**  $^{13}C$  (62.9 MHz, DMSO- $d_6$ ) : 151.7, 139.1, 132.9, 124.3, 123.3, 118.2, 112.5, 25.1; **UV-Vis** (chloroforme,  $\lambda \text{ (nm)}$ ) : 224, 246, 276. Le produit brut a été recristallisé dans du DMF.

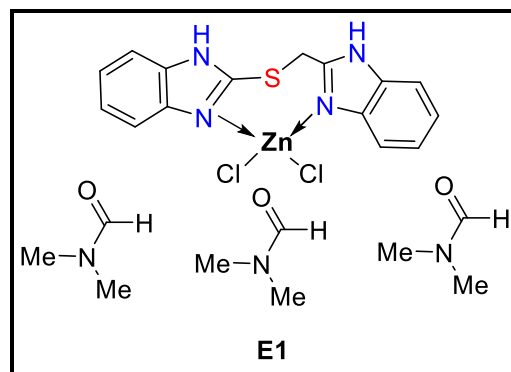


### II.5.3.5 Obtention des complexes métalliques à partir du ligand BTMB :

#### II.5.3.5.1 Préparation du complexe $\{Zn(DMF)_3(BTMB)Cl_2\}$ (E1) :

Formule brute :  $C_{24}H_{33}Cl_2N_7O_3SZn$

Masse moléculaire :  $635.91 \text{ g.mol}^{-1}$

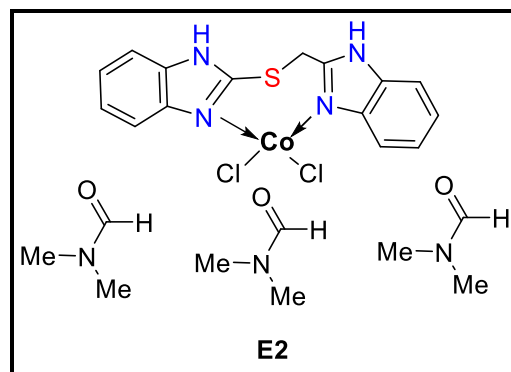


Une solution de 136 mg de  $ZnCl_2$  (1 mmol) et 280 mg (1 mmol) du ligand **BTMB** dans 10 ml de MeOH est agitée pendant 18 h à température ambiante. Le précipité jaune qui s'est formé est filtré et séché sous vide. **Aspect** : solide jaune ; **Rdt** = 80% ;  $T^{\circ}(\text{fus}) > 300^{\circ}C$  ; **IR**<sub>(KBr)</sub>  $\nu \text{ cm}^{-1}$  : 3456, 2333, 1624, 1535, 1419, 1276, 1226, 1153, 1056, 991, 910, 748 ; **RMN**  $^1H$  (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : 7.91 (s<sub>L</sub>, 4H), 7.39-7.33 (s<sub>L</sub>, 4H), 4.88 (s, 2H) ; **UV-Vis** (chloroforme,  $\lambda$  (nm)) : 228, 282. Le produit brut a été recristallisé dans du DMF.

#### II.5.3.5.2 Préparation du complexe $\{Co(DMF)_3(BTMB)Cl_2\}$ (E2) :

Formule brute :  $C_{24}H_{33}Cl_2CoN_7O_3S$

Masse moléculaire :  $629.47 \text{ g.mol}^{-1}$



Une solution de 238 mg de  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (1 mmol) et 280 mg (1 mmol) du ligand **BTMB** dans 10 ml de MeOH est agitée pendant 18 h à température ambiante. Le précipité bleu qui s'est formé est filtré et séché sous vide. **Aspect** : solide bleu ; **Rdt** = 81% ;  $T^{\circ}(\text{fus}) > 300^{\circ}C$  ; **IR**<sub>(KBr)</sub>  $\nu \text{ cm}^{-1}$  : 3444, 2985, 2360, 1624, 1415, 1276, 1222, 1149, 1056, 1013, 752 ; **UV-Vis** (chloroforme,  $\lambda$  (nm)) : 226, 250, 286. Le produit brut a été recristallisé dans du DMF.

Références :

- [1] - Chimiri, A., Monforte, M. A., Monforte, P., Monforte, P., Nicolò, F., Rao, A., Zappalà, M. *Heterocycles*. **2000**, 53, 613.
- [2] - Mavrova, A., Denkova, P., Tsenov, Y., Anichina, K. K., Vutchev, D. I. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, 15, 6291.
- [3] - Bai, Y. B., Zhang, A. L., Tang, J. J., Gao, J. M. *J. Agric. Food. Chem.* **2013**, 61, 2789.
- [4] - Vanelle, P. "Thèse de Doctorat". Université Aix Marseille III, **1987**.
- [5] - Hisano, T., Ichikawa, M., Tsumoto, K. *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, 30, 2996.
- [6] - Bouchouit, M., Mohamed Elhadi, S., Kara Ali, M., Bouacida, S., Merazig, H., Kacem Chaouche, N., Chibani, A., Zouchoune, B., Belfaitah, A., Bouraiou, A. *Polyhedron*. **2016**, 119, 248.
- [7] - Etter, M. C., MacDonald, J. C., Bernstein, J. *Acta Cryst. B*. **1990**, 46, 256.
- [8] - Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Peralta, Jr. J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Crossi, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J. Gaussian 09, Revision C.01, *Gaussian Inc.*, Wallingford CT, **2009**.
- [9] - Dennington, R., Keith, T., Millam, J. GaussView Version 5.0.9 (Semichem Inc.: Shawnee Mission KS), **2009**.
- [10] - Becke, A. D. *Phys. Rev. A*. **1988**, 38, 3098.
- [11] - Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*. **1986**, 33, 8822.
- [12] - Fleming, I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. New York, John Wiley, **1976**, 5.
- [13] - Bouchouit, M., Elkouari, Y., Messaadia, L., Bouraiou, A., Arroudj, S., Bouacida, S., Taboukhat, S., Bouchouit, K. *Opt. Quant. Electron.* **2016**, 48, 178.
- [14] - Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.

[15] - Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, 37, 785.

[16] - Martin, P., Charles, E. S. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed., Oxford Science Publications, Oxford University Press, New York, **1999**.

[17] - Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D., Spackman, M.A. *University of Western Australia*, **2012**.

[18] - Mamedov, V. A., Saifina, D. F., Gubaidullin, A. T., Ganieva, V. R., Kadyrova, S. F., Rakov, D. V., Rizvanov, I. K., Sinyashin, O. G. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 6503.

# **CHAPITRE III**

## **Partie I :**

*L'évaluation de l'activité antibactérienne  
in vitro des ligands MIMTMB, MIMTBT  
et leurs complexes*

### III.1 Introduction :

Il existe un intérêt croissant pour le développement de nouveaux agents antibactériens en raison de la croissance progressive de la bactérie résistante à une variété d'agents; Ainsi qu'avec l'augmentation inquiétante des espèces bactériennes multirésistantes [1].

Le noyau hétérocyclique joue un rôle fondamental dans la chimie des médicaments et sert largement pour le développement de divers agents thérapeutiques, notamment des médicaments antibactériens à large vision [2]. Le type d'hétéroatome et la taille du cycle, ainsi que les groupes substituant sur la structure principale, sont les principaux déterminants des propriétés physicochimiques de l'hétérocycle [3].

Les complexes à base des ligands hétérocycliques possèdent un large spectre d'applications biologiques et/ou thérapeutiques. Ainsi, elles ont été étudiées pour leurs propriétés antitumorales [4], antivirales [5] (en particulier contre le VIH), anti inflammatoires [6], antifongiques [7], ainsi qu'un nombre croissant d'hétérocycles ont montré un effet antibactérien puissant [8].

Les molécules avec des fractions benzimidazole, imidazole et benzothiazoles sont des cibles attrayantes pour la synthèse car elles présentent souvent des facteurs biologiques importants et des diverses propriétés. Ces hétérocycles ont montré différentes activités pharmacologiques telles que des agents antibactériens à Gram positif, antiparasitaires, anti-inflammatoires, inhibiteurs de l'élastase, agents anti-stress et anticancéreux [9-12].

L'étude que nous présenterons dans ce qui suit concerne l'évaluation de l'effet antibactérien *in vitro* des deux ligands **MIMTMB**, **MIMTBT** et de leurs complexes précédemment préparés. Les souches utilisées dans cette étude sont: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa*.

### III.2 Composés testés et souches bactériennes utilisés pour l'évaluation de l'activité antibactérienne *in vitro* :

#### III.2.1 Matériel biologique :

##### III.2.1.1 Souches bactériennes :

Les souches bactériennes utilisées dans cette étude sont les suivantes :

- *Escherichia coli* ATCC 25922.
- *Staphylococcus aureus* ATCC 25923.
- *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853.

### **III.3 Méthodologie :**

#### **III.3.1 L'évaluation de l'activité antibactérienne (détermination de la zone d'inhibition):**

La sensibilité de ces complexes a été étudiée par la méthode de diffusion en milieu solide (méthode des disques) qui permet de déterminer la sensibilité des bactéries à croissance rapide vis-à-vis des différents produits synthétisés.

#### **III.3.2 Protocole expérimental :**

##### ***III.3.2.1 Préparation de l'inoculum :***

À partir d'une culture pure de 18 heures sur milieu d'isolement, on prépare une suspension bactérienne dans l'eau physiologique stérile (0.9%), son opacité doit être équivalente à une D.O de 0.08 à 0.10 lue à 625 nm.

##### ***III.3.2.2 Ensemencement :***

L'ensemencement se fait par la méthode de Kirby-Baur, par écouvillonnage (appelée méthode CLSI).

- Plonger un écouvillon stérile dans une suspension bactérienne et laisser s'imbiber.
- Le sortir du tube en l'essorant doucement sur la paroi.
- Ensemencer la boîte de Muller-Hinton dont l'épaisseur de la gélose est de 4 mm, en frottant l'écouvillon sur sa surface et en tournant la boîte 3 fois de 60° afin d'assurer une bonne distribution de l'inoculum.
- Laisser sécher les boîtes pendant 15 à 20 min.

##### ***III.3.2.3 Application des disques :***

Les disques ont été chargés à l'aide d'une micropipette (25µl d'une concentration mère 10mg/ml). Les disques ont été déposés sur la surface du milieu nutritif à l'aide d'une pince bactériologique stérile (une fois appliquée le disque ne doit pas être déplacé).

##### ***III.3.2.4 Incubation :***

- Incuber les boîtes à l'étuve à 37°C pendant 18 à 24 heures.

##### ***III.3.2.5 Lecture :***

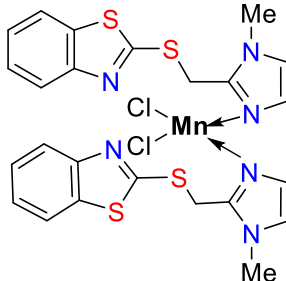
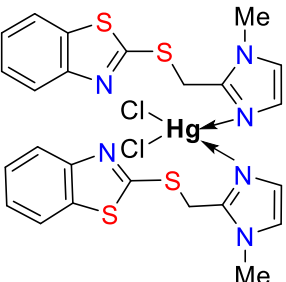
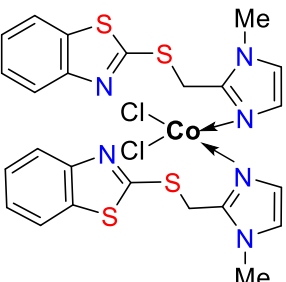
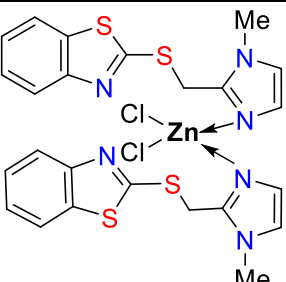
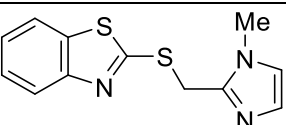
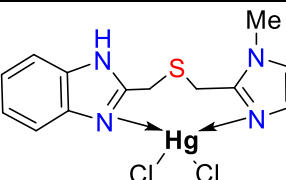
Pour chaque souche, et pour chaque composé:

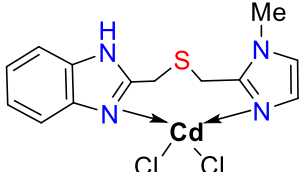
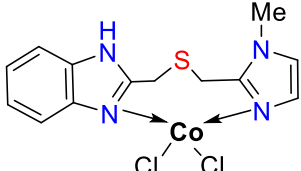
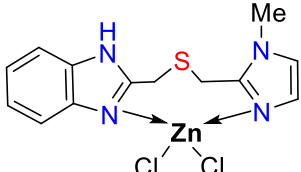
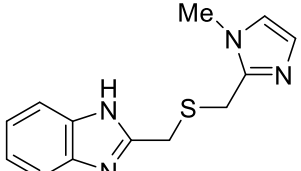
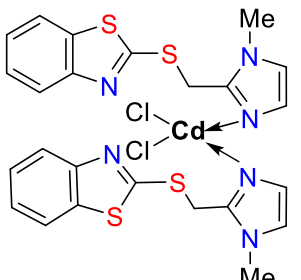
- Mesurer avec précision en millimètre le diamètre de la zone d'inhibition.
- Les disques sont préparés à partir de papier Wattman, déposés avec une pince sur la gélose Muller-Hinton.

III.3.2.6 Composés à tester :

Les produits à tester sont rapportés dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Composés à tester

Composés	Références	Structures
STANDRD DMSO (T (-))	1	
{Mn(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C3)	2	
{Hg(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C1)	3	
{Co(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C4)	4	
{Zn(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C5)	5	
MIMTBT	6	
{Hg(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> }(B2)	7	

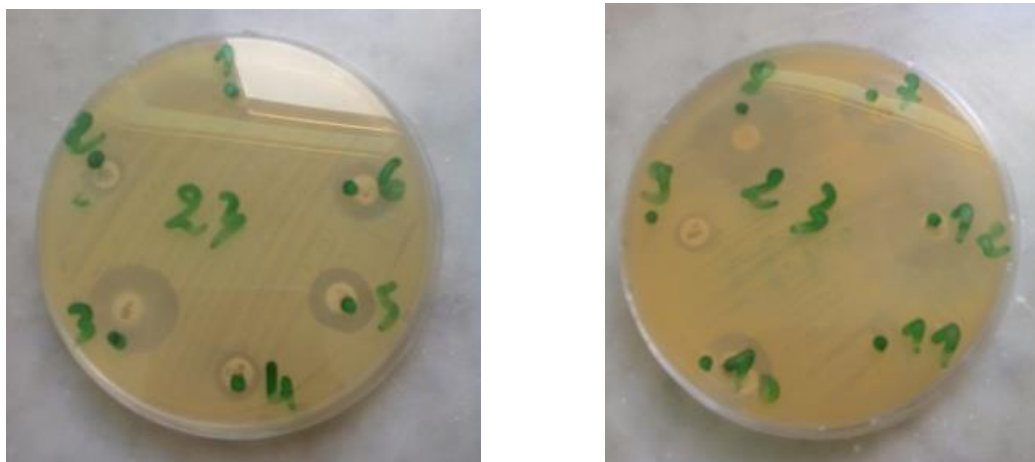
{Cd(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> }( <b>B3</b> )	<b>8</b>	
{Co(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> }( <b>B5</b> )	<b>9</b>	
{Zn(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> }( <b>B1</b> )	<b>10</b>	
MIMTMB	<b>11</b>	
{Cd(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }( <b>C2</b> )	<b>12</b>	



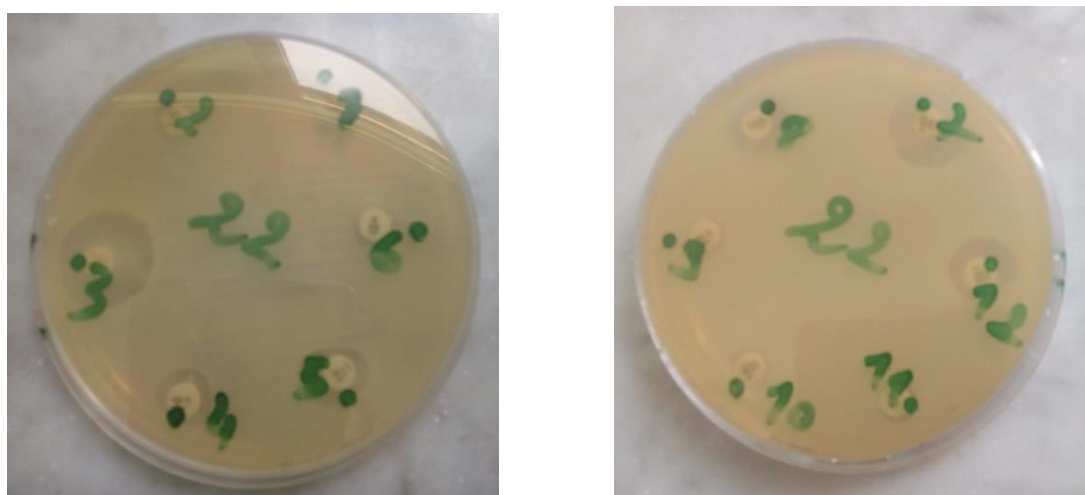
III.4 Résultats :

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.2.

*Staphylococcus aureus*



*E.coli*



**Figure III.1** : L'évaluation de l'activité des ligands et de leurs complexes (déterminations de la zone d'inhibition).

**Tableau III.2 :** Diamètres des zones d'inhibition des souches bactériennes vis-à-vis aux composés étudiés.

Souches bactériennes	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>E.coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>
Code des Composés	ATCC 25923	ATCC 25922	ATCC 27853
{Mn(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C3)	6	6	6
{Hg(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C1)	19	19	12
{Co(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C4)	6	10	6
{Zn(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C5)	14	9	9
MIMTBT	12	6	6
{Hg(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> }(B2)	18	17	12
{Cd(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> }(B3)	25	14	6
{Co(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> }(B5)	6	6	6
{Zn(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> }(B1)	16	6	9
MIMTMB	6	6	6
{Cd(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C2)	20	13	6
DMSO (T (-))	6	6	6
GENTAMYCINE	27	26	23

### III.5 Discussion :

Les résultats des zones d'inhibition obtenus par la technique de diffusion en milieu gélosé (Mueller-Hinton) ont montré que les composés {Hg(MIMTBT)Cl<sub>2</sub>}(C1), {Hg(MIMTMB)Cl<sub>2</sub>}(B2), {Cd(MIMTMB)Cl<sub>2</sub>}(B3) et {Cd(MIMTBT)Cl<sub>2</sub>}(C2) ont présenté une bonne activité antibactérienne sur les deux souches de référence *Staphylococcus aureus* et de *E.coli* avec un diamètre d'inhibition varie de 13 à 25mm.

La bonne activité des complexes de Cadmium {Cd(MIMTMB)Cl<sub>2</sub>}(B3) et {Cd(MIMTBT)Cl<sub>2</sub>}(C2) vis a vis au *Staphylococcus aureus* peut être lié au cadmium qui possède une grande toxicité.

L'évaluation qualitative de l'activité antibactérienne de ces complexes a fourni des très bons résultats ce qui laisserait envisager la possibilité de l'utilisation dans la mesure du possible, en tant que substituts potentiels des antibiotiques inefficaces contre les germes.

En fin, l'ensemble de ces résultats obtenus *in vitro* ne constitue qu'une première étude dans la recherche de substances biologiquement actives.

Des essais complémentaires sont nécessaires pour permettre la détermination de la concentration minimale inhibitrice (CMI).

**Références :**

- [1]- York, A. *Nat. Rev. Microbiol.* **2017**, *15*, 576.
- [2]- Jean, St., Fotsch, D. J. *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 6002.
- [3]- Martins, P., Jesus, J., Santos, S., Raposo, L. R., Roma-Rodrigues, C., Baptista, P. V., Fernandes, A. R. *Molecules.* **2015**, *20*, 16852.
- [4]- (a) Chen, Y., Yu, K., Tan, N. Y., Liu, W., Qiu, R. H., Luo, N. L. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *79*, 391. (b) Abdel-Aziem, A. *J. Heterocycl. Chem.* **2017**, *54*, 2985.
- [5]- (a) Da Costa, L., Scheers, E., Coluccia, A., Rosetti, A., Roche, M., Neyts, J., Terme, T., Cirilli, R., Mirabelli, C., Silvestri, R., Vanelle, P. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *140*, 528. (b) Asif, M. *Int. J. Bioorg. Chem.* **2017**, *2*, 146.
- [6]- (a) Malik, R. *Int. J. Pharm. Sci. Invent.* **2016**, *5*, 47. (b) Gomha, M. S., Muhammad, A. Z., Gaber, M. H., Amin, M. M. *J. Heterocycl. Chem.* **2017**, *54*, 2708.
- [7]- Chitra, G., Franklin, D. S., Sudarsan, S., Sakthivel, M., Guhanathan, S. *Int. J. Biol. Macromol.* **2017**, *95*, 363.
- [8]- (a) Azab, M. E., Youssef, M. M., El-Bordany, E. A. *Molecules.* **2013**, *18*, 832. (b) Hafez, N. H., Al-Shammari, G. A., Al-Gazzar, B. A. *Acta. Pharm.* **2015**, *65*, 399. (c) Chand, M., Gupta, A., Jain, C. S. *Heterocycl. Lett.* **2017**, *7*, 201.
- [9]- Radi, M., Saletti, S., Botta, M. *Tetrahedron. Lett.* **2008**, *49*, 4464.
- [10]- Etna, T., Yildiz, I., Tekiner-Gulbas, B., Bolelli, K., Temiz-Arpaci, O., Ozkan, S., Kaynak, F., Yalcin, I., Aki, E. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 501.
- [11]- Alper-Hayta, S., Arisoy, M., Temiz-Arpaci, O., Yildiz, I. E., Semiha, O. A., Kaynak, F. *J. Med. Chem.* **2008**, *43*, 2568.
- [12]- Kumar, D., Jacob, M. R., Reynolds, M. B., Kerwin, S. M. *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *10*, 3997

# **CHAPITRE III**

## **Partie II :**

*L'étude du pouvoir antioxydant des  
ligands MIMTMB, MIMTBT et leurs  
complexes*

### **III.2.1 Introduction :**

Notre organisme nécessite de l'énergie pour fonctionner correctement. Les cellules convertissent les nutriments apportés par l'alimentation en énergie et en eau. Cette conversion engendre environ 2% de molécules d'oxygène. L'oxygène peut entraîner des dommages cellulaires importants par génération d'espèces réactives oxygénés (ERO), telle que les radicaux libre. De nombreuses études épidémiologiques et cliniques ont démontré le rôle des ERO dans le développement de plusieurs processus pathologiques comme l'athérosclérose [1] et la cancérogenèse [2].

Aujourd'hui, Il existe un intérêt croissant vis-à-vis la biologie des radicaux libres. Les radicaux libres sont des atomes ou des molécules portant un électron non apparié. Cette propriété redonne à ces éléments une grande réactivité, du fait de la tendance de cet électron à se réappairier, déstabilisant ainsi d'autres molécules [3].

Ce n'est pas seulement dû à leur rôle dans des phénomènes aigus tels que le traumatisme ou l'ischémie, mais aussi à leur implication dans de nombreuses pathologies chroniques associées au vieillissement tels que le cancer, les maladies cardiovasculaires et inflammatoires et la dégénérescence du système immunitaire [4].

Le potentiel antioxydant d'un composé peut être déterminé sur la base de son activité de piégeage d'un radical libre et stable contenant un électron célibataire dans sa structure : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) tel que décrit par Sadhu et coll. [5].

Dans ce chapitre, l'activité antioxydante de quelques complexes synthétisés a été déterminée en utilisant le système 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH). Les antioxydants réagissent avec le radical libre stable DPPH (couleur violet foncé) et le convertissent en DPPH jaune. Le degré de décoloration indique le potentiel de piégeage des radicaux libres de l'échantillon /antioxydant.

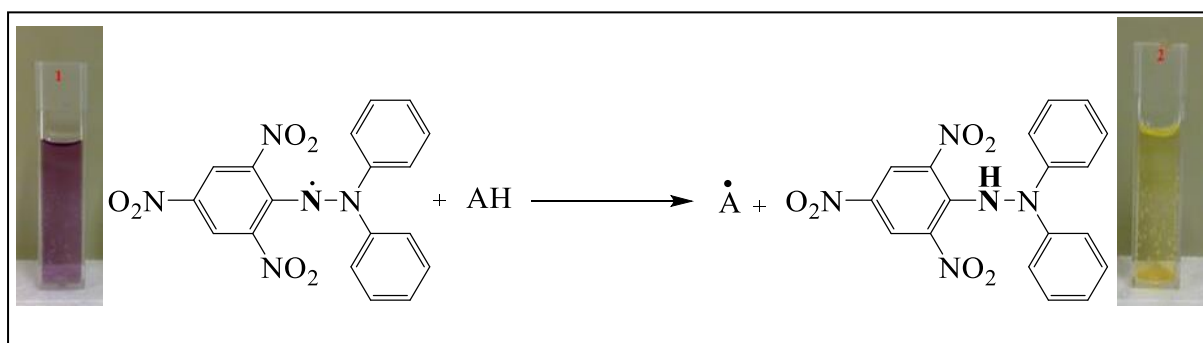
### **III.2.2 Méthodologie utilisée pour l'évaluation de l'activité antioxydante :**

L'évaluation de l'activité antioxydante à été effectué au sein du laboratoire de Biologie et Environnement (LBE), Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie (SNV), Université des Frères Mentouri, Constantine 01.

Les composés représentés dans le tableau III.2.1 ci-après, ont été soumis à une évaluation de leur activité anti-oxydante en utilisant le test DPPH.

### III.2.2.1 Test du DPPH :

Le test du DPPH (1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl) consiste en une mesure de la capacité d'un composé antioxydant à réduire le radical libre persistant DPPH• (0.19 mM) par spectrophotométrie UV-visible [6]. Le DPPH• est un radical stable d'une coloration violette, due à la présence d'un électron non apparié sur l'atome d'azote, possédant un maximum d'absorption dans le visible à 517 nm en solution alcoolique. L'absorbance de la solution du DPPH• diminue en donnant une couleur jaune, voire incolore, quand l'électron célibataire sur l'atome d'azote du DPPH• est réduit par un atome d'hydrogène provenant du produit antioxydant (Figure III.2.1). La capacité antioxydante augmente d'autant plus que la substance réduit le DPPH•.



**Figure III.2.1 :** Réaction de réduction du radical DPPH•.

Une solution du DPPH• à 0.19 mM est préparée dans le méthanol (MeOH) et laissée en agitation durant 2 h à l'abri de la lumière. 400 µl des solutions méthanolique des composés à 4 mM sont additionnées à 800 µl du DPPH•. Le mélange est agité et laissé réagir pendant 30 min. L'absorbance est mesurée à 517 nm. L'activité DPPH• Scavenger est exprimée en pourcentage en utilisant l'équation ci-dessous:

$$\text{Inhibition (\%)} = [100 \times (A_0 - A) / A_0]$$

$A_0$  : absorbance du contrôle.

$A$  : absorbance de l'échantillon ou standard.

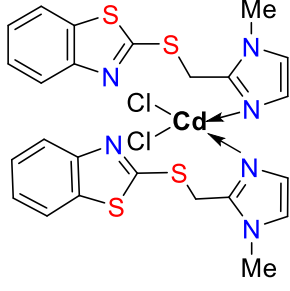
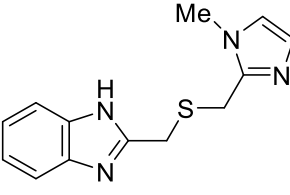
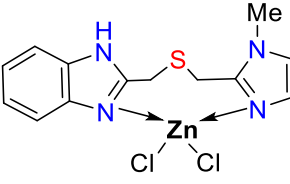
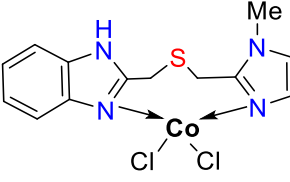
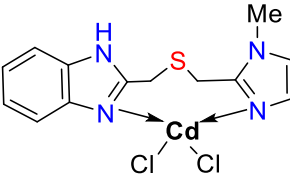
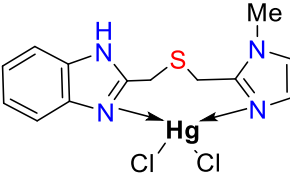
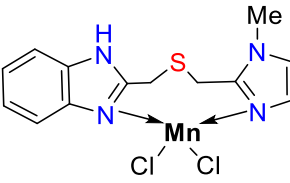
### III.2.3 Résultats et discussions de l'activité antioxydante des ligands MIMTMB, MIMTBT et leurs complexes :

L'activité anti-oxydante des ligands MIMTMB, MIMTBT et leurs complexes (Tableau III.2.1) vis-à-vis du radical DPPH• a été mesurée selon le protocole décrit précédemment.

III.2.3.1 Pourcentage d'inhibition de DPPH à 4 mM :

Tableau III.2.1 : Activité antioxydante des ligands MIMTMB, MIMTBT et leurs complexes.

Références	Structures	Pourcentage d'inhibition de DPPH à 4 mM *
MIMTBT		27.26±2.05
{Zn(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C5)		31.84±2.10
{Co(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C4)		28.85±4.08
{Hg(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C1)		33.14± 1.85
{Mn(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> }(C3)		44.94±3.99

{Cd(MIMTBT)Cl <sub>2</sub> } ( <b>C2</b> )		53.52±2.25
MIMTMB		44.80±2.44
{Zn(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> } ( <b>B1</b> )		14.84±1.60
{Co(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> } ( <b>B5</b> )		93.11±0.48
{Cd(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> } ( <b>B3</b> )		19.01± 1.78
{Hg(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> } ( <b>B2</b> )		15.03±0.77
{Mn(MIMTMB)Cl <sub>2</sub> } ( <b>B4</b> )		20.76±1.45

\*Les valeurs représentent la moyenne et les écarts type calculés après quatre répétitions (n = 4).



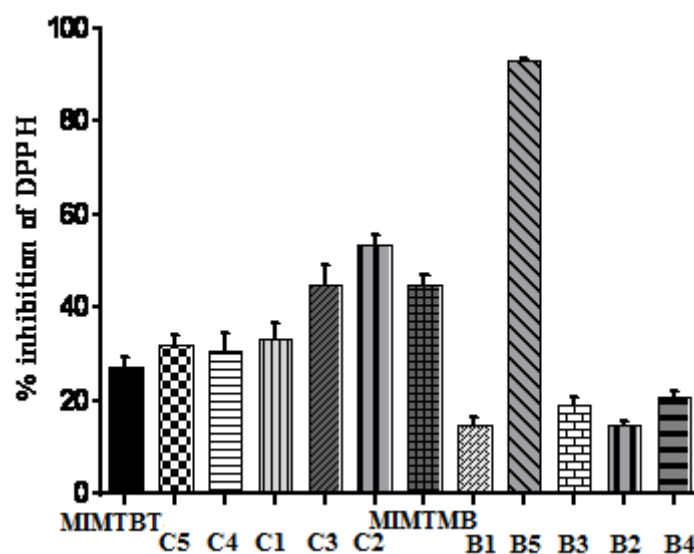


Figure III.2.2 : Pourcentage d'inhibition du radical DPPH.

### III.2.3.2 Discussion :

L'analyse des résultats montre que :

Tous les composés testés présentent une activité modérée pour l'inhibition du radical DPPH. Le composé le plus performant dans la première série est le complexe  $\{\text{Co}(\text{MIMTMB})\text{Cl}_2\}$  (**B5**) (93.11%), pour la 2ème série le composé  $\{\text{Cd}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$  (**C2**) a montré une activité antioxydante intéressante (53.52%).

Le ligand **MIMTMB** possède un pouvoir antioxydant plus élevé que le ligand **MIMTBT**, et qui est similaire à celle du complexe  $\{\text{Mn}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$  (**C3**) (44.80%, 44.94%)

Les composés  $\{\text{Hg}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$  (**C1**) et  $\{\text{Zn}(\text{MIMTBT})\text{Cl}_2\}$  (**C5**) ont une activité antioxydante modérée et similaire (33.14% et 31.84%).

En résumé les composés **B5** et **C2** sont les plus intéressants, des investigations supplémentaires sont à envisager, ce qui nous permettrait d'établir sans ambiguïté une éventuelle relation structure-activité.

**Références :**

- [1] - Walker, J. E., Saraste, M., Runswick, M. J., Gay, N. J. *Embo. J.* **1982**, *1*, 945.
- [2] - Favier, A. *L'Act. Chim.* **2003**, 108.
- [3] - Goudable, J., Favier, A. *Nutr. Clin. Metab.* **1997**, *11*, 115.
- [4] - Lakshmi, S. V. V., Padmija, G., Kuppusamy, P., Kutala, V. K. *Indian. J. Biochem. Biophys.* **2009**, *46*, 421.
- [5] - Sadhu, S. K., Okuyama, E., Fujimoto, H., Ishibashi, M. *Chem. Pharm. Bull.* **2003**, *51*, 595.
- [6] - Alcner, S. M. *J. Ethnopharmacol.* **2007**, *113*, 278.

# *Conclusion générale*

Le but de ce travail de recherche est la formation, l'élaboration et la caractérisation de nouveaux complexes de coordination à base des ligands hétérocycliques azotés et soufrés ayant des propriétés intéressantes, La conception des complexes est basée sur le processus d'une association sélective, via les liaisons de coordination entre les ligands hétérocycliques N-donneurs et les ions métalliques de transition 3d<sup>n</sup>.

Pour y parvenir nous avons présenté la préparation des hétérocycles azotés et soufrés N-donneurs à savoir : Le 2-(1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl) quinoléine (**BQ**), le 2-(((1-méthyl-1*H*-imidazol-2-yl)méthyl)sulfanyl)méthyl)-1*H*-benzo[d]imidazole (**MIMTMB**), le 2-(((1-méthyl-1*H*-imidazol-2-yl)méthyl)sulfanyl)benzo[d]thiazole (**MIMTBT**), et les deux autres ligands précédemment préparé au laboratoire : Le bis ((1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)sulfane (**BBMS**) et 2-((1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl)méthylthio)-1*H*-benzo[d]imidazole (**BTMB**). Nous avons décrit aussi, les méthodes de préparation des complexes dérivés de ces ligands avec les sels métalliques qui sont préparés en utilisant une proportion équimolaire de sel métallique et des ligands **BQ**, **MIMTMB**, **BBMS** et **BTMB** (1 : 1) et (1 : 2) pour le ligand **MIMTBT**.

Plusieurs méthodes d'analyses physico-chimiques ont été utilisées pour caractériser les ligands et les complexes à savoir : L'infrarouge, la résonance magnétique nucléaire, l'UV-visible, l'analyse élémentaire et la diffraction des rayons X sur monocristal. Au totale cinq ligands organique et dix neuf complexes de coordination ont été synthétisés et caractérisés au cours de ce travail de thèse.

Les structures cristallines sont stabilisées par des liaisons hydrogènes et des interactions de type C-H... $\pi$  et  $\pi$ - $\pi$  stacking formant des réseaux tridimensionnels, ces interactions ont été bien illustrées par l'étude des surfaces d'Hirshfeld, qui ont montrées une prédomination des interactions de type H...H.

Afin de mieux comprendre le comportement et la stabilité thermique de cette famille de composés, des analyses thermogravimétriques ont été effectuées et ils ont révélées une stabilité thermique entre 200°C et 280°C.

Une étude théorique a été menée sur quelques complexes de coordination à fin de mieux comprendre leurs structures électroniques et leurs stabilités thermiques, en utilisant les méthodes de calcul de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), les valeurs des longueurs et des angles de liaison théoriques et expérimentales sont en bon accord entre eux.

Afin de bien valoriser ce travail, nous avons étudié le pouvoir antibactérien et antioxydant de quelques complexes précédemment préparés. Les résultats préliminaires

obtenus montrent clairement l'efficacité antibactérienne de certains complexes sur quelques souches bactériennes utilisées, tels que l'*Escherichia coli*, la *Staphylococcus aureus* et la *Pseudomonas aeruginosa*.

En perspective nous envisageons d'élargir notre champ d'action sur la préparation des ligands et leurs complexes en utilisant d'autres ligands à base de soufre et d'azote et des terres rares. On compte aussi approfondir notre investigation sur l'activité biologique.

## Références bibliographique

- Krishna kumar, V., Xavier, R. J. *Spectrochim. Acta A.* **2004**, *60*, 709.
- Amirnasr, A., Vafazadeh, R. A., Mahmoudkhani, H. *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 1196.
- Jhaumer-Lauloo, B. S., Bhowon, M. G. *Indian J. Chem.* **2003**, *42*, 2536.
- Khan, M. M. T., Martell, A. E. *Homogeneous Catalysis of metal complexes*. Ed. Academic Press, New York, vol.1, **1974**.
- Liang, H., Yu, Q., Hu, R. X., Zhou, Z. Y., Zhou, X. G. *Transit. Met. Chem.* **2002**, *27*, 454.
- Kajdan, T. W., Squattrito, P. J., Dubey, S. N. *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, *300*, 1082.
- Vasantha, K., Basavarajaswamy, G., Rai, M. V., Boja, P., Pai, V. R., Shruthi, N., Bhat, M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2015**, *25*, 1420.
- Syamal, A. *Indian J. Chem.* **2002**, *41*, 1385.
- Mane, P. S., Shirodkar, S. G., Chondhekar, T. K. *Indian J. Chem. Soc.* **2002**, *79*, 376.
- Montalban, A. G. *Heterocycles in Natural Product Synthesis*. Ed. Wiley-VCH, New York, **2011**, 299.
- (a) Caleta, I., Gridisa, M., Mrovs, S. D., Cetina, M., Tralic, K. V., Pavelic, K. *Il Farmaco.* **2004**, *59*, 297. (b) Suvarna, K., Swain, S. P., Gandhi, A. M. *Indian J. Pharm. Sci.* **2007**, *69*, 46.
- (a) Shastry, C. S., Joshi, S. D., Aravind, M. B., Veerapur, V. P. *Indian J. Heterocycl. Chem.* **2003**, *13*, 57. (b) Latrofa, A., Franco, M., Lopodota, A., Rosato, A., Carone, D., Vitali, C. *Il Farmaco.* **2005**, *60*, 291.
- Kaur, H., Kumar, S., Singh, I., Saxena, K. K., Kumar, A. *Dig J. Nanomater. Biostruct.* **2010**, *5*, 67.
- (a) Oketani, K., Nagakura, N., Harada, K. T. *Eur. J. Pharmacol.* **2001**, *422*, 209. (b) Paramashivappa, R., Phani, K. P., Rao, P. V. S., Rao, S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 657.
- Nagarajan, S. R., De, C. G. A., Getman, D. P., Lu, H. F., Sikorski, J. A., Walker, J. L. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *11*, 4769.
- Ayhan, K. G., Kus, C., Coban, T., Can, Eke, B. *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **2004**, *19*, 129.
- Tewari, A. K., Mishra, A. *Indian J. Chem.* **2006**, *45*, 489.
- (a) Kauffman, G. B. *in Coordination Chemistry. A Century of Progress*. Ed. G. B. Kauffman, ACS Symposium Series, Washington, **1994**, 565, 3. (b) Constable, E. C., Housecroft, C. E. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1429.
- Werner, A. Z. *Inorg. Chem.* **1893**, *3*, 267.
- Geoffrey, A. L. *Introduction to coordination chemistry*. Ed. John Wiley and Sons, University of Newcastle, Callaghan, NSW, Australia, **2010**, 13.
- Atkins, P., Jones, L. *Chimie: molécules, matières, métamorphoses*. 3rd ed, Ed. DE Boeck Université, **2009**, 250.
- Bury, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*(7), 1602.
- Housecroft, C. E., Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*. 2nd ed, Ed. Pearson Prentice-Hall, **2005**, 741.
- Parshall, G. W., Ittel, S. D. *Homogeneous Catalysis*. 2nd ed, Ed. John Wiley, New York, **1992**, 135.
- Janiak, C. *Dalton Trans.*, **2003**, *5*, 2781.

- James, E. *Inorganic Chemistry*. 3rd ed, Ed. Harper & Row, **1983**, 30.
- Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 127.
- Soni, P. L., Soni, V. *Coordination Chemistry: Metal Complexes*. Ed. CRC Press, **2013**.
- Lawrance, G. A. *Introduction to Coordination Chemistry*. Ed. Wiley, **2009**.
- Marella, A., Tanwar, O. P., Saha, R., Ali, M.R., Srivastava, S., Akhter, M., Shaquiquzzaman, M., Alam, M. M. *Saudi. Pharm. J.* **2013**, 21, 1.
- Wang, L. M., Hu, L., Chen, H. J., Sui, Y. Y., Shen, W. *J. Fluorine. Chem.* **2009**, 130, 406.
- Hegedus, A., Hell, Z., Vargadi, T., Potor, A., Gresits, I. *Catal. Lett.* **2007**, 117, 99.
- Zhou, T., Lin, J., Chen, Z. *Lett. Org. Chem.* **2008**, 5, 47.
- Ghassamipour, S., Sardarian, A.R. *Tetrahedron. Lett.* **2009**, 50, 514.
- Qi, C., Zheng, Q., Hua, R. *Tetrahedron.* **2009**, 65, 1316.
- Kowsari, E., Mallakmohammadi, M. *Ultrason. Sonochem.* **2011**, 18, 447.
- Martinez, R., Ramon, D. J., Yus, M. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 9778.
- Musiol, R., Jampilek, J., Buchta, V., Silva, L., Niedbala, H., Podeszwa, B., Palka, Majerz-Maniecka, A., Oleksynd, K. B., Polanski, J. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, 14, 3592.
- Zhao, Y., Chen, Y., Chang, F., Tzeng, C. *Euro. J. Med. Chem.* **2005**, 40, 792.
- Bhat, S. V., Nagasampagi, B. A., Sivakumar, M. *Chemistry of Natural Products*. Narosa, New Delhi, India, **2005**, 4, 237.
- Plowe, C. V. *Curr. Top. Microbiol. Immunol.* **2005**, 295, 55.
- Mazouyès, A., Clay, M., Bernard, A. C., Gaudin. P., Baillet, A. *Joint Bone Spine.* **2016**, 83, 701.
- Schmidt, L., Crosby, R., Rasco, J., Vaughan, D. *Antimicrob. Agents. Chemother.* **1978**, 13(6), 1011.
- Masamune, H., Breslow, R., Cheng, J. B., Conklyn, M. J., Eggler, J. F., Marfat, A., Melvin, L. S., Pillar, J. S., Shirley, J. T., Showell, H. J., Tickner, J. E. *Bioorg. Med. Chem.* **1995**, 5, 887.
- Sawyer, J. S., Trasher, K. J., Bach, N. J., Stengel, P. W., Cockerham, S. L., Silbaugh, S. A., Roman, C. R., Froelich, L. L., Fleisch, J. H. *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, 6, 249.
- Chen, Y., Zhao, Y., Lu, C., Tzeng, C., Wang, J.P. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, 14.
- Suzuki, M., Iwasaki, H., Fujikawa, Y., Kitahara, M., Sakashita, M., Sakoda, R. *Bioorg. Med. Chem.* **2001**, 9, 2727.
- Vangapandu, S., Jain, M., Jain, R., Kaur, S., Pal Singh, P. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, 12, 2501.
- Mekouar, K., Mouscadet, J. F., Desmaële, D., Subra, F., Leh, H., Savouré, D., Auclair, C., d'Angelo, J. *J. Med. Chem.* **1998**, 41, 2846.
- Polanski, J., Zouhiri, F., Jeanson, L., Desmaële, D., d'Angelo, J., Mouscadet, J. F., Gieleciak, R., Gasteiger, J., Le Bret, M. *J. Med. Chem.* **2002**, 45, 4647.
- Bénard, C., Zouhiri, F., Normand-Bayle, M., Danet, M., Desmaële, D., Leh, H., Mouscadet, J. F., Mbemba, G., Thomas, C. M., Bonnenfant, S., Le Bret, M., d'Angelo, J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, 14, 2473.
- Zouhiri, F., Danet, M., Bénard, C., Normand-Bayle, M., Mouscadet, J. F., Leh, H., Thomas, C. M., Mbemba, G., d'Angelo, J., Desmaële, D. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 2201.
- Tsuchiya, T., Takagi, Y., Yamada, H. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, 10, 203.

- He, L., Chang, H. X., Chou, T. C., Savaraj, N., Cheng, C. C., *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, 38, 101.
- Upadhayaya, R. S., Vandavasi, J. K., Vasireddy, N. R., Sharma, V., Dixit, S. S., Chattopadhyaya, J. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, 17, 2830.
- Barker, H., Smyth, R., Weissbach, H., Toohey, J., Ladd, N., Volcani, B. *J. Biolog. Chem.* **1960**, 235, 480.
- John, B. *Chem. Rev.* **1951**, 48, 397.
- Hanan, E. J., Chan, B. K., Estrada, A. A., Shore, D. G., Lyssikatos, J. P., *Synlett.* **2010**, 18, 2759.
- Nale, D. B., Bhanage, B. M. *Synlett.* **2015**, 26, 2831.
- Mahesh, D., Sadhu, P., Punniyamurthy, T. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 1644.
- Hu, Z., Zhao, T., Wang, M., Wu, J., Yu, W., Chang, J. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 3152.
- Zhang, R., Qin, Y., Zhang, L., Luo, S. *Org. Lett.* **2017**, 19, 5629.
- Foks, H., Ksepko, D. P., Kuzmierkiewicz, W., Zwolska, Z., Augustynowicz, E., Janowiec, M. *Chem. Het. Comp.* **2006**, 42, 611.
- Ansari, K. F., Lal, C. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, 44, 4028.
- Chornous, V. A., Bratenko, M. K., Vovk, M., Sidorchuk, I. *Pharm. Chem. J.* **2001**, 35, 203.
- Vicini, P., Zani, F., Cozzini, P., Doytchinova, I. *Eur. J. Med. Chem.* **2002**, 37, 553.
- Loncle, C., Brunel, J. M., Dherbomez, M., Letourneux, Y. *Eur. J. Med. Chem.* **2004**, 39, 1067.
- Tuncbilek, M., Kiper, T., Altanlar, N. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, 44, 1024.
- Bouchouit, M., Mohamed Elhadi, S., Kara Ali, M., Bouacida, S., Merazig, H., Kacem Chaouche, N., Chibani, A., Zouchoune, B., Belfaitah, A., Bouraiou, A. *Polyhedron.* **2016**, 119, 248.
- Jat, R., Jat, J., Pathak, D. *E-J. Chem.* **2006**, 3, 278.
- Eggers, A., Hans, J., Tam, M., Igor, L. *Nature.* **1963**, 197, 1327.
- Sullivan, D. G., Pantic, D., Wallis, A. K. *Experientia.* **1967**, 23, 704.
- Tewari, A. K., Mishra, A. *Ind. J. Chem.* **2006**, 45, 489.
- Fei, X., Xianjin, L., Chenghao, Y., Weidong, Y., Wang, Y. *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, 19, 2641.
- Ramla, M., Omar, M., EL Khamry, A., EL Diwani, H. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, 14, 7324.
- Anisimova, V., Spasov, A., Kosolapov, V., Tolpygin, I., Kucheryavenko, A., Sysoeva, V., Tibirkova, E., Eltsova, L. *Pharm. Chem. J.* **2009**, 43.
- Nikano, H., Inoue, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1999**, 47, 1573.
- Narasimhan, B., Sharma, D., Kumar, P. *Med. Chem. Res.* **2011**, 20, 1119.
- Debus, H. *Pharm. Annal. Chem.* **1858**, 107, 199.
- Bratulescu, G. *Synthesis*, **2009**, 14, 2319.
- Pooi, B., Lee, J., Choi, K., Hirao, H., Hong, S. H. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 9231.
- Zuliani, V., Cocconcelli, G., Fantini, M., Ghiron, C., Rivara, M. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 4551.
- Pardeshi, S., Sathe, P., Vadagaonkar, K., Melone, L., Chaskar A. *Synthesis.* **2018**, 50, 361.
- (a) Zhu, L., Li, G., Luo, L., Guo, P., Lan, J., You, J. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 2200. (b) Olender, D., Zwawiak, J., Lukianchuk, V., Lesyk, R., Kropacz, A., Fojutowski, A., Zaprutko, L. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, 44, 645.



- Zampieri, D., Mamolo, M. G., Vio, L., Banfi, E., Scialino, G., Fermeiglia, M., Ferrone, M., Pricl, S. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 7444-7458.
- Puratchikodya, A., Doble, M. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 1083.
- Achar, K. C., Hosamani, K., Seetharamareddy, H. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 2048.
- Gupta, P., Hameed, S., Jain, R. *Eur. J. Med. Chem.* **2004**, *39*, 805.
- Sharma, D., Narasimhan, B., Kumar, P., Judge, V., Narang, R., De Clercq, E., Balzarini, J. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 2347.
- Hadizadeh, F., Hosseinzadeh, H., Sadat Motamed-Shariaty, V., Seifi, M., Kazemi, S. *Iran. J. Pharm. Res.* **2008**, *7*, 29.
- Hu, R., Li, X., Tong, Y., Miao, D., Pan, Q., Jiang, Z., Gan, H., Han, S. *Synlett.* **2016**, *27*, 1387.
- Gorepatil, P., Mane, Y., Ingle, V. *Synlett.* **2013**, *24*, 2241.
- Sun, Y., Jiang, H., Wu, W., Zeng, W., Wu, X. *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 1598.
- Cheng, Y., Peng, Q., Fan, W., Li, P. *J. Org. Chem.*, **2014**, *79*, 5812.
- Telvekar, V., Bachhav, H., Bairwa, V. *Synlett*, **2012**, *23*, 2219.
- Gupta, S., Ajmera, N., Gautam, N., Sharma, R., Gauatam, D. *Indian J. Chem.* **2009**, *48*, 853.
- Murthi, Y., Pathak, D. *J. Pharm. Res.* **2008**, *7*, 153.
- Stanton, H., Gambari, R., Chung, H., Johny, C., Filly, C., Albert, S. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 3626.
- Wang, M., Gao, M., Mock, B., Miller, K., Sledge, G., Hutchins, G., Zheng, Q. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 8599.
- Pattan, S., Suresh, C., Pujar, V., Reddy, V., Rasal, V., Koti, B. *Indian J. Chem.* **2005**, *44*, 2404.
- Paramashivappa, R., Phanikumar, P., Subbarao, P., Srinivasarao, A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 657.
- Barceloux, D. G., Barceloux, D. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* **1999**, *37*(2), 201.
- Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6th Ed. Ed. John Wiley & Sons, **1999**, 17F, 814.
- Cordero, B., Gómez, V., Platero-Prats, A., Revés, M., Echeverría, J., Cremades, E., Barragán, F., Alvarez, S. *Dalton. Trans.* **2008**, *21*, 2832.
- Weatherburn, D. C., Mandal, S., Mukhopadhyay, S., Bhaduri, S., Lindoy, L. F. in *'Comprehensive Coordination Chemistry II'*. Eds. J. A. McCleverty and T. J. Meyer, Elsevier Pergamon, Oxford, **2004**, *5*, 1.
- Chiswell, B., McKenzie, E. D., Lindoy, L. F. in *'Comprehensive Coordination Chemistry'*, -Ed. G. Wilkinson, Pergamon, Oxford, **1987**, *4*, 41, 2.
- Caneschi, A., Gatteschi, D., Sessoli, R. *J. Chem. Soc.* **1996**, *25*, 101.
- Chan, K., Armstrong, H. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3777.
- Bendix, J., Deeth, R. J., Weyhermuller, T., Bill, E., Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 930.
- Farrar, W. V., Williams, A. R. *The history of mercury, in 'The Chemistry of Mercury'*. Ed. C. A. McAuliffe, Macmillan, London, **1977**, 3.
- Hylander, L. D., Meili, M. *Sci. Total. Environ.* **2003**, *304*, 13.
- Bebout, D., Bush II, J., Shumann, E., Viehweg, J., Kastner, M., Parrish, D., Baldwin, S. *J. Chem. Crystallogr.* **2003**, *33*, 455.

- Malito, J. *Annu. Rep. Prog. Chem.* **2002**, 98, 115.
- Bebout, D. C., Bush II, J. F., Crahan, K. K., Bowers, E. V., Butcher, R. J. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2529.
- Jonathan, P. *Polyhedron.* **1997**, 16, 551.
- Mosseri, S., Henglein, A., Janata, E. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 2722.
- Harrison, P. G. *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 20, 1.
- Ensafi, A., Far, A., Meghdadi, S. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 172, 1069.
- Matsuishi, K., Suzuki, T., Onari, S., Gregoryanz, E., Hemley, R. J., Mao, H. K., *Phys. Status. Solidi B.* **2001**, 223,177.
- David, R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* Ed. CRC Press Inc, **2009**, 2804.
- McCleverty, J. A., Meyer, T.J. *Comprehensive Coordination Chemistry II. From Biology to nanotechnology, Transition Metal Groups 9-12.* Ed. Elsevier Pergamon, **2004**, 6, 748.
- (a) Young, J. A. *J. Chem. Ed.* **2005**, 82, 521. (b) Newton, D. E. "Cadmium" *Chemical Elements: From Carbon to Krypton.* Ed. Detroit: U.X.L, **1999**, 1, 81.
- Tuck, D. G. *Rev. Inorg. Chem.* **1979**, 1, 209.
- Wombacher, F., Rehk"amper, M., Mezger, K., M"unker, C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2003**, 67, 4639.
- Shriver, D. F., Atkins, P. W. *Chimie Inorganique.* Ed. De Boeck Universit"e, Paris, **2001**, 763, 212.
- (a) Orvig, C., Abrams, M. J. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2201. (b) Orme-Johnson, W. H. *Science.* **1992**, 257, 1639.
- Sasmal, P. K., Streu, C. N., Meggers, E. *Chem. Commun.* **2013**. 49(16), 1581.
- Jordan, R., LaPointe, R., Bajgur, C., Echols, S., Willett, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4111.
- (a) Boger, D., Panek, J. *Tetrahedron. Lett.* **1984**, 25, 3175. (b) Boger, D., Duff, S., Panek, J., Yasuda, M. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5790.
- Evans, D., Fu, G. C. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2280.
- Harper, P., Wherrett, B. *Nonlinear Optics.* Eds. Academic Press, New York, **1977**.
- Saleh, B. E. A., Teich, M. C. *Fundamentals of Photonics.* Wiley, New York, **1991**.
- Chemla, D. S., Zyss, J. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals.* Eds. Academic Press, Orlando, FL, **1987**, 1.
- Nalwa, H. S., Miyata, S. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers.* Eds. CRC Press, Boca Raton, FL, **1997**.
- Chisholm, G., Kennedy, A. R., Wilson, S., Teat, S. *J. Acta. Crystallogr.* **2000**, 56, 1046.
- Hubner, K. *Chem. Unserer. Zeit.* **2006**, 40, 274.
- Lenoir, J. Venkataraman, K. *Organic Pigments. In The Chemistry of Synthetic Dyes.* Ed. V. Academic Press, New York, **1971**, 313.
- Coward, K.M., Jones, A. C., Pemble, M. E., Rushworth, S. A., Smith, L. M., Martin, T. J. *Electron. Mater.* **2000**, 29, 152.
- Choy, K. L. *Thin. Solid. Films.* **2000**, 359, 160.
- Grigorieva, A. S., Konakhovich, N. F., Budarin, L. I. *Inorg. Chim. Acta.* **1983**, 79, 297.
- Chris, J. J., John, T. *Medicinal Applications of Coordination Chemistry.* Ed. Royal Society of Chemistry. **2007**.
- Abdallah, M., Zayed, M. A., Mohamed, G. *Arab. J. Chem.* **2010**, 3(2), 103.

- Patel, R., Singh, Y., Butcher, R., Kamal, A., Tripathi, I. *Polyhedron*. **2016**, *117*, 20.
- Kumar, U., Chandra, S. *J. Saudi. Chem. Soc.* **2011**, *15*, 187.
- Shukla, S., Mishra, A. P. *Arab. J. Chem.* **2014**, *8*, 20.
- Ren, D., Navarro, B., Perez, G., Jackson, A. C., Hsu, S., Shi, Q., Tilly, J. L., Clapham, D. E. *Nature*. **2001**, *413*, 603.
- Aderoju, A. O., Ingo, O., Oladunni, M.O. *Int. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1.
- Tavman A., Boz I., Birteksoz A. S., Cinarli A. *J. Coord. Chem.* **2010**, *63*, 1398.
- Sari, N., Arslan, S., Logoglu, E., Sakiyan, I. *GUJ. Sci.* **2003**, *16*, 283.
- Montazerozohori, M., Yadegari, S., Naghiha, A., Veyseh, S. *J. Indust. Engin. Chem.* **2013**, *20*, 118.
- Lopez-Sandoval, H., London~o-Lemos, E., Garza-Velasco, R., Poblano-Mele´ndez, I., Granada-Maci´as, P., Gracia-Mora, I., Barba-Behrens, N. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1267.
- Halliwell, B., Gutteridge, J. M. C. *Free Radicals in Biology and Medicine*, 3rd ed. Ed. Oxford University Press, New York, NY, USA, **1999**, 61.
- Tachakittirungrod, S., Okonogi, S., Chowwanapoon-pohn, S. *Food. Chem.* **2007**, *103*, 381.
- Tetteh, S., Doodoo, D. K., Appiah-Opong, R., Tuffour, I. *J. Inorg. Chem.* **2014**, 1.
- Ejidike, P., Ajibade, A. *Molecules*. **2015**, *20*, 9788.
- Hasi, Q., Fan, Y., Yao, X., Hu, D., Liu, J. *Polyhedron*. **2016**, *109*, 75.
- Abu-Salah, K. M. *Brit. J. Biomed. Sci.* **1996**, *53*, 122.
- Hay, R. J. *Antimicrob. Chemother.* **1987**, *20*, 1.
- Singh, N. *Clin. Infect. Dis.* **2001**, *33*, 1692.
- Leeb, M. *Nature*. **2004**, *431*, 892.
- Rehman, W., Hassan, Z., Rashid, U., Rahim, F., Rahman Abid, O., Waseem, M. *Med. Chem. Res.* **2014**, *23*, 2207.
- Rosenberg, B. *Biochem.* **1978**, *60*, 859.
- Jamieson, E., Lippard, S. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2467.
- Chang, H., Jia, L., Xu, J., Zhu, T., Xu, Z., Chen, R., Ma, T., Wang, Y., Wu, W. *J. Mol. Struct.* **2016**, *1106*, 366.
- Desiraju, G. R. *Chem. Commun.* **1997**, *16*, 1475.
- McKinnon, J. J., Jayatilaka, D., Spackman, M. A. *Chem. Commun.* **2007**, *37*, 3814.
- Spackman, M. A., Jayatilaka, D. *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, *11*, 19.
- Hirshfeld, F. L. *Theor. Chim. Acta*, **1977**, *44*, 129.
- Turner, M. J., McKinnon, J. J., Jayatilaka, D., Spackman, M.A., *Cryst. Eng. Comm*, **2011**, *13*, 1804.
- Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G., Spagna, R. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *38*, 381.
- Sheldrick, G. M., *Acta. Cryst.* **2008**, *64*, 112.
- Sheldrick, G. M. SADABS Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2002**.
- Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849.
- Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- Brandenburg, K., Berndt, M. **2001**. DIAMOND. Crystal Impact, Bonn, Germany.

- Chimiri, A., Monforte, M. A., Monforte, P., Monforte, P., Nicolò, F., Rao, A., Zappalà, M. *Heterocycles*. **2000**, *53*, 613.
- Mavrova, A., Denkova, P., Tsenov, Y., Anichina, K. K., Vutchev, D. I. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 6291.
- Bai, Y. B., Zhang, A. L., Tang, J. J., Gao, J. M. *J. Agric. Food. Chem.* **2013**, *61*, 2789.
- Vanelle, P. "Thèse de Doctorat". Université Aix Marseille III, **1987**.
- Hisano, T., Ichikawa, M., Tsumoto, K. *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, *30*, 2996.
- Bouchouit, M., Mohamed Elhadi, S., Kara Ali, M., Bouacida, S., Merazig, H., Kacem Chaouche, N., Chibani, A., Zouchoune, B., Belfaitah, A., Bouraiou, A. *Polyhedron*. **2016**, *119*, 248.
- Etter, M. C., MacDonald, J. C., Bernstein, J. *Acta Cryst. B*. **1990**, *46*, 256.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Peralta, Jr. J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomas, i. J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Crossi, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J. Gaussian 09, Revision C.01, *Gaussian Inc.*, Wallingford CT, **2009**.
- Dennington, R., Keith, T., Millam, J. GaussView Version 5.0.9 (Semichem Inc.: Shawnee Mission KS), **2009**.
- Becke, A. D. *Phys. Rev. A*. **1988**, *38*, 3098.
- Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*. **1986**, *33*, 8822.
- Fleming, I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. New York, John Wiley, **1976**, 5.
- Bouchouit, M., Elkouari, Y., Messaadia, L., Bouraiou, A., Arroudj, S., Bouacida, S., Taboukhat, S., Bouchouit, K. *Opt. Quant. Electron.* **2016**, *48*, 178.
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. *Phys. Rev. B*. **1988**, *37*, 785.
- Martin, P., Charles, E. S. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed., Oxford Science Publications, Oxford University Press, New York, **1999**.
- Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D., Spackman, M.A. *University of Western Australia*, **2012**.
- Mamedov, V. A., Saifina, D. F., Gubaidullin, A. T., Ganieva, V. R., Kadyrova, S. F., Rakov, D. V., Rizvanov, I. K., Sinyashin, O. G. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6503.
- York, A. *Nat. Rev. Microbiol.* **2017**, *15*, 576.
- Jean, St., Fotsch, D. J. *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 6002.
- Martins, P., Jesus, J., Santos, S., Raposo, L. R., Roma-Rodrigues, C., Baptista, P. V., Fernandes, A. R. *Molecules*. **2015**, *20*, 16852.

- (a) Chen, Y., Yu, K., Tan, N. Y., Liu, W., Qiu, R. H., Luo, N. L. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, 79, 391. (b) Abdel-Aziem, A. *J. Heterocycl. Chem.* **2017**, 54, 2985.
- (a) Da Costa, L., Scheers, E., Coluccia, A., Rosetti, A., Roche, M., Neyts, J., Terme, T., Cirilli, R., Mirabelli, C., Silvestri, R., Vanelle, P. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, 140, 528. (b) Asif, M. *Int. J. Bioorg. Chem.* **2017**, 2, 146.
- (a) Malik, R. *Int. J. Pharm. Sci. Invent.* **2016**, 5, 47. (b) Gomha, M. S., Muhammad, A. Z., Gaber, M. H., Amin, M. M. *J. Heterocycl. Chem.* **2017**, 54, 2708.
- Chitra, G., Franklin, D. S., Sudarsan, S., Sakthivel, M., Guhanathan, S. *Int. J. Biol. Macromol.* **2017**, 95, 363.
- (a) Azab, M. E., Youssef, M. M., El-Bordany, E. A. *Molecules.* **2013**, 18, 832. (b) Hafez, N. H., Al-Shammari, G. A., Al-Gazzar, B. A. *Acta. Pharm.* **2015**, 65, 399. (c) Chand, M., Gupta, A., Jain, C. S. *Heterocycl. Lett.* **2017**, 7, 201.
- Radi, M., Saletti, S., Botta, M. *Tetrahedron. Lett.* **2008**, 49, 4464.
- Etna, T., Yildiz, I., Tekiner-Gulbas, B., Bolelli, K., Temiz-Arpaci, O., Ozkan, S., Kaynak, F., Yalcin, I., Aki, E. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, 44, 501.
- Alper-Hayta, S., Arisoy, M., Temiz-Arpaci, O., Yildiz, I. E., Semiha, O. A., Kaynak, F. *J. Med. Chem.* **2008**, 43, 2568.
- Kumar, D., Jacob, M. R., Reynolds, M. B., Kerwin, S. M. *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, 10, 3997
- Walker, J. E., Saraste, M., Runswick, M. J., Gay, N. J. *Embo. J.* **1982**, 1, 945.
- Favier, A. *L'Act. Chim.* **2003**, 108.
- Goudable, J., Favier, A. *Nutr. Clin. Metab.* **1997**, 11, 115.
- Lakshmi, S. V. V., Padmija, G., Kuppusamy, P., Kutala, V. K. *Indian. J. Biochem. Biophys.* **2009**, 46, 421.
- Sadhu, S. K., Okuyama, E., Fujimoto, H., Ishibashi, M. *Chem. Pharm. Bull.* **2003**, 51, 595.
- Alcner, S. M. *J. Ethnopharmacol.* **2007**, 113, 278.

**Abstract:**

This work has been devoted to the design and characterization of some new heterocyclic nitrogen and sulfur donor ligands derived from quinoline, benz-imidazole and benzothiazole, as well as their coordination complexes. The evaluation of their antibacterial and antioxidant activity was also discussed.

The 2-(*1H*-benzo[d]imidazol-2-yl) quinoline (**BQ**), 2-(((1-methyl-*1H*-imidazol-2-yl)methyl)sulfanyl)methyl)-*1H*-benzo[d]imidazole (**MIMTMB**), 2-(((1-methyl-*1H*-imidazol-2-yl)methyl)sulfanyl)benzo[d]thiazole (**MIMTBT**), as well as two other ligands previously prepared in the laboratory: The bis((*1H*-benzo[d]imidazol-2-yl)methyl) sulfane (**BBMS**) and 2-((*1H*-benzo[d]imidazol-2-yl)methylthio)-*1H*-benzo[d]imidazole (**BTMB**) react with the chlorides of cobalt (II), zinc (II), manganese (II), mercury (II), lead (II), copper (II), and cadmium (II) to lead to coordination complexes. The structures of the ligands and their complexes have been elucidated by IR spectroscopy, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, UV-visible, elemental analysis and single-crystal X-ray diffraction.

The structural characterization by RX revealed the complex environment and the stability of the crystal structure by hydrogen bonds and  $\pi$ - $\pi$  interactions. Theoretical calculations for some complexes were made to understand the geometry and the electronic structure of some compounds. As well as thermogravimetric analyzes that have been performed on some compounds to better understand their behavior and thermal stability.

The antibacterial activity of certain ligands and complexes was evaluated against three strains: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa*. As well as an evaluation of their antioxidant activity (DPPH test).

**Keywords:**

Coordination complexes; Benzimidazole; Quinoline; Benzothiazole; Antibacterial activity; Antioxidant activity; Electronic structure; Hirshfeld Surfaces.

## ملخص :

تهدف هاته الأطروحة إلى تصنيع مركبات حلقة غير متجانسة مشتقة من الكينولين والبنزيميدازول والبنزو ثيازول وكذلك المعقدات التساندية الموافقة لها، وهذا بهدف دراسة خواصها كمضادات للبكتيريا و مضادات للأكسدة.

المركبات **BQ** و **MIMTBT** و **MIMTMB** و **BBMS** و **BTMB** تتفاعل مع كلوريد الكوبالت الثنائي وكلوريد الزنك الثنائي وكلوريد المغنزيوم الثنائي وكلوريد الزئبق الثنائي وكلوريد الرصاص الثنائي وكلوريد النحاس الثنائي وكلوريد الكاديوم الثنائي لتعطي مجموعة من المعقدات الموافقة. جميع المركبات والمعقدات المصنعة قد تم إثبات بنيتها الكيميائية بواسطة التقنيات الطيفية ( $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$  RMN، IR، UV-visible، IR) و قد تم إثبات بنيتها بطرق أخرى (حياد الأشعة السينية، التحليل الكمي العنصري).

كشف التوصيف الهيكلي بواسطة الأشعة السينية عن محيط المعقدات واستقرارية التركيب البلوري بواسطة روابط الهيدروجين والتداخلات  $\pi-\pi$ . تم إجراء الحسابات النظرية لبعض هياكل المعقدات لفهم الهندسة والجانب الإلكتروني للمركبات التي تمت دراستها. بالإضافة إلى التحليلات الحرارية التي أجريت على بعض المركبات لفهم سلوكها واستقرارها الحراري بشكل أفضل.

تم تقييم النشاط المضاد للبكتيريا لبعض المركبات ومعقداتها التساندية ضد ثلاث سلالات: الإشريكية القولونية والمكورات العنقودية الذهبية و *Pseudomonas aeruginosa*. وكذلك تقييم قدراتهم المضادة للأكسدة (اختبار DPPH).

## مفاتيح اللفظ :

معقد تساندي، كينولين، بنزيميدازول، بنزو ثيازول، نشاط مضاد للجراثيم، نشاط مضاد للأكسدة، البنية الإلكترونية، أسطح هيرشفيلد.

## Résumé :

Ce travail de thèse a été consacré à la conception et la caractérisation de quelques ligands hétérocycliques azotés et soufrés, dérivés de quinoléine, de benz-imidazole et de benzothiazole, ainsi que leurs complexes de coordination. L'évaluation de leur activité antibactérienne et leur pouvoir antioxydant ont été également abordées.

Les ligands 2-(1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl) quinoléine (**BQ**), 2-(((1-méthyl-1*H*-imidazol-2-yl)méthyl)sulfanyl)méthyl)-1*H*-benzo[d]imidazole (**MIMTMB**), 2-(((1-méthyl-1*H*-imidazol-2-yl)méthyl)sulfanyl)benzo[d]thiazole (**MIMTBT**), ainsi que deux autres ligands précédemment préparé au laboratoire : Le bis ((1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl)méthyl)sulfane (**BBMS**) et 2-((1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl)méthylthio)-1*H*-benzo[d]imidazole (**BTMB**) réagissent avec les chlorures de cobalt(II), de zinc (II), de manganèse(II), de mercure(II), de plomb(II), de cuivre(II) et de cadmium(II) pour conduire à des complexes de coordination. Les structures des ligands et des complexes ont été élucidées par la spectroscopie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire, l'UV-visible, l'analyse élémentaire et la diffraction des rayons X sur monocristal.

La caractérisation structurale par RX nous a révélé l'environnement des complexes et la stabilité de l'édifice cristallin par des liaisons hydrogène et des interactions  $\pi$ - $\pi$ . Des calculs théoriques pour quelques complexes ont été réalisés afin de comprendre la géométrie, la stabilité énergétique et l'aspect électronique de cette famille de composés. Ainsi que des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur quelques composés pour mieux comprendre leurs comportements et leurs stabilités thermiques.

L'activité antibactérienne de certains ligands et complexes a été évaluées envers trois souches : *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa*. Ainsi qu'une évaluation de leurs pouvoirs antioxydant a été réalisée.

## Mots clés :

Complexes de coordination; Benzimidazole; Quinoléine; Benzothiazole; Activité antibactérienne; Pouvoir antioxydant; Structure électronique; Surfaces d'Hirshfeld.



REGULAR ARTICLE

# Synthesis, X-ray structure and theoretical investigation of 2-(2'-quinolyl)benzimidazole metal complexes

FERIEL AOUATEF SAHKI<sup>a</sup>, LYAMINE MESSAADIA<sup>b</sup>, HOCINE MERAZIG<sup>a</sup>,  
AISSA CHIBANI<sup>a</sup>, ABDELMALEK BOURAIOU<sup>a,\*</sup> and SOFIANE BOUACIDA<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, Université des Frères Mentouri, Constantine 25000, Algérie

<sup>b</sup>Laboratoire Énergétique Appliquée et Matériaux, Université de Jijel, 18000 Jijel, Algérie

<sup>c</sup>Département des sciences de la matière, Université Oum El Bouaghi, 04000, Oum El Bouaghi, Algérie  
Email: bouraiou.abdelmalek@yahoo.fr

MS received 27 June 2016; revised 11 November 2016; accepted 15 November 2016

**Abstract.** Synthesis, characterization and DFT analysis of 2-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)quinoline (BQ) and its cobalt and manganese coordination compounds {Co(DMF)(BQ)Cl<sub>2</sub>} and {Mn(DMF)(BQ)Cl<sub>2</sub>} have been described. The ligand, 2-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)quinoline (BQ) crystallizes in non-centrosymmetric monoclinic crystal system with cell parameters  $a = 12.9280(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.9429(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 25.8478(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 103.005(2)^\circ$ . {Co(DMF)(BQ)Cl<sub>2</sub>} and {Mn(DMF)(BQ)Cl<sub>2</sub>} crystallized in triclinic space group P-1. The metal(II) environment exhibits trigonal bipyramidal coordination. These complexes show presence of N–H...Cl, C–H...Cl hydrogen bonds and strong intramolecular C–H...O interactions. The structure parameters were calculated and they are in good agreement with those observed experimentally. Theoretically calculated frontier molecular orbitals (HOMO–LUMO) of the complexes and their energies indicate intermolecular charge transfer and delocalization of electron density within the molecule.

**Keywords.** Quinoline; benzimidazole; metal complexes; x-ray structure; electronic structure.

## 1. Introduction

Nitrogen-based ligands are extensively studied as complexes with many metal ions such as cobalt and manganese.<sup>1,2</sup> Coordination complexes based on nitrogen donor chelate ligands and cobalt or manganese ions, having a number of available oxidation states, have attracted great attention because of their potential applications in various fields of human interest such as antitumor,<sup>3,4</sup> antiviral,<sup>5,6</sup> antifungal and antibacterial<sup>7,8</sup> and antioxidant<sup>9,10</sup> drugs. In addition to the biological importance, diverse catalytic<sup>11,12</sup> and magnetic properties<sup>13,14</sup> of such compounds have been explored.

Following our previous works related to the use of benzazole thioether as ligand for new coordination complexes,<sup>15,16</sup> we report herein new manganese and cobalt complexes containing a polydentate ligand, by combination of quinoline and benzimidazole fragments. In addition, density functional theory calculations were used for determining the electronic structures, geometrical parameters, bonding analysis and reproducing efficiently the experimental structures.

## 2. Experimental

### 2.1 General considerations

All chemicals, reagents and solvents were of analytical grade, purchased and used as received. <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectra were recorded on Bruker Avance DPX250 spectrometers. The melting point was determined using an Electrothermal IA9100 digital melting point apparatus. UV spectra were recorded on UV/VIS Spectrophotometer Optizen 1220. IR spectra were recorded on Shimadzu FT/IR-8201 PC spectrophotometer. Powder X-ray diffraction data were collected on a PANalytical X'Pert PRO X-ray powder diffractometer at room temperature. The  $2\theta$  scan range was 5–60°, with a step size of 0.007°. Microanalysis was performed in Perkin Elmer Elemental Analyzer 2400/II.

### 2.2 Synthesis of 2-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)quinoline (BQ)

10 mmol of phenylene diamine was added to a suspension of quinaldic acid (10 mmol) in 1 g of polyphosphoric acid. The mixture was heated at 160°C for 24 h. After completion of the reaction, water was added and the precipitate that formed was filtered, washed with H<sub>2</sub>O (2 × 50 mL). The residue was suspended in 20 mL of NaOH (5 M), then filtered to afford the desired product. Yield 92%; Yellow solid; M.p.:

\*For correspondence

85–88°C (Literature<sup>17</sup>: 93–95°C); UV–Vis (MeOH,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ): 286, 308, 322, 336, 350; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3047, 1654, 1596, 1566, 1500, 1411, 1319, 1238, 1141, 829, 748; <sup>1</sup>H NMR (250.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 11.21 (s, 1H), 8.64–7.24 (m, 10H).

### 2.3 Preparation of complexes

**2.3a Preparation of  $\{\text{Co}(\text{DMF})(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$  (1):** A solution of 238 mg of  $\text{CoCl}_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol) and 245 mg (1 mmol) of 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)quinoline (BQ) in 10 mL of MeOH was stirred for 18 h at room temperature. The green precipitate that formed was filtered and dried *in vacuo*. Yield 87%; M.p.: 205–210°C; UV–Vis (MeOH,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ): 288, 310, 322, 336; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3409, 3070, 1593, 1504, 1434, 1326, 1153, 837, 752. Anal. calcd. (%) for  $\text{Co}(\text{BQ})\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{CoN}_3\text{O}$ ): C 48.88, H 3.33, N 10.69, found (%): C 48.93, H 3.28, N 10.81. The crude product was recrystallized in DMF.

**2.3b Preparation of  $\{\text{Mn}(\text{DMF})(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$  (2):** A solution of 198 mg of  $\text{MnCl}_2$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol) and 245 mg (1 mmol) of 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)quinoline (BQ) in 10 mL of MeOH was stirred at room temperature for 18 h. The light yellow precipitate that formed was filtered and dried *in vacuo*. Yield 78%; M.p.: 210–213°C; UV–Vis (MeOH,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ): 288, 308, 322, 335; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3436, 3058, 1596, 1504, 1431, 1323, 1149, 837, 756. Anal. calcd. (%) for  $\text{Mn}(\text{BQ})_2\text{Cl}_2$ , MeOH ( $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{MnN}_6\text{O}$ ): C 61.12, H 4.04, N 12.96, found (%): C 61.40, H 3.91, N 13.57. The crude product was recrystallized in DMF.

### 2.4 X-ray crystallography

The crystal was coated with Paratone oil and mounted on loops for data collection. X-ray data were collected with a Bruker Apex II CCD area detector diffractometer with a graphite-monochromated Mo- $\text{K}\alpha$  radiation source (0.71073 Å) at 298 K. The reported structure was solved by direct methods with SIR2002<sup>18</sup> to locate all the non-H atoms which were refined anisotropically with SHELXL97<sup>19</sup> using full-matrix least-squares on  $F^2$  procedure from within the WinGX<sup>20</sup> suite of software used to prepare the material for publication. All absorption corrections were performed with the SADABS program.<sup>21</sup> All the H atoms were placed in the calculated positions and constrained to ride on their parent atoms, except for H atoms of water molecule which were located in a difference map and their positions were refined isotropically with O–H distance restraints of 0.85 (2) Å and with  $\text{Uiso}(\text{H}) = 1.2\text{Ueq}(\text{O})$ . Crystal data, structure refinement parameters, selected angles, bond lengths and some intra- and intermolecular interactions, hydrogen bonds for compounds BQ,  $\{\text{Co}(\text{DMF})(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$  (1) and  $\{\text{Mn}(\text{DMF})(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$  (2) are listed in Tables 1–3.

### 2.5 Computational studies

All the computational studies were carried out using the Gaussian 09 package<sup>22</sup> and the Gauss-View molecular visualization program.<sup>23</sup> Density functional theory (DFT) methods using the combination of the Becke exchange functional<sup>24</sup> and the vp86 non-local correlation functional<sup>25</sup> combined with the 6-31G (p, d) basis set were utilized to determine the quantum chemical parameters for the title compounds, such as geometrical parameters,  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $\Delta E$  (energy gap) and dipole moment ( $\mu$ ).

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Synthesis

2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)quinoline (BQ) was synthesized following a literature procedure starting from phenylene diamine and quinaldic acid.<sup>26</sup> The complexes **1** and **2** were prepared as description in Scheme 1. The ligand (BQ) was stirred in MeOH with  $\text{MCl}_2$  overnight at room temperature. The solid M(II) complexes was filtered off and dried. These are very stable in the air. The M(II) complexes are soluble in DMF and DMSO but insoluble in water and other organic solvents, such as methanol. To verify the phase purity of the prepared complexes, the PXRD pattern was recorded. The diffractograms indicated that both complexes are pure phases. The obtained complexes were recrystallized in DMF (Scheme 1).

### 3.2 Crystal structures

The ligand (BQ) and the two obtained complexes were recrystallized and suitable crystals of BQ, **1** and **2** were grown in DMF solution. It should be noted that during the recrystallisation step, the DMF molecule coordinates through O atoms to the metallic atom in both M(II) complexes. The X-ray crystallographic analysis confirmed their respective structures and the refined X-ray crystal structures are shown in Figure 1. Crystal data and structural details of the prepared complexes are presented in Table 1.

**3.2a Crystal structure of ligand BQ:** The ligand 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)quinoline (BQ) crystallizes in non-centrosymmetric monoclinic crystal system (space group Cc). The asymmetric unit contains two co-crystallized water molecules and two ligands, crystallographically independent (molecules A and B). Each molecule consists of a benzimidazole unit connected to quinolyl moiety. The C–N bonds lengths values are, N(1A)–C(1A) (1.379(5) Å), N(1A)–C(9A) (1.308(4) Å), N(2A)–C(10A) (1.373(4) Å), N(2A)–C(11A) (1.371(5) Å),

**Table 1.** Crystallographic data and refinement parameters for BQ, complexes **1** and **2**.

	BQ	{Co(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> } ( <b>1</b> )	{Mn(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> } ( <b>2</b> )
Formula	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> Co N <sub>4</sub> O	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> Mn N <sub>4</sub> O
Formula weight	263.29	448.2	474.28
Crystal habit, color	Prism, Colorless	Prism, Blue	Prism, Colorless
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	C c	P -1	P -1
a (Å)	12.9280(4)	8.5673(12)	8.6355(13)
b (Å)	7.9429(3)	10.7470(17)	10.8411(16)
c (Å)	25.8478(9)	12.1600(16)	12.1779(18)
α (°)	90	103.071(13)	104.473(7)
β (°)	103.005(2)	94.461(9)	93.532(7)
γ (°)	90	112.97(2)	113.324(6)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2586.12(16)	986.8(2)	997.0(3)
Z, Z'	4, 8	2, 2	2, 2
Density (calculated, g cm <sup>-3</sup> )	1.352	1.508	1.480
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	0.088	1.157	0.946
F(000)	1104	458	454
Crystal size (mm)	0.08 × 0.13 × 0.15	0.05 × 0.10 × 0.13	0.09 × 0.14 × 0.19
θ range for data collection (°)	3.23–30.54	3.42–31.16	3.40–36.23
Reflections collected	14330	14863	36453
Independent reflections	6562	5839	9496
R <sub>int</sub>	0.0352	0.0530	0.0196
Reflections with I ≥ 2σ(I)	3757	3334	7273
Number of parameters	373	246	246
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.984	1.052	1.029
Final R indices [I ≥ 2σ(I)]	0.0591	0.0737	0.0348
R indices [all data]	R <sub>1</sub> = 0.1145,	R <sub>1</sub> = 0.1380, wR <sub>2</sub> = 0.1825,	R <sub>1</sub> = 0.0963, wR <sub>2</sub> = 0.1068
Largest difference peak and hole (Å <sup>-3</sup> )	wR <sub>2</sub> = 0.1298, 0.381, -0.165	1.185, -0.88	0.432, -0.248
CCDC deposition no.	CCDC 1455171	CCDC 1469612	CCDC 1455172

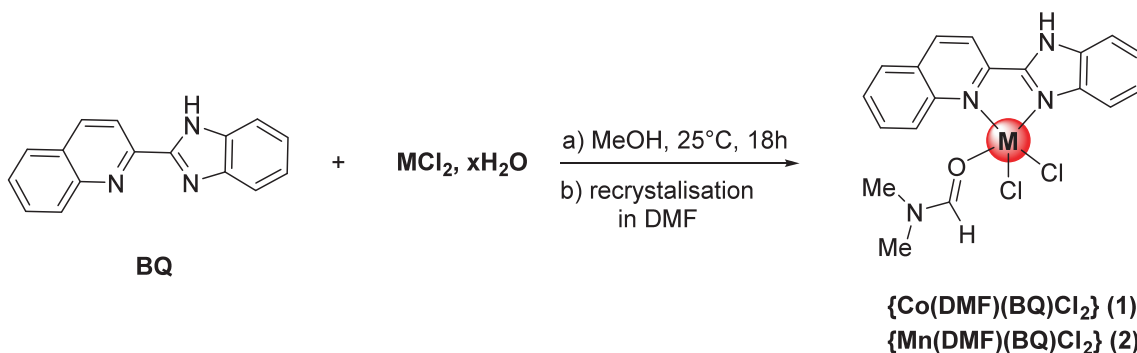
**Table 2.** Distances (Å) and angles (°) of hydrogen bond for BQ, complexes (**1**) and (**2**).

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D–A)	D–H–A	Symmetry
<b>BQ</b>					
O1w–H1w...N1a	0.89(3)	2.24(4)	3.069(4)	156(3)	1/2+x, 1/2+y, z
O1w–H2w...N3b	0.86(3)	2.02(4)	2.808(4)	151(3)	x, y, z
O2w–H3w...O1w	0.92(3)	2.50(4)	2.948(4)	110(3)	x, y, z
O2w–H3w...N1b	0.92(3)	2.23(4)	3.035(4)	147(3)	x, 1+y, z
O1w–H4w...N3a	0.88(3)	1.94(4)	2.811(4)	169(4)	x, y, z
N2a–H21a...O2w	0.86	1.9500	2.766(4)	159.00	-1/2+x, -1/2+y, z
N2b–H21b...O1w	0.86	1.9500	2.771(4)	159.00	x, y, z
<b>{Co(DMF)(BQ)Cl<sub>2</sub>} (<b>1</b>)</b>					
N3–H3n...Cl2	0.86	2.3300	3.160(5)	161.00	2-x, 1-y, -z
C12–H12...O21	0.93	2.5400	3.160(5)	123.00	x, y, z
C22–H22a...Cl1	0.96	2.7200	3.643(9)	161.00	2-x, 2-y, 1-z
<b>{Mn(DMF)(BQ)Cl<sub>2</sub>} (<b>2</b>)</b>					
N3–H3n...Cl1	0.86	2.3200	3.149(1)	160.00	1-x, 1-y, -z
C12–H12...O21	0.93	2.5700	3.189(2)	124.00	x, y, z
C22–H22a...Cl2	0.96	2.7200	3.633(2)	160.00	1-x, 2-y, 1-z
C23–H23c...O21	0.96	2.4400	2.772(3)	100.00	x, y, z

N(3A)–C(10A) (1.308(4) Å), N(3A)–C(16A) (1.370 (5) Å) (molecule A), N(1B)–C(1B) (1.379(5) Å), N(1B)–C(9B) (1.317(4) Å), N(2B)–C(10B) (1.317(4) Å), N(2B)–C(11B) (1.390(5) Å), N(3B)–C(10B) (1.317(4) Å), N(3B)–C(16B) (1.397(5) Å) (molecule B), which indicate partial double bond character (Table 2). Bond

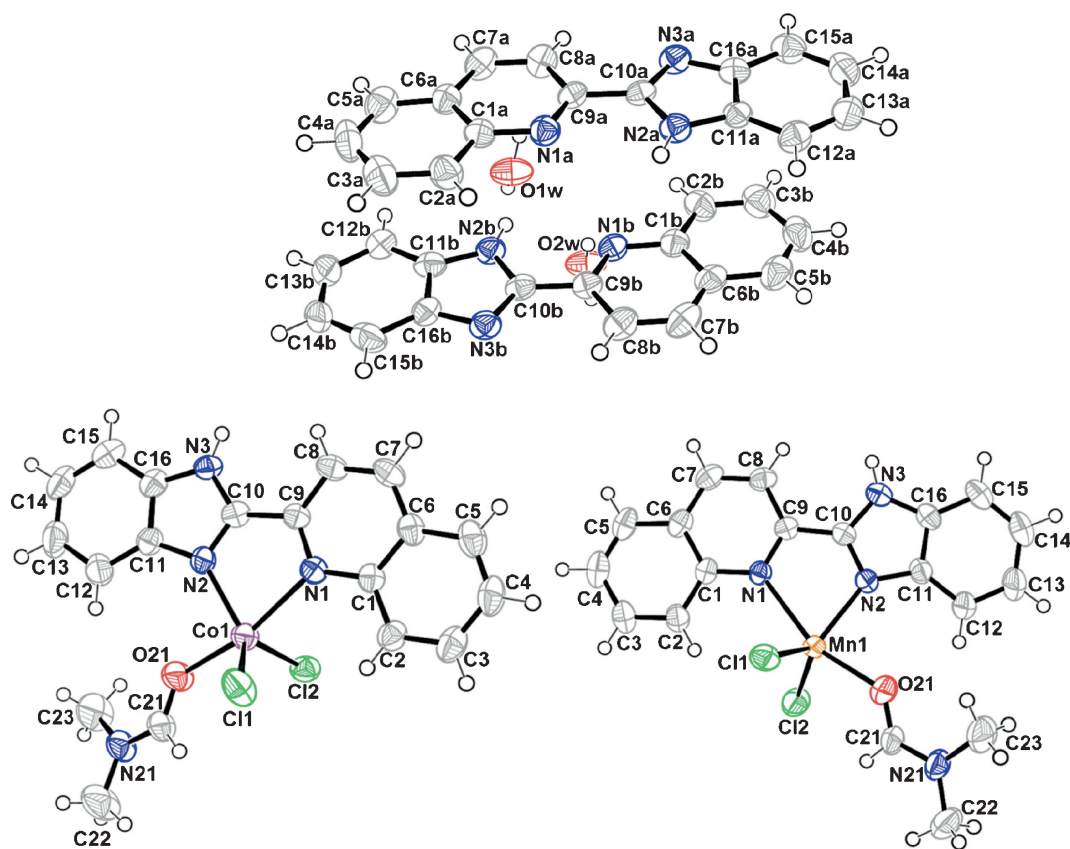
**Table 3.** Selected bond lengths (Å) and angles (°) for ligand BQ, complexes **1** and **2** with estimated standard deviations; theoretical structure parameters obtained by bvp86/6-31G(d, p) are given in parentheses.

Bond length/Bond angle	BQ(A)	BQ(B)	{Co(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> } ( <b>1</b> )	{Mn(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> } ( <b>2</b> )
C10-N2	1.373(4)	1.347(5) (1.336)	1.323(6) (1.336)	1.3249(13) (1.327)
C10-N3	1.308(4)	1.317(4) (1.309)	1.354(6) (1.346)	1.3488(13) (1.3469)
C16-N3	1.370(5)	1.397(5) (1.390)	1.375(6) (1.390)	1.3808(15) (1.3909)
C9-C10	1.477(5)	1.465(5) (1.487)	1.467(6) (1.487)	1.4685(14) (1.487)
N1-M		–	2.275(4) (2.275)	2.3781(9) (2.388)
N2-M		–	2.042(4) (2.009)	2.1772(9) (2.024)
M1-021		–	2.092(4) (2.092)	2.1662(9) (2.166)
M-Cl1		–	2.2717(15) (2.271)	2.4249(4) (2.424)
M-Cl2		–	2.3389(15) (2.338)	2.3421(4) (2.342)
N1-C9-C10	116.8(3)	116.1(3) (124.2)	112.8(4) (113.3)	113.99(9) (113.36)
N2-C10-N3	112.7(3)	114.0(4) (110.3)	113.1(4) (110.34)	112.48(9) (110.65)
N1-M1-N2		–	75.94(14) (75.94)	73.04(3) (73.70)
N2-M1-Cl1		–	117.09(12) (119.36)	117.02(3) (119.42)
Cl1-M1-Cl2		–	118.82(6) (118.81)	119.364(17) (119.364)

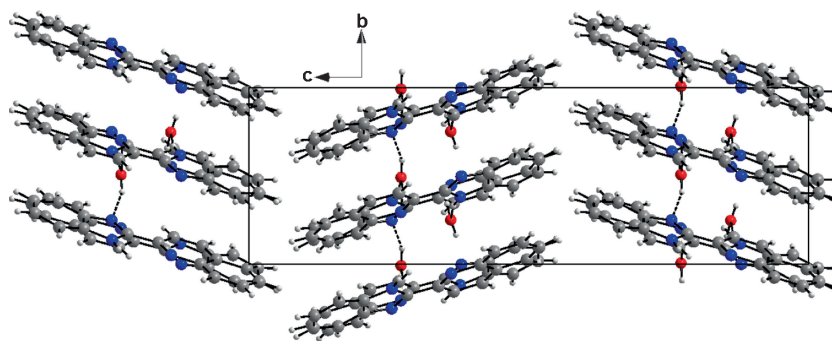
**Scheme 1.** Synthesis of **1** and **2**.

angles for N(1A)–C(9A)–C(10A) and for N(2A)–C(10A)–N(3A) are 116.8 (3)° and 112.7 (3)°, respectively, and the bond angle N(2A)–C(10A)–C(9A) is 120.9 (3)° (Table 1). Both molecules A and B are almost planar and parallel which form a dihedral angle of 0.93(2)°. The crystal packing can be described as alternating double layers in zigzag manner along the b axis (at b=0 and b=1/2) parallel to (010) plane (Figure 2). These layers are connected together

with water molecule *via* O-H...N and N-H...O hydrogen bonding interactions resulting in the formation of three dimensional network. Hydrogen bond between amine moieties and water molecule form a chain with  $D_1^1(2)$  graph set motif,<sup>27</sup> when water molecule acts as acceptor as well as donor. Additional hydrogen-bonding parameters are listed in Table 2. The packing is consolidated by slipped  $\pi - \pi$  stacking with centroid to centroid distance of 3.777(2) Å



**Figure 1.** Oak Ridge thermal ellipsoid plots (ORTEP) of the molecular structures of BQ,  $\{\text{Co}(\text{DMF})(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$  (**1**), and  $\{\text{Mn}(\text{DMF})(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$  (**2**) in the crystal and atom numbering scheme adopted (displacement ellipsoids at the 50% probability level; H atoms with arbitrary radii).



**Figure 2.** Diagram packing of BQ viewed along the *a* axis showing layers in zigzag parallel to (010) plane which are connected with water molecule with N–H...O and O–H...N hydrogen bonds.

to 3.878(2) Å. All these interactions link the molecule within the layers and also link layers together and reinforce the cohesion of the organic structure.

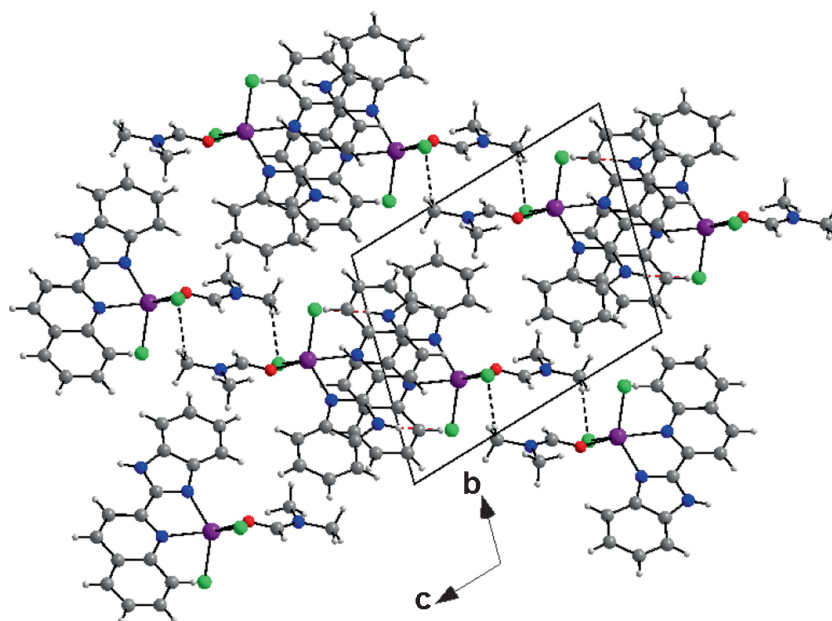
**3.2b Crystal structure of complexes  $\{\text{Co}(\text{DMF})(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$  (**1**) and  $\{\text{Mn}(\text{DMF})(\text{BQ})\text{Cl}_2\}$  (**2**):** The compounds **1** and **2** crystallized in triclinic space group P-1. Selected bond distances and bond angles for both compounds are listed in Tables 3 and 4. Both complexes are five-coordinated (Figure 1, Table 1). The metal ion is surrounded by two N-donor atoms of the

2-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)quinoline (BQ) ligand, two chloride ions and one coordinated DMF molecule (Figure 1). Each complex contains one organic ligand that contain two rings, N1, C1–C9 (quinoline ring) and N2, N3, C10–C16 (benzimidazole ring).

The metal (II) environment exhibits Trigonal bipyramidal coordination. The bond lengths around the metal centers are in the range of 2.042(4)–2.3781(13) Å (N–M), 2.2717(15)–2.4249(4) Å (Cl–M), 1.237(7)–1.2383(16) Å (O–M). Bond angles for N1–Co1–C11, N1–Mn1–C11, C11–Co1–O21 and for C11–Mn1–O21

**Table 4.** Calculated quantum chemical parameters of the BQ and complexes **1** and **2** calculated at DFT at the bvp86/6-31G (d, p) level.

Parameters	BQ	{Co(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> } ( <b>1</b> )	{Mn(DMF)(BQ)Cl <sub>2</sub> } ( <b>2</b> )
Total energy (Hartree)	-780.57620552	-3332.4023263	-3100.6407187
$E_{HOMO}$ (eV)	-5.0197	-4.569	-4.628
$E_{LUMO}$ (eV)	-2.736	-3.773	-3.556
$\Delta E_{H-L}$ (eV)	2.283	0.796	1.072
$\mu$ (debye)	4.5409	8.6330	8.3973

**Figure 3.** Diagram packing of **1** showing layers parallel to (1-10) plane and C–H...Cl interactions in black ( $R_2^2(12)$ ).

are 98.46(10)°, 88.53 (2)°, 97.32 (16)° and 90.64(3)°, respectively. Bond lengths and angles are comparable to those reported previously and are in the expected range.<sup>28,29</sup>

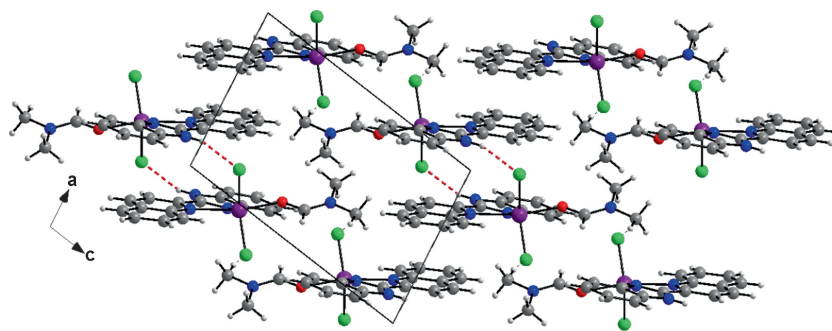
The crystal packing for both complexes can be described as alternating layers parallel to (1-10) plane (Figures 3 and 4). In these layers, the arrangement of each molecule induces strong  $\pi$ - $\pi$  stacking intermolecular interaction. The shortest centroid-centroid distances are 3.458(3) and 3.465(1) Å for Co and Mn complex, respectively. Also these complexes present N–H...Cl and C–H...Cl hydrogen bonds forming chain and ring, respectively, with  $D_1^1(2)$  and  $R_2^2(12)$  graph set motif.<sup>27</sup> Strong intramolecular interactions of C–H...O are found in the crystal packing. (Figures 3 and 4, Table 2).

### 3.3 Computational details

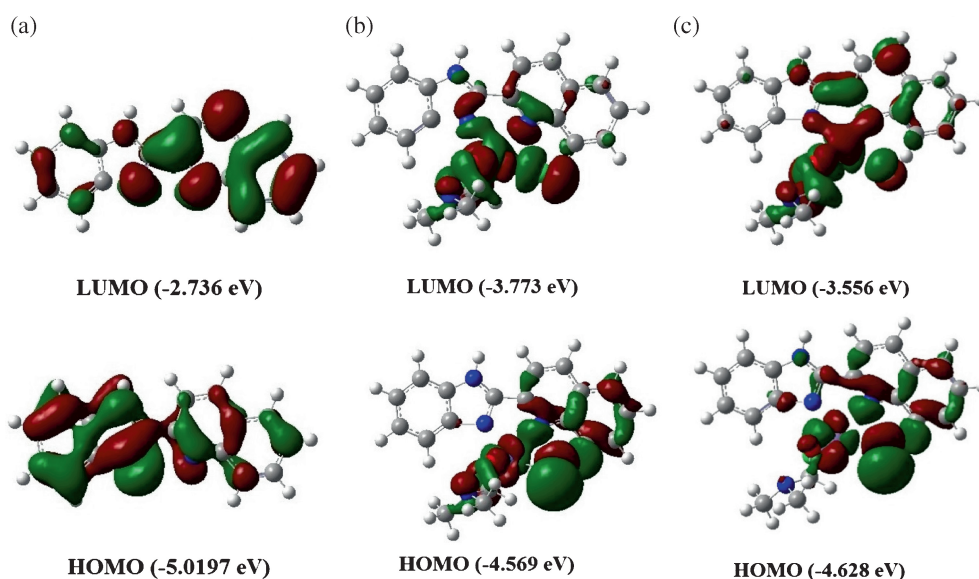
**3.3a Geometrical structure:** The optimized structure parameters (bond lengths and angles) for title complexes were calculated using the density functional theory (DFT)/ bvp86/6-31G (p, d) method. The structural

parameters such as bond length and bond angles found from the crystal structures are compared with those of optimized geometries. Table 3 summarizes some selected geometrical parameters of the investigated compounds. In general, the obtained results were found to be in good agreement with experimental values, except some bond lengths, such as C9–C10 and N2–M (M=Co, Mn). For example, deviations between calculated and experimental N2–M bonds distances are 0.01 Å for **BQ(A)**, 0.022 Å for **BQ(B)**, 0.020 Å for complex **1** and 0.018 Å for complex **2**, respectively. However, for bond angles, we can see that the variations are shorter and longer between the experimental and optimized values due to intermolecular interactions by quinoline with the metal. Moreover, we note that the experimental results belong to the solid state and the theoretical calculations belong to the gas phase.

**3.3b Frontier molecular orbitals (HOMO–LUMO) analysis:** The optimization of molecular geometry of title compounds in the gas phase was calculated in



**Figure 4.** Diagram of packing of **1** viewed along a axis showing N–H...Cl interactions in red ( $D_1^1(2)$ ).



**Figure 5.** Frontier molecular orbitals of compounds (a) ligand BQ, (b) complex {Co(DMF)(BQ)Cl<sub>2</sub>} (**1**), and (c) complex {Mn(DMF)(BQ)Cl<sub>2</sub>} (**2**).

order to study the stability of the total energy and the energy gap between the frontier molecular orbitals ( $\Delta E_{H-L} = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ ) using the density functional theory (DFT) at bvp86/6-31G (d, p) level. The frontier orbital gap helps to characterize the chemical reactivity and kinetic stability of the molecules. A molecule with a small frontier orbital gap is more polarizable and is generally associated with a high chemical reactivity, low kinetic stability and is also called as a soft molecule.<sup>30</sup> The HOMO represents ability to donate an electron and LUMO represents the ability to accept an electron. Table 4 shows the total energy,  $E_{LUMO}$ ,  $E_{HOMO}$  and  $\Delta E_{H-L}$  energy gap of both complexes **1**, **2** and Ligand BQ. The calculations indicate that the complex **1** has lower value of total energy and energy gap ( $\Delta E_{H-L}$ ) than complex **2**. Therefore, complex **1** is more reactive than **2**. The 3D plots of the frontier molecular orbitals HOMO and LUMO for title compounds are illustrated in Figure 5. As can be seen in Figure 5, the HOMO for complexes **1** and **2** are mainly located over

the chlorine (Cl), azote (N1, N21), oxygen (O21) and cobalt (Co) atoms, with contributions on the quinoline ring BQ(B). The LUMO is mostly centered in chlorine (Cl), azote (N1, N21, N2, N3), oxygen (O21) and cobalt (Co) atoms, with slight contribution of quinoline ring BQ(B). In the case of ligand BQ, the HOMO is delocalized almost over the whole  $\pi$ -conjugated system, while the LUMO, and is also delocalized over the whole molecule. The LUMO and HOMO energy gap for the complex **1** equal to 0.796 eV, which is lower than that of complex **2** (1.072 eV) and ligand BQ (2.283 eV), reflecting intermolecular charge transfer and delocalization of electron density within the molecule.<sup>31</sup> Therefore, it is clear that the complex **1** is more reactive and more polar than complex **2** and ligand BQ.

#### 4. Conclusions

In summary, this paper describes the synthesis, single crystal X-ray diffraction analysis and DFT studies of

2-(2'-quinolyl)benzimidazole and Co and Mn complexes. The complexes were synthesized using a simple method. Single crystal X-ray diffraction analysis of the studied complexes reveals a trigonal bipyramidal coordination of the metal(II) environments. These complexes present N–H...Cl, C–H...Cl and C–H...O interactions in the crystal packing. The theoretical and experimental bond lengths and angles are in good agreement with each other. Theoretically calculated frontier molecular orbitals (HOMO-LUMO) of both complexes suggest intermolecular charge transfer and delocalization of electron density within the molecule. The accuracy of the results also predicts that the DFT studies performed at bvp86/6-31G (p, d) level is an appropriate quantum chemical method for reproducing efficiently the experimental structures.

### Supplementary Information (SI)

Crystallographic information for all the compounds have been deposited with the Cambridge crystallographic data center, (CCDC) as supplementary publications CCDC 1455171, 1469612 and 1455172. The electronic Supplementary Information is available at [www.ias.ac.in/chemsci](http://www.ias.ac.in/chemsci).

### Acknowledgements

We are grateful to the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique – Algérie (MESRS) for financial support.

### References

- Hashihayata T, Ito Y and Katsuki T 1996 Enantioselective epoxidation of 2,2-dimethylchromenes using achiral Mn-Salen complex as catalyst in the presence of chiral amine *Synlett* 1079
- Soliman S M, Abu Youssef M A M, Albering J and El Faham A 2015 Molecular structure and DFT investigation on new cobalt(II) chloride complex with superbase guanidine type ligand *J. Chem. Soc.* **127** 2137
- Lv J, Liu T, Cai S, Wang X, Liu L and Wang Y 2006 Synthesis, structure and biological activity of cobalt(II) and copper(II) complexes of valine-derived schiff bases *J. Inorg. Biochem.* **100** 1888
- Zhong X, Wei H-L, Liu W-S, Wang D-Q and Wang X 2007 The crystal structures of copper(II), manganese(II), and nickel(II) complexes of a (Z)-2-hydroxy-N<sup>2</sup>-(2-oxoindolin-3-ylidene) benzohydrazide-potential antitumor agents *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **17** 3774
- Takeuchi T, Böttcher A, Quezada C M, Meade T J and Gray H B 1999 Inhibition of Thermolysin and Human-Thrombin by Cobalt(III) Schiff Base Complexes *Bioorg. Med. Chem.* **7** 815
- Rogolino D, Carcelli M, Bacchi A, Compari C, Contardi L, Fiscaro E, Gatti A, Sechi M, Stevaert A and Naesens L 2015 A versatile salicyl hydrazonic ligand and its metal complexes as antiviral agents *J. Inorg. Biochem.* **150** 9
- Maghami M, Farzaneh F, Simpson J, Ghiasi M and Azarkish M 2015 Synthesis, crystal structure, antibacterial activity and theoretical studies on a novel mononuclear cobalt(II) complex based on 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine ligand *J. Mol. Struct.* **1093** 24
- Kani I, Atlter Ö and Güven K 2016 Mn(II) complexes with bipyridine, phenanthroline and benzoic acid: Biological and catalase-like activity *J. Chem. Sci.* **128** 523
- Dimiza F, Papadopoulos A N, Tangoulis V, Psycharis V, Raptopoulou C P, Kessissoglou D P and Psomas G 2012 Biological evaluation of cobalt(II) complexes with non-steroidal anti-inflammatory drug naproxen *J. Inorg. Biochem.* **107** 54
- Bernard A-S, Giroud C, Ching H Y V, Meunier A, Ambike V, Amatore C, Collignon G M, Lemaître F and Policar C 2012 Evaluation of the anti-oxidant properties of a SOD-mimic Mn-complex in activated macrophages *Dalton Trans.* **41** 6399
- Miura K and Katsuki T 1999 Dynamic Control of Ligand Conformation: Asymmetric Epoxidation Using Achiral (Salen)manganese(III) Complex *Synlett* 783
- Yamada T, Ikeno T, Sekino H and Sato M 1999 Optically Active Aldiminato Cobalt(II) Complexes as Efficient Catalysts for Enantioselective Cyclopropanation of Styrenes with Diazoacetates *Chem. Lett.* **28** 719
- Alam R, Pal K, Shaw B K, Dolai M, Pal N, Saha S K and Ali M 2016 Synthesis, structure, catalytic and magnetic properties of a pyrazole based five coordinated di-nuclear cobalt(II) complex *Polyhedron* **106** 84
- Yuan J, Wang X, Liu M-J and Kou H-Z 2016 Manganese (III) complexes derived from 1-(2-hydroxybenzamido)-2-((2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)amino)ethane: Synthesis, structure and magnetic properties *Inorg. Chim. Acta* **449** 69
- Mezhoud B, Bouchouit M, Said M E, Messaadia L, Belfaitah A, Merazig H, Chibani A, Bouacida S and Bouraiou A 2016 Synthesis, X-ray structure and theoretical study of benzazole thioether and its zinc complex as corrosion inhibitors for steel in acidic medium *Res. Chem. Intermed.* **42** 7447
- Bouchouit M, Benzerka S, Bouraiou A, Merazig H, Belfaitah A and Bouacida S 2015 Crystal structure of {bis[(1H-benzimidazol-2-yl-κN<sup>3</sup>)methyl]sulfane} dichloridomercury(II) *Acta Cryst.* **E71** m253
- Mamedov V A, Saifina D F, Gubaidullin A T, Ganieva V R, Kadyrova S F, Rakov D V, Rizvanov I K and Sinyashin O G 2010 Acid-catalyzed rearrangement of 3-(β-2-aminostyryl)quinoxalin-2(1H)ones-a new and efficient method for the synthesis of 2-benzimidazol-2-ylquinolines *Tetrahedron Lett.* **51** 6503
- Burla M C, Caliandro R, Camalli M, Carrozzini B, Cascarano G L, De Caro L, Giacovazzo C, Polidori G and Spagna R 2005 SIR2004: An improved tool for crystal structure determination and refinement *J. Appl. Cryst.* **38** 381
- Sheldrick G M 2008 A short history of SHELX *Acta Cryst. A* **64** 112
- Farrugia L J 2012 WinGX and ORTEP for Windows: An update *J. Appl. Cryst.* **45** 849



21. Sheldrick G M 2002 SADABS (Bruker AXS Inc.: Madison, Wisconsin, USA)
22. Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian H P, Izmaylov A F, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg J L, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery J A, Peralta Jr J E, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd J J, Brothers E, Kudin K N, Staroverov V N, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant J C, Iyengar S S, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam J M, Klene M, Knox J E, Crossi J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Martin R L, Morokuma K, Zakrzewski V G, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Dapprich S, Daniels A D, Farkas O, Foresman J B, Ortiz J V, Cioslowski J and Fox D J 2009 *Gaussian 09*, Revision C.01; Gaussian Inc., Wallingford CT
23. Dennington R, Keith T and Millam J 2009 *GaussView* Version 5.0.9 (Semichem Inc.: Shawnee Mission KS)
24. Becke A D 1988 Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior *Phys. Rev. A* **38** 3098
25. Perdew J P 1986 Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas *Phys. Rev. B* **33** 8822
26. Hisano T, Ichikawa M and Tsumoto K 1982 Synthesis of Benzoxazoles, Benzothiazoles and Benzimidazoles and Evaluation of Their Antifungal, Insecticidal and Herbicidal Activities *Chem. Pharm. Bull.* **30** 2996
27. Etter M C, MacDonald J C and Bernstein J 1990 Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals *Acta Cryst. B* **46** 256
28. Min J, Zhang Q, Sun W, Cheng Y and Wang L 2011 Neutral copper(I) phosphorescent complexes from their ionic counter parts with 2-(2'-quinolyl)benzimidazole and phosphine mixed ligands *Dalton Trans.* **40** 686
29. Chen S Y, Guo Y C, Zhang L F, Feng Y Q, Zhang Y Y and Huaxue J 2013 Syntheses, Crystal Structures and Photoluminescence Properties of Cadmium(II) and Nickel(II) Complexes with 2-(2-Benzimidazolyl)quinoline *Chin. J. Struct. Chem.* **32** 643
30. Fleming I 1976 In *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions* (New York: John Wiley) pp. 5–27
31. Bouchouit M, Elkouari Y, Messaadia L, Bouraiou A, Arroudj S, Bouacida S, Taboukhat S and Bouchouit K 2016 Synthesis, spectral, theoretical calculations and optical properties performance of substituted-azobenzene dyes *Opt. Quant. Electron.* **48** 178